

## 5.2. Die Elektrokatalytische Aktivität der Katalysatoren

### 5.2.1. Die Aktivität von Platinkatalysatoren

#### 5.2.1.1. Anodische Oxidation von H<sub>2</sub>/CO-Mischungen an Pt-Katalysatoren

Die Vergiftung eines Platinkatalysators bei Anwesenheit selbst sehr geringer Mengen CO in Wasserstoff wird in Abb. 5.7 anhand der Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-Anodenkatalysator im Betrieb mit reinem Wasserstoff, Wasserstoff mit 50 ppm CO und Wasserstoff mit 150 ppm CO gezeigt.

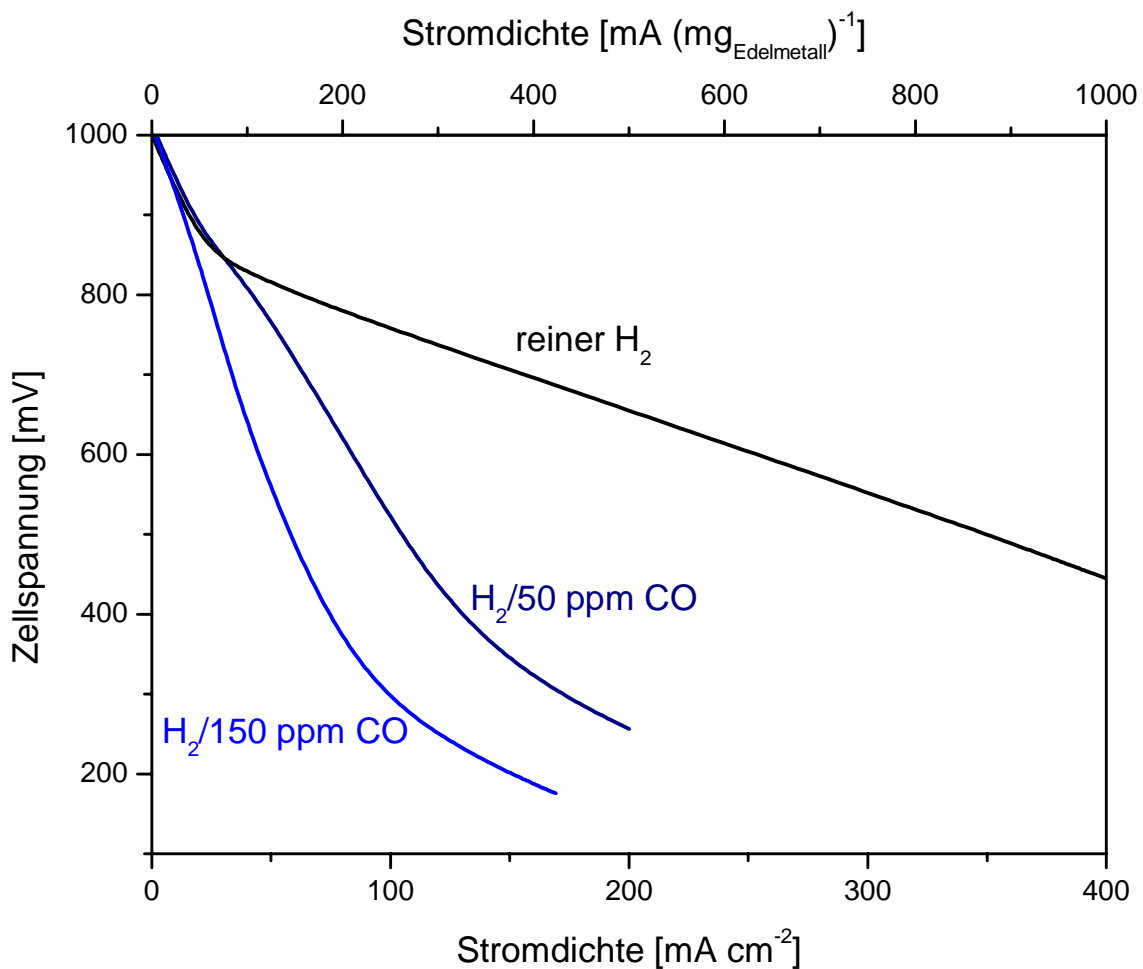


Abb. 5.7: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-Anodenkatalysator im Betrieb mit H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/50 ppm CO und H<sub>2</sub>/150 ppm CO. Edelmetallbeladung 0,4 mg cm<sup>-2</sup> je Elektrode, T = 75°C, Kathodengas: Sauerstoff.

Im Vergleich zum reinen Wasserstoffbetrieb tritt beim Betrieb der Zellen mit CO-haltigem Wasserstoff eine starke LeistungseinbuÙe auf. Die bei einer Zellspannung von 600 mV erreichte Stromdichte beträgt mit reinem Wasserstoff  $257 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $643 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , mit  $\text{H}_2 / 50 \text{ ppm CO}$   $83 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $208 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  und mit  $\text{H}_2 / 150 \text{ ppm CO}$   $42 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $105 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ . Die Stromdichten betragen im Betrieb der Zelle mit  $\text{H}_2/50 \text{ ppm CO}$  32 % bzw. im Betrieb mit  $\text{H}_2/150 \text{ ppm CO}$  nur noch 16 % der Werte für reinen Wasserstoff. Dabei ist zu bemerken, daÙ die Kurven im Betrieb mit reinem Wasserstoff allein durch die Aktivität des Kathodenkatalysators limitiert sind. Daher liegen die Wasserstoffkurven von Zellen mit verschiedenen Anodenkatalysatoren auf gleichem Niveau und können kein MaÙ für die Aktivität der Anodenkatalysatoren darstellen.

### 5.2.1.2. Anodische Oxidation von Methanol an Pt-Katalysatoren

Abb. 5.8 zeigt die Strom/Potential-Kurve einer mit Pt-Katalysator beschichteten Glaskohlenstoffelektrode in 1 M Methanol / 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

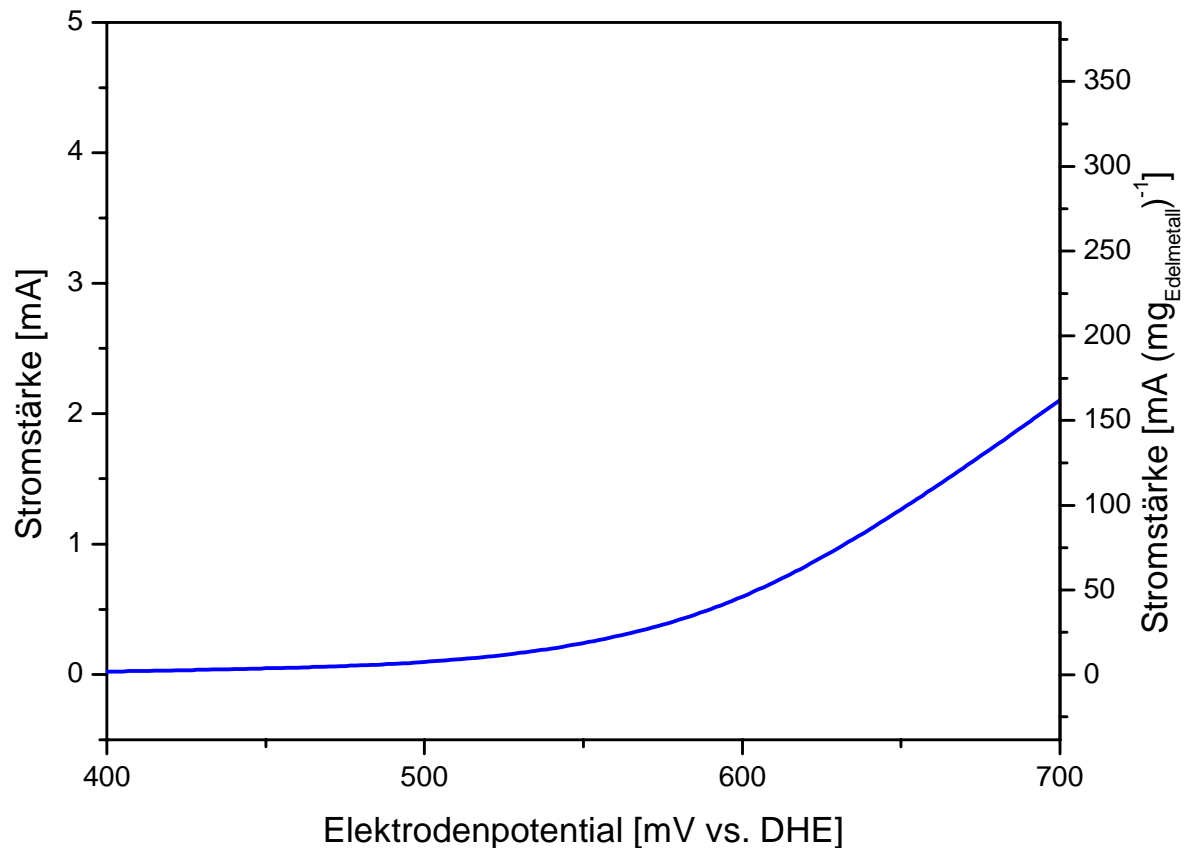


Abb. 5.8: Strom/Potential-Kurve einer mit Pt-Katalysator beschichteten Glaskohlenstoffelektrode in 1M Methanol / 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°C. Edelmetallbeladung 13 µg/Elektrode (32 µg cm<sup>-2</sup>).

Die Kurve zeigt, daß die Methanoxidation an Platin erst bei einem Elektrodenpotential positiver als 500 mV vs. DHE in nennenswerte Maße abläuft. Der bei 500 mV vs. DHE fließende Strom liegt bei 0,08 mA, bei einem Potential von 600 mV vs. DHE bei 0,535 mA. Bezogen auf die Platinmasse entspricht dies Stromdichten von 6,2 bzw. 41,2 mA (mg<sub>Platin</sub>)<sup>-1</sup>.

Die Stromspannungskurve von Einzelzellen mit Pt-Anodenkatalysator im Methanolbetrieb ist in Abb. 5.9 dargestellt.

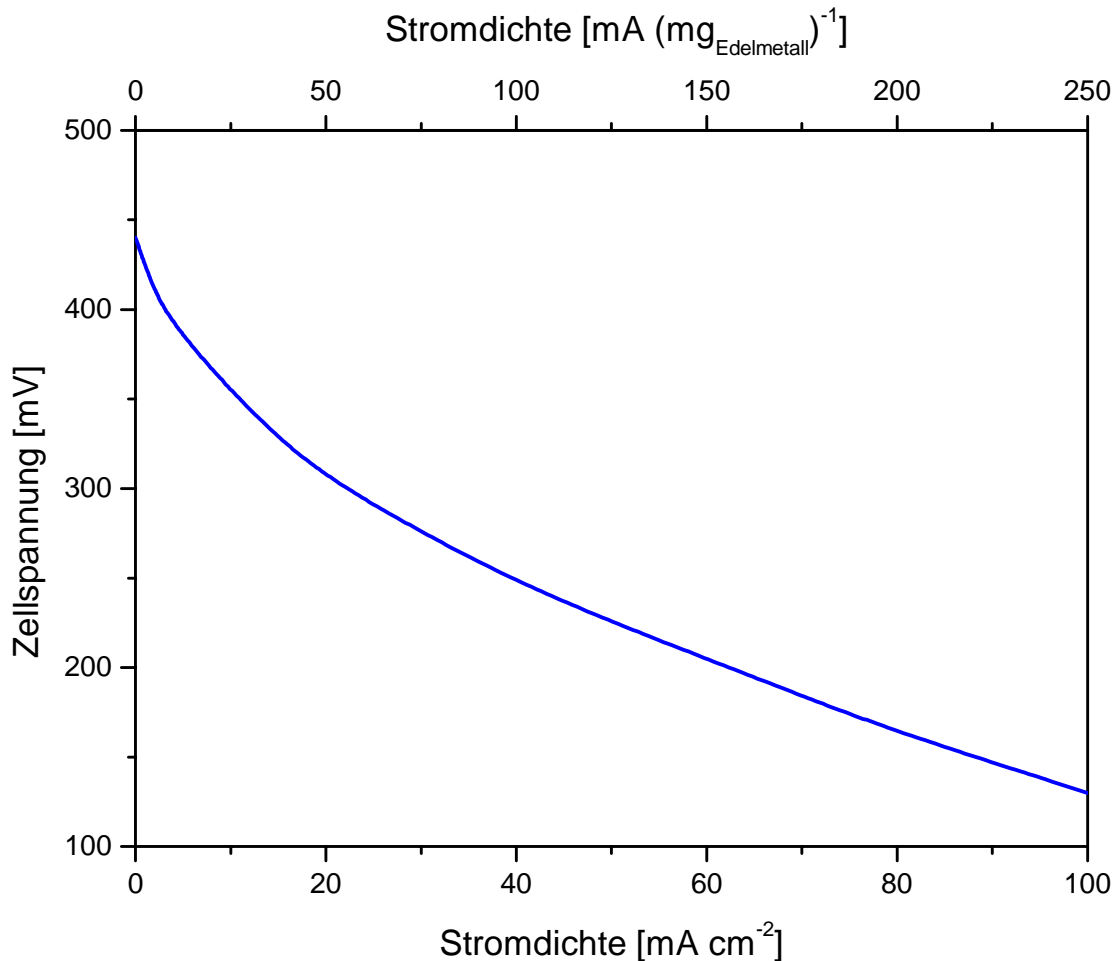


Abb. 5.9: Stromspannungskurve von Einzelzellen mit Pt-Anodenkatalysator im Methanolbetrieb. Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  je Elektrode,  $T = 95^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Die Stromdichte bei einer Zellspannung von 400 mV beträgt  $2,9 \text{ mA cm}^{-2}$ , bei einer Zellspannung von 300 mV  $21,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Auf die Katalysatormasse bezogen ergeben sich Stromdichten von 7,3 bzw.  $53,8 \text{ mA/mg}_{\text{Platin}}^{-1}$ .

## 5.2.2. Die Aktivität binärer Katalysatorsysteme

### 5.2.2.1. Das System Pt/Ru

#### 5.2.2.1.1. Anodische Oxidation von $H_2/CO$ -Mischungen an Pt/Ru-Katalysatoren

Die Stromspannungskurven von Einzelzellen im Betrieb mit  $H_2$  und  $H_2/150$  ppm CO mit einem selbst hergestellten und einem kommerziell erhältlichen Pt/Ru-Katalysator (Pt/Ru E-TEK) sowie dem reinen Platinkatalysator zum Vergleich sind in Abb. 5.10 dargestellt.

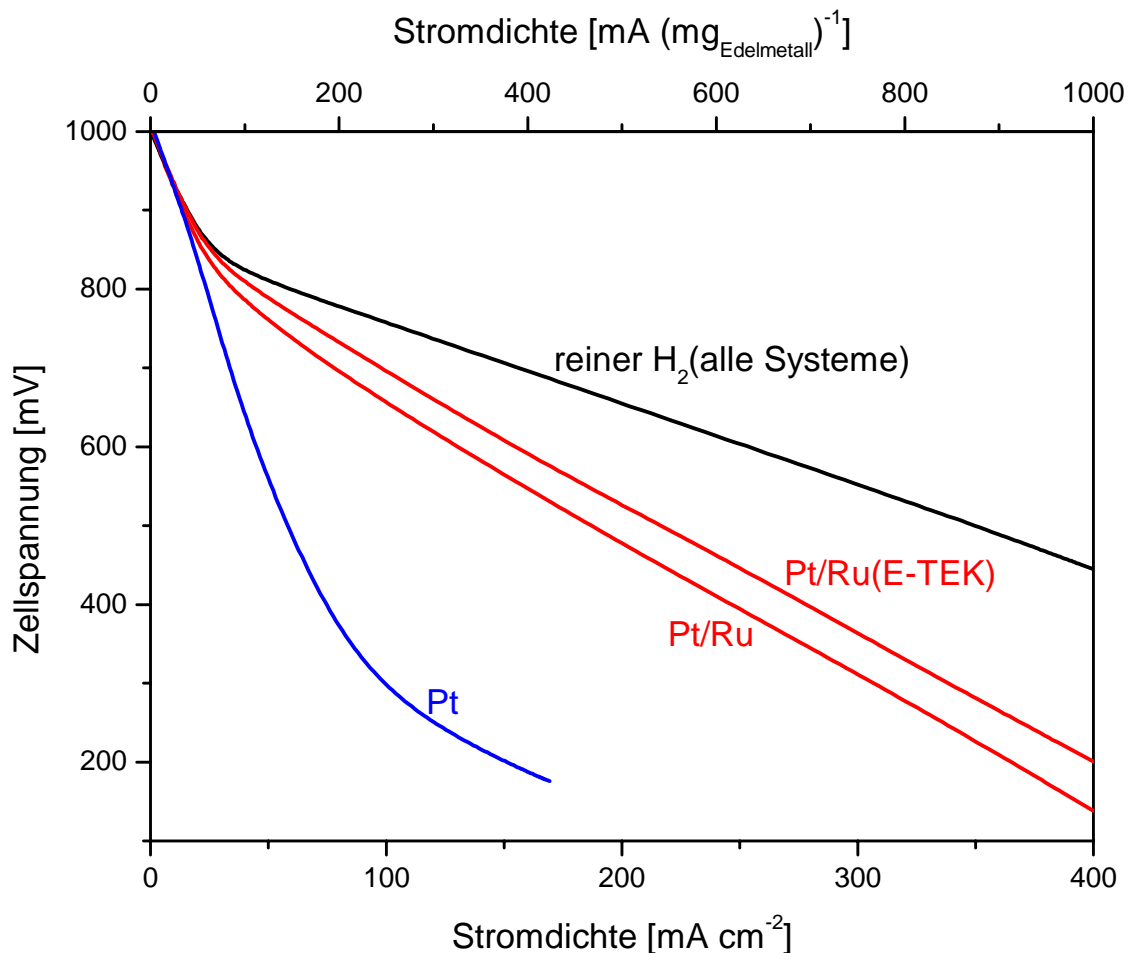


Abb. 5.10: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt- und Pt/Ru-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit  $H_2$  und  $H_2/150$  ppm CO. Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  je Elektrode,  $T = 75^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Aus der Kurve ist ersichtlich, daß die Pt/Ru-Katalysatoren deutlich weniger durch CO desaktiviert werden als der reine Pt-Katalysator. Die Stromdichten im Betrieb mit

$\text{H}_2/150$  ppm CO betragen bei einer Zellspannung von 600 mV beim selbst hergestellten Pt/Ru-Katalysator  $130 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $325 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , beim kommerziellen Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator  $151 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $378 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ . Dies entspricht einer Steigerung des Stroms um den Faktor 3,1 bzw. 3,6 im Vergleich zum reinen Pt-Katalysator. Verglichen mit dem Wasserstoffbetrieb betragen die Stromdichten bei 600 mV für den selbst hergestellten bzw. kommerziellen Pt/Ru-Katalysator 51% bzw. 59% der Werte bei dieser Betriebsweise.

#### 5.2.2.1.2. Anodische Oxidation von Methanol an Pt/Ru-Katalysatoren

Abb. 5.11 zeigt Messungen zur Methanoxidation an mit Pt- bzw. Pt/Ru-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden.

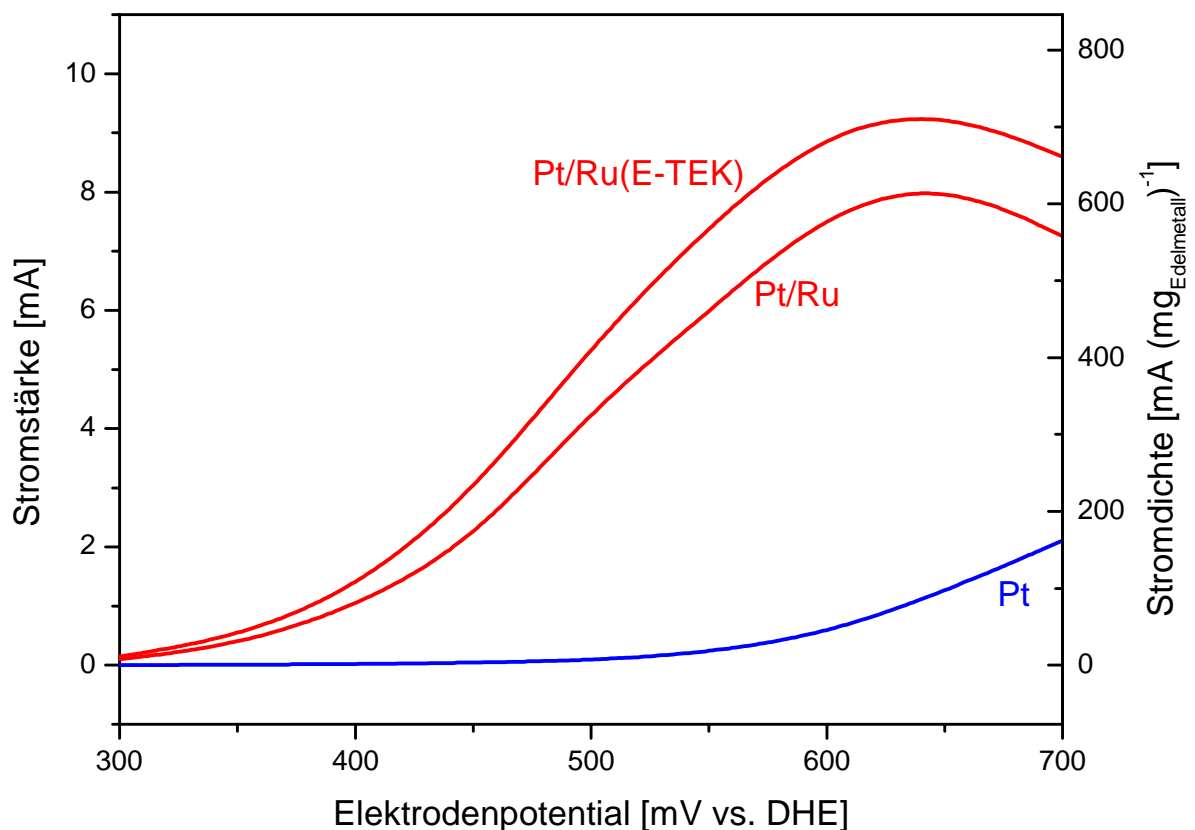


Abb. 5.11: Strom/Potential-Kurven von mit Pt- bzw. Pt/Ru-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in 1M Methanol/1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $70^\circ\text{C}$ . Edelmetallbeladung  $13 \mu\text{g/Elektrode}$  ( $32 \mu\text{g cm}^{-2}$ ).

Die Kurve zeigt, daß die Pt/Ru-Katalysatoren für die Methanoxidation erheblich aktiver sind als der Platinkatalysator. Die Stromstärken der Pt/Ru und Pt/Ru(E-TEK)-

Katalysatoren betragen bei einem Potential von 500 mV vs. DHE 4,32 mA bzw. 330,8 mA  $(\text{mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  und 5,40 mA bzw. 415,4 mA  $(\text{mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , sind also um den Faktor 54 und 68 höher als der Strom der Pt-Elektrode beim selben Potential. Die Aktivitätsabnahme der Pt/Ru-Katalysatoren bei positiveren Potentialen als 650 mV vs. DHE ist damit zu erklären, daß bei diesem Potential die Bildung stabiler Ruthenium-Oberflächenoxide einsetzt, die nicht mehr in der Lage sind, gemäß Gl. 2.36 CO-Adsorbate zu oxidieren.

Abb. 5.12 zeigt die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt/Ru-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb; die entsprechende Kurve für einen Pt-Anodenkatalysator ist zum Vergleich mit dargestellt.

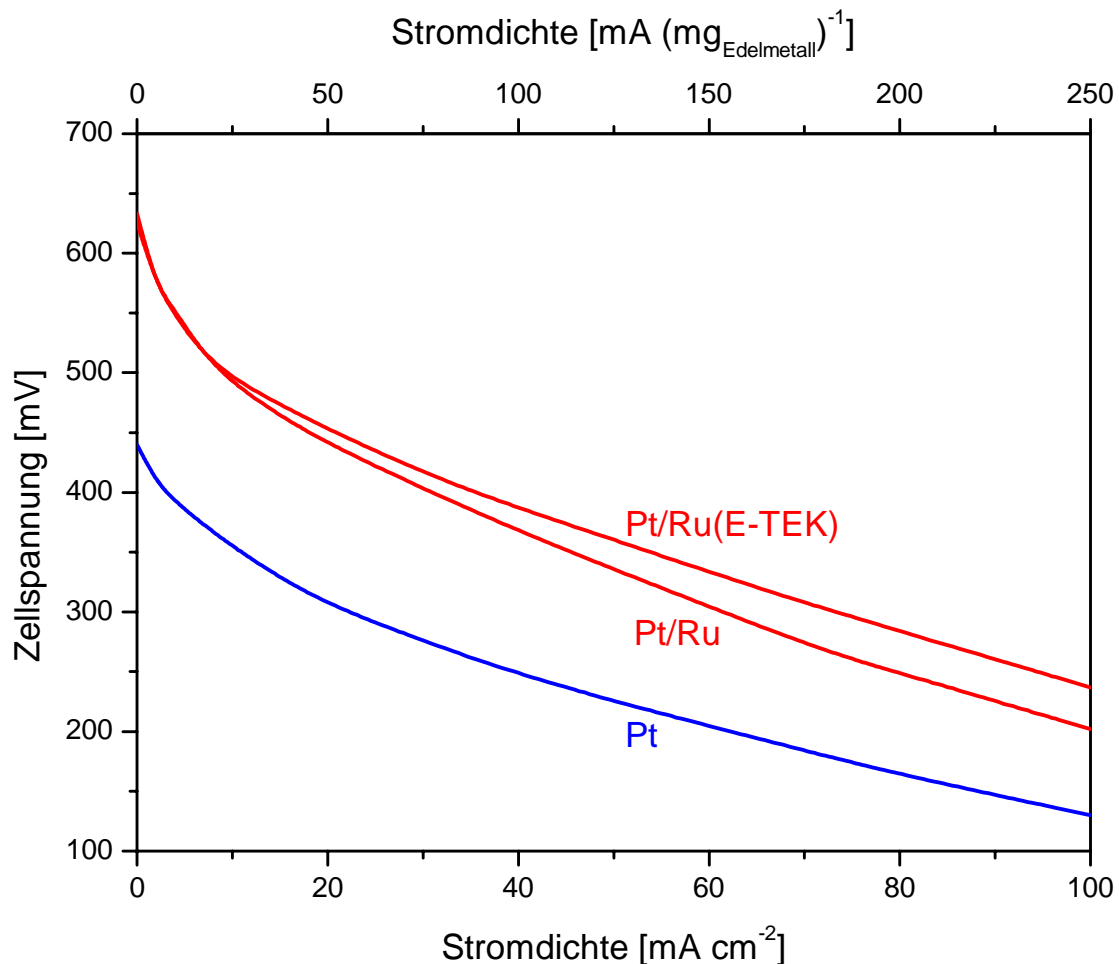


Abb. 5.12: Stromspannungskurven von Einzelzellen im Methanolbetrieb mit Pt bzw. Pt/Ru-Anodenkatalysatoren. Edelmetallbeladung 0,4 mg cm<sup>-2</sup> je Elektrode, T = 95°C, Kathodengas: Sauerstoff.

Die Stromdichten bei 400 mV Zellspannung betragen für den selbst hergestellten Pt/Ru-Katalysator  $30,5 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $76,3 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , für den kommerziellen Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator  $35,0 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $87,5 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ . Im Vergleich zu einem Platinkatalysator entspricht dies einer Steigerung der Stromdichte um den Faktor 10,5 bzw. 12,5. Dies bestätigt die cokatalytische Aktivität des Rutheniums für die anodische Methanoxidation, die bereits seit langer Zeit in der Literatur bekannt ist (vgl. Kap. 5.2.2.1).

Die Steigerung der Aktivität vom Pt- zu den Pt/Ru-Katalysatoren ist in den Messungen in Einzelzellen deutlich geringer als in den Messungen an katalysierten Glaskohlenstoffelektroden. Dieses Verhalten kann seine Ursache darin haben, daß sich die Oberfläche der Pt/Ru-Katalysatoren im mehrere Wochen dauernden Betrieb der Einzelzellen chemisch verändert – beispielsweise durch Reduktion der Rutheniumoxide – so daß in der arbeitenden Zelle zum Zeitpunkt der Messung ein weniger aktiver Katalysator vorliegt, als dies in den relativ kurzen Versuchen mit katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektroden der Fall ist. Da bislang keine in-situ-Untersuchungen zum Oxidationszustand der Metalle im Zellbetrieb durchgeführt werden konnten bleibt diese Erklärung vorläufig nur eine Vermutung.

### **5.2.2.2. Das System Pt/Sn**

#### **5.2.2.2.1. Anodische Oxidation von $H_2/CO$ -Mischungen an Pt/Sn-Katalysatoren**

Es wurde ein Katalysator mit dem Molverhältnis Pt/Sn 3/1 hergestellt und untersucht, da für Katalysatoren dieser Zusammensetzung bereits eine Reihe von Literaturdaten existieren [87], [86], [82].

Abb. 5.13 zeigt die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt/Sn(3/1)-Anodenkatalysator sowie von Zellen mit Pt und Pt/Ru-Anodenkatalysator zum Vergleich.



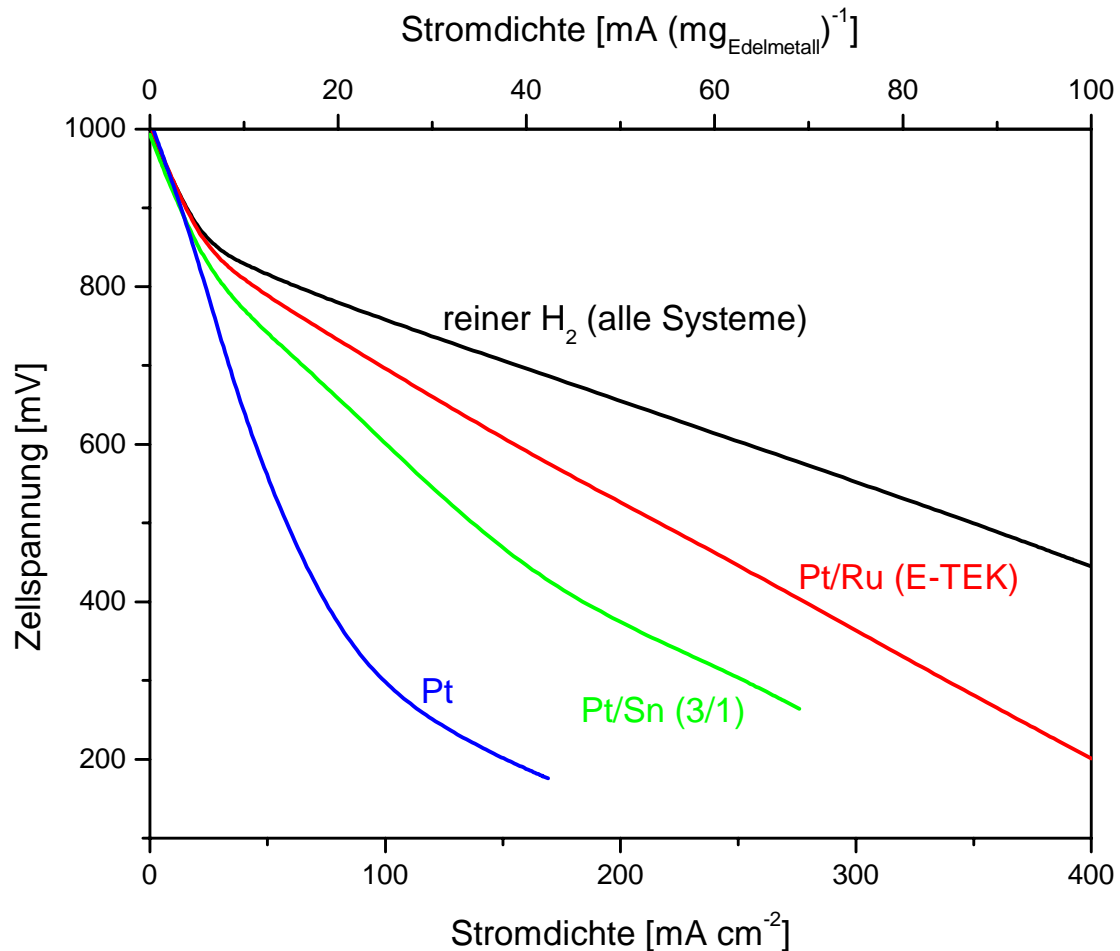


Abb. 5.13: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt, Pt/Sn und Pt/Ru-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>/150 ppm CO. Edelmetallbeladung 0,4 mg cm<sup>-2</sup> je Elektrode, T = 75°C, Kathodengas: Sauerstoff.

Die Aktivität des Pt/Sn(3/1)-Katalysators liegt zwischen der des Platin- und des Pt/Ru-Katalysators. Bei einer Zellspannung von 600 mV liegt die Stromdichte der Zelle mit dem zinnhaltigen Anodenkatalysator bei 99 mA cm<sup>-2</sup> bzw. 248 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>, was im Vergleich zum Platinkatalysator einer Verbesserung um den Faktor 2,4, jedoch nur 66 % der Stromdichte des Pt/Ru(E-TEK)-Katalysators entspricht.

Mukerjee et al. [86] führten Messungen in Einzelzellen mit einer Edelmetallbeladung von 0,4 mg cm<sup>-2</sup> je Elektrode bei einer Temperatur von 85°C durch. Bei einem CO-Gehalt von 100 ppm bei 600 mV Zellspannung wurde für eine Zelle mit Pt/Ru-Anodenkatalysator eine Stromdichte von 407 mA cm<sup>-2</sup>, für eine Zelle mit Pt/Sn (3/1)-Katalysator eine Stromdichte von 222 mA cm<sup>-2</sup> gemessen. Die Stromdichte der Zelle mit Pt/Sn-Anode betrug also 54% der Stromdichte der Zelle mit Pt/Ru-Anodenkatalysator und liegt damit in einem vergleichbaren Bereich wie das

gefundene Aktivitätsverhältnis. Die deutlich höheren absoluten Werte der Stromdichten liegen an der um 10°C höheren Arbeitstemperatur, der geringeren CO-Konzentration im Brenngas, der Verwendung kommerzieller, optimierter Kathoden sowie möglicherweise an einem besseren Herstellverfahren für die Anoden und Elektrokatalysatoren.

Schmidt et al. fanden in Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode unter Verwendung des selben Katalysators bei 250 ppm CO in H<sub>2</sub> für den Pt/Sn-Katalysator eine deutlich höhere Aktivität als für einen Pt/Ru (1/1)-Katalysator der Fa. E-TEK [87]. Bei einer Stromdichte von 500 mA cm<sup>-2</sup> wurde für den Pt/Sn-Katalysator eine im Vergleich zum Pt/Ru-Katalysator um 145 mV geringere anodische Überspannung gefunden. Da es sich bei diesen Experimenten um Kurzzeitmessungen handelt, kann eine Langzeitdesaktivierung des Katalysators durch z.B. Korrosion und Herauslösen des Zinns mit dieser Meßmethode nicht erfaßt werden, was eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Resultate der Messungen in Voll- und Halbzellen sein könnte.

### 5.2.2.2.2. Anodische Oxidation von Methanol an Pt/Sn-Katalysatoren

Messungen von mit Pt/Sn-Katalysator beschichteten Glaskohlenstoffelektroden liefern die in Ab. 5.14 dargestellte Strom-Potential-Kurve.

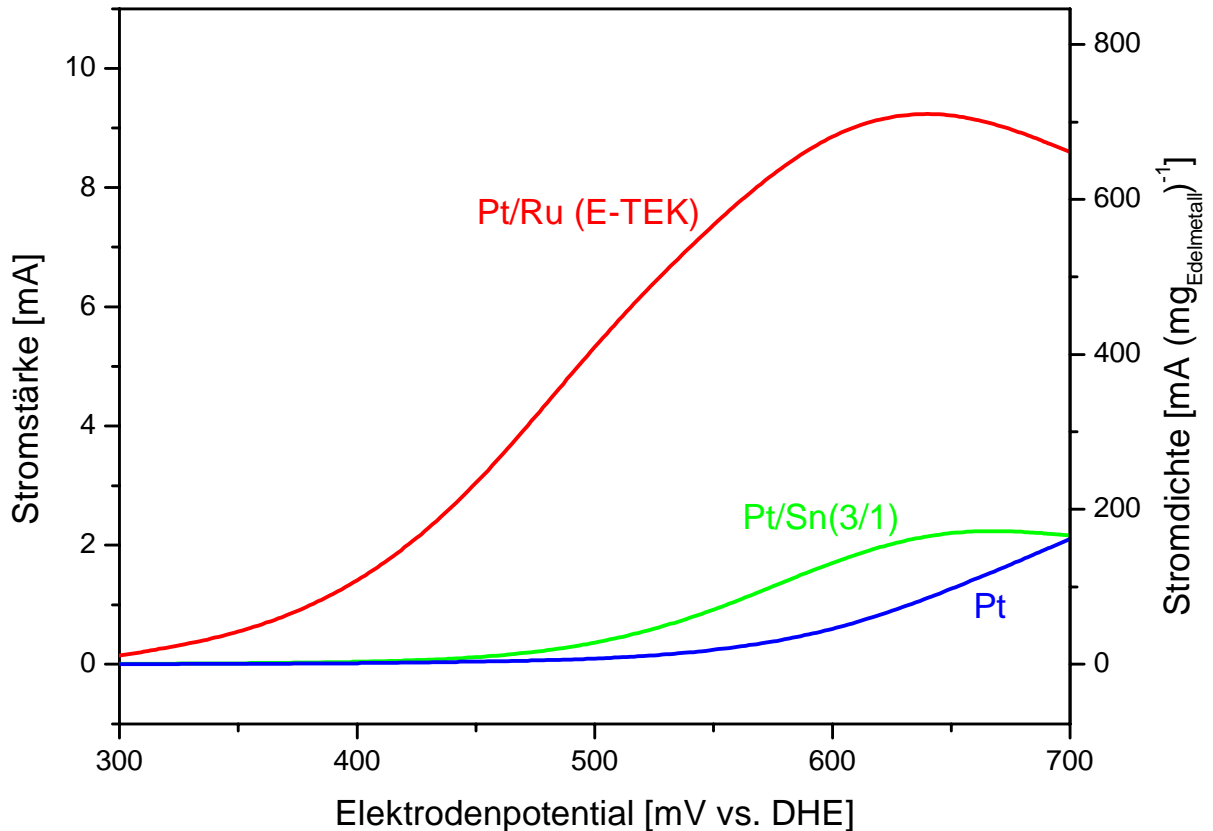


Abb. 5.14: Strom/Potential-Kurven von mit Pt, Pt/Ru- und Pt/Sn-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in 1M Methanol / 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°C. Edelmetallbeladung 13 µg/Elektrode (32 µg cm<sup>-2</sup>).

Wie aus Abb. 5.14 ersichtlich ist, wird mit dieser Meßmethode für den Pt/Sn-Katalysator eine etwas höhere Aktivität als für einen reinen Platinkatalysator gefunden. Die Stromstärke der Pt/Sn Elektrode beträgt bei einem Potential von 500 mV vs. DHE 0,31 mA bzw. 23,9 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>, ist also um den Faktor 3,9 höher als die einer platinkatalysierten Elektrode und beträgt 5,7 % der Stromstärke einer Elektrode mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator. Die gefundene cokatalytische Aktivität ist demnach erheblich geringer als die des Rutheniums unter entsprechenden Bedingungen.

Abb. 5.15 zeigt die Stromspannungskurven von Zellen mit Pt/Sn (3/1), Pt/Ru und Pt-Katalysatoren im Methanolbetrieb.

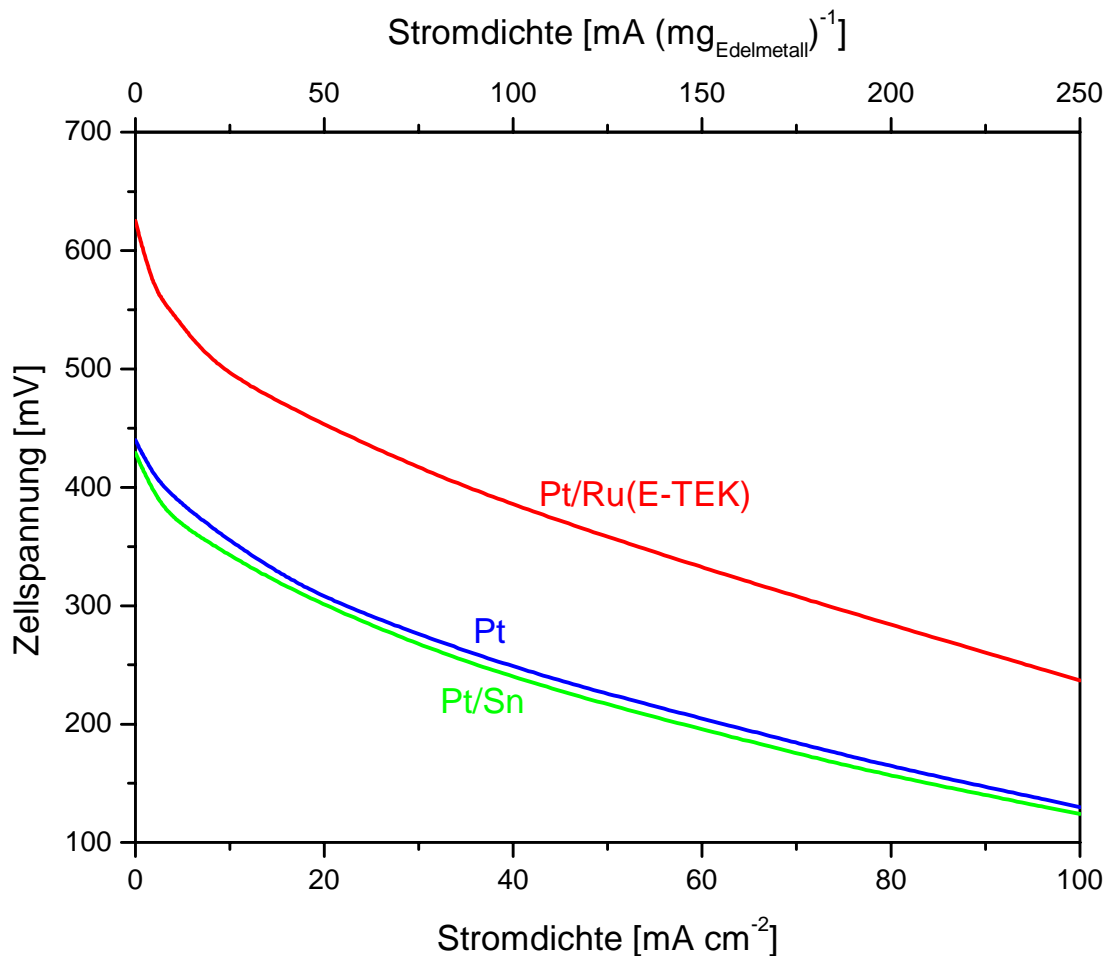


Abb. 5.15: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt/Sn(3/1)-, Pt- und Pt/Ru-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb. Edelmetallbeladung 0,4 mg cm<sup>-2</sup> je Elektrode, T = 95°C, Kathodengas: Sauerstoff.

Aus Abb. 5.15 ist ersichtlich, daß der Pt/Sn-Katalysator eine etwas geringere Aktivität aufweist als der reine Platinkatalysator. Bei einer Zellspannung von 300 mV liefern Zellen mit Pt/Sn-Anodenkatalysator eine Stromdichte von 2,0 mA cm<sup>-2</sup> bzw. 5,0 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup> und damit 69% des Wertes für Zellen mit einem Platinkatalysator. Bei einer Zellspannung von 300 mV liefern die Zellen mit Pt/Sn-Anodenkatalysator eine Stromdichte von 20,0 mA cm<sup>-2</sup> bzw. 50,0 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>, also 93 % der Stromdichte der Zellen mit Pt-Anodenkatalysator bei dieser Zellspannung.

Grund für die im Vergleich zum Platin geringere Aktivität könnte einerseits sein, daß Zinn für die Methanoloxidation keine cokatalytische Aktivität besitzt, andererseits könnte auch die mit 95°C relativ hohe Betriebstemperatur der Zellen im

Methanolbetrieb zu einer Korrosion des Katalysators geführt haben, so daß zum Zeitpunkt der Messung der größte Teil des Zinns bereits herausgelöst wäre. Beide Möglichkeiten scheinen denkbar, da in der Literatur in Untersuchungen häufig keine kokatalytische Aktivität des Zinns für die anodische Methanoxidation gefunden wurde (vgl. Kap. 2.2.6.4.), Mukerjee et al. aber auch berichten, daß Pt/Sn-Anodenkatalysatoren nur bei Temperaturen bis 85°C in Membranbrennstoffzellen stabil sind und bei höheren Temperaturen Zinn aus dem Katalysator gelöst wird [86].

Die abweichenden Ergebnisse aus Voll- und Halbzellenmessungen sind wahrscheinlich auf die unterschiedliche Versuchsdurchführungen zurückzuführen. Möglicherweise tritt bei den Messungen an Glaskohlenstoffelektroden in flüssiger Schwefelsäure bei 70°C bereits während der relativ kurzen Versuchsdauer eine Korrosion des Katalysators auf, so daß gelöste Zinnionen auf der Platinoberfläche adsorbiert werden könnten. Diese Möglichkeit erscheint wahrscheinlich, da Janssen et al. [59] für durch Adsorption von Zinnionen modifizierte Pt-Elektroden eine vergleichbare Aktivität fanden wie für Pt-Sn-Legierungselektroden und durch elektrochemische Coabscheidung hergestellte Pt/Sn-Elektroden. Janssen et al. führen die vergleichbare Aktivität dieser Systeme auf vergleichbare Oberflächen der Elektroden zurück. Da für die Legierungselektroden und die durch Coabscheidung hergestellten Elektroden bei höheren Temperaturen (85°C) eine merkliche Korrosion festgestellt wurde, könnte ein zinnhaltiges Adsorbat für die dort festgestellte kokatalytische Aktivität des Zinns verantwortlich sein.

Derartige Adsorbate könnten auch bei den verwendeten katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektroden ausgebildet worden sein, wobei die Nafionmatrix einen Austrag der Zinnionen in den Elektrolyten verlangsamen und so diese Adsorbate stabilisieren dürfte.

Im Betrieb der Zelle wird ein solches Adsorbat nicht dauerhaft auf der Katalysatoroberfläche stabil sein, da durch den ständigen Wasserstrom von der Anode durch die Membran zur Kathode gelöste Zinnionen zur Kathode transportiert und dort mit dem entstehenden Produktwasser ausgetragen würden.

### 5.2.2.3. Das System Pt/Ni

#### 5.2.2.3.1. Anodische Oxidation von $H_2/CO$ -Mischungen an Pt/Ni-Katalysatoren

Abb. 5.16 zeigt die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt, Pt/Ru (1/1) und Pt/Ni (1/1)-Katalysatoren im Betrieb mit  $H_2/150$  ppm CO.

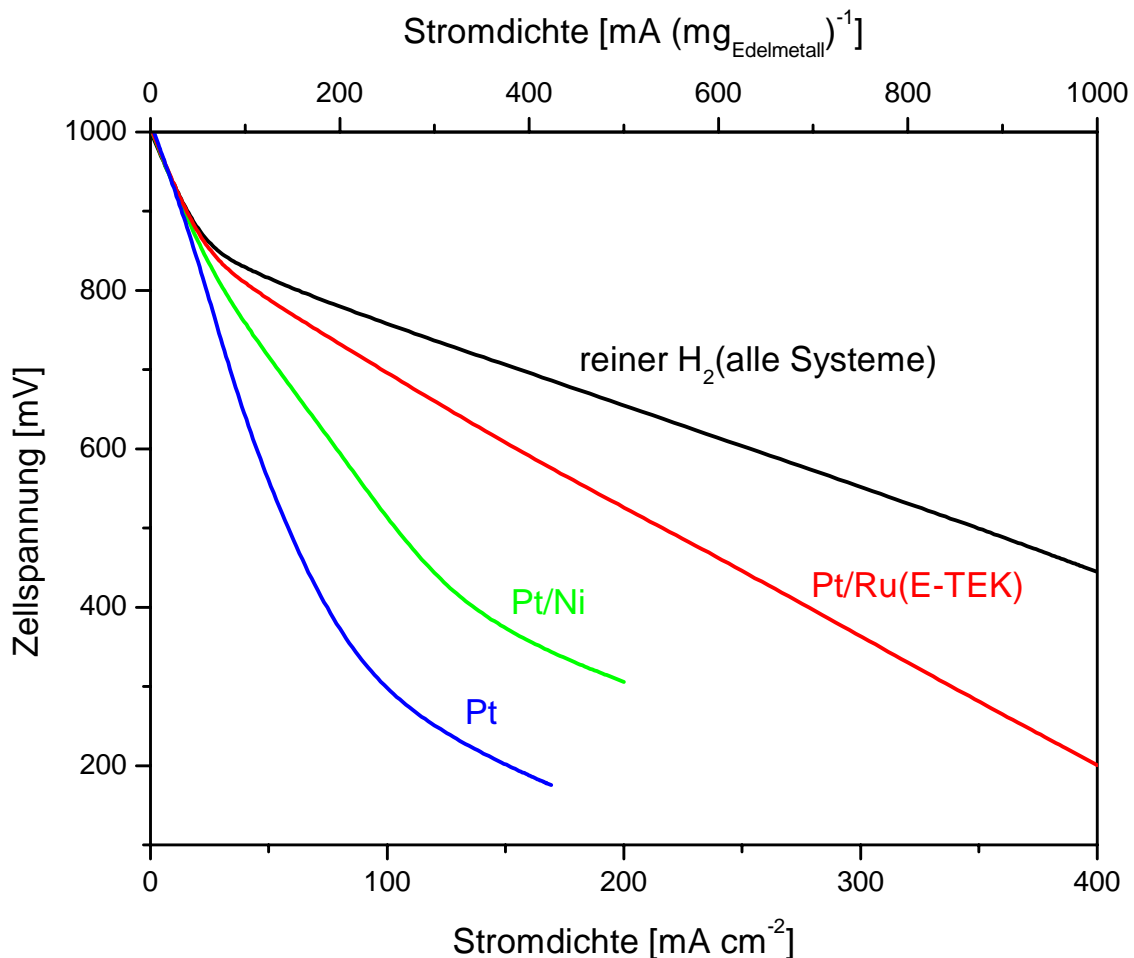


Abb. 5.16: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt, Pt/Ru (E-TEK) und Pt/Ni(1/1)-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit  $H_2$  und  $H_2/150$  ppm CO. Edelmetallbeladung  $0,4\ mg\ cm^{-2}$  je Elektrode,  $T = 75^\circ C$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Die Zellen mit dem nickelhaltigen Katalysator liefern bei einer Zellspannung von 600 mV eine Stromdichte von  $79\ mA\ cm^{-2}$  bzw.  $198\ mA\ (mg_{Edelmetall})^{-1}$ . Diese liegt um den Faktor 1,9 über der von Zellen mit Platinkatalysator und beträgt 52 % der Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Untersuchungen von Niedrach et al. [121] sowie von Watanabe et al. [124], in denen ebenfalls eine cokatalytische Aktivität des Nickels für die anodische Oxidation CO-haltigen Wasserstoffs gefunden wurde (vgl. Kap. 2.2.6.4.), wobei ein Vergleich der Zahlenwerte aufgrund von stark abweichenden experimentellen Bedingungen nicht sinnvoll erscheint.

#### 5.2.2.3.2. Anodische Methanoxidation an Pt/Ni-Katalysatoren

In Abb. 5.17 sind die Strom-Potentialkurven von Glaskohlenstoffelektroden dargestellt, die mit Pt-, Pt/Ru bzw. Pt/Ni-Katalysatoren beschichtet sind.

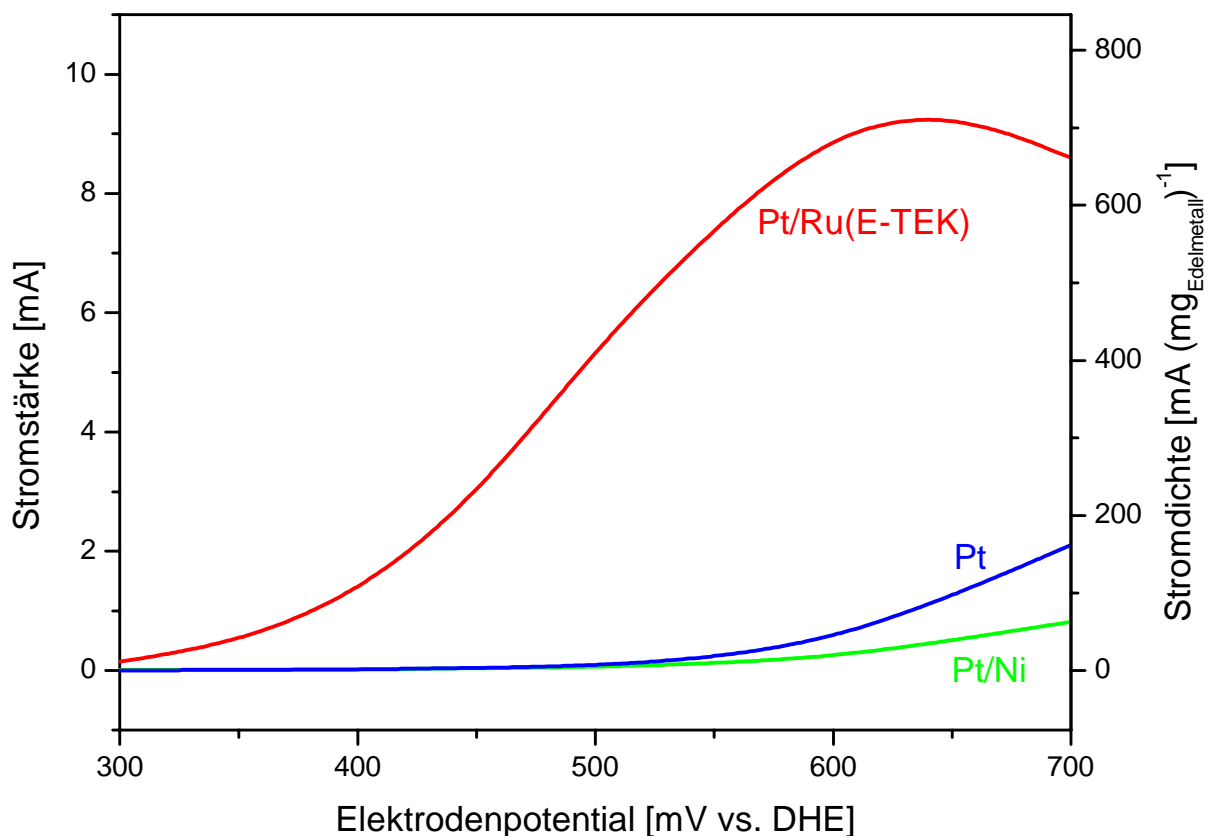


Abb. 5.17: Strom/Potential-Kurven von mit Pt, Pt/Ru- bzw. Pt/Ni-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in 1M Methanol/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°C. Edelmetallbeladung 13 µg/Elektrode (32 µg cm<sup>-2</sup>).

Die in Abb. 5.17 dargestellten Strom/Potentialkurven der katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektroden zeigen eine geringere Aktivität des Pt/Ni-Katalysators als die eines Platinkatalysators. Die Ströme bei einem Potential von 500 mV vs. DHE

betragen für die mit Pt/Ni-Katalysator beschichtete Elektrode 0,06 mA bzw. 4,62 mA  $(\text{mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , also 75 % des Stroms der platinkatalysierten Elektrode.

Abb. 5.18 zeigt die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt/Ni (1/1), Pt/Ru und Pt-Katalysatoren im Methanolbetrieb

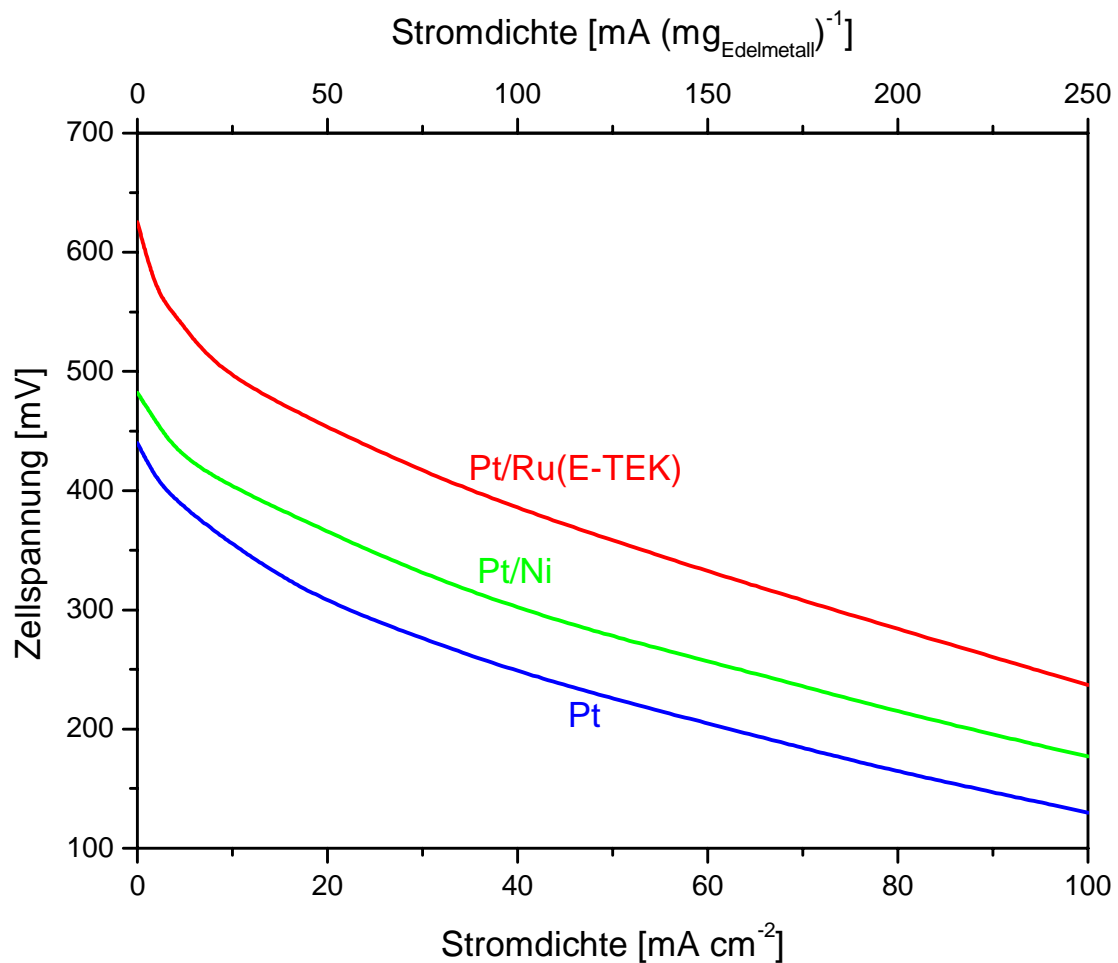


Abb. 5.18: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt/Ni-, Pt- und Pt/Ru-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb. Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  je Elektrode,  $T = 95^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff

Aus Abb. 5.18 ist ersichtlich, daß in Einzelzellen für Pt/Ni-Anodenkatalysatoren eine höhere Leistungsdichte als für einen Pt-Anodenkatalysator gefunden wird. Bei einer Zellspannung von 400 mV liefern Zellen mit nickelhaltigen Anodenkatalysatoren eine Stromdichte von  $10,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , bzw.  $26,3 \text{ mA} (\text{mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , die um den Faktor 3,6 höher ist als die von Zellen mit Pt-Anodenkatalysator. Im Vergleich mit Pt/Ru-



Katalysatoren besitzt der Pt/Ni-Katalysator die geringere Aktivität, die Stromdichte der Zellen mit Pt/Ni-Anodenkatalysator beträgt 50 % der Stromdichte von Zellen mit selbst hergestelltem Pt/Ru-Katalysator und 30 % der Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator.

Die Ursache für die widersprüchlichen Ergebnisse der beiden Meßmethoden ist nicht bekannt; es scheint jedoch wahrscheinlich, daß während des Betriebs der Zellen Veränderungen an der Katalysatoroberfläche z.B. durch Redoxprozesse auftreten, die aktive Oberflächenzusammensetzung, die wahrscheinlich Nickel in oxidierte Form beinhaltet, also erst während des Zellbetriebs generiert wird und daher in den Kurzzeitmessungen in Halbzellen abweichende Ergebnisse gefunden werden. Für diese Erklärung spricht auch, daß für Nickelphthalocyanintetrasulfonsäure, in welcher Nickel als  $\text{Ni}^{2+}$  vorliegt, auch in Kurzzeitmessungen eine cokatalytische Aktivität gefunden wird (vgl. Kap. 5.2.6.1.).

#### **5.2.2.4. Das System Pt/Mo**

Zur Untersuchung der cokatalytischen Aktivität von Molybdän wird ein Katalysator der Zusammensetzung Pt/Mo (77/23) hergestellt, da diese Stöchiometrie von Grgur et al. aus Messungen an massiven Legierungselektroden als optimal für die Oxidation von  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Mischungen befunden wurde [110].

##### **5.2.2.4.1. Anodische Oxidation von $\text{H}_2/\text{CO}$ -Mischungen an Pt/Mo-Katalysatoren**

Abb. 5.19 zeigt die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt, Pt/Ru(1/1) und Pt/Mo(77/23)-Katalysatoren im Betrieb mit  $\text{H}_2/150$  ppm CO als Anodengas.

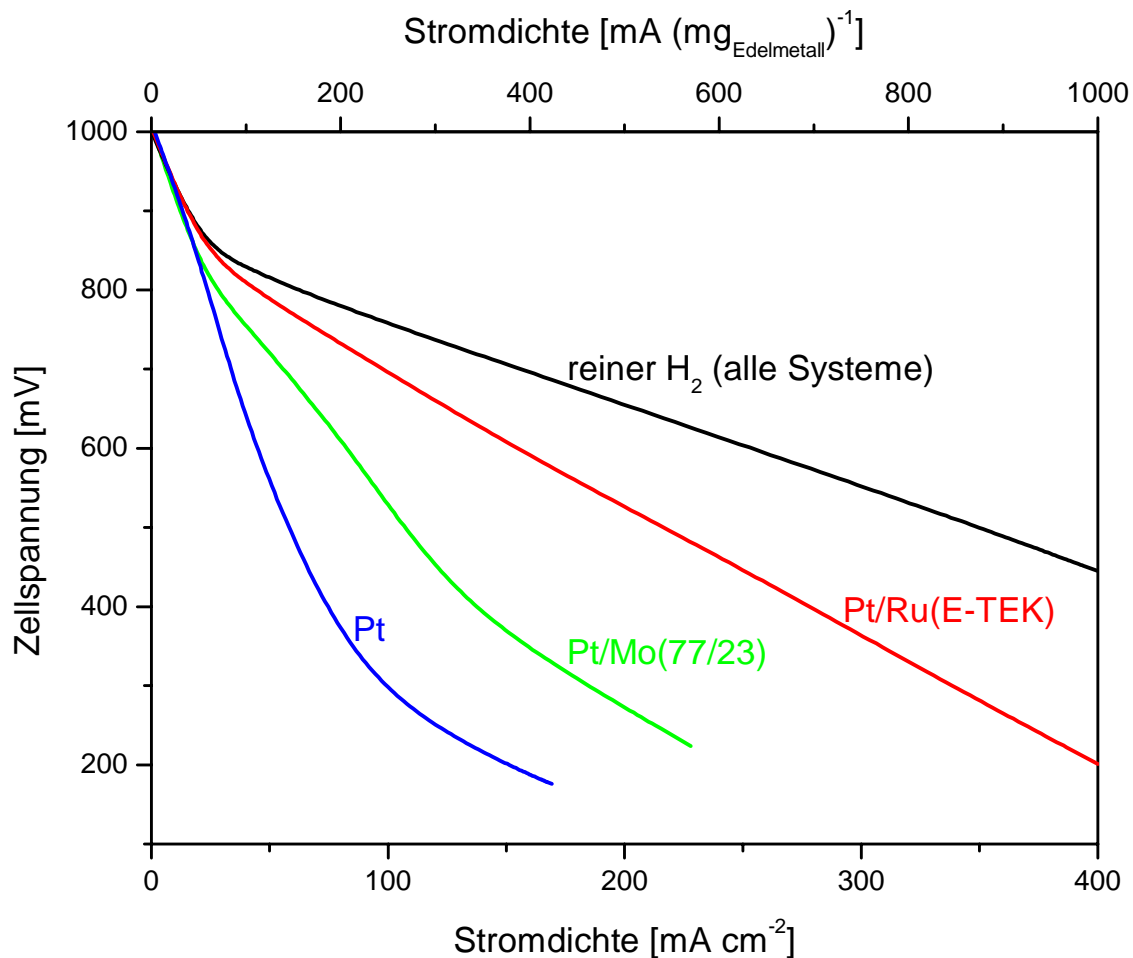


Abb. 5.19: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt, Pt/Ru(E-TEK)- und Pt/Mo(77/23)-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>/150 ppm CO. Edelmetallbeladung 0,4 mg cm<sup>-2</sup> je Elektrode, T = 75°C, Kathodengas: Sauerstoff.

Die Zellen mit dem molybdänhaltigen Katalysator liefern im Betrieb mit H<sub>2</sub>/150 ppm CO bei einer Zellspannung von 600 mV eine Stromdichte von 81 mA cm<sup>-2</sup> bzw. 203 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>. Diese liegt um den Faktor 1,9 über der von Zellen mit Pt-Anodenkatalysator und beträgt 54 % der Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru-Anodenkatalysator.

Die Aktivität des selbst hergestellten Pt/Mo-Katalysators liegt unter den von Mukerjee et al. [109] und Ross et al. [112] beobachteten Aktivitäten eines entsprechend zusammengesetzten, jedoch anders hergestellten Pt/Mo-Katalysators in Messungen in PEMFCs. In beiden Fällen wurde für den Pt/Mo-Katalysator der Fa. E-TEK eine erheblich höhere Aktivität als die eines Pt/Ru (1/1)-Katalysators gefunden.

Der Grund für die abweichenden Ergebnisse könnte in präparationsbedingt unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen der Katalysatoren liegen. Da über die

bei E-TEK verwendete Präparationsmethode - es handelt sich vermutlich um eine Imprägnierungsmethode, die erwiesenermaßen zu Nanopartikeln führt, bei denen Pt und Mo in ein und demselben Partikel vorliegen [150] - nichts bekannt ist, können keine weitergehenden Spekulationen angestellt werden. Möglich ist, daß bei Katalysatoren, die nach der Bönemann-Methode hergestellt werden, nicht das gesamte im Katalysator enthaltene Molybdän im Kontakt mit dem Platin steht und so für die aktiven Partikel ein geringerer Molybdängehalt als das eingesetzte Eduktverhältnis Pt/Mo von 77/23 resultiert, was zu der entsprechend geringeren Aktivität führt. Da keine Untersuchungen zur Zusammensetzung einzelner Nanopartikel durchgeführt werden konnten bleibt dies vorläufig ungeklärt; das Vorliegen von oxidierten Molybdänspecies nach der Katalysatorpräparation (vgl. Kap. 5.1.1.) läßt diese Möglichkeit jedoch wahrscheinlich erscheinen. Ein direkter Vergleich der selbst hergestellten Pt/Mo-Katalysatoren mit denen von E-TEK war nicht möglich, da E-TEK Pt/Mo-Katalysatoren bislang noch nicht kommerziell vertreibt.

#### 5.2.2.4.2. Anodische Methanoxidation an Pt/Mo-Katalysatoren

In Abb. 5.20 sind die Strom-Potentialkurven von Glaskohlenstoffelektroden dargestellt, die mit Pt-, Pt/Ru(E-TEK) bzw. Pt/Mo(77/23)-Katalysatoren beschichtet sind.

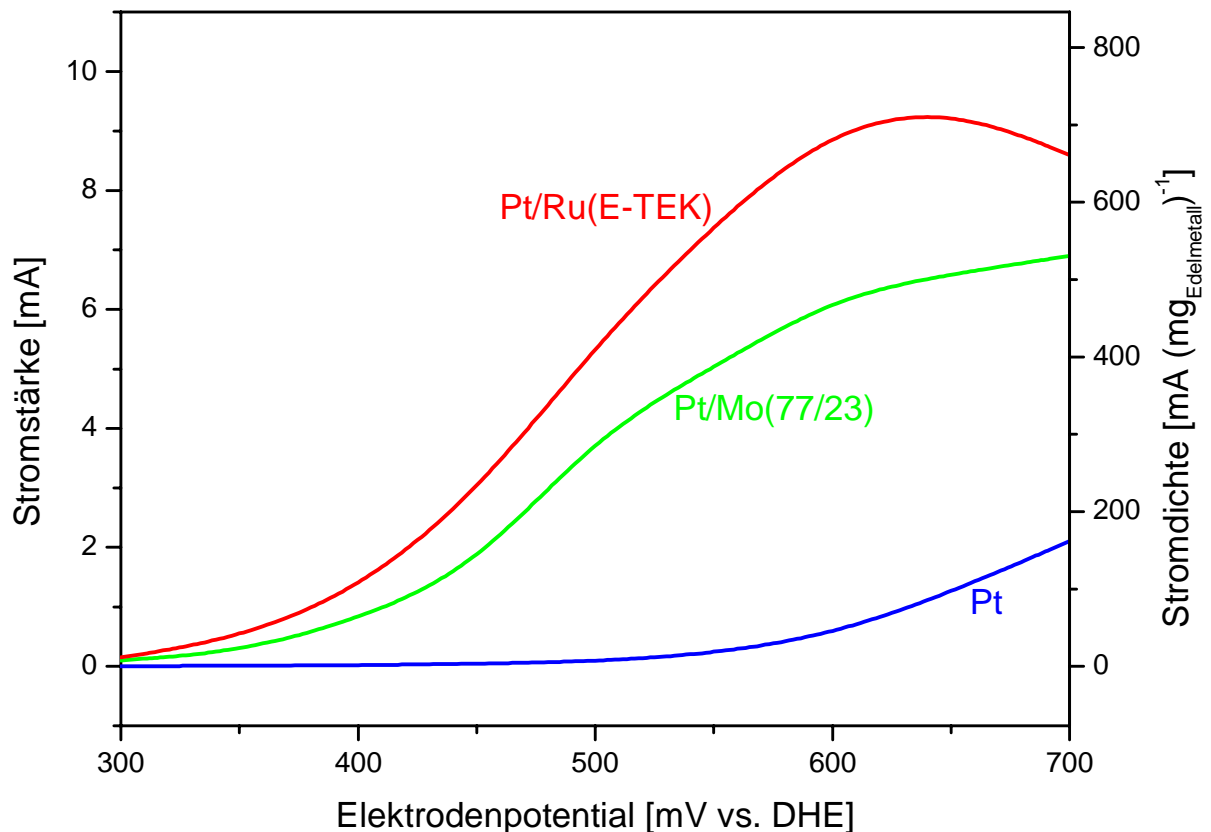


Abb. 5.20: Strom/Potential-Kurven von mit Pt, Pt/Ru- bzw. Pt/Mo-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in 1M Methanol/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°C. Edelmetallbeladung 13 µg/Elektrode (32 µg cm<sup>-2</sup>).

Die Stromstärke der Pt/Mo-katalysierten Elektrode beträgt bei einem Potential von 500 mV vs. DHE 3,89 mA bzw. 299,2 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>. Dieser Wert entspricht einer Verbesserung im Vergleich zur platinkatalysierten Elektrode um den Faktor 7,3 und beträgt 73 % des Stroms einer Pt/Ru(E-TEK)-katalysierten Elektrode.

Abb. 5.21 zeigt die Stromspannungskurven von Zellen mit Pt/Mo(77/23)-, Pt/Ru(E-TEK)- und Pt-Katalysatoren im Methanolbetrieb.

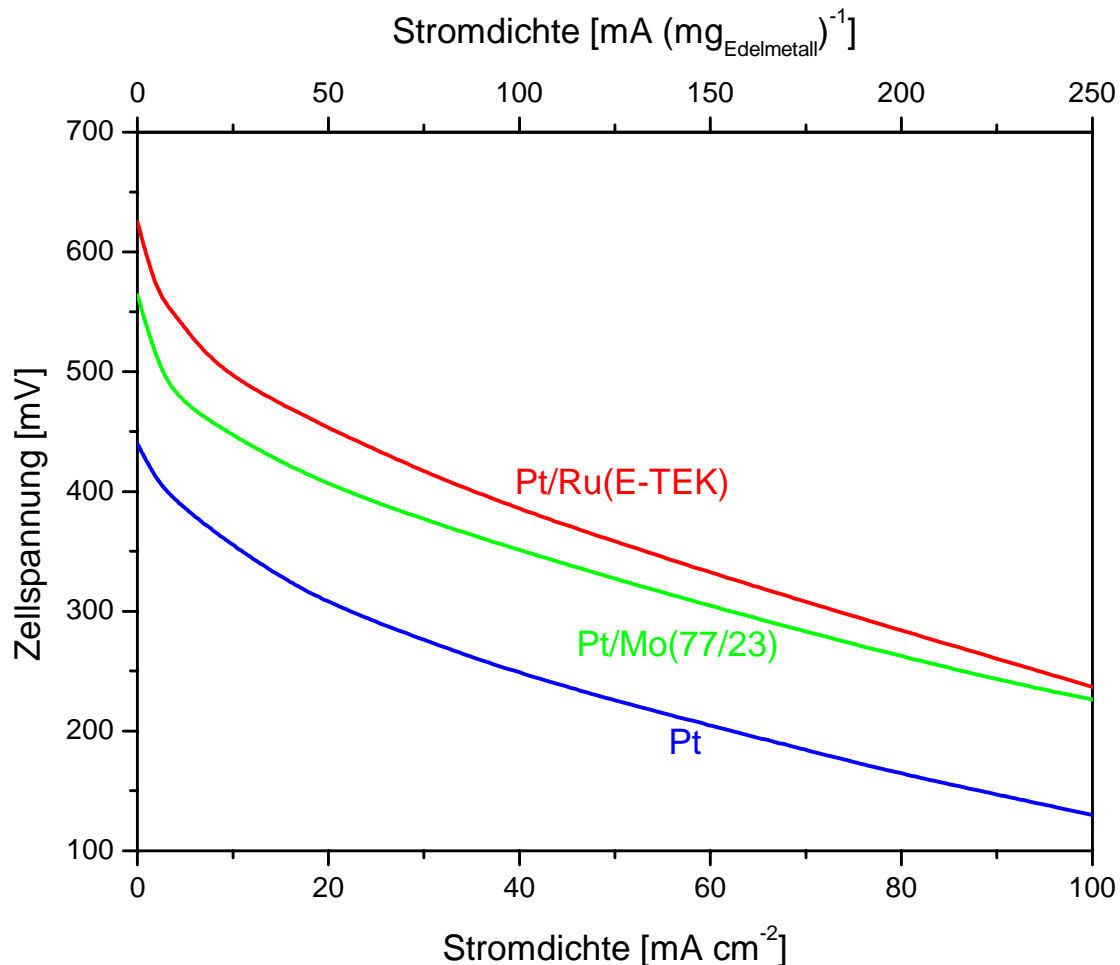


Abb. 5.21: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt/Mo(77/23)-, Pt- und Pt/Ru(E-TEK)-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb. Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  je Elektrode,  $T = 95^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Die Stromdichte der Zellen mit Pt/Mo (77/23)-Anodenkatalysatoren beträgt bei einer Zellspannung von  $400 \text{ mV}$   $20,1 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $50,3 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , liegt also um den Faktor 6,9 über der Stromdichte von Zellen mit Platinanode und beträgt 57% des Wertes von Zellen mit Pt/Ru(E-TEK)-Anodenkatalysator.

In der Literatur existieren keine direkt vergleichbaren Messungen; qualitativ werden die Untersuchungen von Binder et al. [114], [10], Shropshire [113], Kita et al. [115], [61] und Lasch et al. [116] bestätigt, während Mukerjee keine cokatalytische Aktivität des Molybdäns für die anodische Methanoloxidation fand [17].

### 5.2.2.5. Das System Pt/V

#### 5.2.2.5.1. Anodische Oxidation von $H_2/CO$ -Mischungen an Pt/V-Katalysatoren

Abb. 5.22 zeigt die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt/Ru(E-TEK)- und Pt/V(1/1)-Katalysatoren im Betrieb mit  $H_2/150$  ppm CO.

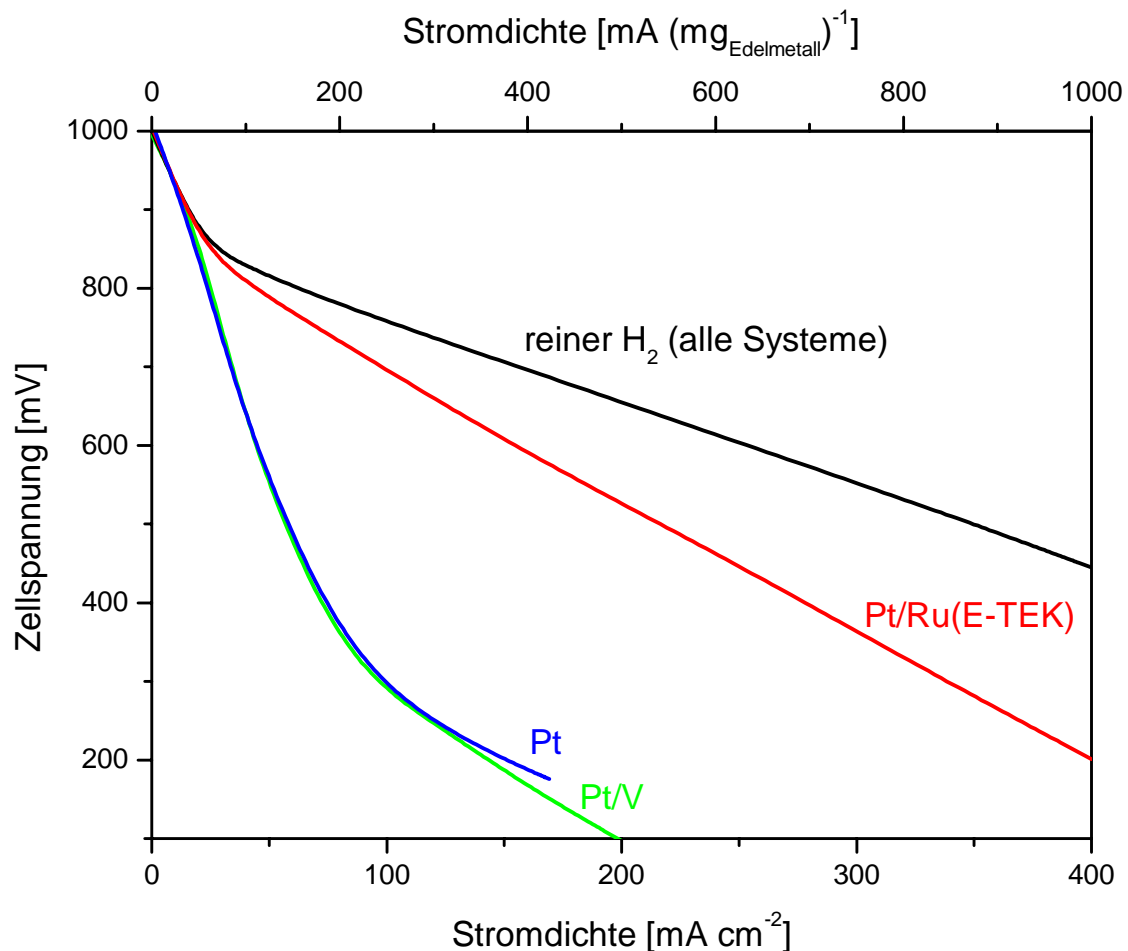


Abb. 5.23: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt/Ru(E-TEK)- und Pt/V(1/1)-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit  $H_2$  und  $H_2/150$  ppm CO.

Edelmetallbeladung  $0,4\ mg\ cm^{-2}$  je Elektrode,  $T = 75^\circ C$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Aus Abb. 5.23 ist zu erkennen, daß der Pt/V-Katalysator eine vergleichbare Aktivität aufweist wie ein Platinkatalysator. Vanadium besitzt demnach für die Oxidation CO-haltigen Wasserstoffs keine cokatalytische Aktivität.

### 5.2.2.5.2. Anodische Methanoxidation an Pt/V-Katalysatoren

Abb. 5.24 zeigt die Strom-Potentialkurve der Methanoxidation an mit Pt-, Pt/Ru- und Pt/V-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden, in Abb. 5.25 sind die Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt(Ru(1/1)- und Pt/V(1/1)-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb dargestellt.

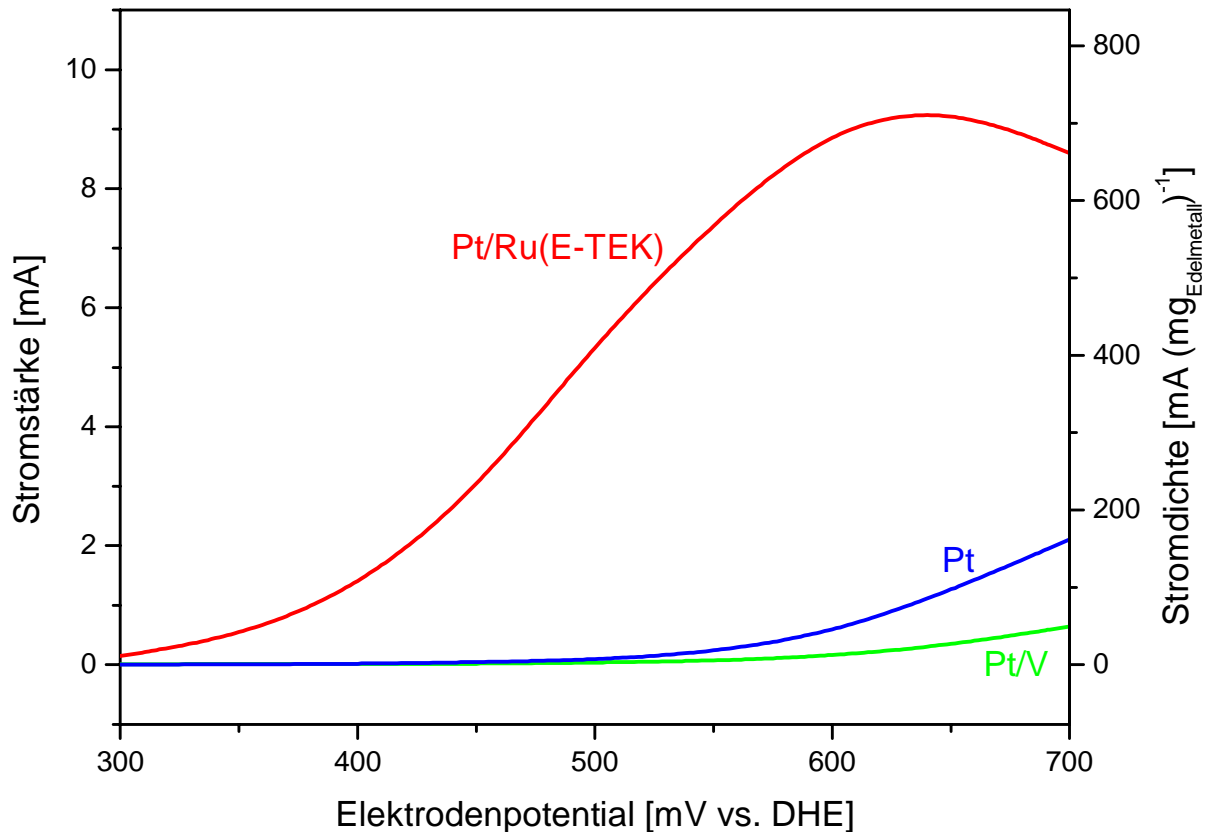


Abb. 5.25: Strom/Potential-Kurven von mit Pt, Pt/Ru- und Pt/V-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in 1M Methanol/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°C. Edelmetallbeladung 13 µg/Elektrode (32 µg cm<sup>-2</sup>).

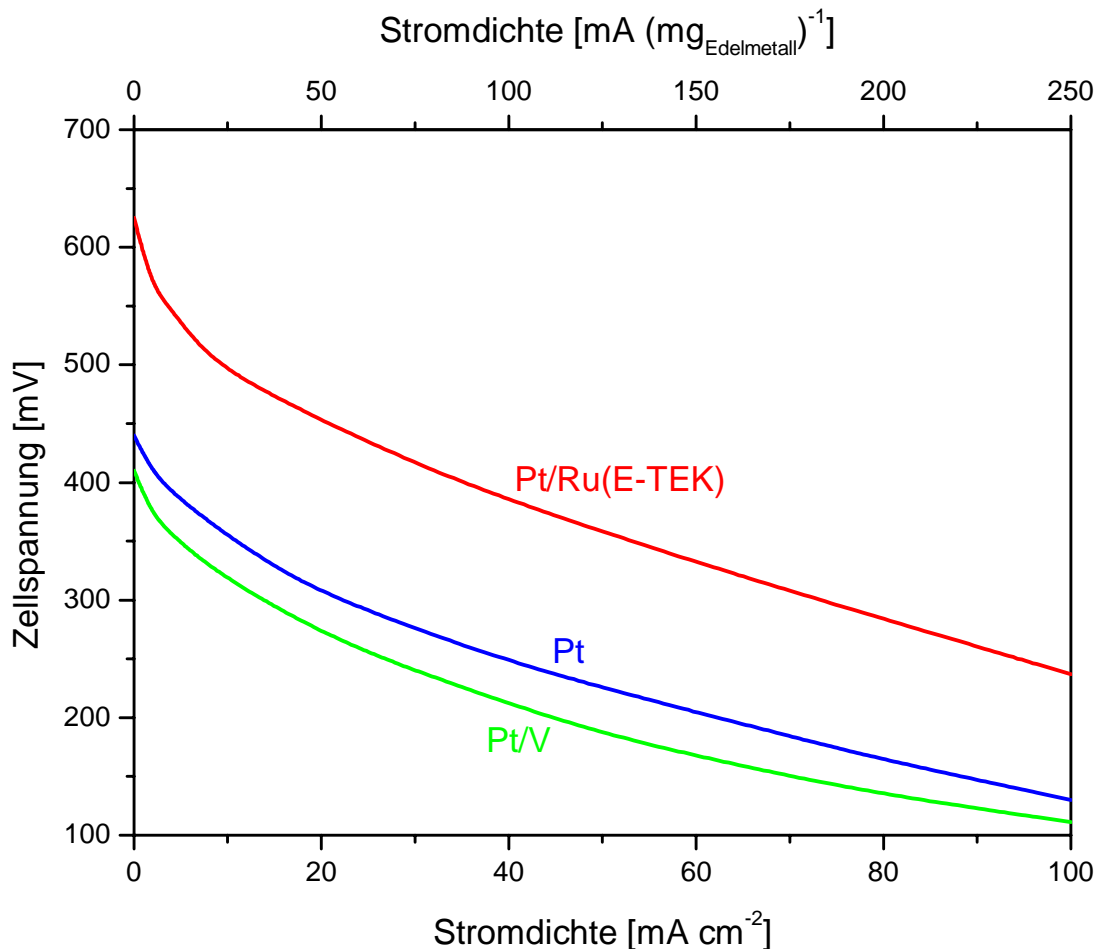


Abb. 5.25: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt/V, Pt und Pt/Ru-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb. Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  je Elektrode,  $T = 95^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Aus den Kurven ist zu erkennen, daß sowohl bei den Untersuchungen in Halbzellen als auch in Einzelzellen für den Pt/V-Katalysator eine im Vergleich zum Platinkatalysator geringere Aktivität gefunden wird.

Messungen an katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektroden in Halbzellen ergeben für den Pt/V-Katalysator eine geringere Aktivität als für einen Platinkatalysator; die Stromstärke der Pt/V-katalysierten Elektrode beträgt mit  $0,035 \text{ mA}$  bzw.  $2,7 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  bei  $500 \text{ mV vs. DHE}$  nur  $44\%$  des Stroms der platinkatalysierten Elektrode.

Bei einer Zellspannung von  $400 \text{ mV}$  liefern Einzelzellen mit Pt/V-Anodenkatalysator eine Stromdichte von  $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $1,5 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ ; das entspricht  $21\%$  der Stromdichte von Zellen mit Pt-Anode. Bei einer Zellspannung von  $300 \text{ mV}$  beträgt die Stromdichte der Zellen mit Pt/V-Anodenkatalysator  $13,7 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.



34,3 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>, also 64 % der Stromdichte von Zellen mit Pt-Anodenkatalysator.

Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Messungen von Lasch et al., die in Halbzellen für einen Pt/Ru/V-Katalysator der Zusammensetzung Pt/Ru/V 52/40/8 (mol/mol/mol) eine im Vergleich zu einem Pt/Ru-Katalysator der Zusammensetzung Pt/Ru 55/45 (mol/mol) deutlich erhöhte Aktivität fanden [116]. Bei diesen Messungen wurde jedoch keine erschöpfende morphologische Charakterisierung der Katalysatoren durchgeführt, so daß nicht klar ist, ob die höhere Aktivität auf eine Cokatalyse durch Vanadium oder eine durch die Vanadiumzugabe verursachte unterschiedliche Nanomorphologie der Katalysatoren zurückzuführen war [116] (vergleiche hierzu Kap. 2.2.6.4.).

### 5.2.2.6. Das System Pt/Pd

#### 5.2.2.6.1. Anodische Oxidation von $H_2/CO$ -Mischungen an Pt/Pd-Katalysatoren

Abb. 5.26 zeigt die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt/Pd-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit  $H_2/150$  ppm CO.

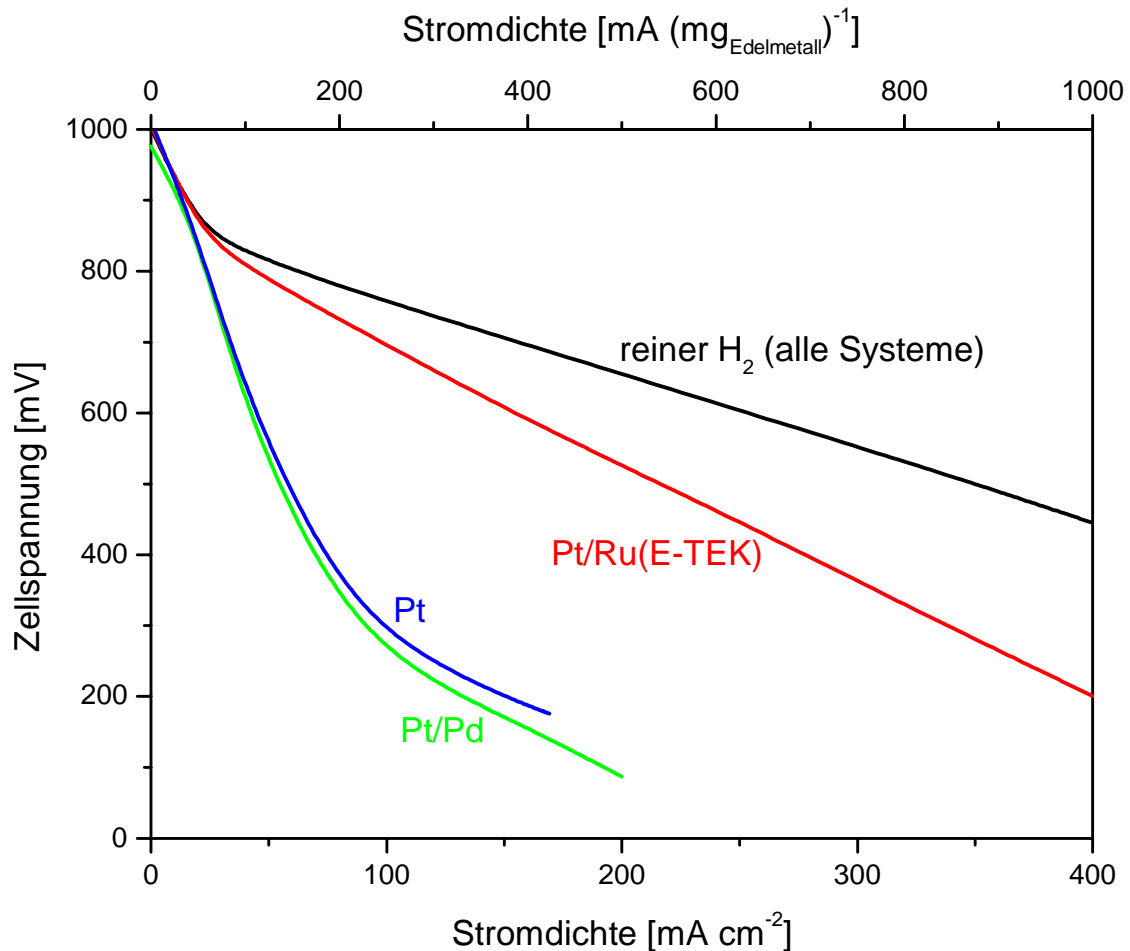


Abb. 5.26: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt, Pt/Ru (E-TEK) und Pt/Pd(1/1)-Anodenkatalysatoren. im Betrieb mit  $H_2$  und  $H_2/150$  ppm CO. Edelmetallbeladung  $0,4\ mg\ cm^{-2}$  je Elektrode,  $T = 75^\circ C$ , Kathodengas Sauerstoff.

Die Stromdichte der Zellen mit palladiumhaltigen Anoden beträgt bei einer Zellspannung von  $600\ mV$   $39\ mA\ cm^{-2}$  bzw.  $98\ mA\ (mg_{Edelmetall})^{-1}$  und liegt damit bei 93 % der Stromdichte von Zellen mit Platin-Anodenkatalysator. Palladium weist demnach keine cokatalytische Aktivität für die anodische Oxidation von  $H_2/CO$ -Mischungen auf, was frühere Ergebnisse mit durch Imprägnierung hergestellten Katalysatoren bestätigt [106].

### 5.2.2.6.2. Anodische Methanoxidation an Pt/Pd-Katalysatoren

Die Strom-Potential-Kurven von mit Pt-, Pt/Ru- und Pt/Pd-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden sind in Abb. 5.27 gezeigt.

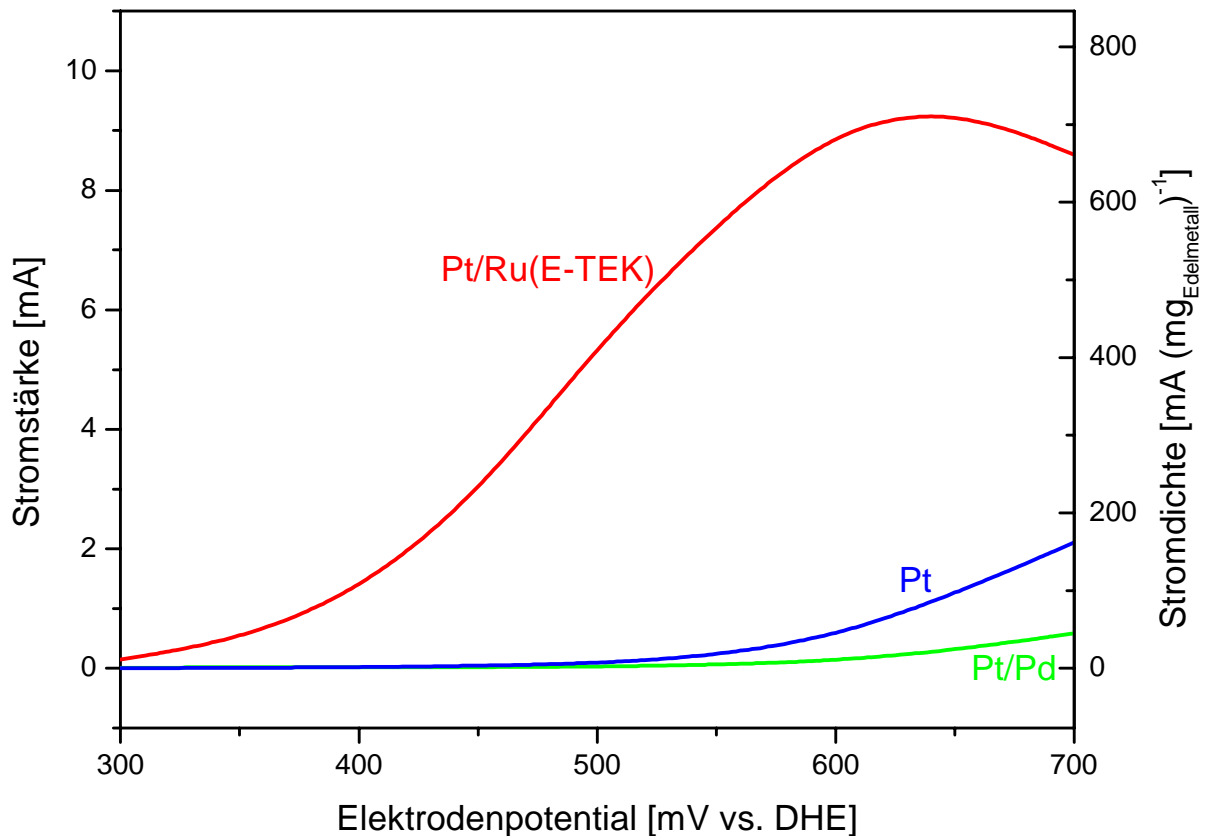


Abb. 5.27: Strom/Potential-Kurven von mit Pt, Pt/Ru- und Pt/Pd-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in 1M Methanol/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°C. Edelmetallbeladung 13 µg/Elektrode (32 µg cm<sup>-2</sup>).

Die Stromstärke von Glaskohlenstoffelektroden mit Pt/Pd-Katalysator beträgt bei einem Potential von 500 mV vs. DHE 0,03 mA bzw. 2,3 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>, also 37 % des Stroms einer platinkatalysierten Elektrode. Auch für die anodische Methanoxidation ist mit dieser Meßmethode keine cokatalytische Aktivität des Palladiums keine cokatalytische Aktivität festzustellen.

Die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt(Ru(1/1)- und Pt/Pd(1/1)-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb sind in Abb. 5.28 dargestellt.

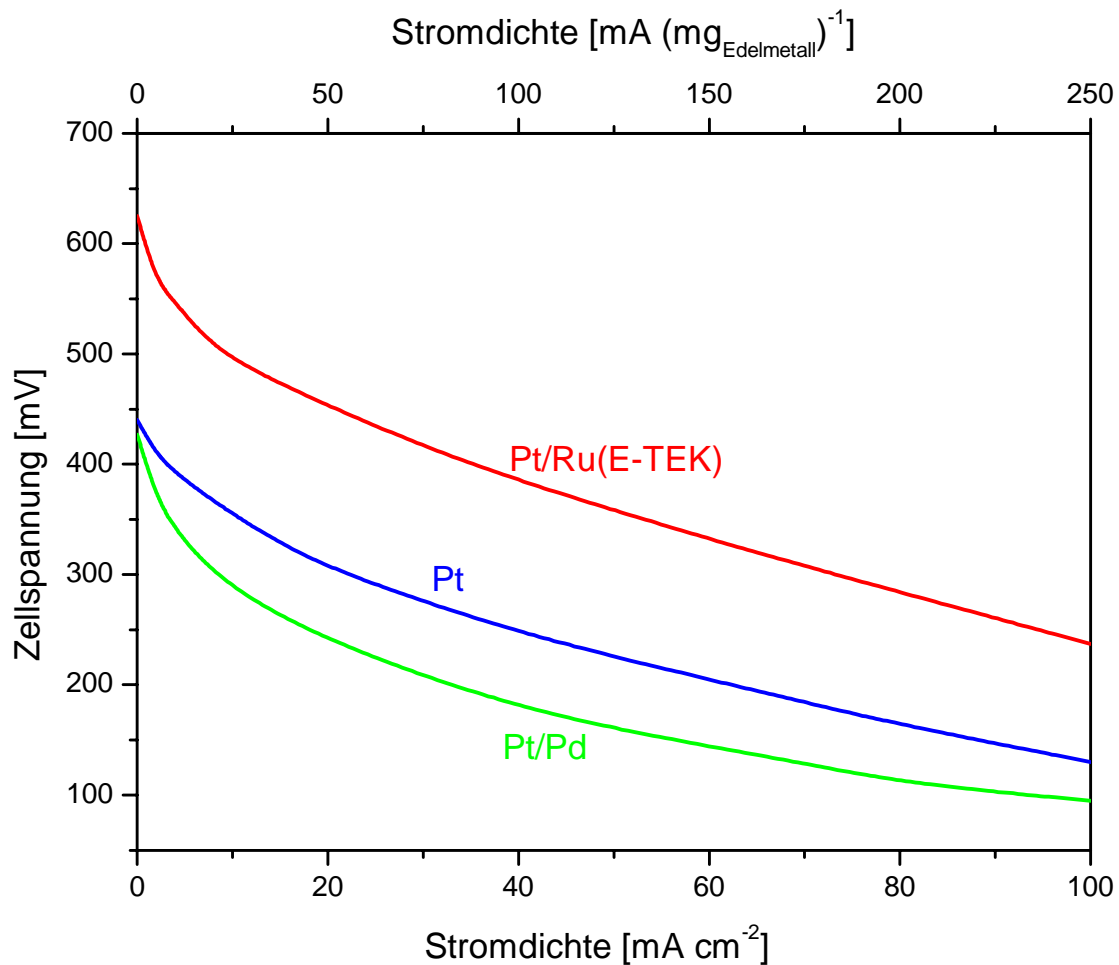


Abb. 5.28: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt/Pd, Pt und Pt/Ru-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb. Edelmetallbeladung 0,4 mg cm<sup>-2</sup> je Elektrode, T = 95°C, Kathodengas: Sauerstoff.

Aus den in Abb. 5.28 dargestellten Kurven ist ersichtlich, daß Palladium auch für die anodische Methanolveroxidation in DMFCs keine kokatalytische Aktivität aufweist.

Die Stromdichte bei einer Zellspannung von 400 mV beträgt 0,8 mA cm<sup>-2</sup> bzw. 2 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>, was 28% des Wertes von Zellen mit Pt-Anodenkatalysator entspricht. Bei einer Zellspannung von 300 mV beträgt sie 8,1 mA cm<sup>-2</sup> bzw. 20,3 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>, also 38 % des Wertes der Zellen mit Platinkatalysator.

Dieses Ergebnis bestätigt die Resultate von Binder et al. [117], Hamnett et al. [118] und eigener Arbeiten [106] mit anders hergestellten Katalysatoren, bei denen für palladiumhaltige Elektrokatalysatoren für die anodische Methanolveroxidation ebenfalls

eine im Vergleich zu Platin erniedrigte Aktivität gefunden wurde. Eine Erklärung für den inhibierenden Einfluß des Palladiums sowohl für die anodische  $H_2/CO$ - als auch Methanoxidation ist bislang nicht bekannt.

Da für die Oxidation von CO zwei benachbarte Pt-Oberflächenatome benötigt werden – eines für die Adsorption des CO-Moleküls und eines für die dissoziative Wasseradsorption – und für die Methanoladsorption und –Dehydrogenierung sogar drei benachbarte Pt-Atome nötig sind, scheint es möglich, daß bei Vorliegen einer Pt/Pd-Legierung der Pd-Anteil die Oberflächenkonzentration der jeweils zwei bzw. drei benachbarten Pt-Atome erniedrigt und so zu einer im Vergleich zu reinem Platin verringerten Aktivität führt.

### **5.2.3. Die Aktivität ternärer Katalysatorsysteme**

Um zu untersuchen, inwieweit die cokatalytischen Aktivitäten der einzelnen Metalle für die Oxidation von  $H_2/CO$ -Mischungen und Methanol additiv sind, wurden aufbauend auf dem System Pt/Ru ternäre Katalysatoren hergestellt, die neben Ruthenium eines der Elemente Sn, Mo und W enthielten. Standardmäßig wurde als molares Verhältnis der Metalle Pt/Ru/X 1/1/1 gewählt, bei dem System Pt/Ru/W wurde außerdem eine Variation der Wolframmenge zum Zweck der Maximierung der Katalysatoraktivität durchgeführt.

#### **5.2.3.1. Das System Pt/Ru/Sn**

##### **5.2.3.1.1. Anodische Oxidation von $H_2/CO$ -Mischungen an Pt/Ru/Sn-Katalysatoren**

In Abb. 5.29 sind die Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt/Ru-, Pt/Ru(E-TEK)-, Pt/Sn(3/1)- und Pt/Ru/Sn(1/1/1)-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit  $H_2/150$  ppm CO dargestellt.

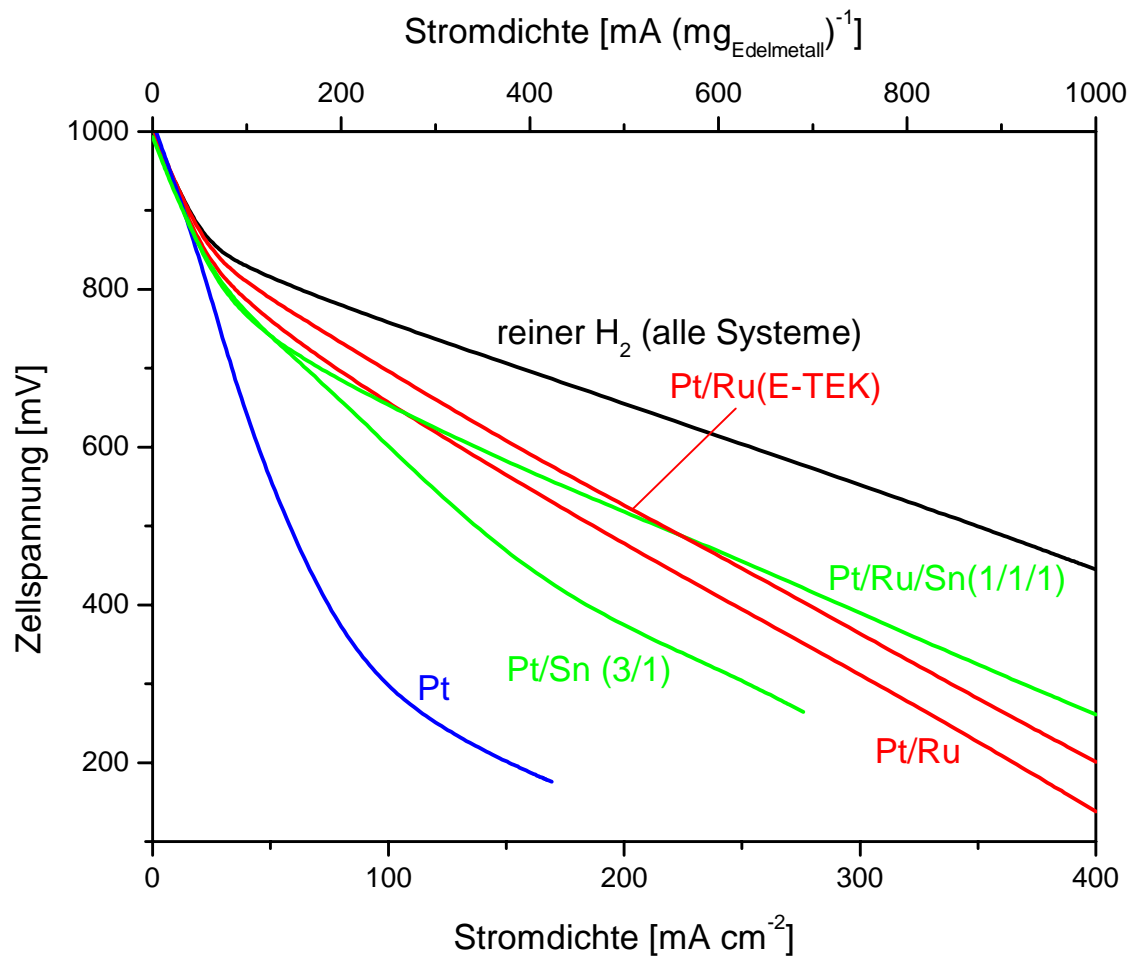


Abb. 5.29: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt/Ru-, Pt/Sn- und Pt/Ru/Sn-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit H<sub>2</sub>/150 ppm CO. Edelmetallbeladung 0,4 mg cm<sup>-2</sup> je Elektrode, T = 75°C, Kathodengas: Sauerstoff.

Aus Abb. 5.29 ersichtlich, daß Zellen mit dem ternären zinnhaltigem Anodenkatalysator im Betrieb mit H<sub>2</sub>/150 ppm CO bei Zellspannungen von weniger als 646 mV leistungsfähiger sind als Zellen mit dem selbst hergestellten Pt/Ru-Anodenkatalysator und unterhalb einer Zellspannung von 491 mV auch leistungsfähiger sind als Zellen mit Pt/Ru (E-TEK)-Anodenkatalysator. Die Abnahme der Zellspannung mit zunehmender Stromdichte entspricht einem zunehmend positivem Anodenpotential, der Pt/Ru/Sn Katalysator wird also offenbar erst bei höheren anodischen Potentialen aktiver als die Pt/Ru-Katalysatoren. Bei einer Zellspannung von 600 mV beträgt die Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru/Sn-Anodenkatalysator 135 mA cm<sup>-2</sup> bzw. 338 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>, ist damit praktisch identisch mit der von Zellen mit dem selbst hergestellten Pt/Ru-Anodenkatalysator und beträgt 88% der Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru(E-TEK)- Katalysator. Bei einer Zellspannung von 400 mV hingegen beträgt die Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru/Sn-

Anodenkatalysator  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $750 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  während die Zellen mit Pt/Ru bzw. Pt/Ru(E-TEK)-Anodenkatalysatoren  $249$  bzw.  $284 \text{ mA cm}^{-2}$  lieferten, also  $83 \%$  bzw.  $95 \%$  der Stromdichte der Zellen mit Pt/Ru/Sn-Anode.

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, daß die kokatalytischen Aktivitäten der Elemente Ru und Sn zu einem gewissen Grad additiv sind und durch Präparation ternärer zinnhaltiger Systeme Katalysatoren erzeugt werden können, die für die Oxidation von CO-haltigem  $\text{H}_2$  bei höheren Überspannungen aktiver sind als entsprechende binäre Systeme. Die Aktivitätserhöhung von Pt/Ru zu Pt/Ru/Sn beträgt nur  $20 \%$ , ist also deutlich geringer als der Effekt des Zinns im binären Pt/Sn (3/1)-Katalysator, wo eine Verbesserung der Aktivität um  $140 \%$  im Vergleich zum Platinkatalysator erreicht wird.

#### 5.2.3.1.2. Anodische Methanoxidation an Pt/Ru/Sn-Katalysatoren

Die Strom-Potential-Kurven von mit Pt, Pt/Ru und Pt/Ru/Sn-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden sind in Abb. 5.30 dargestellt.

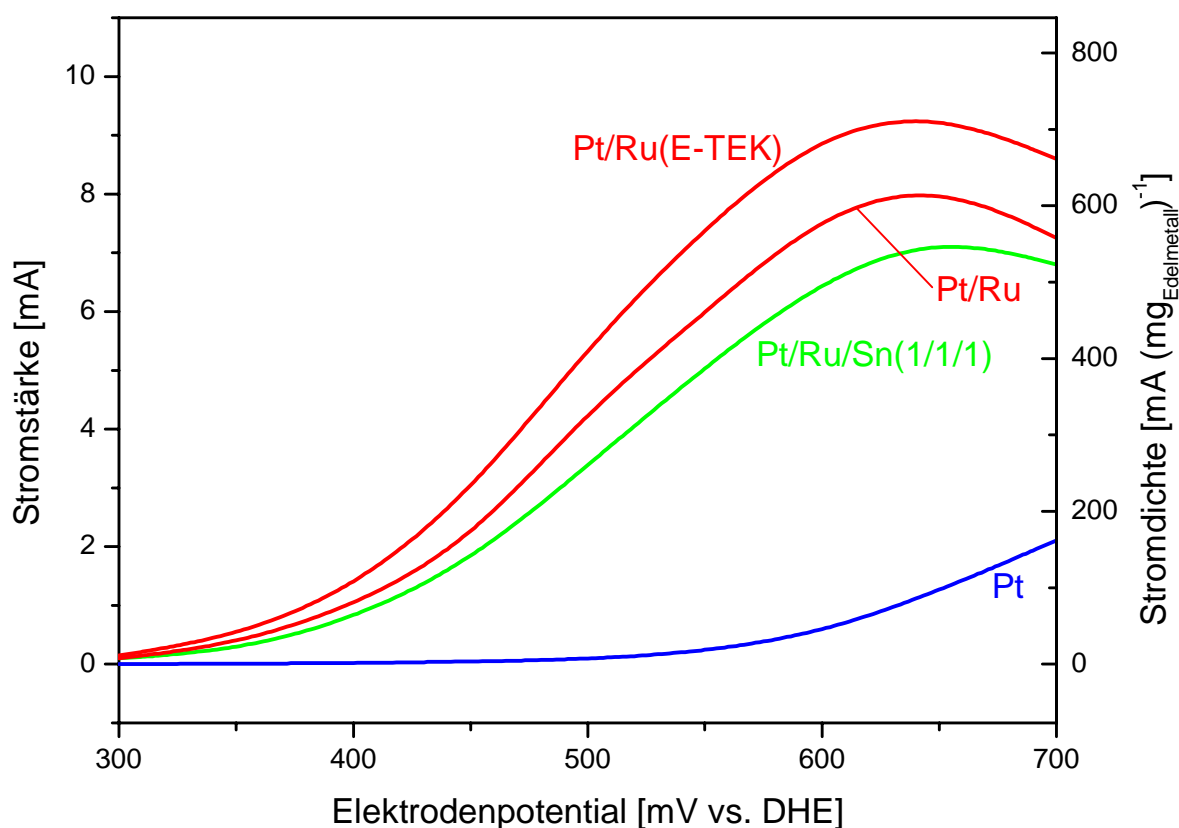


Abb. 5.30: Strom/Potential-Kurven von mit Pt, Pt/Ru- und Pt/Ru/Sn-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in  $1\text{M}$  Methanol /  $1\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $70^\circ\text{C}$ .

Aus den in Abb. 5.30 dargestellten Strom-Potentialkurven ist ersichtlich, daß die Aktivität des Pt/Ru/Sn-Katalysators für die anodische Methanoxidation etwas geringer ist als die der Pt/Ru-Katalysatoren. Die Kurve zeigt die für Pt/Ru-Systeme typische Desaktivierung bei Potentialen, die positiver als ca. 630 mV vs. DHE liegen. Die Stromdichte bei einem Potential von 500 mV vs. DHE liegt mit 3,38 mA bzw.  $260,0 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  um den Faktor 42 über der Stromdichte einer platinkatalysierten Elektrode und beträgt 64 % des Wertes einer mit Pt/Ru(E-TEK) beschichteten Elektrode.

Die Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt/Ru(1/1)- und Pt/Ru/Sn(1/1/1)-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb sind in Abb. 5.31 dargestellt.

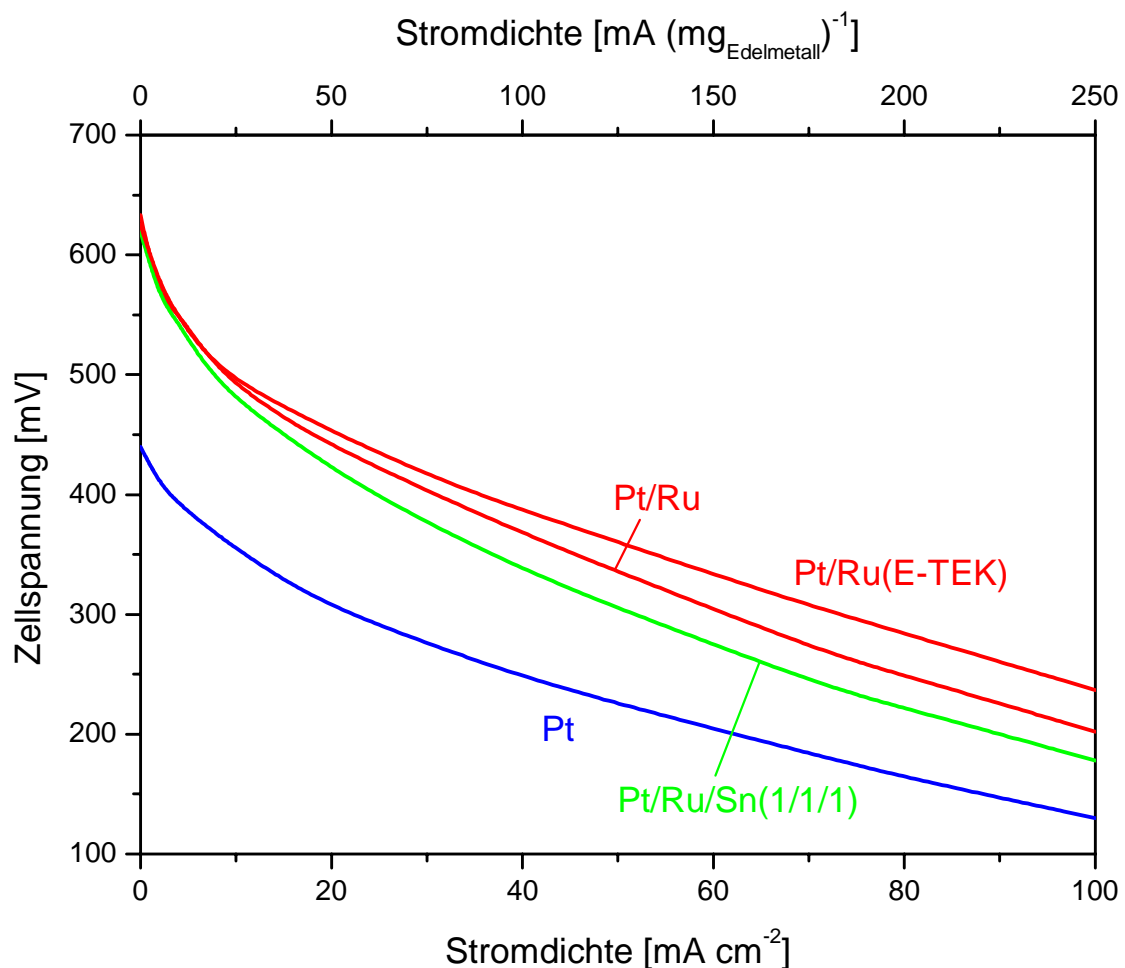


Abb. 5.31: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt/Ru- und Pt/Ru/Sn-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit H<sub>2</sub>/150 ppm CO.

Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  je Elektrode,  $T = 75^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.



Die Aktivität des Pt/Ru/Sn-Katalysators ist geringer als die der Pt/Ru-Katalysatoren, wenngleich sie noch merklich über der des reinen Platinkatalysators liegt. Die Stromdichte der Zellen mit Pt/Ru/Sn-Anodenkatalysator beträgt bei einer Zellspannung von 400 mV  $23,6 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $59,0 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , liegt damit um den Faktor 8,1 über dem Wert der Zellen mit reinem Platinkatalysator und beträgt 77 % bzw. 67 % der Werte der Zellen mit Pt/Ru bzw. Pt/Ru(E-TEK)-Katalysatoren. Während beim binären Pt/Sn(3/1)-Katalysator der Zinngehalt im Katalysator nur einen vernachlässigbar geringen desaktivierenden Effekt für die anodische Methanoxidation zeigt, tritt dieser beim ternären Pt/Ru/Sn-Katalysator deutlich zutage. Ein solcher inhibierender Effekt von Zinn auf die anodische Methanoxidation an Platin wurde in der Literatur mehrfach beobachtet, doch ist bislang nicht bekannt, weshalb dieser Effekt beim binären Pt/Sn-Katalysator nur in geringem Maße, beim ternären Pt/Ru/Sn-Katalysator wesentlich stärker hervortritt.

### 5.2.3.2. Das System Pt/Ru/Mo

#### 5.2.3.2.1. Anodische Oxidation von H<sub>2</sub>/CO-Mischungen an Pt/Ru/Mo-Katalysatoren

Abb. 5.32 zeigt Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt/Ru- und Pt/Ru/Mo-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit H<sub>2</sub>/150 ppm CO.

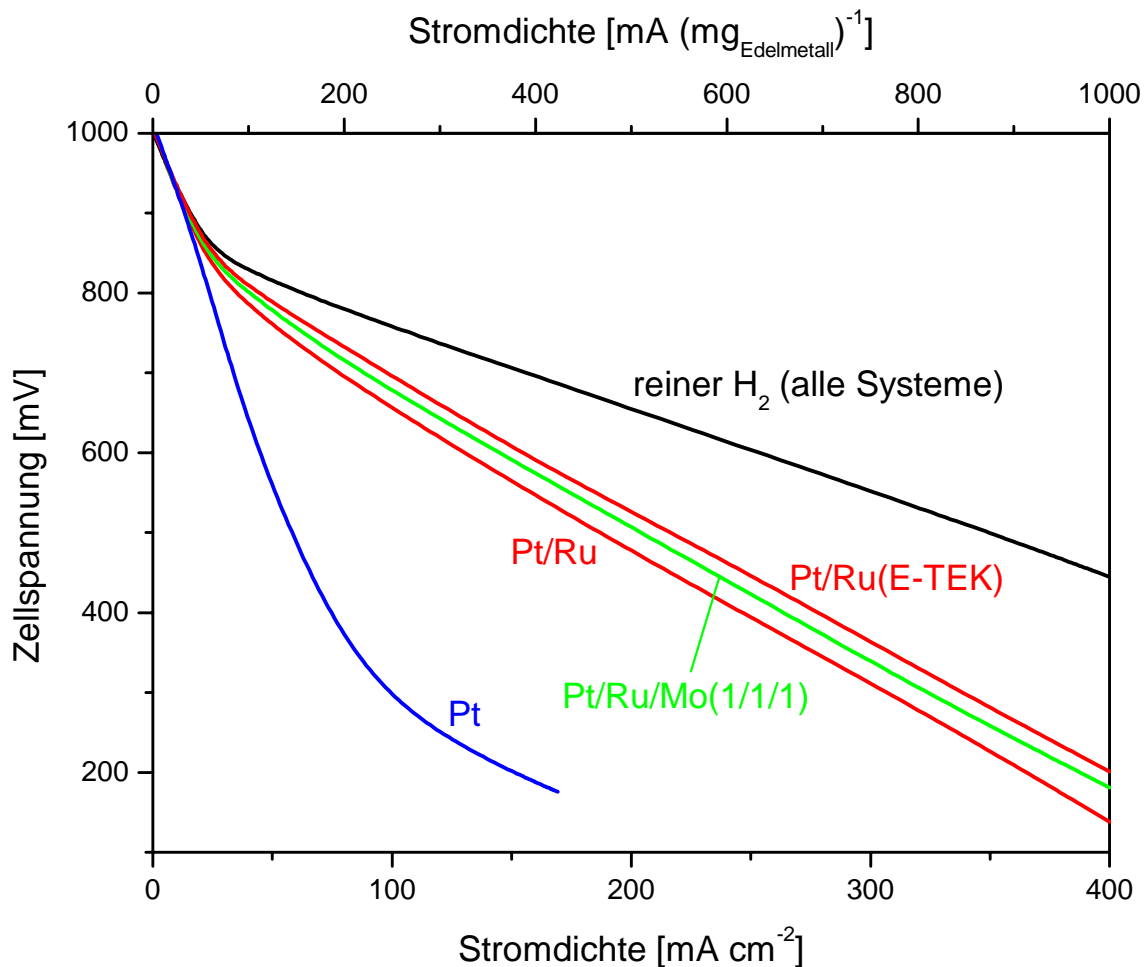


Abb. 5.32: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt/Ru und Pt/Ru/Mo-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit H<sub>2</sub>/150 ppm CO.

Edelmetallbeladung 0,4 mg cm<sup>-2</sup> je Elektrode, T = 75°C, Kathodengas Sauerstoff.

Die Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru/Mo(1/1/1)-Anodenkatalysator beträgt bei einer Zellspannung von 600 mV 143 mA cm<sup>-2</sup> bzw. 358 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>, liegt demnach um den Faktor 1,1 über dem Wert der Zellen mit selbst hergestelltem Pt/Ru-Anodenkatalysator und beträgt 95% der Stromdichte der Zellen mit Pt/Ru(E-TEK)-Anodenkatalysator.

Durch die geringfügig höhere Aktivität des Pt/Ru/Mo-Katalysators im Vergleich zum selbst hergestellten Pt/Ru-Katalysator zeigt sich, daß die kokatalytischen Aktivitäten von Ruthenium und Molybdän zu einem gewissen Grad additiv sind, die prozentuale Steigerung der Aktivität von Pt/Ru zu Pt/Ru/Mo mit dem Faktor 1,1 aber deutlich geringer ist als beim Vergleich der Systeme Pt und Pt/Mo, wo eine Steigerung um den Faktor 1,9 gefunden wird. Allerdings beträgt das Pt/Mo-Verhältnis beim Pt/Mo-Katalysator nur etwa 4/1, so daß für einen Pt/Ru/Mo-Katalysator mit geringerem Molybdängehalt eine höhere Aktivität erwartet wird.

#### 5.2.3.2.2. Anodische Methanoxidation an Pt/Ru/Mo-Katalysatoren

In Abb. 5.33 sind die Strom-Potentialkurven von mit Pt, Pt/Ru- und Pt/Ru/Mo-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in 1M Methanol/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°C dargestellt.

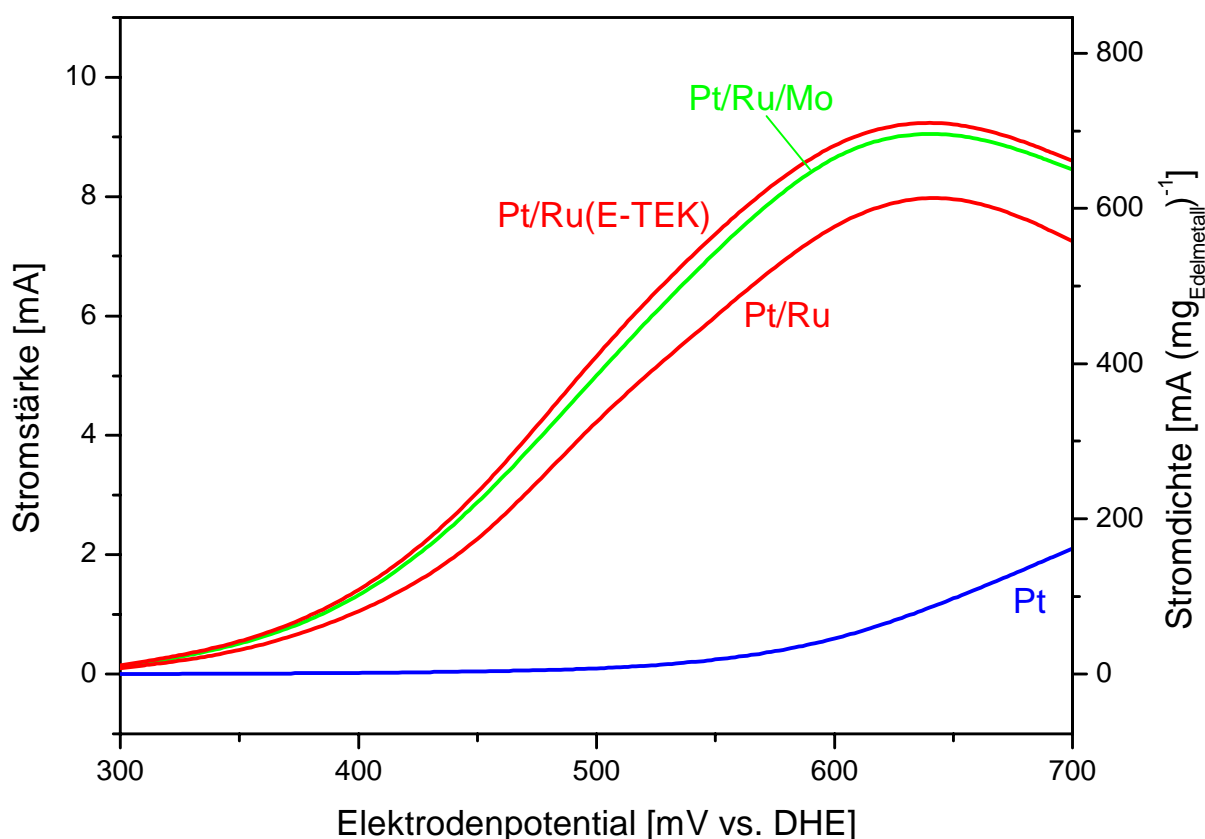


Abb. 5.33: Strom-Potential-Kurven von mit Pt, Pt/Ru- und Pt/Ru/Mo-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in 1M Methanol/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°C. Edelmetallbeladung 13 µg/Elektrode (32 µg cm<sup>-2</sup>).

Aus Abb. 5.33 ist ersichtlich, daß auch im Methanolbetrieb die Aktivität des Pt/Ru/Mo-Katalysators deutlich höher ist als die des Pt/Ru-Katalysators und fast den Wert des Pt/Ru(E-TEK)-Katalysators erreicht. Die Stromstärke der Pt/Ru/Mo-katalysierten Elektrode beträgt bei einem Potential von 500 mV vs. DHE 5,03 mA bzw.  $386,9 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , liegt damit um den Faktor 62,4 über dem Wert einer platinkatalysierten Elektrode und beträgt 93,2% des Stroms einer mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator beschichteten Elektrode.

Die Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt/Ru- und Pt/Ru/Mo-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb sind in Abb. 5.34 dargestellt.

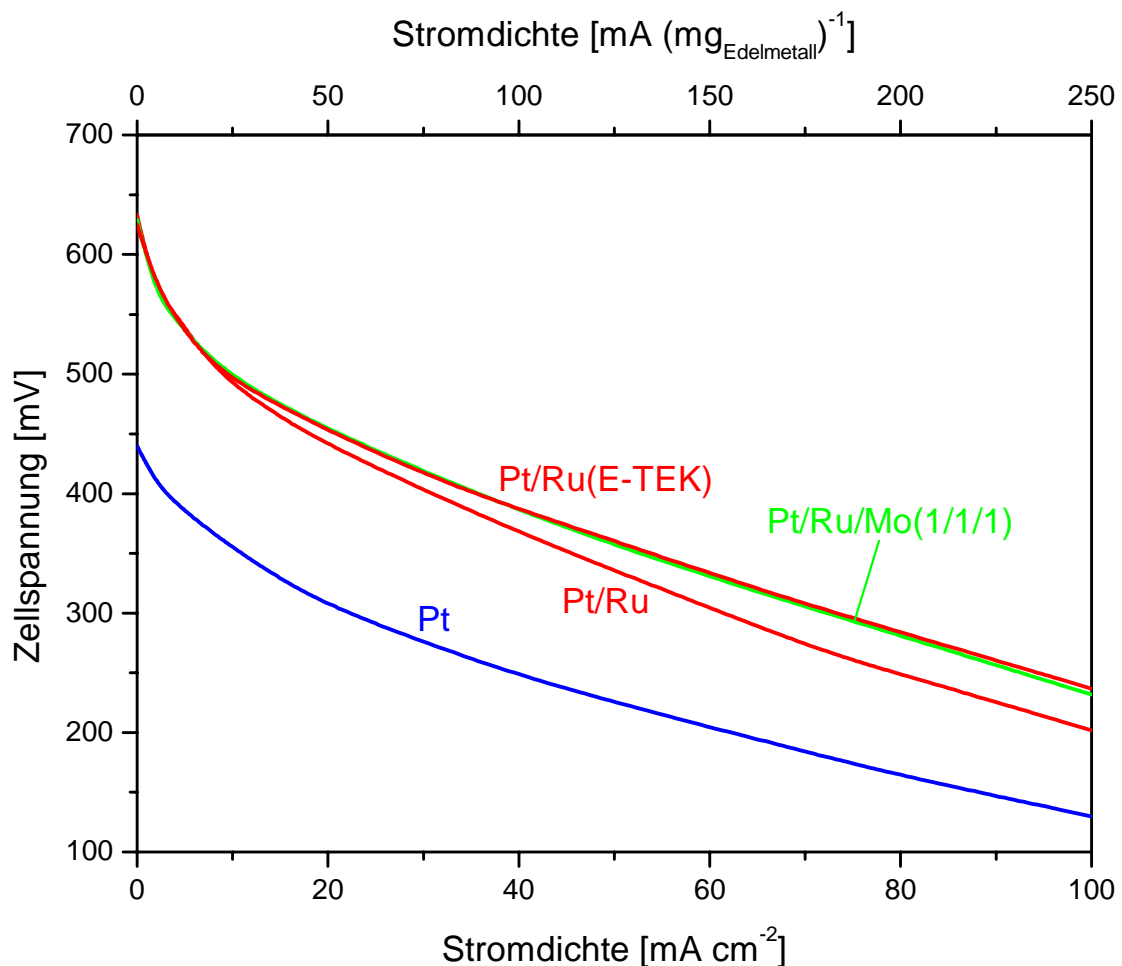


Abb. 5.34: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt/Ru-, und Pt/Ru/Mo-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit  $\text{H}_2/150 \text{ ppm CO}$ .

Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  je Elektrode,  $T = 75^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Die Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru/Mo-Anodenkatalysator im Methanolbetrieb beträgt bei einer Zellspannung von 400 mV  $35 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $87,5 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , ist also identisch mit dem Wert von Zellen mit Pt/Ru(E-TEK)-Anodenkatalysator und um den Faktor 1,15 höher als der Wert von Zellen mit Pt/Ru-Anodenkatalysator. Dies zeigt, daß auch im Methanolbetrieb die cokatalytischen Aktivitäten von Ru und Mo teilweise additiv sind. Auch hier bleibt zu vermuten, daß eine Optimierung von Stöchiometrie und Herstellverfahren zu aktiveren Katalysatoren führen könnte, wofür allerdings im Vorfeld eine erschöpfende morphologische Charakterisierung der Katalysatoren unabdingbar ist.

### 5.2.3.3. Das System Pt/Ru/W

#### 5.2.3.3.1. Anodische Oxidation von H<sub>2</sub>/CO-Mischungen an Pt/Ru/W-Katalysatoren

Abb. 5.35 zeigt Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt/Ru- und Pt/Ru/W-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit H<sub>2</sub>/150 ppm CO.

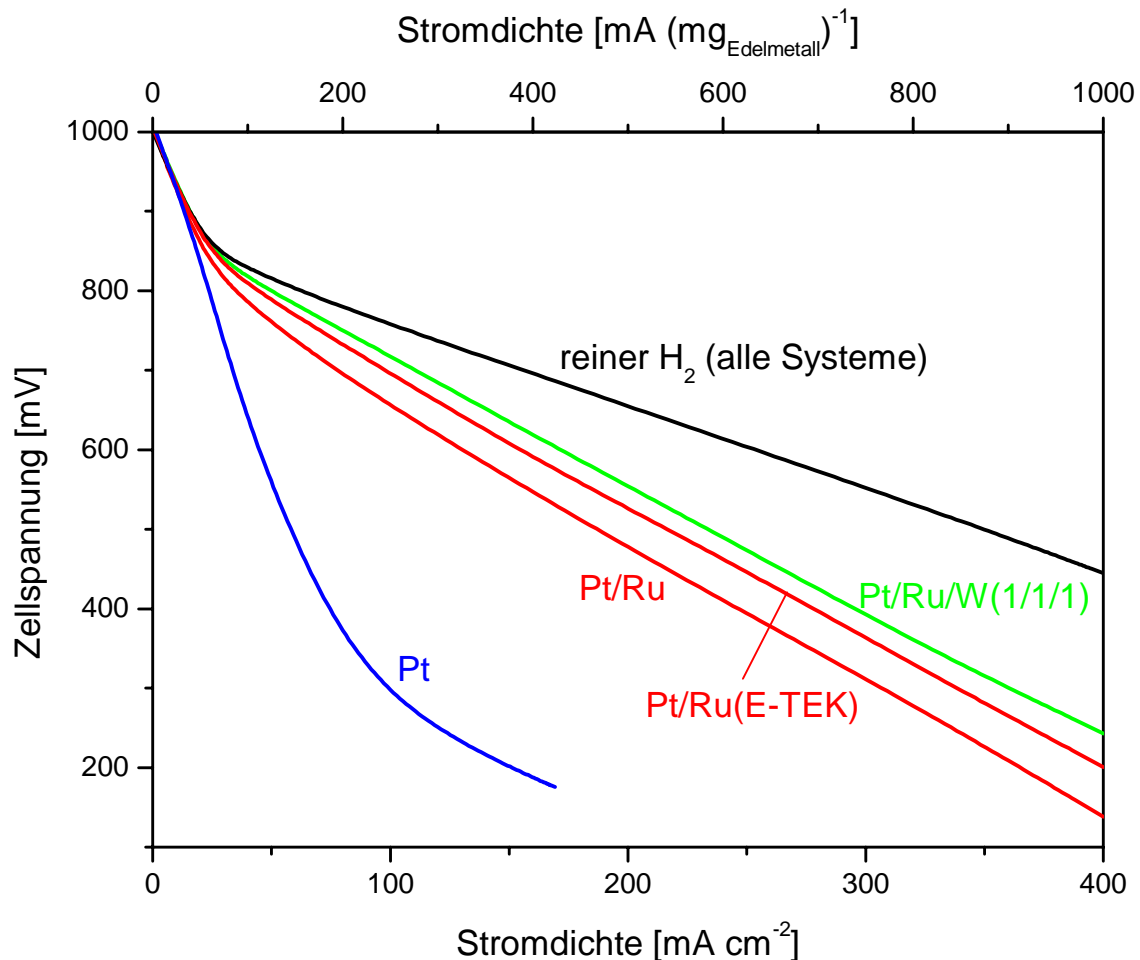


Abb. 5.35: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt/Ru- und Pt/Ru/W-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit H<sub>2</sub>/150 ppm CO.

Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  je Elektrode,  $T=75^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Die Zellen mit Pt/Ru/W(1/1/1)-Anodenkatalysator liefern bei einer Zellspannung von 600 mV eine Stromdichte von  $171 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $428 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  und liegen damit um den Faktor 1,31 bzw. 1,13 über entsprechenden Werten der Zellen mit Pt/Ru- bzw. Pt/Ru(E-TEK)-Anodenkatalysatoren. Der Pt/Ru/W-(1/1/1)-Katalysator ist

demnach im Betrieb mit H<sub>2</sub>/150 ppm CO deutlich aktiver als ein selbst hergestellter und ein kommerzieller Pt/Ru-Katalysator.

### 5.2.3.3.2. Anodische Methanoxidation an Pt/Ru/W-Katalysatoren

In Abb. 5.36 sind die Strom-Potential-Kurven der anodischen Methanoxidation an Glaskohlenstoffelektroden dargestellt, die mit Pt, Pt/Ru und Pt/Ru/W-Katalysatoren beschichtet sind.

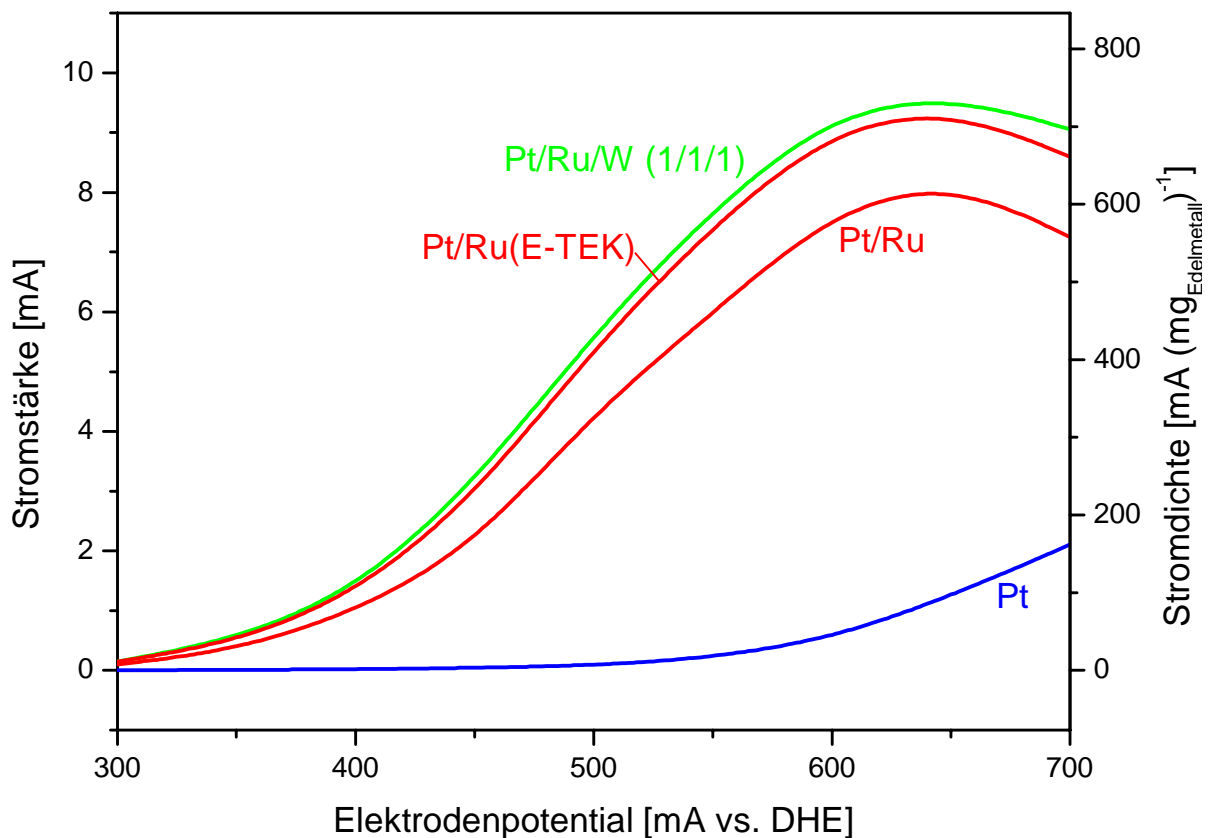


Abb. 5.36: Strom-Potential-Kurven von mit Pt, Pt/Ru- und Pt/Ru/W-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in 1M Methanol/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°C. Edelmetallbeladung 13 µg/Elektrode (32 µg cm<sup>-2</sup>).

Aus Abb. 5.36 ist zu sehen, daß der Pt/Ru/W(1/1/1)-Katalysator auch für die Methanoxidation eine etwas höhere Aktivität aufweist als der Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator. Die Stromstärke der mit Pt/Ru/W-Katalysator beschichteten Elektroden beträgt bei einem Elektrodenpotential von 500 mV vs. DHE 5,64 mA bzw. 433,9 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>. Damit ist die Stromstärke um den Faktor 70 höher als die einer

platinkatalysierten Elektrode und um den Faktor 1,06 höher als die einer Elektrode mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator.

Die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt/Ru- und Pt/Ru/W-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb sind in Abb. 5.37 dargestellt.

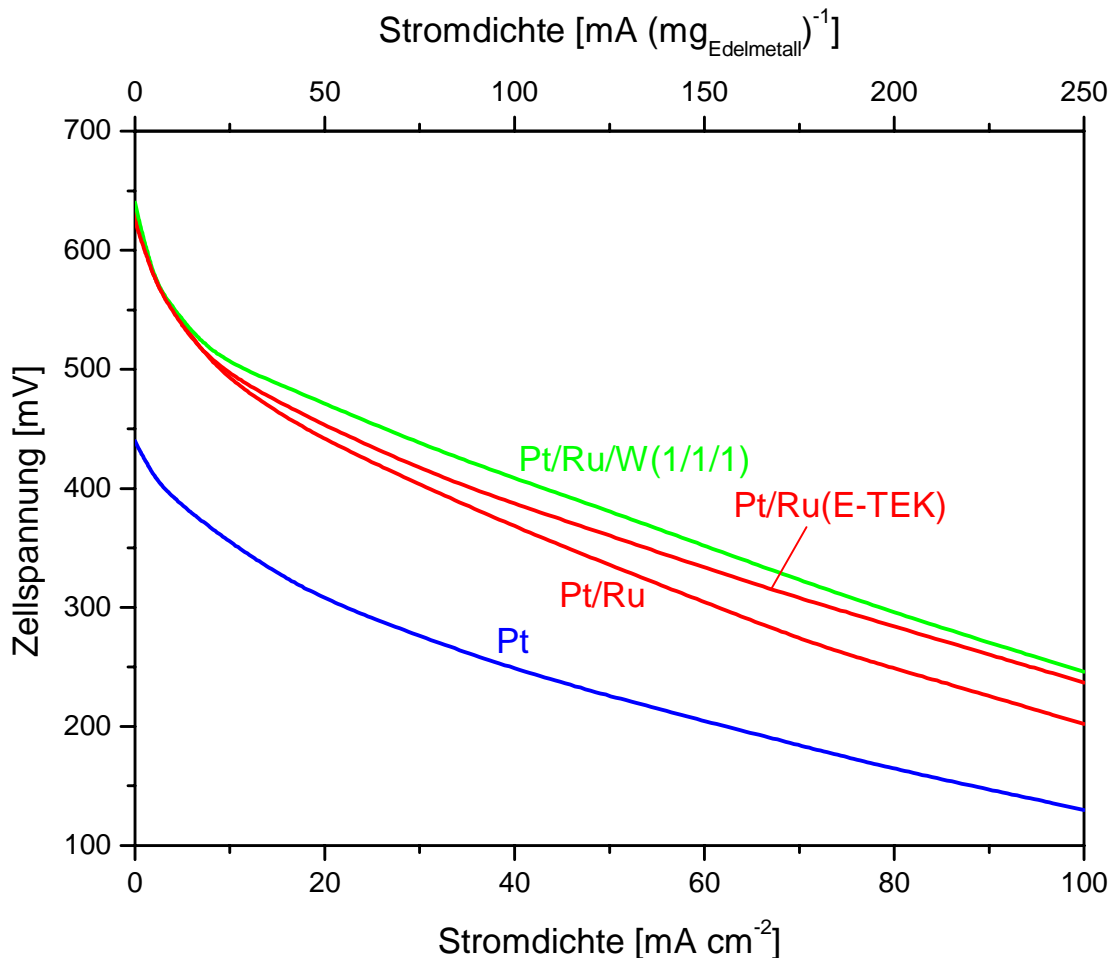


Abb.: 5.37: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt/Ru-, und Pt/Ru/W-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb. Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  je Elektrode,  $T = 95^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Aus Abb. 5.37 ist ersichtlich, daß der Pt/Ru/W(1/1/1)-Katalysator auch im Methanolbetrieb aktiver ist als die Pt/Ru-Katalysatoren. Die Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru/W(1/1/1)-Anodenkatalysator beträgt bei einer Zellspannung von 400 mV  $42,7 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $106,8 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  und liegt damit um den Faktor 1,4 bzw. 1,2 höher als die der Zellen mit Pt/Ru- bzw. PtRu(E-TEK)-Katalysatoren. Somit ist der Pt/Ru/W(1/1/1)-Katalysator auch im Methanolbetrieb sowohl dem kommerziellen Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator als auch sämtlichen selbst hergestellten binären und ternären Katalysatorsystemen an Aktivität überlegen.



#### 5.2.3.3.3. Variation der Stöchiometrie der Pt/Ru/W-Katalysatoren

Da der Pt/Ru/W(1/1/1)-Katalysator sowohl für die Oxidation von H<sub>2</sub>/CO als auch von Methanol der aktivste der getesteten Katalysatoren war, wurde eine Variation des Pt/W-Molverhältnisses durchgeführt, um festzustellen, ob durch eine Erhöhung oder Erniedrigung des Wolframanteils aktivere Katalysatoren erzeugt werden können.

Zu diesem Zweck wurden vier Pt/Ru/W-Katalysatoren mit den Molverhältnissen Pt/Ru/W von 1/1/0,5, 1/1/1, 1/1/1,5 und 1/1/2 hergestellt. Die Angaben zur molaren Zusammensetzung der Katalysatoren sind auf die Mengen der eingesetzten Edukte bezogen. Da – wie bei der morphologischen Charakterisierung der Katalysatoren in der Arbeitsgruppe Prof. Fuess, FB Materialwissenschaft, TU Darmstadt, mittel XPS ergeben hat – das Wolfram bereits vor dem Einsatz der Katalysatoren in der Zelle vollständig in oxidierte Form vorliegt und nicht bekannt ist, welcher Anteil des Wolframs in Kontakt mit dem Platin steht und somit als Cokatalysator wirksam werden kann, dürfte die formale Zusammensetzung der Katalysatoren nicht die Zusammensetzung der aktiven Katalysatoroberfläche widerspiegeln; vgl. hierzu Kap. 5.1.1.

Die Stromspannungskurven von Zellen mit Pt/Ru/W-Anodenkatalysatoren sowie mit Pt/Ru(E-TEK)-Anodenkatalysator als Vergleich sind für den Betrieb mit H<sub>2</sub>/150 ppm CO in Abb. 5.38 dargestellt.

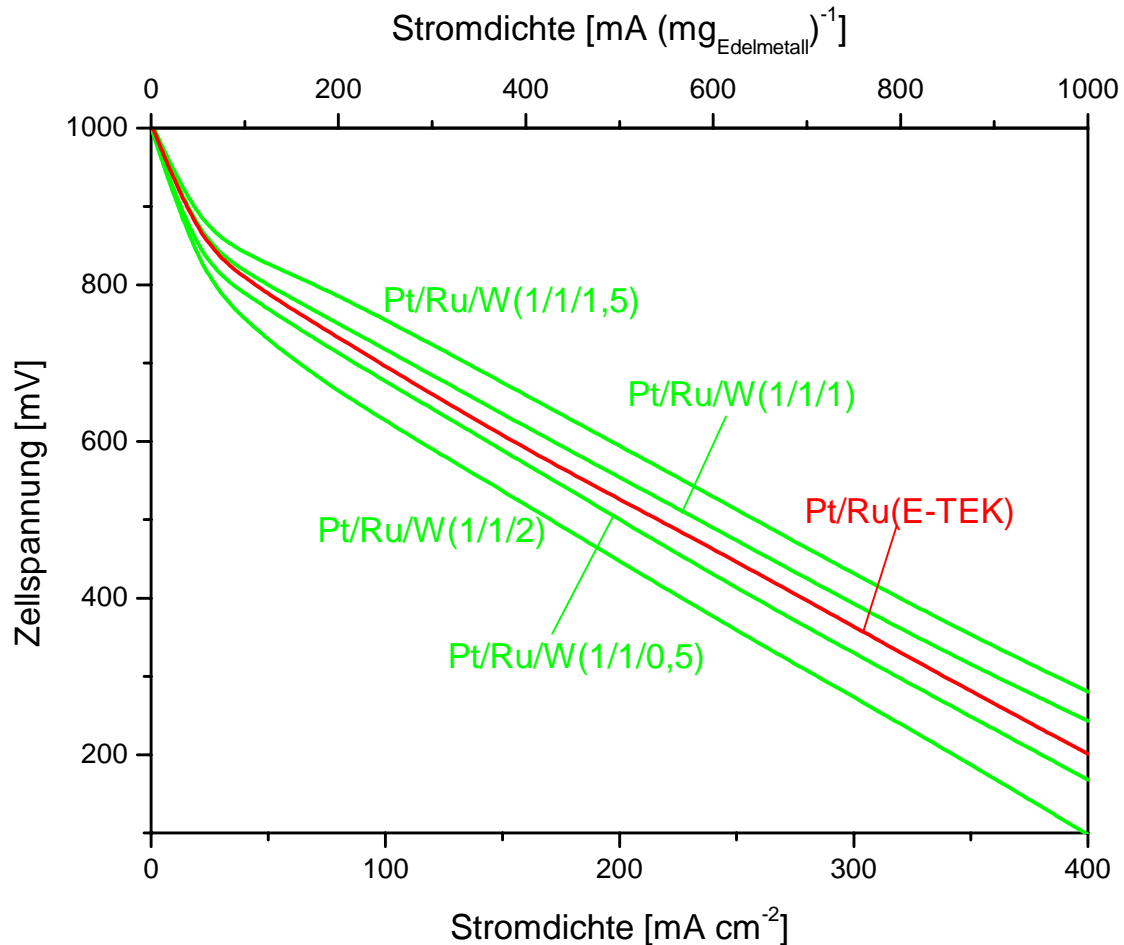


Abb. 5.38: Stromspannungskurven von Zellen mit Pt/Ru/W-Anodenkatalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzungen im Betrieb mit  $\text{H}_2$  / 150 ppm  $\text{CO}$ . Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  je Elektrode,  $T = 75^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Es zeigt sich, daß die Katalysatoren der Zusammensetzung Pt/Ru/W(1/1/0,5) und Pt/Ru/W(1/1/2) merklich weniger aktiv sind als der Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator, während Pt/Ru/W(1/1/1) und Pt/Ru/W(1/1/1,5) diesen an Aktivität übertreffen. Die Stromdichten der Zellen bei einer Zellspannung von 600 mV betragen für Pt/Ru/W(1/1/2)  $108 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $270 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  für Pt/Ru/W(1/1/0,5)  $141 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $353 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , für Pt/Ru/W(1/1/1)  $171 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $428 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  und für Pt/Ru/W(1/1/1,5)  $206 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $515 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ . Damit liefern Zellen mit Pt/Ru/W(1/1/0,5)- bzw. Pt/Ru/W(1/1/2)-Anoden 72 % bzw. 93% der Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator, während Zellen mit Pt/Ru/W(1/1/1) und Pt/Ru/W(1/1/1,5) um den Faktor 1,13 bzw. 1,36 höhere Stromdichten liefern als Zellen mit Pt/Ru(E-TEK)-Anodenkatalysatoren.

Es zeigt sich, daß sich für die Oxidation von  $H_2/CO$  durch eine Variation des Wolframgehalts im Katalysator eine Erhöhung der Katalysatoraktivität im Vergleich zum Pt/Ru/W(1/1/1)-Katalysator erreichen läßt. Da die angegebenen Molverhältnisse wahrscheinlich nicht die Zusammensetzung der Nanopartikel wiedergeben (vgl. Kap. 5.1.1.), müßte bei einer Veränderung der Synthesemethode eine erneute Optimierung des Wolframgehalts durchgeführt werden; des weiteren ist nicht sichergestellt, daß auch in ternären Katalysatorsystemen ein Verhältnis Pt/Ru von 1/1 optimal ist, so daß auch eine Optimierung des Rutheniumgehalts im Katalysator vielversprechend erscheint. Die relative Aktivität - gemessen als Stromdichte bei einer Zellspannung von 600 mV relativ zum Referenzsystem Pt/Ru/E-TEK – der ternären wolframhaltigen Katalysatoren für die  $H_2/CO$ -Oxidation ist in Abb. 5.39 graphisch gegen den Wolframgehalt in den ternären Katalysatoren aufgetragen.

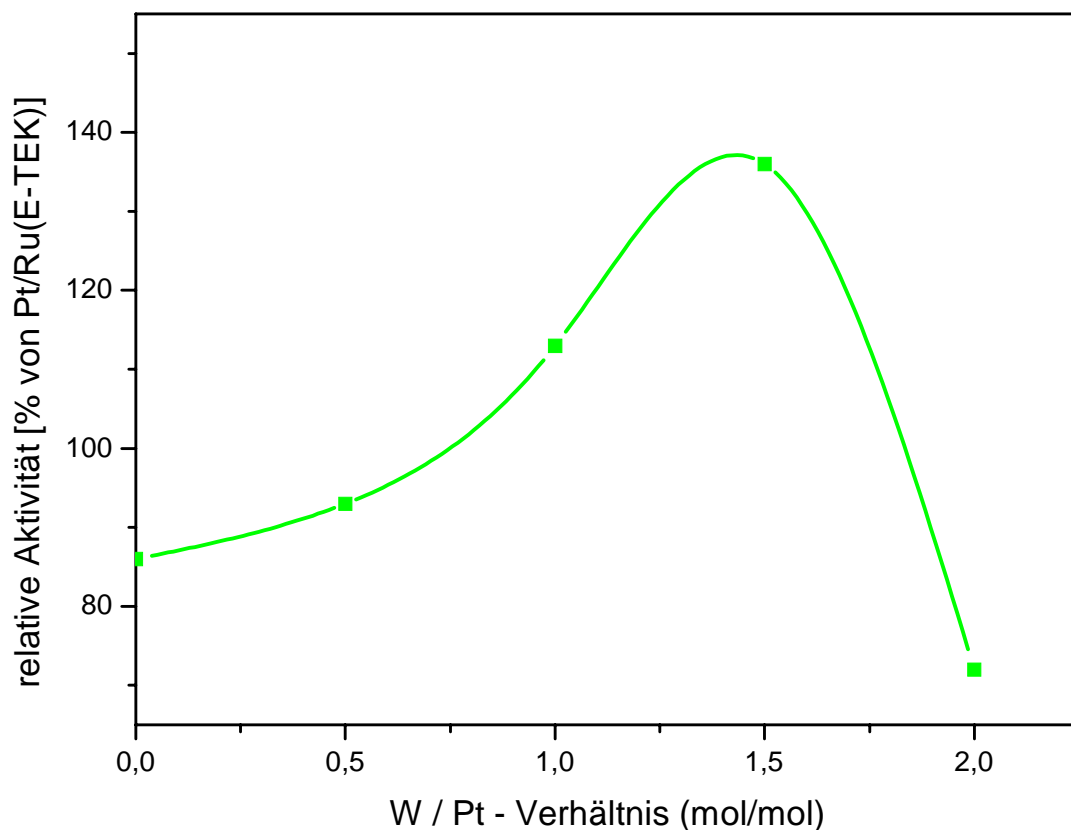


Abb. 5.39: Graphische Darstellung der relativen Aktivität von Pt/Ru/W-Katalysatoren für die Oxidation von  $H_2/150$  ppm CO in Abhängigkeit vom Wolframgehalt des Katalysators.

In Abb. 5.40 sind die Strom- bzw. Stromdichte-Potentialkurven für die anodische Methanoxidation an Glaskohlenstoffelektroden, die mit Pt/Ru/W-Katalysatoren verschiedener Zusammensetzungen beschichtet sind, dargestellt.

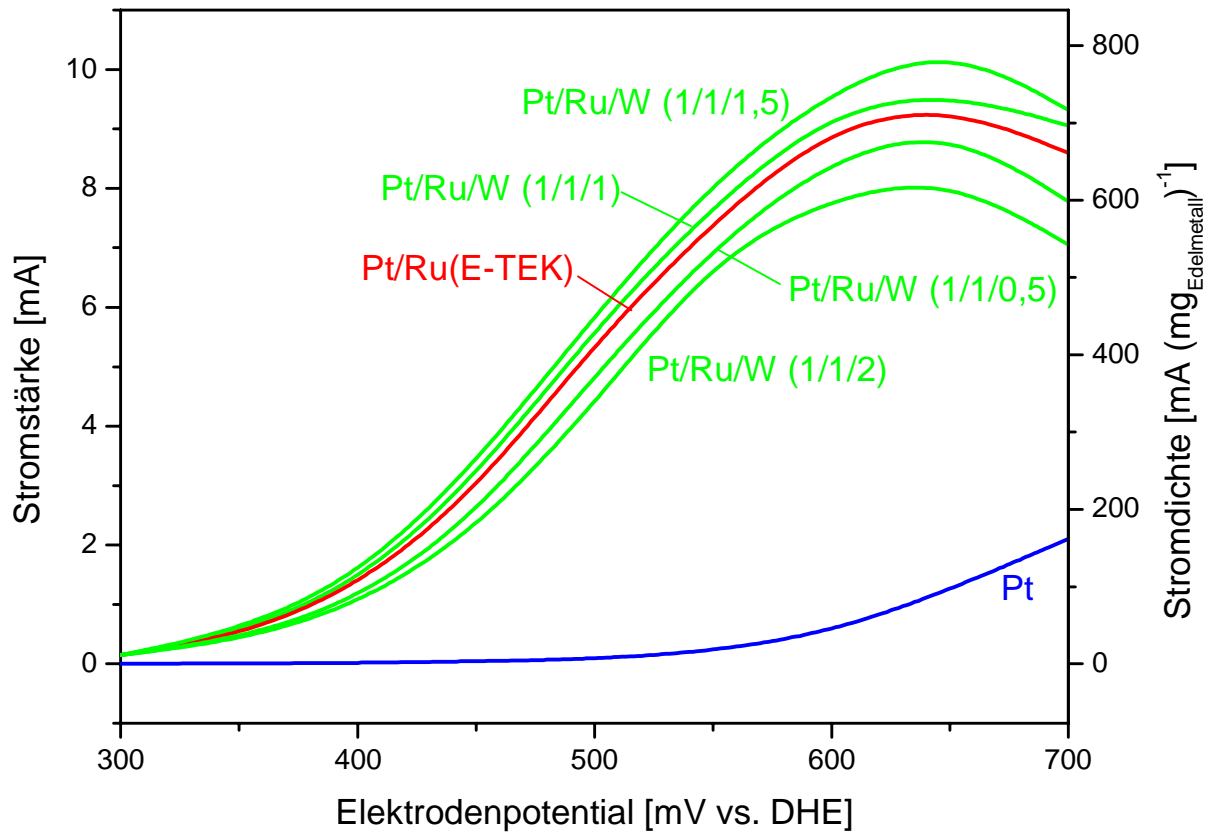


Abb. 5.40: Strom-Potential-Kurven von mit Pt, Pt/Ru- und Pt/Ru/W-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in 1M Methanol / 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°C. Edelmetallbeladung 13 µg/Elektrode (32 µg cm<sup>-2</sup>).

Aus den in Abb. 5.40 dargestellten Kurven ist ersichtlich, daß auch für die anodische Methanoxidation die Katalysatoren Pt/Ru/W(1/1/1) und Pt/Ru/W(1/1/1,5) aktiver sind als der Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator, während die Katalysatoren Pt/Ru/W(1/1/0,5) und Pt/Ru/W(1/1/2) weniger aktiv sind als dieser Katalysator. Die Stromstärken betragen für Pt/Ru/W(1/1/0,5) 4,85 mA bzw. 373,1 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>, für Pt/Ru/W(1/1/1) 5,64 bzw. 433,9 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>, für Pt/Ru/W(1/1/1,5) 5,87 mA bzw. 451,5 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup> und für Pt/Ru/W(1/1/2) 4,36 mA bzw. 335,4 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>. Relativ zur Stromstärke der mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator beschichteten Elektrode betragen die Ströme des Pt/Ru/W(1/1/0,5)-Katalysators 92%, des Pt/Ru/W(1/1/1)-Katalysators 106 %, des Pt/Ru/W(1/1/1,5)-Katalysators 111 % und des Pt/Ru/W(1/1/2) 82 % der Stromstärke des Pt/Ru(E-TEK)-Katalysators.

Abb. 5.41 zeigt die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt/Ru- und Pt/Ru/W-Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung im Methanolbetrieb.

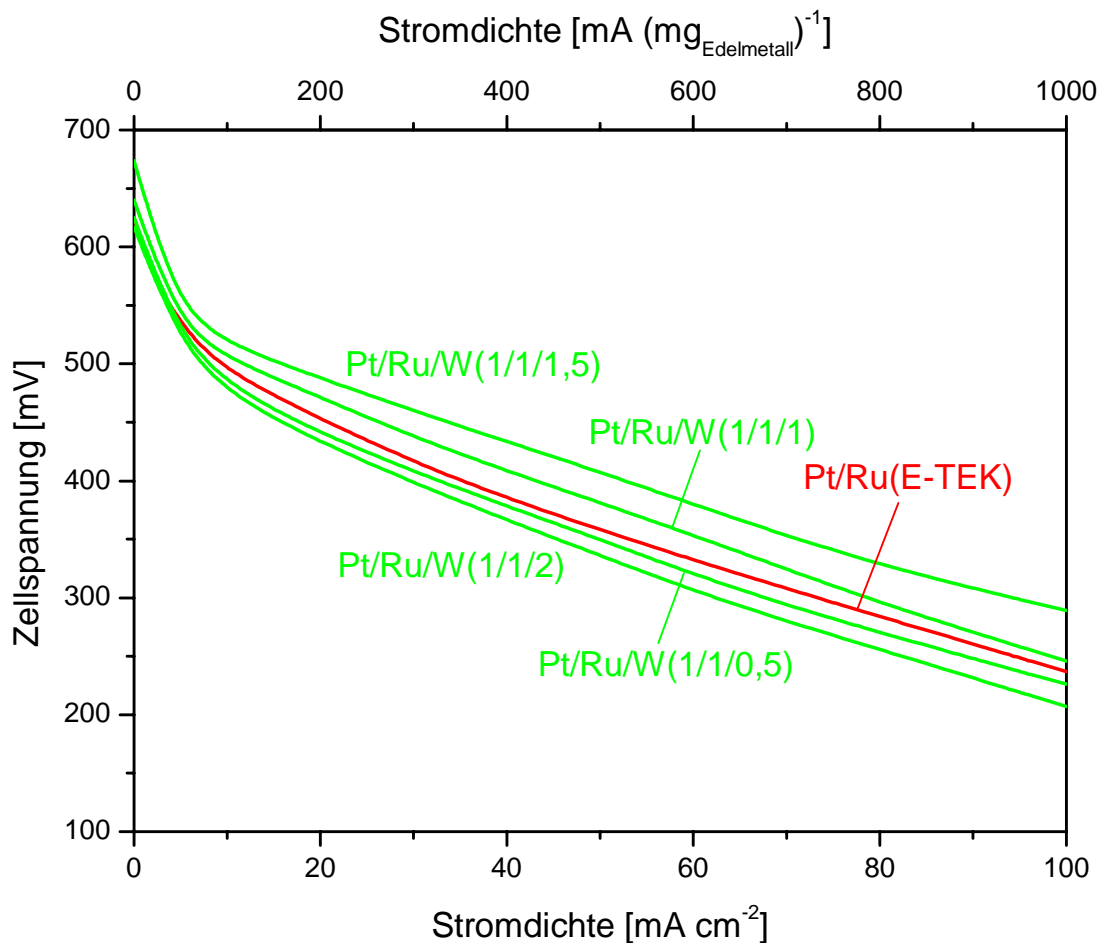


Abb. 5.41: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt/Ru(E-TEK)- sowie Pt/Ru/W-Anodenkatalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung. Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ , Kathodengas Sauerstoff.

Die Stromdichten der Zellen mit Pt/Ru/W-Katalysatoren betragen bei einer Zellspannung von  $400 \text{ mV}$  für den Pt/Ru/W(1/1/0,5)-Katalysator  $31,7 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $79,3 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , für den Pt/Ru/W(1/1/1)-Katalysator  $42,7 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $106,8 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , für den Pt/Ru/W(1/1/1,5)-Katalysator  $52,0 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $130,0 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  und für den Pt/Ru/W(1/1/2)-Katalysator  $29,4 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $73,5 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , liegen also bei 91, 122, 149 bzw. 84 % der entsprechenden Werte für Zellen mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator.

Die aus den Messungen in Einzelzellen ermittelte relative Aktivität der Katalysatoren für die anodische Methanoxidation (dargestellt in % der Stromdichte des Pt/Ru(E-TEK)-Katalysators bei 400 mV Zellspannung) in Abhängigkeit vom Wolframgehalt der Katalysatoren ist in Abb. 5.42 dargestellt.

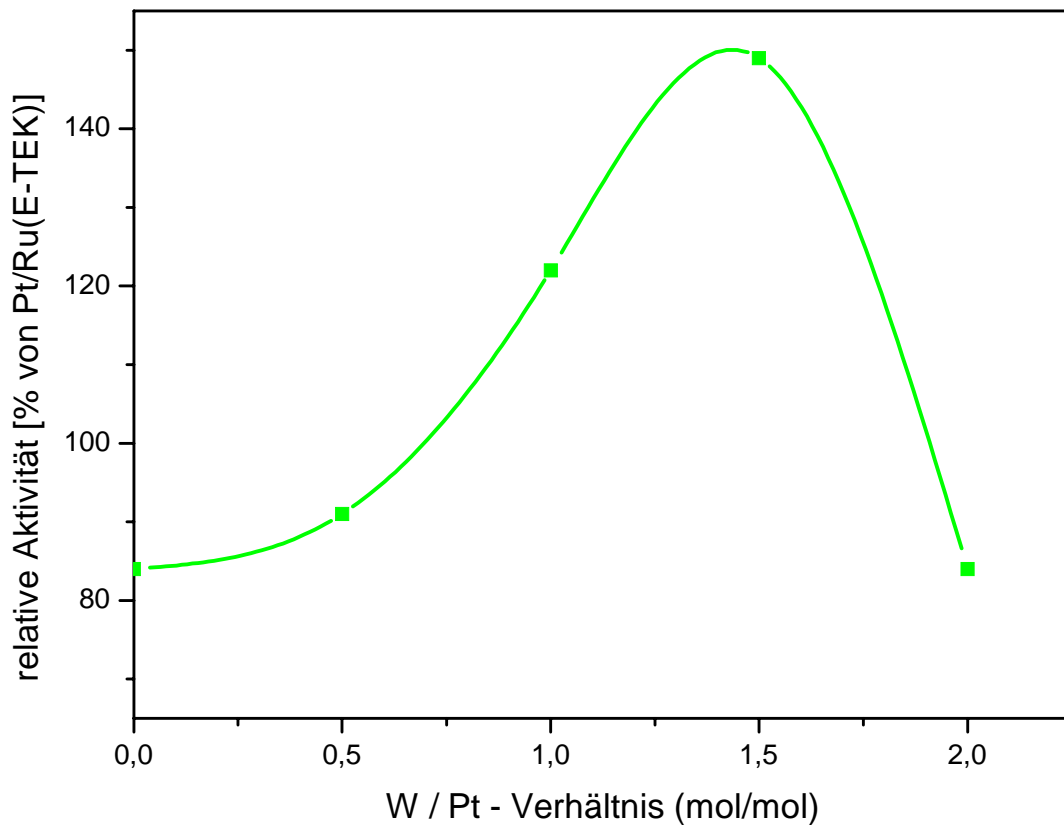


Abb. 5.42: Graphische Darstellung der aus Einzelzellmessungen (Langzeitmessungen) ermittelten relativen Katalysatoraktivität für die anodische Methanoxidation an Pt/Ru/W-Katalysatoren in Abhängigkeit vom Wolframgehalt des Katalysators.

Zum Vergleich ist eine entsprechende Darstellung der Ergebnisse aus Messungen an Glaskohlenstoffelektroden in Abb. 5.43 dargestellt.

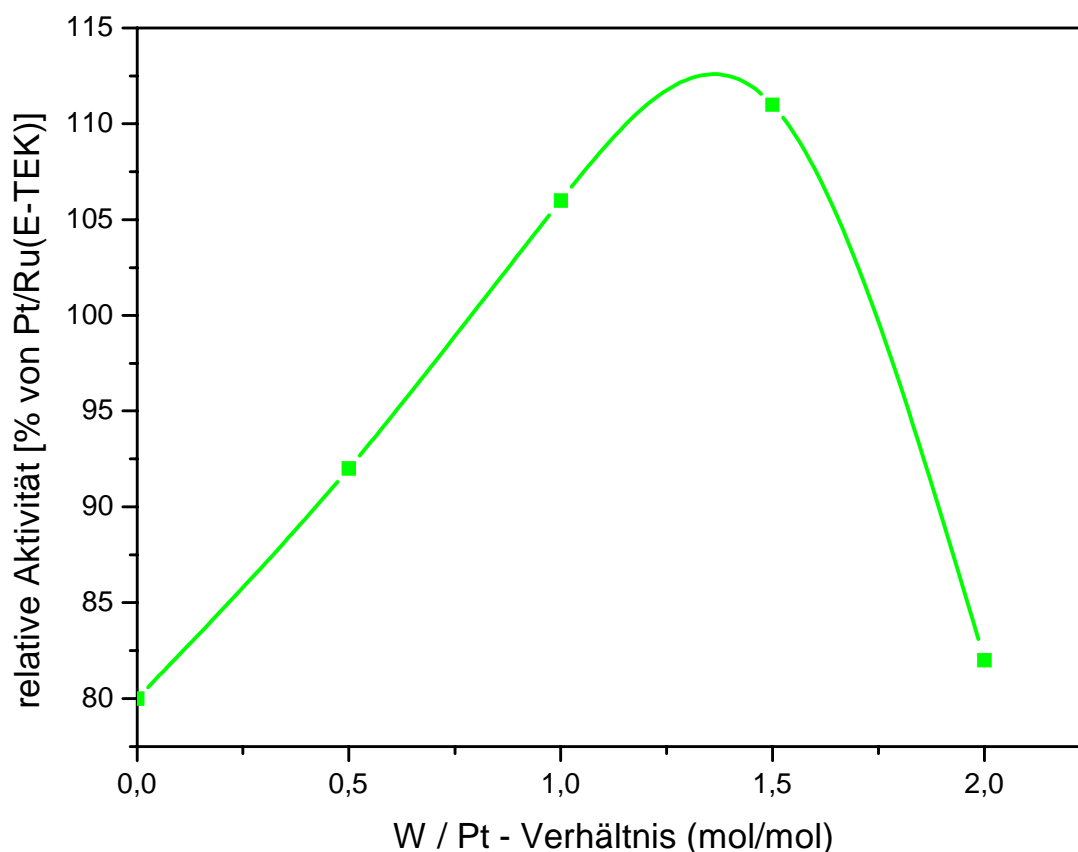


Abb. 5.43: Graphische Darstellung der in Halbzellenmessungen (Kurzzeitmessungen) ermittelten relativen Katalysatoraktivität für die anodische Methanoxidation an Pt/Ru/W-Katalysatoren in Abhängigkeit vom Wolframgehalt des Katalysators.

Aus diesen Ergebnissen ist deutlich zu sehen, daß auch für die Methanoxidation eine Variation der molaren Zusammensetzung der Pt/Ru/W-Katalysatoren zu aktiveren Katalysatoren führt. Die Messungen in Halbzellen stimmen qualitativ mit den Messungen in Einzelzellen überein, wenn auch die mit dieser Meßmethode gefundene Aktivitätssteigerung mit Variation des Wolframgehalts mit einer Verbesserung von maximal 11 % deutlich geringer ausfällt als in den Messungen in Einzelzellen, wo eine maximale Aktivitätserhöhung von 49% gefunden wird. Dies kann mit dem bei der Messung anliegenden Anodenpotential zusammenhängen, das bei den Messungen in Halbzellen 500 mV vs. DHE beträgt, bei den Messungen in Einzelzellen in Ermangelung einer zuverlässigen Referenzelektrode nicht genau bekannt ist.

### 5.2.4. Versuch zur Aussagekraft potentiodynamischer Messungen

In der Literatur werden vielfach potentiodynamische Methoden zur Bewertung der Aktivität von Elektrokatalysatoren herangezogen; die Lage der Strommaxima bzw. das Einsatzpotential des Oxidationsstroms, das sogenannte „ignition potential“ für die anodische Methanoloxidation wird dann als Maß für die elektrokatalytische Aktivität der Katalysatoren verwendet.

In Abb. 5.44 ist ein solches potentiodynamisch aufgenommenes Voltammogramm von Glaskohlenstoffelektroden mit den Katalysatoren Pt, Pt/Ru(E-TEK), Pt/Ru/W (1/1/1), Pt/Sn(3/1), Pt/Ni und Pt/V in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 1M Methanol dargestellt. Die Vorschubgeschwindigkeit wird mit 1 mV s<sup>-1</sup> sehr gering gewählt, um eine größtmögliche Selbstvergiftung der Katalysatoroberfläche zuzulassen und so möglichst ähnliche Bedingungen zu schaffen wie in der PEMFC-Anode.

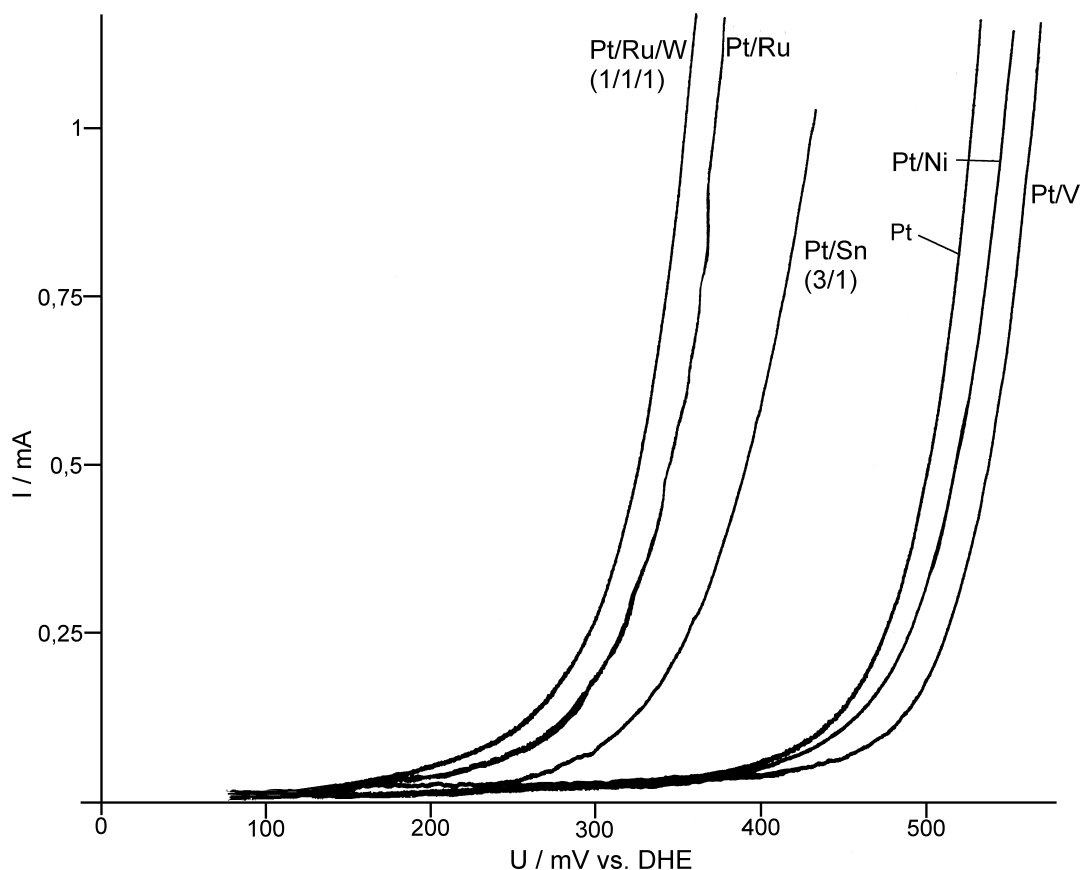


Abb. 5.44: Potentiodynamisch aufgenommene Voltammogramme katalysatorbeschichteter Glaskohlenstoffelektroden in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/1M MeOH bei 70°C und 1 mV s<sup>-1</sup> Vorschubgeschwindigkeit, Edelmetallbeladung 13 µg / Elektrode (32 µg cm<sup>-2</sup>)



Aus dem in Abb. 5.45 dargestellten Voltammogramm werden die Einsatzpotentiale durch Extrapolation ermittelt. Hierfür werden die Potentialwerte bei Strömen von 0,25 mA und 0,5 mA linear verbunden und auf einen Strom von 0 mA extrapoliert. Die so ermittelten Werte dienen lediglich zum Vergleich der Katalysatoren untereinander. Die ermittelten Einsatzpotentiale der anodischen Methanoloxidation sind in Tab 5.1 aufgelistet.

<b>Katalysatorsystem</b>	<b>Ermitteltes Einsatzpotential</b>
Pt/Ru/W(1/1/1)	265 mV vs. DHE
Pt/Ru(E-TEK)	286 mV vs. DHE
Pt/Sn(3/1)	320 mV vs. DHE
Pt	429 mV vs. DHE
Pt/Ni	462 mV vs. DHE
Pt/V	468 mV vs. DHE

Tab. 5.1: Einsatzpotentiale der anodischen Methanoloxidation aus potentiodynamischen Messungen an katalysierten Glaskohlenstoffelektroden.

Aus Tab. 5.1 ist ersichtlich, daß die Reihenfolge der Einsatzpotentiale dieselbe ist wie die Aktivitätsreihenfolge, die aus Messungen an katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektroden ermittelt wurde. Die Bewertung der potentiodynamischen Messungen an Glaskohlenstoffelektroden erfolgt gemeinsam mit der Betrachtung der Ergebnisse aus quasipotentiostatischen Messungen an diesen Elektroden in Kap. 5.1.

## **5.2.5. Zusammenfassung der Ergebnisse mit polymetallischen Katalysatorsystemen**

### **5.2.5.1. Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse mit polymetallischen Katalysatoren**

Die mit polymetallischen Katalysatoren erzielten und in den Kapiteln 5.2.2. und 5.3. behandelten Ergebnisse sind in Tab 5.2 und 5.3 zusammengefaßt, wobei für die Beurteilung der Aktivität bei den Messungen zur H<sub>2</sub>/CO-Oxidation die bei einer Zellspannung von 600 mV erreichte Stromdichte ist. Bei den Experimenten zur Methanoxidation in Einzelzellen wird die Stromdichte bei einer Zellspannung von 400 mV zum Vergleich der Katalysatoren benutzt, bei den Messungen in Halbzellen der bei einem Potential von 500 mV vs. DHE Strom. In Tab. 5.4 sind zudem die Ergebnisse der potentiodynamischen Messungen mit aufgenommen.

## 5.1.5.1.1. Binäre Katalysatoren - Messungen in Einzelzellen

System	H <sub>2</sub> /150 ppm CO; Stromdichte bei einer Zellspannung von 600 mV				Methanolbetrieb; Stromdichte bei einer Zellspannung von 400 mV			
	i [mAcm <sup>-2</sup> ] [mA/mg]*	% von Pt	% von Pt/Ru	% von Pt/Ru (E-TEK)	i [mAcm <sup>-2</sup> ] [mA/mg]*	% von Pt	% von Pt/Ru	% von Pt/Ru (E-TEK)
Pt	42 105	100	31	36	2,9 (21,5**) 7,3 (53,8**)	100	10 (16**)	8 (29**)
Pt/Ru(1/1)	130 325	310	100	86	30,5 (61,8**) 76,3 (154,4**)	1050 (287**)	100	84 (84**)
Pt/Ru (1/1,E-TEK)	151 378	360	116	100	35,0 (74,0**) 87,5 (185**)	1250 (344**)	115 (120**)	100
Pt/Sn(3/1)	99 248	240	76	66	2,0 5,0	69	7	6
Pt/Ni(1/1)	79 198	188	61	52	10,5 26,3	362	34	30
Pt/Mo (77/23)	81 203	193	62	54	20,1 50,3	690	66	57
Pt/V(1/1)	42 105	100	32	36	13,7** 34,3**	64**	22**	19**
Pt/Pd(1/1)	39 98	93	30	26	8,1** 20,3**	38**	13**	11**

\* Massenbezogene Stromdichte  $i_M$  in mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>

\*\* Werte bei einer Zellspannung von 300 mV, da die Werte bei 400 mV zu gering für einen sinnvollen Vergleich sind.

Tab. 5.2: Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse der Einzelzellmessungen mit binären Katalysatoren im H<sub>2</sub>/CO- und Methanolbetrieb. Pt, Pt/Ru und Pt/Ru(E-TEK)-Katalysatoren dienen als Vergleichssysteme. Rote Zahlen bedeuten eine geringere Aktivität als das Referenzsystem, während grüne Zahlen eine höhere Aktivität im Vergleich zum Referenzsystem ausdrücken.

### 5.1.5.1.2. Ternäre Katalysatoren - Messungen in Einzelzellen

System	H <sub>2</sub> /150 ppm CO; Stromdichte bei einer Zellspannung von 600 mV				Methanolbetrieb; Stromdichte bei einer Zellspannung von 400 mV			
	i [mA cm <sup>-2</sup> ] [mA mg <sup>-1</sup> ]*	% von Pt	% von Pt/Ru	% von Pt/Ru (E-TEK)	i [mA cm <sup>-2</sup> ] [mA mg <sup>-1</sup> ]*	% von Pt	% von Pt/Ru	% von Pt/Ru (E-TEK)
Pt/Ru/Sn (1/1/1)	135 338	321	104	89	23,6 59,0	814	77	67
Pt/Ru/Mo (1/1/1)	143 358	340	110	95	35,0 87,5	1250	115	100
Pt/Ru/W (1/1/0,5)	141 353	336	108	93	31,7 79,3	1093	104	91
Pt/Ru/W (1/1/1)	171 428	407	132	113	42,7 106,8	1472	140	122
Pt/Ru/W (1/1/1,5)	206 515	490	156	136	52,0 130,0	1793	170	149
Pt/Ru/W (1/1/2)	108 270	257	83	72	29,4 73,5	1013	96	84

\* Massenbezogene Stromdichte  $i_M$  in mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>

Tab. 5.3: Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse der ternären Katalysatoren im H<sub>2</sub>/CO- und Methanolbetrieb mit Pt, Pt/Ru und Pt/Ru(E-TEK) als Vergleichssysteme. Rote Zahlen bedeuten eine geringere Aktivität als das Referenzsystem, während grüne Zahlen eine höhere Aktivität im Vergleich zum Referenzsystem ausdrücken.

### 5.1.5.1.3. Ergebnisse aus Messungen in Halbzellen

In Tab. 5.4 sind die Ergebnisse der quasipotentiostatischen und - soweit durchgeführt - potentiodynamischen Messungen an katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektroden dargestellt.

System	Strom bzw. Stromdichte bei einem Potential von 500 mV vs. DHE					$U_{\text{ign}}^{**}$
	I [mA]	$i_M$ [mA/mg]*	% von Pt	% von Pt/Ru	% von Pt/Ru (E-TEK)	mV vs. DHE
Pt	0,08	6,2	100	2	2	429
<b>Binäre Systeme</b>						
Pt/Ru	4,32	330,8	5400	100	80	--
Pt/Ru (E-TEK)	5,40	415,4	6750	125	100	286
Pt/Sn (3/1)	0,31	23,9	385	7	6	320
Pt/Ni (1/1)	0,06	4,62	75	1	1	429
Pt/Mo (77/23)	3,89	299,2	4900	90	72	--
Pt/V (1/1)	0,035	2,7	44	1	1	468
Pt/Pd (1/1)	0,03	2,3	38	1	1	--
<b>Ternäre Systeme</b>						
Pt/Ru/Sn (1/1/1)	3,38	260,0	4225	78	63	--
Pt/Ru/Mo (1/1/1)	5,03	368,9	6288	116	93	--
Pt/Ru/W (1/1/0,5)	4,85	373,1	6063	112	90	--
Pt/Ru/W (1/1/1)	5,64	433,9	7050	131	104	265
Pt/Ru/W (1/1/1,5)	5,87	451,5	7338	136	109	--
Pt/Ru/W (1/1/2)	4,36	335,4	5450	101	81	--

\* Massenbezogene Stromdichte  $i_M$  in mA  $(\text{mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$

\*\*Einsatzpotential der Methanoloxidation aus potentiodynamischen Messungen

Tab. 5.4: Tabellarische Aufstellung der Ergebnisse aus Messungen in Halbzellen mit polymetallischen Katalysatoren mit Pt, Pt/Ru und Pt/Ru(E-TEK) als Vergleichssysteme. Rote Zahlen bedeuten eine geringere Aktivität als das Referenzsystem, während grüne Zahlen eine höhere Aktivität im Vergleich zum Referenzsystem ausdrücken

### 5.2.5.2. Diskussion der Ergebnisse der polymetallischen Katalysatoren

#### 5.2.5.2.1. Oxidation von $H_2/150\text{ ppm CO}$

In Abb. 5.45 sind die Stromdichten der Zellen mit polymetallischen Katalysatoren im Betrieb mit  $H_2/CO$  bei einer Zellspannung von 600 mV dargestellt. Soweit nicht anders gekennzeichnet betragen die molaren Zusammensetzungen der binären und ternären Katalysatoren Pt/X bzw. Pt/Ru/X 1/1 bzw. 1/1/1.

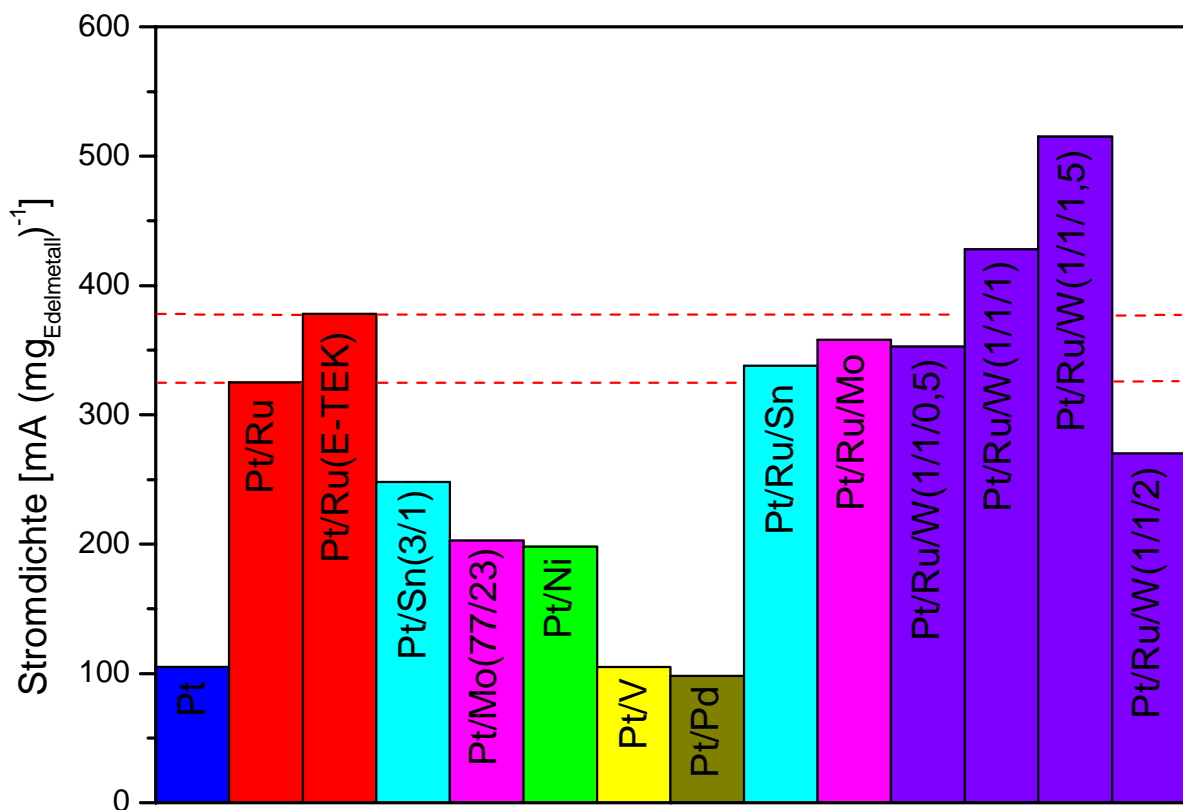


Abb. 5.45: Massenbezogene Stromdichten der anodischen Oxidation von  $H_2/150\text{ ppm CO}$  an polymetallischen Katalysatorsystemen. Daten aus Einzelzellen bei einer Zellspannung von 600 mV.

Aus Abb. 5.45 ist zu erkennen, daß die Elemente Ni, Mo, Sn, W und Ru für die Oxidation von CO-haltigem Wasserstoff cokatalytische Aktivitäten aufweisen, während die Elemente Pd und V inaktiv sind. Von den binären Systemen zeigen selbst hergestellte und kommerzielle Pt/Ru-Katalysatoren bei weitem die höchste Aktivität. Von den rutheniumfreien Systemen weist der Pt/Sn(3/1)-Katalysator die

höchste Aktivität auf, die 76 % bzw. 66 % der Aktivität von Pt/Ru- bzw. Pt/Ru(E-TEK)-Katalysatoren beträgt.

Die ternären Katalysatoren Pt/Ru/Sn(1/1/1), Pt/Ru/Mo(1/1/1) und Pt/Ru/W(1/1/0,5) besitzen eine höhere Aktivität als ein selbst hergestellter Pt/Ru(1/1)-Katalysator, die ternären Katalysatoren Pt/Ru/W(1/1/1) und Pt/Ru/W(1/1/1,5) übertreffen auch den kommerziellen Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator deutlich an Aktivität. Die höchste Aktivität erreicht der Pt/Ru/W(1/1/1,5)-Katalysator, der eine um 36 % höhere Stromdichte liefert als der Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator.

#### 5.2.5.2.2. Oxidation von Methanol

In Abb. 5.46 sind die massenbezogenen Stromdichten aus Einzelzellmessungen im Methanolbetrieb für die polymetallischen Katalysatoren dargestellt.

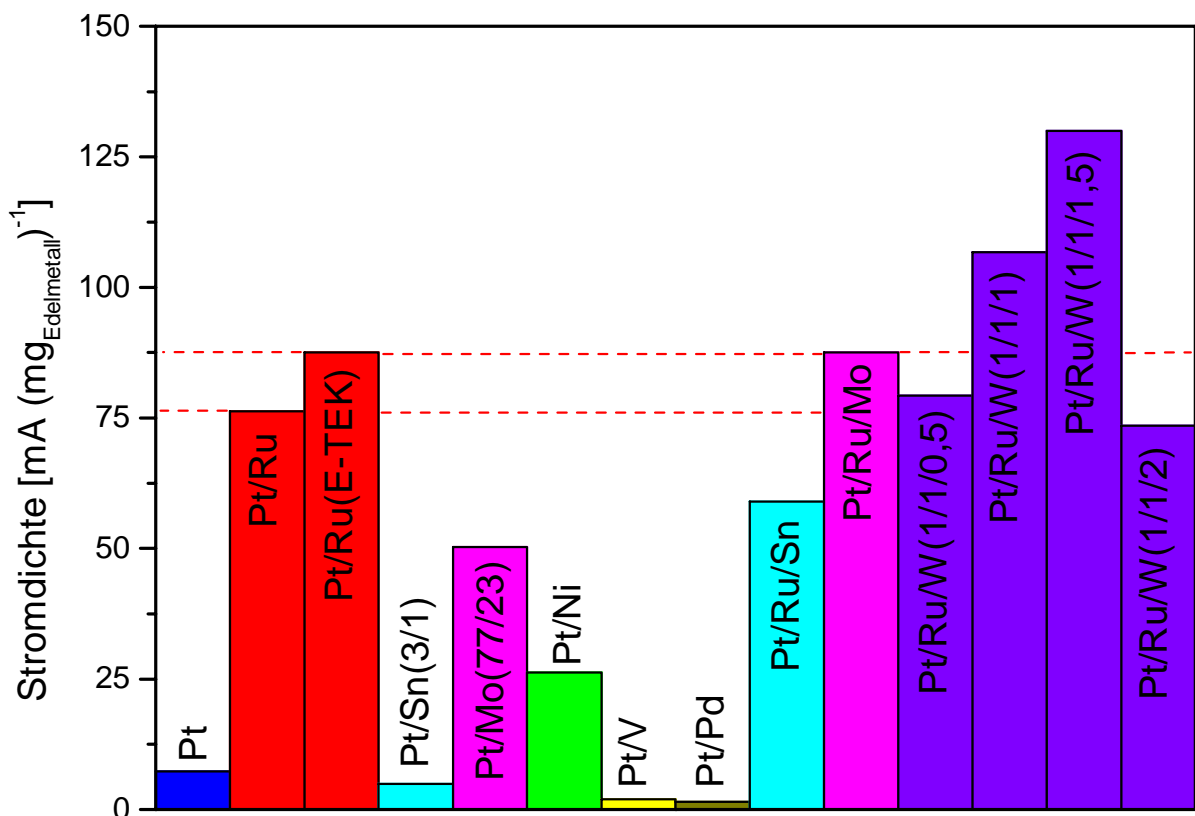


Abb. 5.46: Massenbezogene Stromdichten der Methanoxidation an polymetallischen Katalysatoren. Daten aus Langzeitmessungen in Einzelzellen bei einer Zellspannung von 400 mV.

Nach den in Abb. 5.46 gezeigten Ergebnissen aus Messungen in Einzelzellen besitzen die Elemente Mo, Ni, Ru und W cokatalytische Aktivitäten für die anodische Methanoxidation an Platin, während die Elemente Sn, V und Pd einen inhibierenden Effekt auf die anodische Methanoxidation haben. Wie auch für die  $H_2/CO$ -Oxidation zeigt sich, daß keiner der binären Katalysatoren eine mit Pt/Ru vergleichbare Aktivität aufweist. Aktivstes rutheniumfreies System ist für die Methanoxidation der Pt/Mo(77/23)-Katalysator, dessen Aktivität 66 % bzw. 57 % der Aktivitäten von Pt/Ru- bzw. Pt/Ru(E-TEK)-Katalysatoren beträgt.

Von den ternären Katalysatoren ist Pt/Ru/Sn weniger aktiv als die Pt/Ru-Katalysatoren, während die ternären molybdän- und wolframhaltigen Katalysatoren eine vergleichbare bzw. höhere Aktivität aufweisen als der selbst hergestellte Pt/Ru-Katalysator. Der Pt/Ru/Mo-Katalysator weist eine entsprechende Aktivität wie der Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator auf, während die Pt/Ru/W(1/1/1)- und Pt/Ru/W(1/1/1,5)-Katalysatoren eine höhere Aktivität als der kommerzielle Katalysator besitzen. Die höchste Aktivität weist auch für die Methanoxidation der Pt/Ru/W(1/1/1,5)-Katalysator auf, der im Vergleich zu Pt/Ru- bzw. Pt/Ru(E-TEK)-Katalysatoren eine um 70 % bzw. 49 % erhöhte Aktivität besitzt.

Die im Vergleich zum Platinkatalysator erniedrigte Aktivität der Pt/Pd, Pt/V und Pt/Sn-Katalysatoren kann wie folgt erklärt werden.

Für die Adsorption und Dehydrogenierung des Methanols, welche die ersten Schritte der anodischen Methanoxidation darstellen, werden drei benachbarte Platinatome benötigt. Wenn nun durch Legierung des Platins mit einem für die Methanoxidation inaktiven Metall die Oberflächenkonzentration derartiger Platincluster erniedrigt wird, muss es zwangsläufig zu einer im Vergleich zum reinen Platin erniedrigten Aktivität kommen.

Während der Mechanismus der cokatalytischen Aktivität des Rutheniums bereits recht genau bekannt ist (vgl. Kap. 5.2.2.), können für die Elemente Mo, W und Ni nur Vermutungen angestellt werden, zumal für die Elemente W und Mo nicht klar ist, ob mittels des Bönemann-Verfahrens Legierungen dieser Elemente mit Platin erzeugt werden können. Es wird jedoch vermutet, daß die Bildung sauerstoffhaltiger Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche durch diese Elemente bei deutlich negativeren Potentialen erfolgt als dies bei reinem Platin der Fall ist und daß diese somit schon bei negativeren Potentialen als an Platin gemäß Gl. 2.26 CO-Adsorbate oxidieren können. Daß die cokatalytischen Aktivitäten der Elemente Ruthenium und



Wolfram bzw. Molybdän teilweise additiv sind, könnte seine Ursache darin haben, daß die Bildung sauerstoffhaltiger Species an den Oberflächenatomen dieser unedlen Metalle bei negativeren Potentialen erfolgt als dies bei Ruthenium der Fall ist und somit eine Oxidation des bei der Methanoloxidation intermediär entstehenden  $\text{CO}_{\text{ads}}$  bei negativeren Potentialen als an Pt/Ru erlaubt.

Parallel zu den Messungen in Einzelzellen wurden die Kurzzeitversuche in Halbzellen mit katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektroden durchgeführt, wobei ein Vergleich der Ergebnisse beider Meßmethode und die Prüfung der Eignung der Kurzzeitmessungen für die schnelle elektrochemische Charakterisierung der Katalysatoren zu testen.

In Abb. 5.47 sind die massenbezogenen Stromdichten für die anodische Methanoloxidation bei einem Potential von 500 mV vs. DHE in Halbzellen dargestellt, um durch Vergleich dieser Daten mit den Messungen in Einzelzellen die Aussagekraft dieser Testmethode herauszufinden.

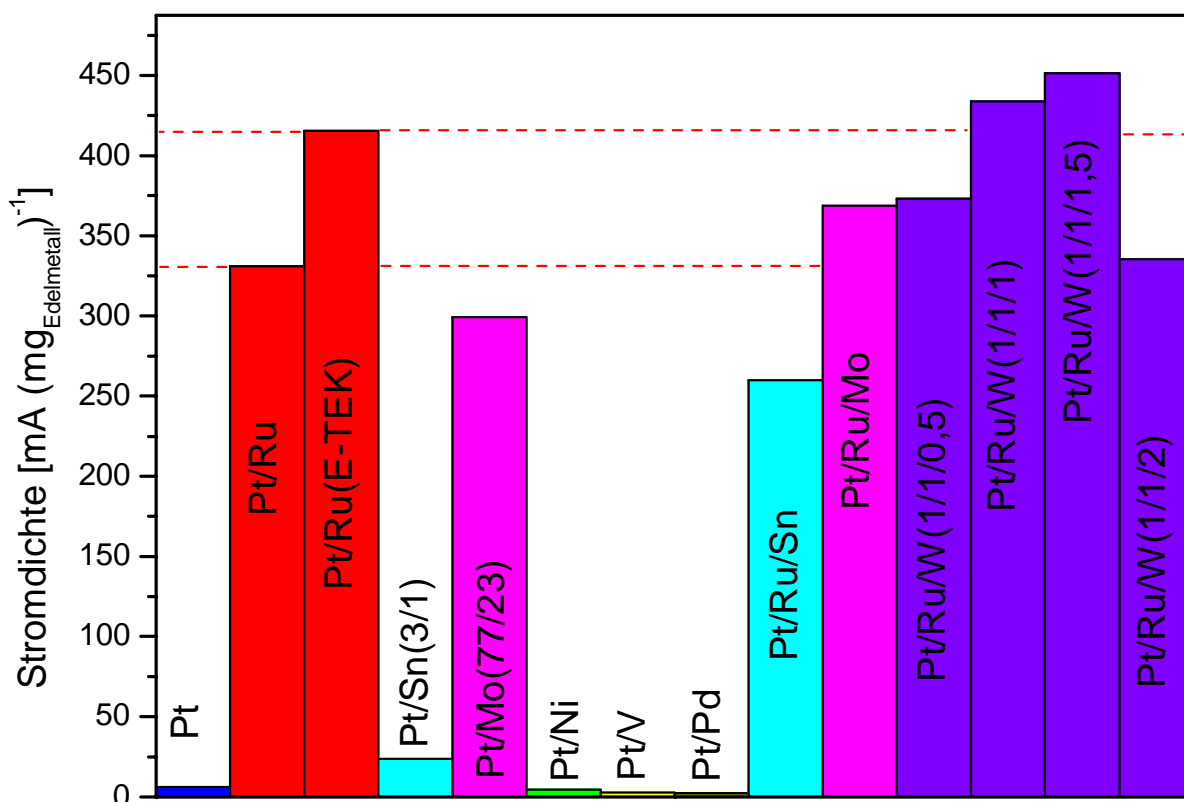


Abb. 5.47: Massenbezogene Stromdichten der Methanoloxidation an polymetallischen Katalysatoren. Daten aus Kurzzeitmessungen in Halbzellen bei einem Elektrodenpotential von 500 mV vs. DHE.

Zunächst fällt auf, daß mit dieser Meßmethode etwa um einen Faktor 3 höhere Stromdichten gefunden werden als bei den Einzelzellmessungen. Dies hat seinen Grund zum einen in der kurzen Dauer der Halbzellenversuche, bei denen der Katalysator keinen stationären Vergiftungszustand erreicht, zum anderen im Elektrodenpotential von 500 mV vs. DHE, welches wahrscheinlich positiver ist als das Anodenpotential der Anode der Einzelzellen bei einer Zellspannung von 400 mV. Das genaue Potential der Anode der Einzelzellen ist mangels einer funktionierenden Referenzelektrode nicht feststellbar, dürfte aber bei einer Zellspannung von 400 mV geringer als 500 mV vs. DHE sein.

Qualitativ werden für die meisten Katalysatoren vergleichbare Ergebnisse erzielt wie in den Messungen in Einzelzellen, wenn auch die prozentuale Veränderung der Aktivität der verschiedenen Katalysatoren teilweise von den Werten aus Einzelzellmessungen abweicht.

Auch die aus potentiodynamischen Messungen gewonnene Reihenfolge der Einsatzpotentiale der Methanoxidation stimmt unter der Annahme, daß ein niedriges anodisches Einsatzpotential eine hohe katalytische Aktivität bedingt, für die meisten Systeme mit den Messungen in Einzelzellen überein

Dagegen werden für die Pt/Sn- und Pt/Ni-Katalysatoren in Halbzellenmessungen abweichende Effekte gefunden, denn sowohl die massenbezogenen Stromstärken aus quasipotentiostatischen als auch die Lage der Einsatzpotentiale aus potentiodynamischen Halbzellenmessungen lassen für Zinn eine cokatalytische Aktivität erwarten, während der nickelhaltige Katalysator weniger aktiv zu sein scheint als der Platinkatalysator.

Diese scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß es sich bei den Halbzellenversuchen um Kurzzeitexperimente handelt, während bei den Versuchen in Einzelzellen der Katalysator vor der Aufnahme der Kurven für ca. 10 Tage betrieben wurde. Dies kann – insbesondere bei unedlen Elementen wie Ni und Sn – zu Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung der Metallpartikel führen, beispielsweise durch Redoxprozesse oder Korrosion einzelner Elemente aus dem Katalysatorpartikel, so daß die dann gemessenen Aktivitäten nicht mit denen der ursprünglichen Katalysatorzusammensetzung übereinstimmen müssen.

Messungen in Halbzellen können daher nur ergänzend zu Messungen in Einzelzellen zur elektrochemischen Charakterisierung von Katalysatoren für die anodische

Methanoxidation herangezogen werden, da die Ergebnisse wie gezeigt nicht in allen Fällen auf die Bedingungen in der Membranbrennstoffzelle übertragbar sind.

### **5.2.6. Die Aktivität der komplexhaltigen Katalysatoren**

Die komplexhaltigen Katalysatoren werden durch ein Imprägnierungsverfahren hergestellt und – mit Ausnahme eines Platin/Nickelphthalocyanintetrasulfonsäure (Pt/NiPCTSA)-Katalysators – bei einer Temperatur von 700 °C unter Inertgas pyrolysiert (vgl. Kap. 6.1.2). Die Pyrolyse wurde bei macrocyclischen Sauerstoffreduktionskatalysatoren erfolgreich zur Aktivitätserhöhung und Stabilisierung der Katalysatoren eingesetzt und führte auch bei Rh- und Ir-Porphyrinen zu einer starken Steigerung der katalytischen Aktivität für die anodische Oxidation von CO (vgl. Theorieteil). Im Falle des Platin/Nickelphthalocyanintetrasulfonsäure (Pt/NiPCTSA)-Katalysators sind die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit diesen Katalysatoren mit und ohne Temperaturbehandlung in Abb. 5.48 und 5.50 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Temperaturbehandlung bei 700°C zu einer Verbesserung der katalytischen Aktivität um 15 % im Betrieb mit H<sub>2</sub>/CO und 54 % im Methanolbetrieb führt.

Als molares Verhältnis von Pt zu Cokatalysator wird für alle Systeme 1/4 mol/mol verwendet. Die spezifische Oberfläche des als Träger verwendeten Rußes Vulcan XC-72 beträgt 250 m<sup>2</sup>/g [18], der mittlere Partikeldurchmesser des als Ausgangsmaterials verwendeten Katalysators (E-TEK, 20 Gew.-% Pt auf Vulcan XC-72) liegt bei 2,5 nm [18], was einer spezifischen Platinoberfläche von 112 m<sup>2</sup>/g entspricht. Somit ergibt sich ohne Berücksichtigung der durch Platin bedeckten Kohlenstoffoberfläche für den Katalysator eine Gesamtoberfläche von 222 m<sup>2</sup>/g. Die Fläche eines Phthalocyaninmoleküls liegt in der Größenordnung von 500 Å<sup>2</sup> [127]; somit ergibt sich bei einem Verhältnis von Pt/Macrocyclus von 1/4 mol/mol für die vom Komplex bedeckte Oberfläche ein Wert von 768 m<sup>2</sup> pro g Pt/C-Katalysator; die zugehörige Masse an Komplex variiert mit den Molmassen der entsprechenden Katalysatoren. Dies entspricht einer mittleren Bedeckung der Oberfläche mit 3.46 Monolagen vor der Pyrolyse des Komplexes. Die Stromspannungskurven zeigen, daß offenbar kein nennenswerter Anteil der Platinoberfläche deaktiviert wird; die Werte für die Oxidation von H<sub>2</sub>/CO und Methanol liegen im selben Bereich wie für

einen nicht modifizierten Platinkatalysator; eine geringe Erniedrigung der Aktivität könnte sowohl durch eine Bedeckung der Platinoberfläche mit dem Komplex als auch durch eine Partikelvergrößerung des Platins und damit einhergehend eine Verringerung der spezifischen Platinoberfläche während der Temperaturbehandlung erklärt werden.

### 5.2.6.1. Nickel(II)phthalocyanintetrasulfonsäure (NiPcTSA) als Cokatalysator

#### 5.2.6.1.1. Anodische Oxidation von $H_2/CO$ -Mischungen an Pt/NiPcTSA-Katalysatoren

Abb. 5.48 zeigt die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt/Ru- und Pt/NiPcTSA-Katalysatoren im Betrieb mit  $H_2$  / 150 ppm CO.

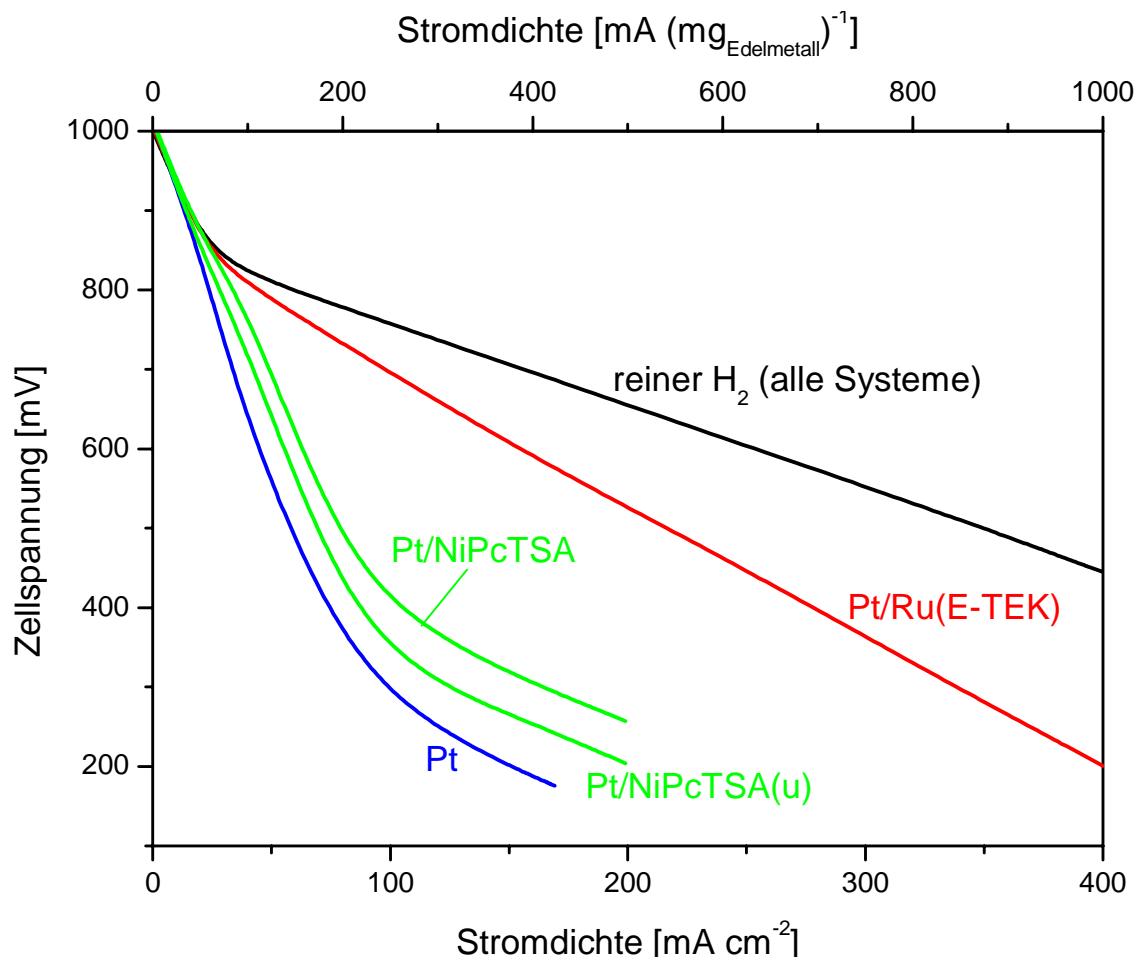


Abb. 5.48: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt, Pt/Ru (E-TEK) und Pt/NiPcTSA-Anodenkatalysatoren mit und ohne Pyrolyse im Betrieb mit  $H_2$  und  $H_2/150$  ppm CO. Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  je Elektrode,  $T = 75^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.

In Abb. 5.48 sind neben Vergleichssystemen die Kurven von Zellen mit pyrolysiertem (Pt/NiPcTSA) und unpyrolysiertem (Pt/NiPcTSA(u)) Platin/Nickelphthalocyanin-terarsulfonsäure-Katalysatoren enthalten. Der Pt/NiPcTSA-Katalysator liefert bei einer Zellspannung von 600 mV eine Stromdichte von  $55 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $138 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  der pyrolysierte Pt/NiPcTSA(p)  $63 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $158 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ . Gegenüber einem Platinkatalysator ist dies eine Verbesserung um den Faktor 1,27 bzw. 1,49 und entspricht 37 % bzw. 42% des Wertes für einen Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator. NiPcTSA zeigt demnach für die anodische Oxidation von  $\text{H}_2/150 \text{ ppm CO}$  eine cokatalytische Aktivität, die durch Pyrolyse des Komplexes noch um 15% gesteigert wird. Allerdings ist die Verbesserung der katalytischen Aktivität um etwa eine Größenordnung geringer als dies beim Cokatalysator Ruthenium der Fall ist.

### 5.2.6.1.2. Anodische Methanoxidation an Pt/NiPcTSA-Katalysatoren

In Abb. 5.49 sind die Strom-Potentialkurven von mit pyrolysiertem und unbehandelten Pt/NiPcTSA-Katalysator beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in Halbzellen gezeigt.

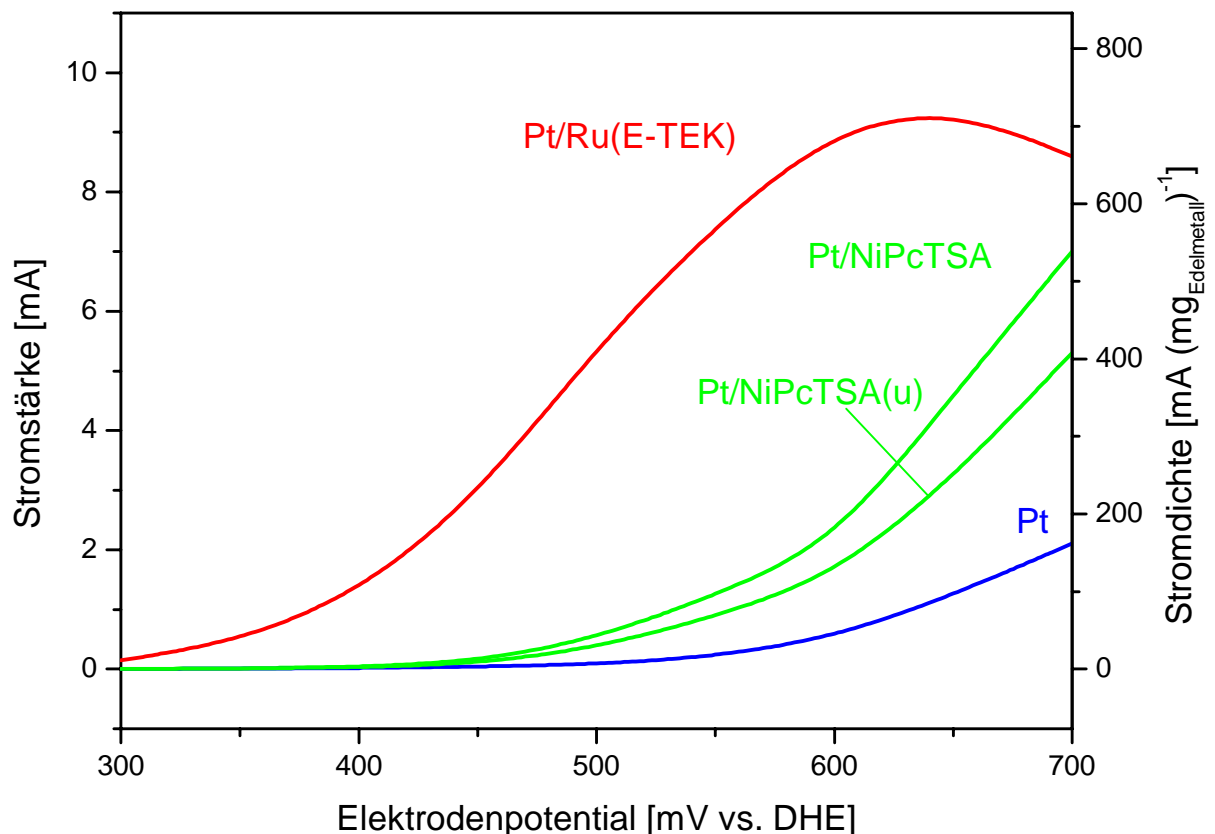


Abb. 5.49: Strom/Potential-Kurven von mit Pt, Pt/Ru- und pyrolysierten (NiPcTSA) bzw. unbehandelten (NiPcTSA(u)) Pt/NiPcTSA-Katalysatoren beschichteten Glaskohlenstoffelektroden in 1M Methanol/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 70°C. Edelmetallbeladung 13 µg/Elektrode (32 µg cm<sup>-2</sup>).

Die Stromstärken der Elektroden mit getemperten (Pt/NiPcTSA) und unbehandelten (Pt/NiPcTSA(u)) Pt/NiPcTSA-Katalysatoren betragen bei einem Elektrodenpotential von 500 mV vs. DHE 0,51 mA bzw. 39,2 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup> und 0,36 mA bzw. 27,7 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>. Im Vergleich zur platinkatalysierten Elektrode ist dies eine Erhöhung des Stroms um den Faktor 6,4 bzw. 4,5. Diese Werte entsprechen einer Verbesserung gegenüber einer platinkatalysierten Elektrode um den Faktor 6,4 bzw. 4,5 und betragen 9,6 bzw. 6,8 % der Stromstärke einer mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator beschichteten Elektrode.

Ein Vergleich der Ströme von pyrolysiertem und unpyrolysiertem Katalysator ergibt für die Temperaturbehandlung eine Aktivitätssteigerung von 42 %.

Abb. 5.50 zeigt die Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt/Ru- und Pt/NiPcTSA und Pt/NiPCTSA(p) Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb.

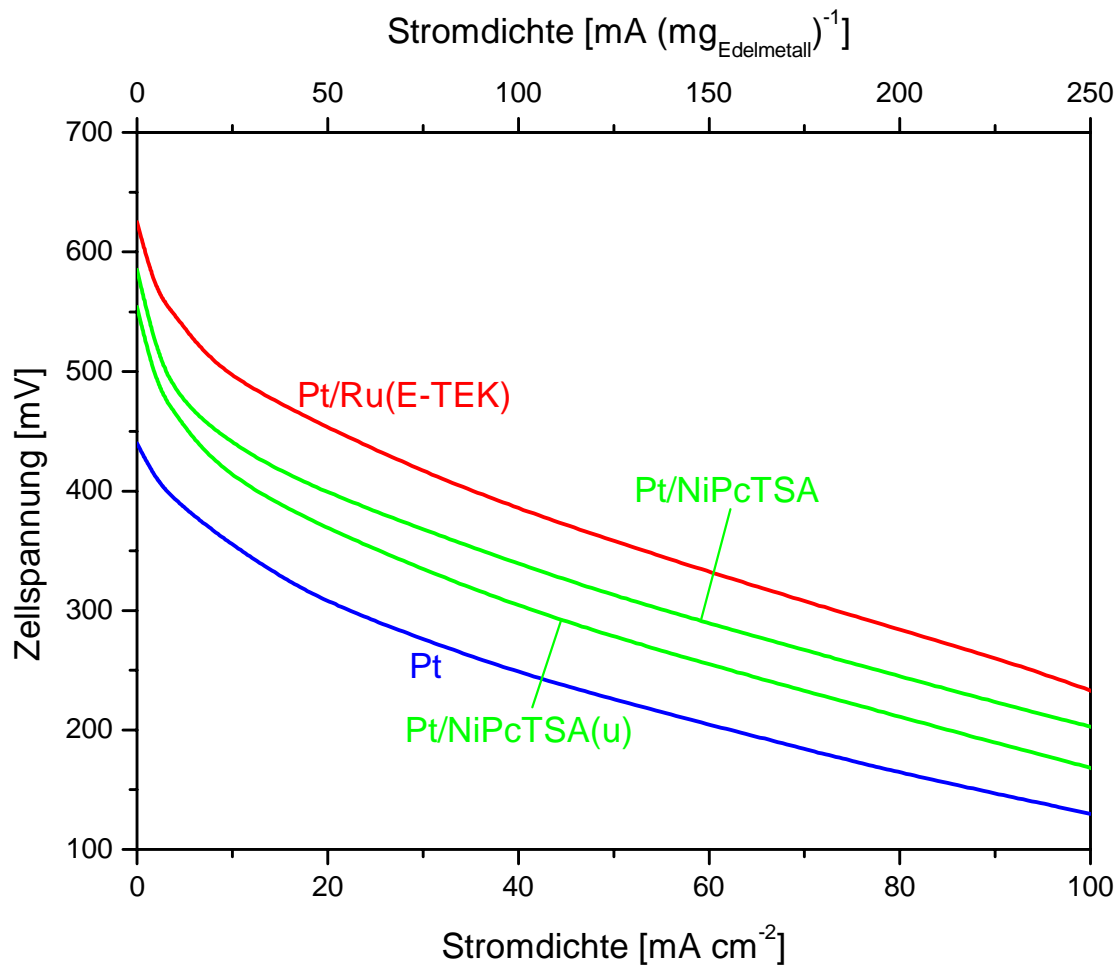


Abb. 5.50: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt/Ru und Pt/NiPcTSA-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb. Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Aus Abb. 5.50 ist ersichtlich, daß NiPcTSA auch im Methanolbetrieb als Cokatalysator aktiv ist und auch bei dieser Betriebsweise eine Pyrolyse des Komplexes die Katalysatoraktivität erhöht. Die Stromdichten bei einer Zellspannung von 400 mV betragen für den Pt/NiPcTSA-Katalysator  $12,5 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $31,3 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  und für den Pt/NiPcTSA(p)-Katalysator  $19,2 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $48,0 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , was gegenüber dem Platinkatalysator einer Aktivitätserhöhung um

den Faktor 4,3 bzw. 6,6 und 36 bzw. 55 % der Stromdichte einer Zelle mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator entspricht.

Die Pyrolyse des Komplexes führt verglichen mit dem unpyrolysierten Komplex zu einer Erhöhung der Aktivität für die anodische Methanoxidation um 54 %.

### **5.2.6.2. Cobalt(II)phthalocyanin (CoPc) als Cokatalysator**

#### 5.2.6.2.1. Anodische Oxidation von H<sub>2</sub>/CO-Mischungen an Pt/Cobaltphthalocyanin (Pt/CoPc)-Katalysatoren

Die Stromspannungskurven von Zellen mit Pt, Pt/Ru(E-TEK)- und Pt/CoPC-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit H<sub>2</sub>/150 ppm CO sind in Abb. 5.51 dargestellt.

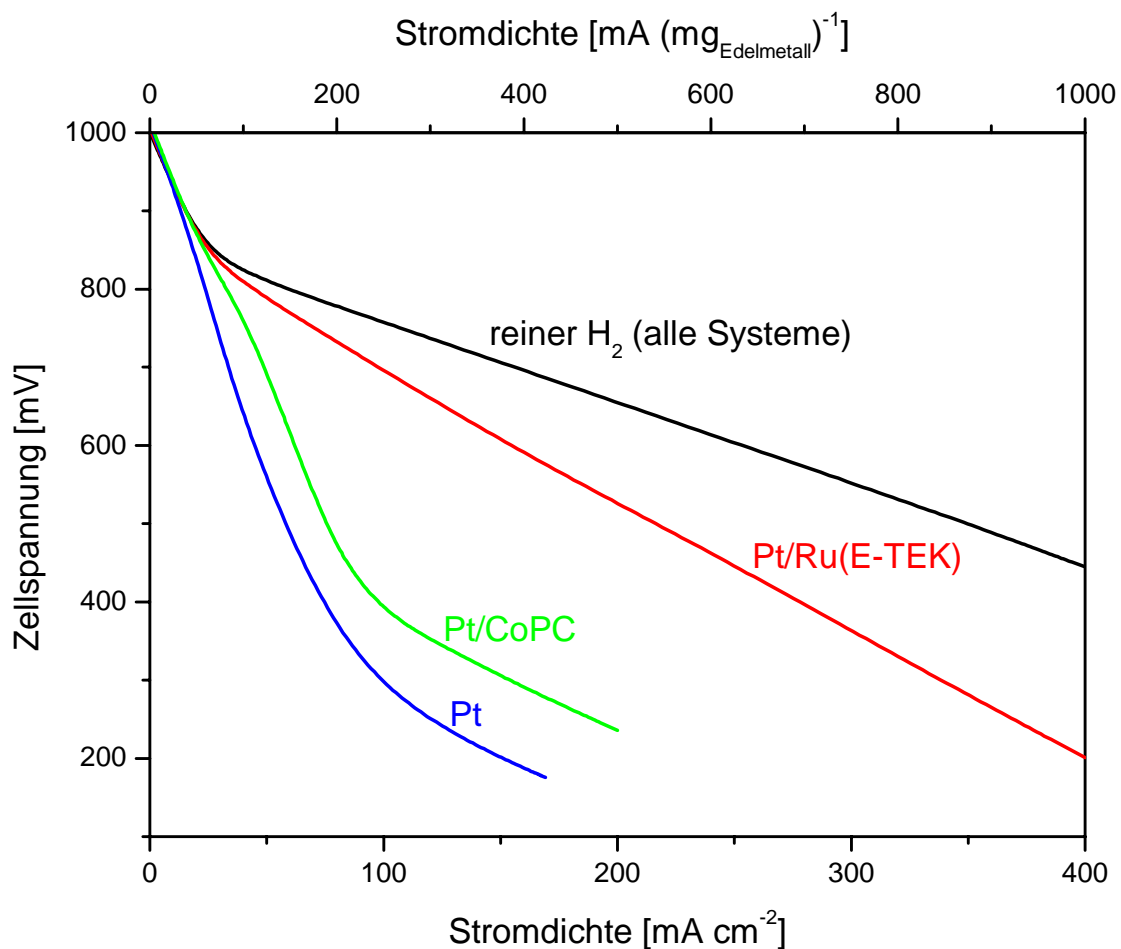


Abb. 5.51: Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt/Ru(E-TEK)- und Pt/CoPC-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit H<sub>2</sub>/CO. Edelmetallbeladung 0,4 mg cm<sup>-2</sup> je Elektrode, T = 75°C, Kathodengas: Sauerstoff.



Wie aus Abb. 5.51 ersichtlich ist, erreichen Zellen mit dem getemperten Pt/CoPC-Anodenkatalysator bei einer Zellspannung von 600 mV eine Stromdichte von  $63 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $158 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ ; die Stromdichte ist also um den Faktor 1,5 höher als die von Zellen mit Platinanode und beträgt 41 % der Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator.

#### 5.2.6.2.2. Anodische Methanoxidation an Pt/CoPc-Katalysatoren

Strom/Potentialkurven der Methanoxidation an mit Pt-, Pt/Ru(E-TEK)- und Pt/CoPc-Katalysatoren beschichtete Glaskohlenstoffelektroden sind in Abb. 5.52 dargestellt.

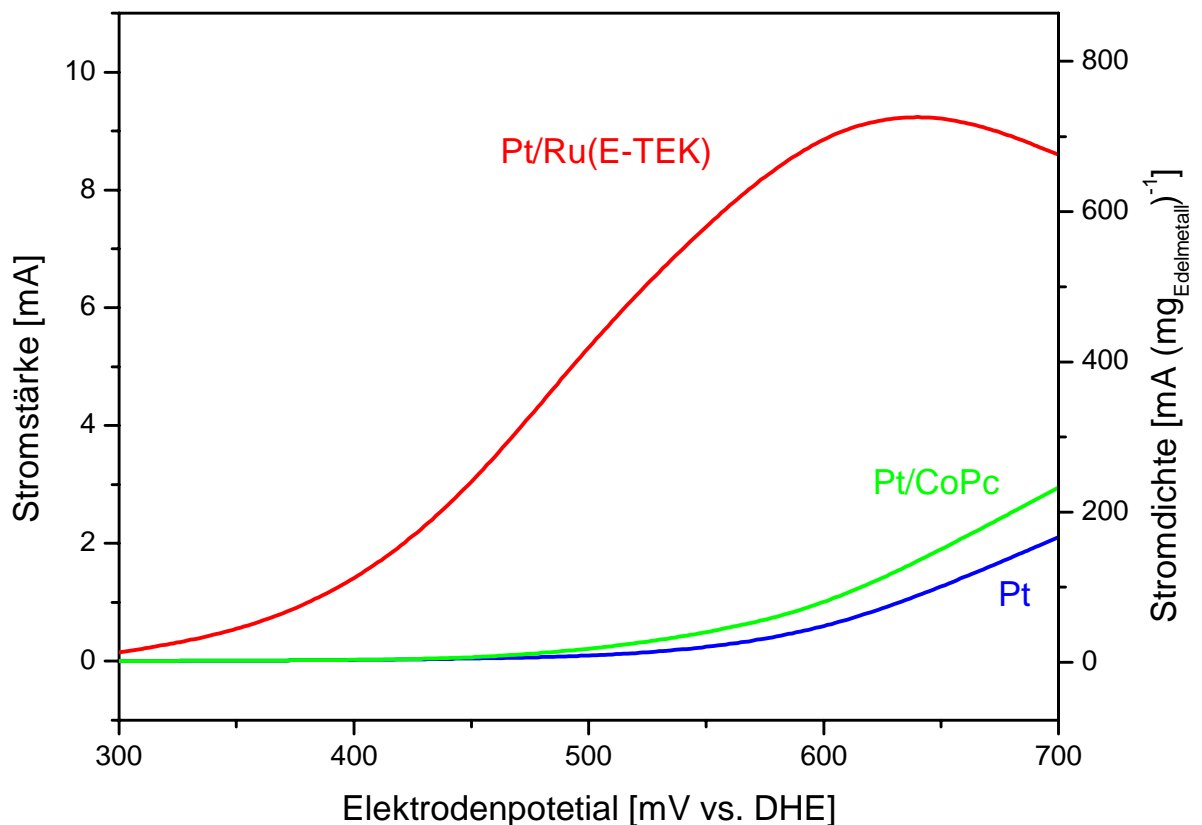


Abb. 5.52: Strom/Potentialkurven von Glaskohlenstoffelektroden mit den Katalysatoren Pt, Pt/Ru(E-TEK) und Pt/CoPc in 1M Methanol/1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $70^\circ\text{C}$ . Edelmetallbeladung  $13 \mu\text{g}/\text{Elektrode}$  ( $32 \mu\text{g cm}^{-2}$ ).

Die Stromstärke der Elektrode mit dem cobalthaltigen Katalysator beträgt bei einem Potential von 500 mV vs. DHE  $0,19 \text{ mA}$  bzw.  $14,6 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , ist damit um den Faktor 2,4 höher als die Stromstärke einer platin-katalysierten Elektrode und beträgt 3,6 % des Stroms einer Elektrode mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator bei diesem Potential.

In Abb. 5.53 sind Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt/Ru(E-TEK)- und Pt/CoPc-Anodenkatalysator im Methanolbetrieb dargestellt.

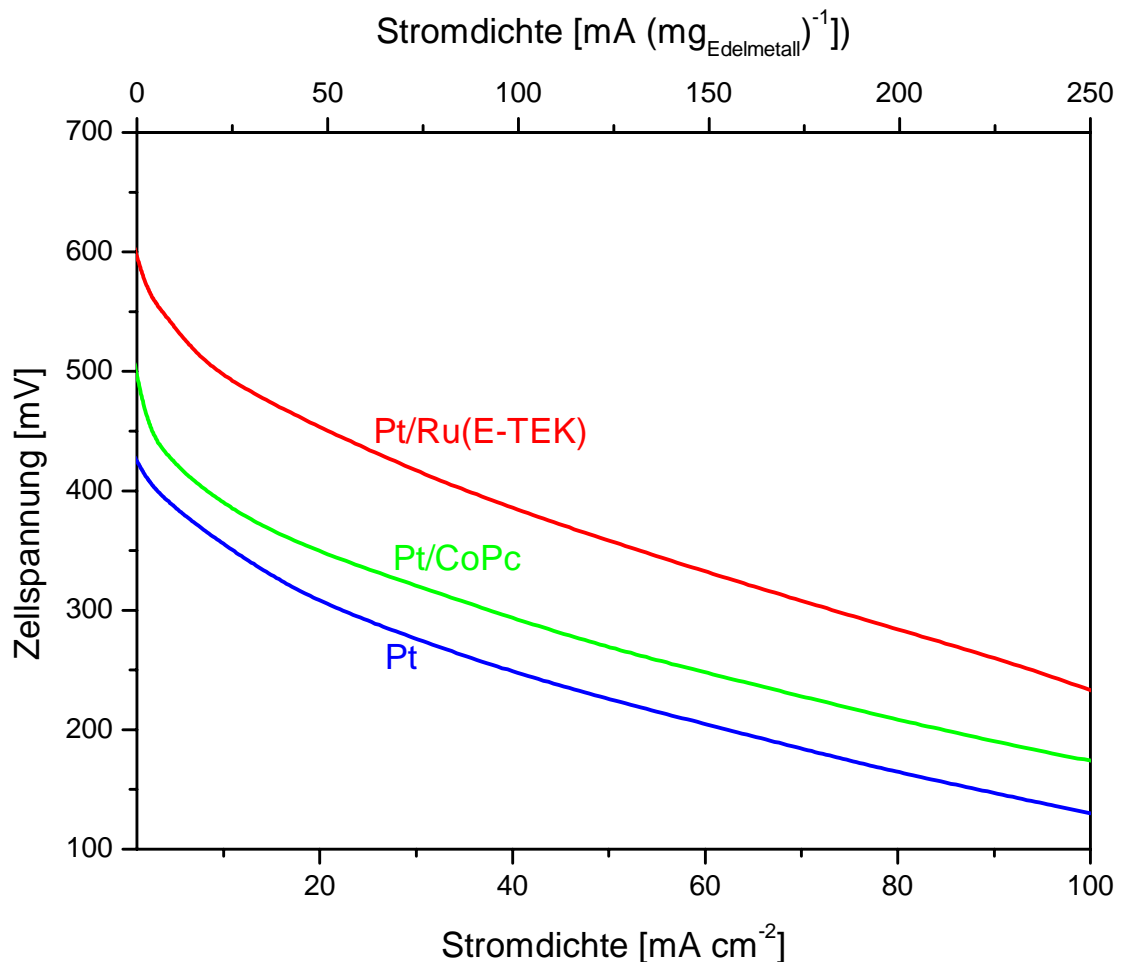


Abb. 5.53: Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt/Ru(E-TEK)- und Pt/CoPc-Anodenkatalysator im Methanolbetrieb. Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Wie aus Abb. 5.53 erkennbar ist, beträgt die Stromdichte von Zellen mit dem Pt/CoPc-Anodenkatalysator im Methanolbetrieb bei einer Zellspannung von 400 mV  $8,0 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $20 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ , was im Vergleich zu Zellen mit einem Platin-Anodenkatalysator einer Steigerung um den Faktor 2,8 entspricht und 23 % der Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysatoren beträgt.

### 5.2.6.3. Sulfoniertes Rhodiumtetraphenylporphin (RhTTPP-S) als Cokatalysator

#### 5.2.6.3.1. Anodische Oxidation von $H_2/CO$ -Mischungen an Pt/RhTTPP-S-Katalysatoren

Abb. 5.54 zeigt die Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt/Ru(E-TEK)- und Pt/RhTTPP-S-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit  $H_2/150$  ppm CO.

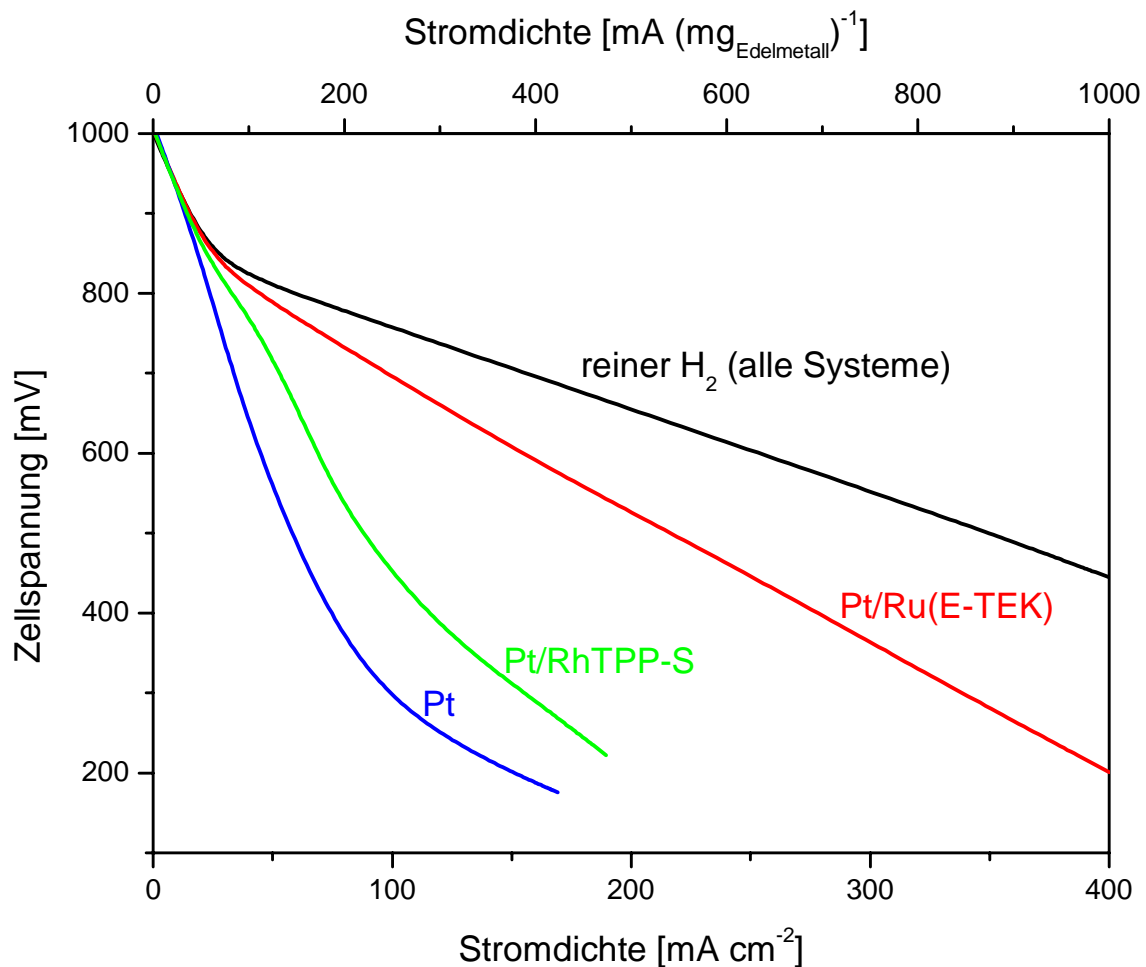


Abb. 5.54: Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt/Ru(E-TEK)- und getemperten Pt/RhTTPP-S-Anodenkatalysatoren im Betrieb mit  $H_2/150$  ppm CO. Edelmetallbeladung  $0,4\ mg\ cm^{-2}$  je Elektrode,  $T = 75^\circ C$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Die Stromdichte von Zellen mit Pt/RhTTPP-S-Anodenkatalysator im Betrieb mit  $H_2/150$  ppm CO beträgt bei einer Zellspannung von 600 mV  $69\ mA\ cm^{-2}$  bzw.  $173\ mA\ (mg_{Edelmetall})^{-1}$ , ist damit um den Faktor 1,6 höher als der Wert für Zellen mit Platin-Anodenkatalysator und beträgt 46 % der Stromdichte von Zellen mit Pt/Ru(E-TEK)-Anodenkatalysator. Für die Oxidation von  $H_2/CO$ -Mischungen weist das

RhTPP-S demnach eine merkliche cokatalytische Aktivität auf. Ob es sich hierbei um eine echte Cokatalyse handelt oder CO sowohl an Platin als auch an den - räumlich getrennt auf dem Rußträger vorliegenden - Rhodiumionen parallel oxidiert wird ist nicht bekannt. Im letzteren Falle wäre die Leistungssteigerung des Pt/RhTPP-S-Katalysators auf eine lokale Verringerung der CO-Konzentration im Wasserstoff zurückzuführen. Dies wäre möglich, da van Baar et al. für pyrolysiertes RhTPP eine Aktivität von mehreren  $\text{mA (mg}_{\text{Metall}})^{-1}$  für die anodische CO-Oxidation bei Potentialen unterhalb von 250 mV vs. NHE fanden [31], [125], (vgl. Kap. 2.2.6.4.).

#### 5.2.6.3.2. Anodische Methanoxidation an Pt/RhTPP-S-Katalysatoren

In Abb. 5.55 sind Strom/Potentialkurven der Methanoxidation an Glaskohlenstoffelektroden, die mit Pt-, Pt/Ru- und Pt/RhTPP-S-Katalysatoren beschichtet sind, gezeigt.

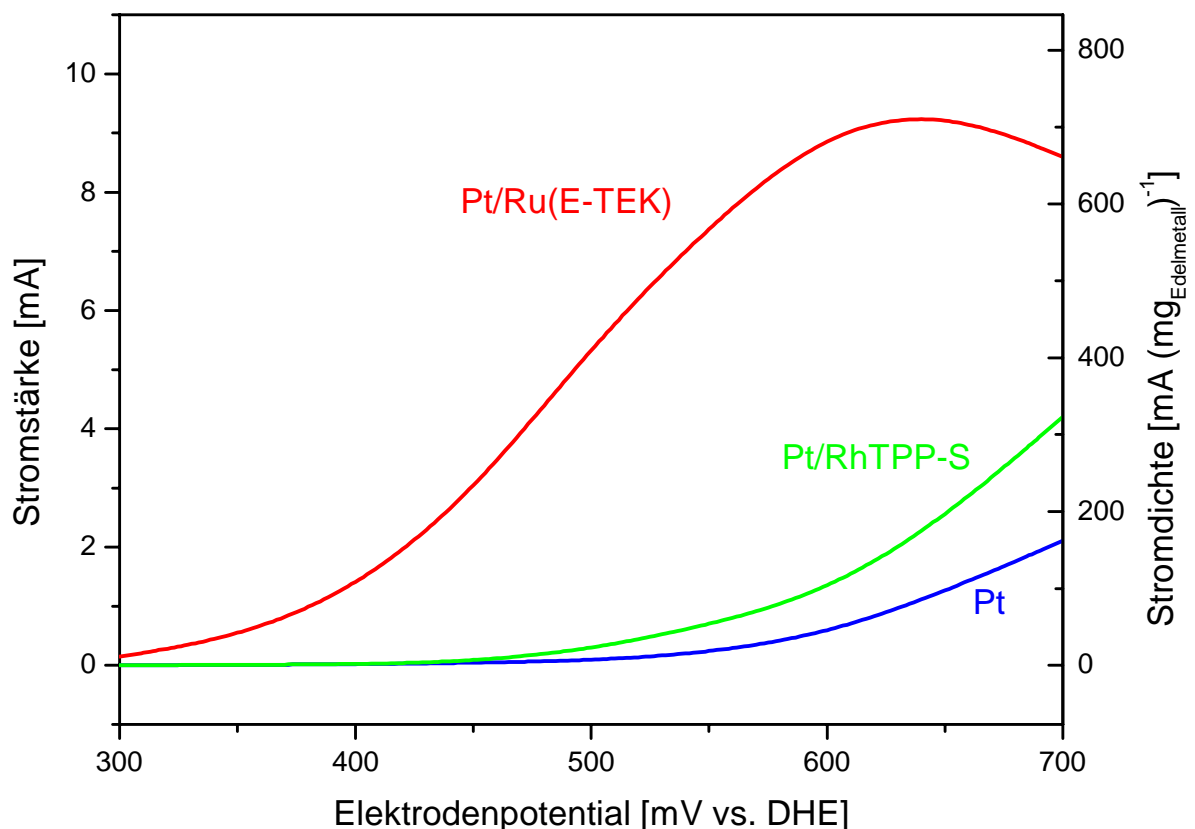


Abb. 5.55: Strom/Potentialkurven katalysatorbeschichteter Glaskohlenstoffelektroden mit den Katalysatoren Pt, Pt/Ru(E-TEK) und getempertem Pt/RhTPP-S in 1M Methanol/1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 70°C. Edelmetallbeladung  $13 \mu\text{g/Elektrode}$  ( $32 \mu\text{g cm}^{-2}$ ).

Die Stromstärke der Pt/RhTPP-S-katalysierten Elektrode betrug bei einem Potential von 500 mV vs. DHE 0,27 mA bzw. 20,8 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>. Dieser Strom ist um den Faktor 3,4 höher als der einer platinkatalysierten Elektrode und beträgt 5 % des Stroms einer mit Pt/Ru(E-TEK)-Katalysator beschichteten Elektrode.

Abb. 5.56 zeigt Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt-, Pt/Ru(E-TEK)- und Pt/RhTPP-S-Anodenkatalysator im Methanolbetrieb.

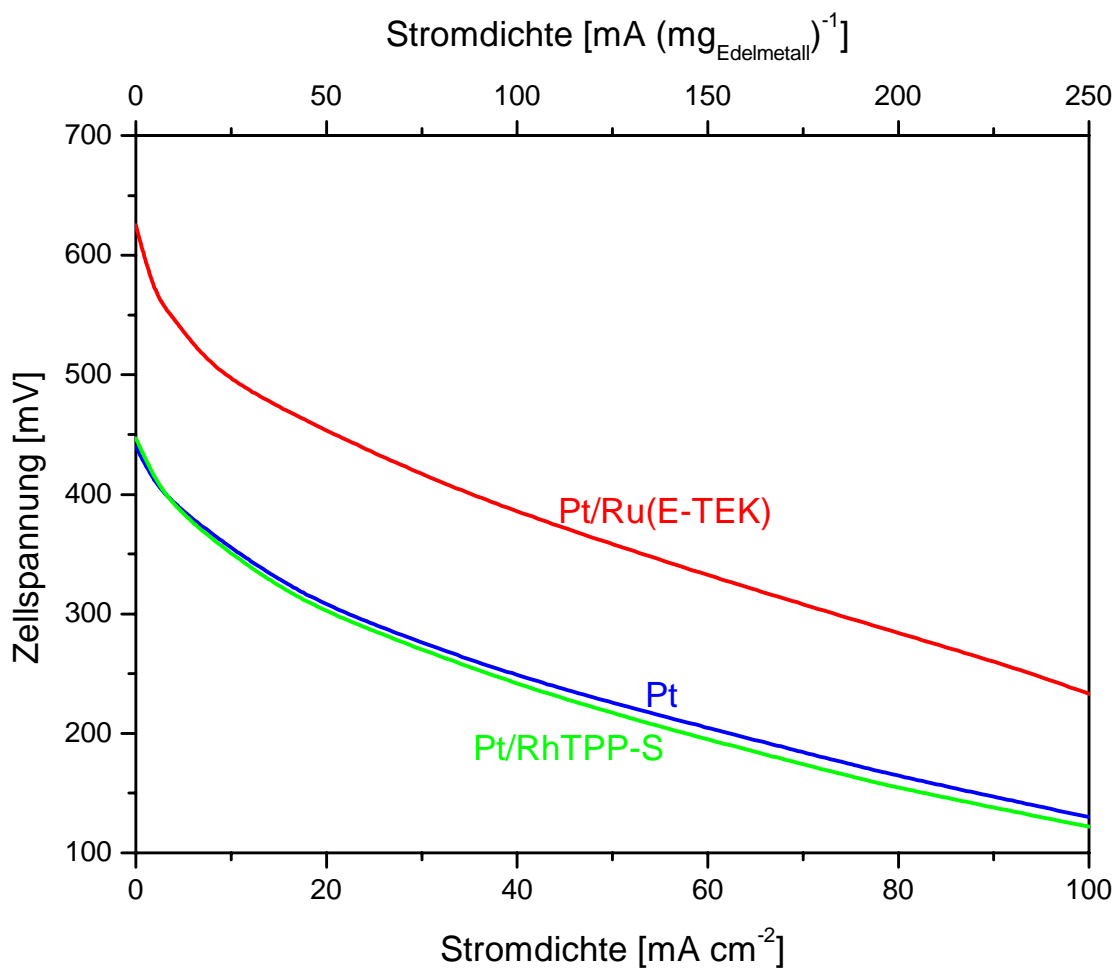


Abb. 5.56: Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt/Ru(E-TEK)- und getempertem Pt/RhTPP-S-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb

Zellen mit Pt/RhTPP-S-Anodenkatalysator liefern im Methanolbetrieb bei einer Zellspannung von 400 mV praktisch die gleiche Stromdichte wie Zellen mit einem reinen Platinkatalysator. Aus den Messungen in Einzelzellen kann somit keine kokatalytische Aktivität des RhTPP-S für die anodische Methanoloxidation abgeleitet werden.

Die abweichenden Ergebnisse aus Halb- und Einzelzellenmessungen sind wahrscheinlich auf einen unterschiedlichen Zustand der Rhodiumionen zum Zeitpunkt der Messung zu begründen. Möglich wäre, daß im Laufe des mehrere Wochen dauernden Betriebs der Zellen die Rhodiumionen reduziert werden und das metallische Rhodium als Cokatalysator inaktiv ist.

#### **5.2.6.4. Die Cokatalysatoren Eisen(II)phthalocyanin (FePc), Vanadylphthalocyanin (VOPc) und Mangan(III)phthalocyaninchlorid (MnPcCl)**

##### **5.2.6.4.1. Anodische Oxidation von H<sub>2</sub>/CO-Mischungen an Pt/FePc-, Pt/VOPc- und Pt/MnPcCl-Katalysatoren**

Die Behandlung der Ergebnisse für Pt/FePc-, Pt/VOPc- und Pt/MnPcCl-Katalysatoren erfolgt gemeinsam, da keiner der genannten Komplexe eine kokatalytische Aktivität für die Oxidation von H<sub>2</sub>/CO oder Methanol aufweist. Die Stromspannungskurven für Zellen mit den Anodenkatalysatoren Pt, Pt/Ru(E-TEK) sowie Pt/FePc, Pt/VOPc und Pt/MnPcCl für den Betrieb mit H<sub>2</sub>/CO sind in Abb. 5.57 dargestellt.

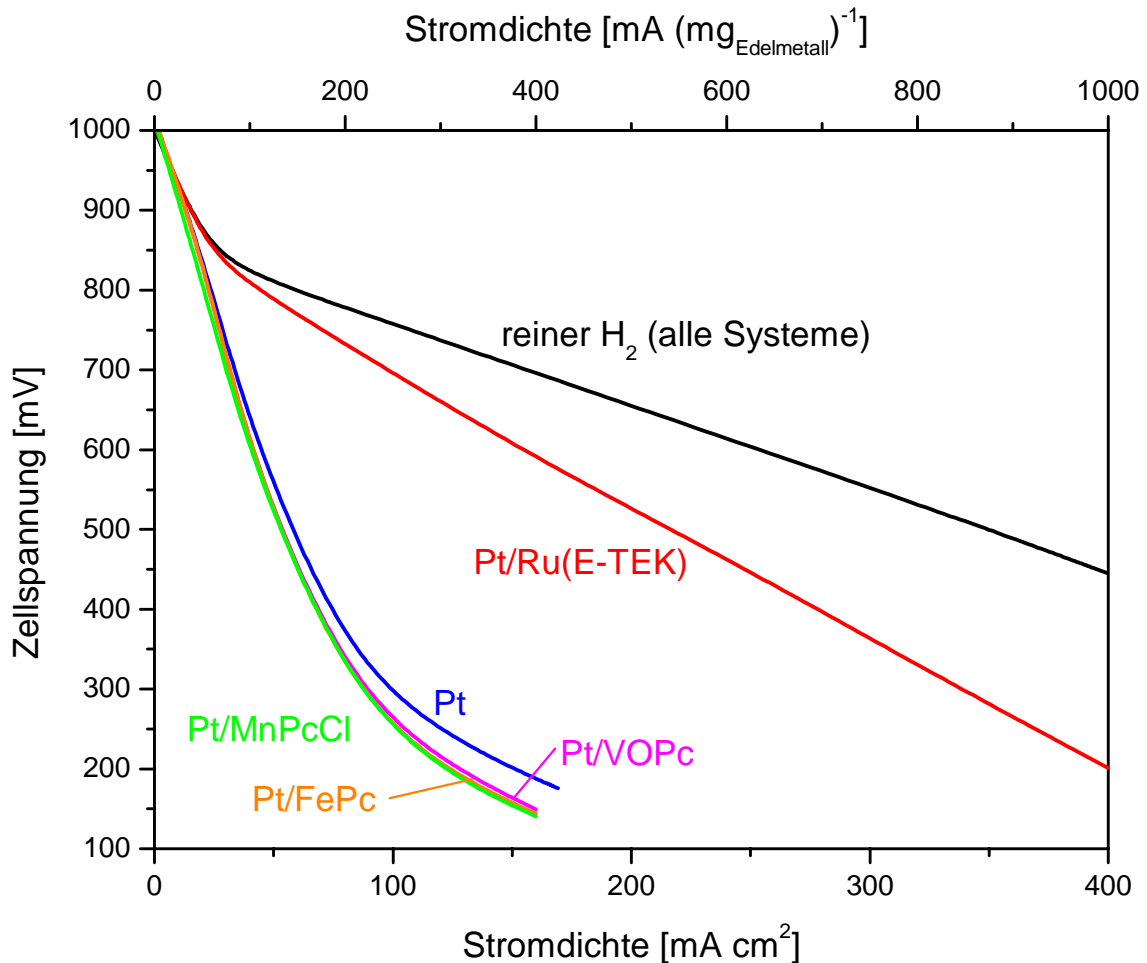


Abb. 5.57: Stromspannungskurven von Einzelzellen mit Pt, Pt/Ru(E-TEK)- und getemperten Pt/FePC-, Pt/VOPC und Pt/MnPCCI- Anodenkatalysatoren. im Betrieb mit H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>/150 ppm CO. Edelmetallbeladung 0,4 mg cm<sup>-2</sup> je Elektrode, T = 75°C, Kathodengas: Sauerstoff.

Aus Abb. 5.57 ist ersichtlich, daß die Cokatalysatoren FePc, Pt/VOPc und Pt/MnPc-Cl für die Oxidation CO unter diesen Bedingungen keine cokatalytische Aktivität besitzen. Die Stromdichten von Zellen mit diesen Cokatalysatoren liegen bei 600 mV Zellspannung bei 39 mA cm<sup>-2</sup> bzw. 98 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup> und betragen damit 93 % der Stromdichte von Zellen mit Pt-Anodenkatalysatoren.

#### 5.2.6.4.2. Anodische Methanoxidation an Pt/FePc-, Pt/VOPc- und Pt/MnPcCl-Katalysatoren

Abb. 5.58 zeigt die Strom/Potentialkurven der Methanoxidation in Halbzellen an den Katalysatoren Pt, Pt/Ru, Pt/FePc, Pt/MnPcCl und Pt/VOPc.

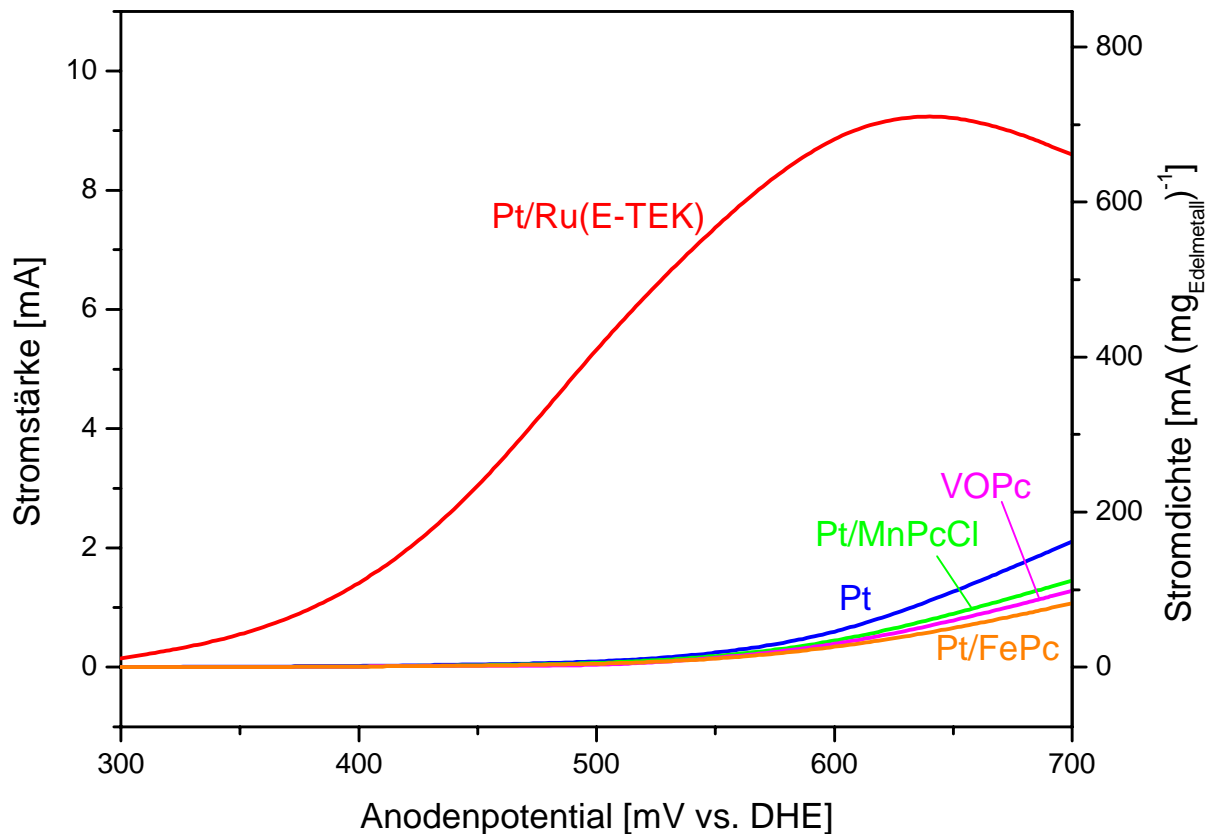


Abb. 5.58: Strom/Potentialkurven von Glaskohlenstoffelektroden, mit Pt-, Pt/Ru- sowie getemperten Pt/MnPcCl-, Pt/VOPc- und Pt/FePc- Katalysatoren beschichtet sind. Elektrolyt 1M Methanol/1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T = 70°C, Edelmetallbeladung 13 µg/Elektrode (32 µg cm<sup>-2</sup>).

Die Katalysatoren, die die Komplexe MnPcCl, VOPc oder FePc enthalten, zeigen eine etwas geringere Aktivität als der Platinkatalysator. Die Stromstärken betragen bei einem Potential von 500 mV 0,06 mA bzw. 4,6 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>, 0,05 mA bzw. 3,9 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup> und 0,02 mA bzw. 1,5 mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>. Diese Werte entsprechen 75 %, 63 % und 25 % des Stroms einer platinkatalysierten Elektrode.



Abb. 5.59 zeigt die Stromspannungskurven von Einzelzellen mit den Katalysatoren Pt, Pt/Ru, Pt/FePc, Pt/MnPcCl und Pt/VOPc im Methanolbetrieb.

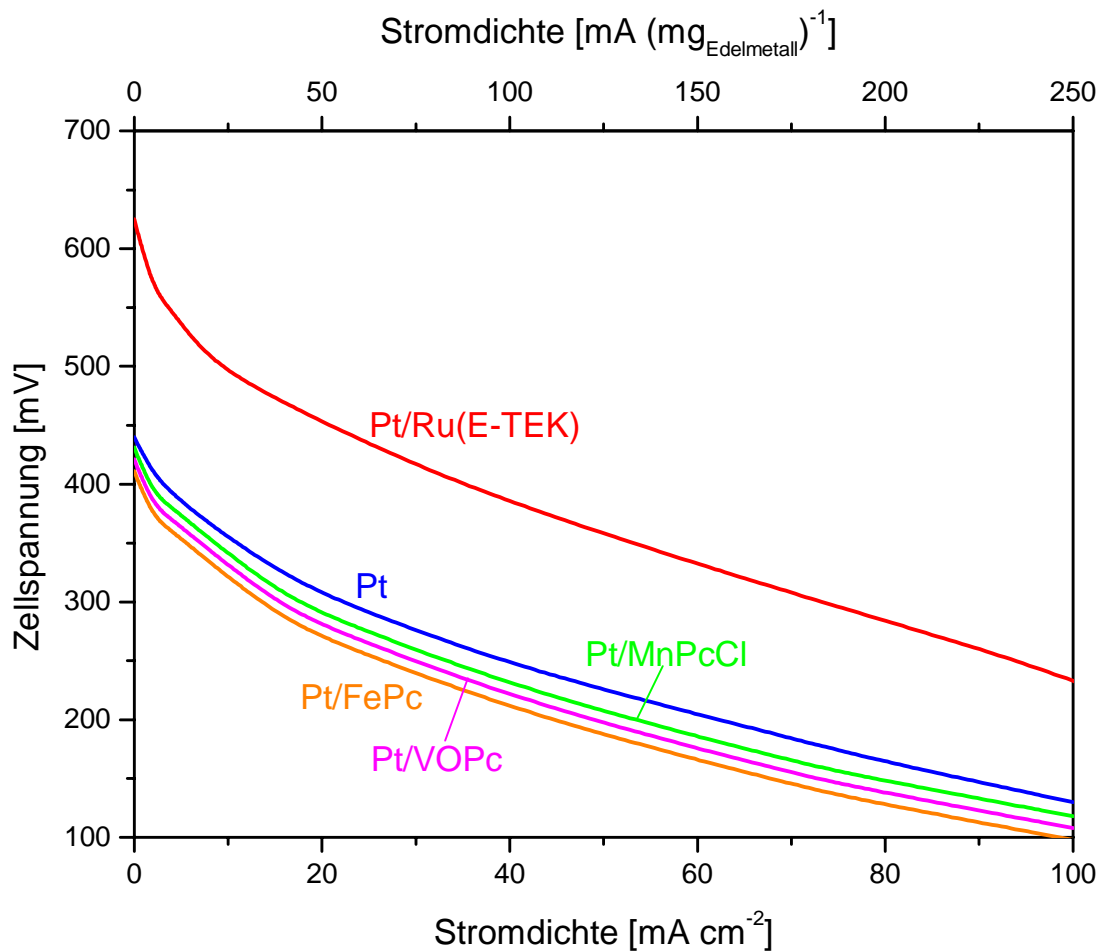


Abb. 5.59: Stromspannungskurven von Zellen mit Pt-, Pt/Ru(E-TEK)- sowie getemperten Pt/FePc, Pt/MnPc-Cl und Pt/VOPc-Anodenkatalysatoren im Methanolbetrieb. Edelmetallbeladung  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ ,  $T = 95^\circ\text{C}$ , Kathodengas: Sauerstoff.

Bei einer Zellspannung von 400 mV liegen die Stromdichten der Zellen mit Pt/MnPcCl-, Pt/VOPc- bzw. Pt/FePc-Katalysatoren bei  $1,8 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $4,5 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ ,  $1,2 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $3,0 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  und  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $1,3 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ . Bei einer Zellspannung von 300 mV betragen die Stromdichten für die Pt/MnPcCl-, Pt/VOPc- bzw. Pt/FePc-Katalysatoren  $16,8 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $42,0 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ ,  $15,0 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $37,5 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$  und  $13,2 \text{ mA cm}^{-2}$  bzw.  $33,0 \text{ mA (mg}_{\text{Edelmetall}})^{-1}$ . Sie betragen damit 78 %, 70 % bzw. 61 % der Werte von Zellen mit Platin-Anodenkatalysator.

Ob die im Vergleich zu reinem Platin geringere Aktivität der komplexhaltigen Katalysatoren durch einen inhibierenden Effekt der Komplexe, ein teilweises Bedecken der Platinoberfläche durch die Komplexe ist nicht bekannt.

## **5.2.7. Zusammenfassung der Ergebnisse mit komplexhaltigen Katalysatoren**

### **5.2.7.1. Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse mit komplexhaltigen Katalysatoren**

#### **5.2.7.1.1. Ergebnisse zur Oxidation von H<sub>2</sub>/150 ppm CO und Methanol in Einzelzellen**

In Tab. 5.5 sind die Ergebnisse aus Einzelzellmessungen zur anodischen Oxidation von H<sub>2</sub>/150 ppm CO und Methanol mit komplexhaltigen Katalysatoren zusammengefaßt, wobei mit Ausnahme des Pt/NiPcTSA(u)-Katalysators alle Katalysatoren einer Temperaturbehandlung bei 700 °C unter Stickstoff unterzogen wurden.

System	Betrieb mit H <sub>2</sub> /150 ppm CO; Stromdichte bei 600 mV Zellspannung				Methanolbetrieb; Stromdichte bei 400 mV Zellspannung			
	i [mA cm <sup>-2</sup> ] [mA mg <sup>-1</sup> ]*	% von Pt	% von Pt/Ru	% von Pt/Ru (ETEK)	i [mA cm <sup>-2</sup> ] [mA mg <sup>-1</sup> ]*	% von Pt	% von Pt/Ru	% von Pt/Ru (ETEK)
Pt	42 105	100	31	36	2,9 (21,5**) 7,3 (53,8**)	100	10 (16**)	8 (29**)
Pt/Ru(1/1)	130 325	310	100	86	30,5 (61,8**) 76,3 (154,5**)	1050 (287**)	100	84 (84**)
Pt/Ru (1/1,E-TEK)	151 378	360	116	100	35,0 (74,0**) 87,5 185,0	1250 (344**)	115 (120**)	100
Pt/NiPcTSA (u)	55 138	127	42	37	12,5 31,3	430	41	36
Pt/NiPcTSA	63 158	149	49	42	19,2 48,0	660	63	55
Pt/CoPc	63 158	149	49	42	8 20,0	276	26	23
Pt/RhTPP-S	69 173	164	53	46	2,9 (21,5**) 7,3 (53,8**)	100**	16**	29**
Pt/MnPcCl	39 98	93	30	26	1,8 (16,8**) 4,5 (42,0**)	78**	27**	23**
Pt/VOPc	39 98	93	30	26	1,2 (15,0**) 3,0 (7,5**)	70**	24**	20**
Pt/FePc	39 98	93	30	25	0,5 (13,2**) 1,3 (33,0**)	61**	21**	18**

\* Massenbezogene Stromdichte in mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>

\*\* Werte bei einer Zellspannung von 300 mV, da die Werte bei 400 mV zu gering für einen sinnvollen Vergleich waren.

Tab. 5.5: Zusammenstellung der Ergebnisse mit komplexhaltigen Katalysatoren aus Einzelzellmessungen.

5.2.7.1.2. Ergebnisse der Messungen in Halbzellen

In Tab. 5.6 sind die Ergebnisse der Messungen an katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektroden für die binären Katalysatorsysteme dargestellt.

System	Strom bzw. Stromdichte bei einem Potential von 500 mV vs. DHE				
	i [mA]	i [mA/mg]*	% von Pt	% von Pt/Ru	% von Pt/Ru (E-TEK)
Pt	0,08	6,2	100	1,9	1,5
Pt/Ru(1/1)	4,32	330,8	5400	100	80,0
Pt/Ru (1/1,E-TEK)	5,40	415,4	6750	1,3	100
Pt/NiPcTSA	0,36	27,7	450	8,3	6,7
Pt/NiPcTSA (p)	0,51	39,2	638	11,8	9,4
Pt/CoPc	0,19	14,6	240	4,4	3,5
Pt/RhTPP-S	0,27	20,8	340	6,3	5,0
Pt/MnPcCl	0,06	4,6	75	1,4	1,1
Pt/VOPc	0,05	3,9	63	1,2	0,9
Pt/FePc	0,02	1,5	25	0,5	0,4

\* Massenbezogene Stromdichte in mA (mg<sub>Edelmetall</sub>)<sup>-1</sup>

Tab. 5.6: Tabellarische Aufstellung der Ergebnisse aus Messungen in Halbzellen mit komplexhaltigen Katalysatoren.

5.2.7.2. Diskussion der Ergebnisse mit komplexhaltigen Katalysatoren5.2.7.2.1. Oxidation von H<sub>2</sub>/150 ppm CO

Die Ergebnisse zur Oxidation von H<sub>2</sub>/CO in Einzelzellen sind in Abb. 5.60 graphisch dargestellt.

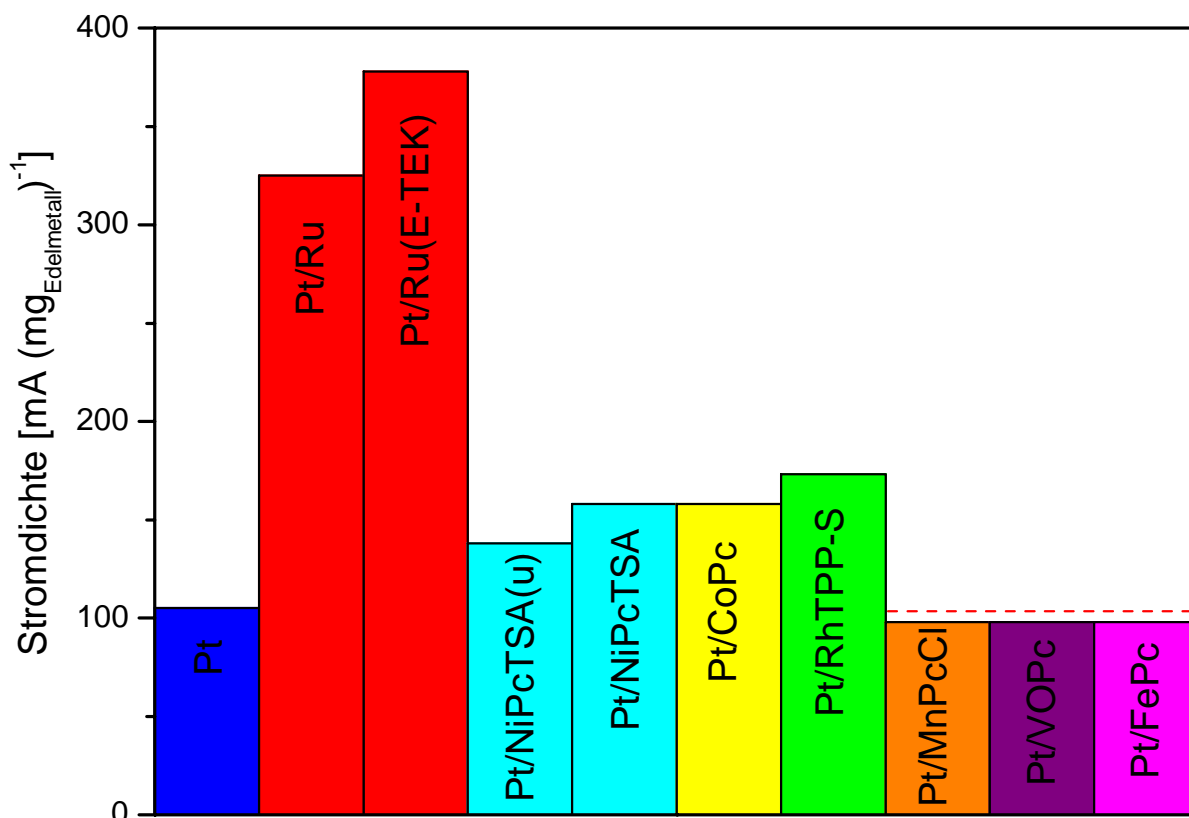


Abb. 5.60: Graphische Darstellung der massenbezogenen Stromdichten im Betrieb mit  $H_2/150$  ppm CO für die getesteten komplexhaltigen Katalysatorsysteme nach einer Temperaturbehandlung bei  $700^\circ C$ . Der mit (u) gekennzeichnete Pt/NiPcTSA-Katalysator wurde keiner Temperaturbehandlung unterzogen. Die Stromdichte des Platinkatalysators ist zum Vergleich als rote Linie mit eingezeichnet.

Aus Abb. 5.60 ist erkennbar, daß Katalysatoren, die die Komplexe Nickelphthalocyanintetrasulfonsäure (NiPcTSA), Cobaltphthalocyanin (CoPc) und sulfoniertes Rhodiumtetraphenylporphin (RhTPP-S) enthalten, für die Oxidation CO-haltigen Wasserstoffs eine höhere Aktivität aufweisen als ein Platinkatalysator, wohingegen für die Komplexe Manganphthalocyanin-Chlorid (MnPcCl), Vanadylphthalocyanin (VOPc) und Eisenphthalocyanin (FePc) keine cokatalytische Aktivität gefunden wird. Die höchste Aktivität erreichte der Pt/NiPcTSA-Katalysator nach der Temperaturbehandlung bei  $700^\circ C$  unter Stickstoff. Allerdings beträgt auch dessen Aktivität lediglich 41 % bzw. 36 % der Aktivitäten von Pt/Ru- und Pt/Ru(E-TEK)-Katalysatoren.

### 5.2.7.2.2. Oxidation von Methanol

Die Ergebnisse zur Methanoxidation in Einzelzellen sind in Abb. 5.61 graphisch dargestellt.

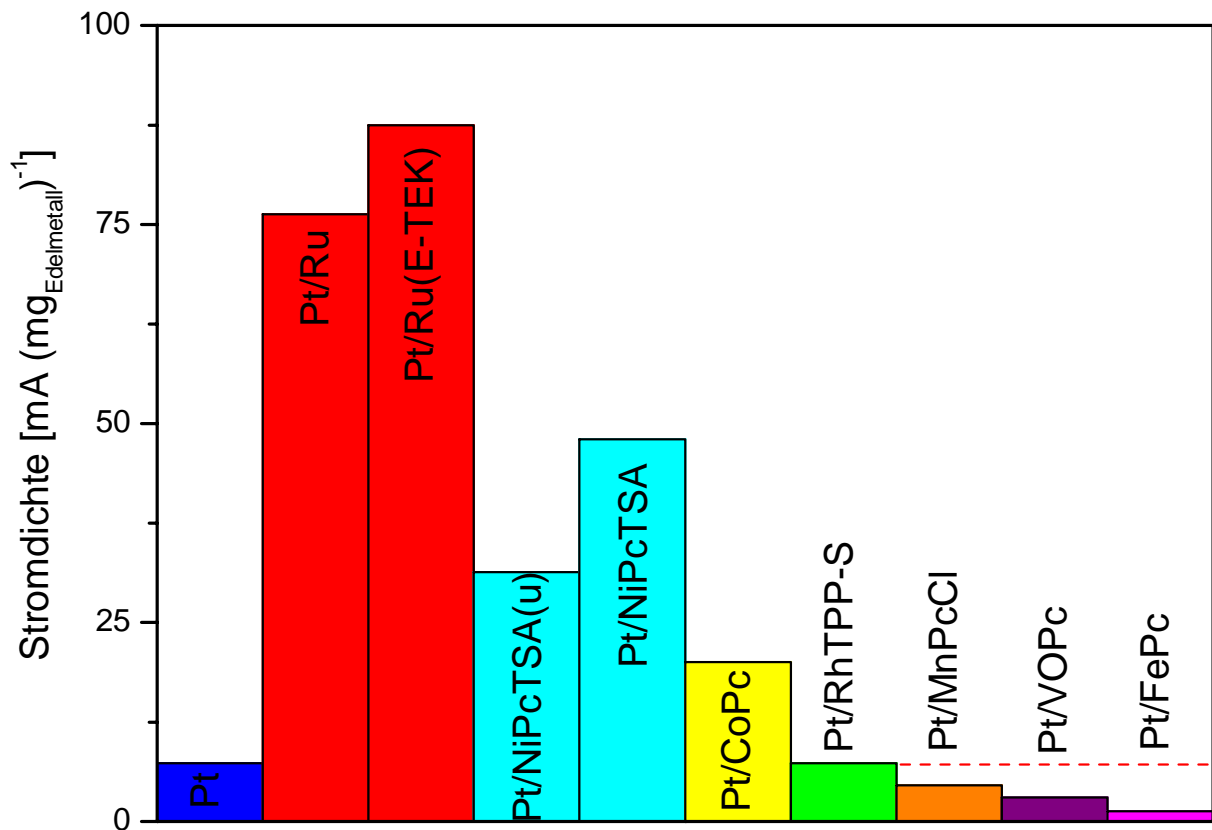


Abb. 5.61: Ergebnisse zur Methanoxidation an getemperten komplexhaltigen Katalysatoren in Einzelzellen. Der mit (u) gekennzeichnete Pt/NiPcTSA-Katalysator wurde keiner Temperaturbehandlung unterzogen.

Die Ergebnisse zur Methanoxidation an den komplexhaltigen Katalysatoren in Einzelzellen zeigen, daß die Komplexe NiPcTSA und CoPc eine kokatalytische Aktivität für die Methanoxidation aufweisen, während Katalysatoren, die MnPcCl, VOPc und FePc enthalten, eine geringere Aktivität als ein Platinkatalysator aufweisen. Der Pt/RhTPP-Katalysator zeigt die selbe Aktivität wie der Platinkatalysator. Die höchste Aktivität besitzt wiederum der Pt/NiPcTSA-Katalysator, dessen Aktivität durch die Temperaturbehandlung bei 700°C unter Stickstoff noch um 54 % gesteigert werden kann. Allerdings ist auch für die Methanoxidation die kokatalytische Aktivität dieses Komplexes erheblich geringer als die des Rutheniums.

Bei den komplexhaltigen Katalysatoren ist nicht bekannt, in welcher Form der Komplex nach der Pyrolyse im Katalysator vorliegt bzw. welches im Falle der kokatalytisch wirksamen Komplexe die aktive Species ist. Erst nach der Aufklärung dieser Fragen durch eine erschöpfende morphologische Charakterisierung der Katalysatoren kann eine sinnvolle Optimierung des Pt/Komplex Verhältnisses durchgeführt werden, die wahrscheinlich zu aktiveren Katalysatoren führen wird.

Auch mit den komplexhaltigen Katalysatoren wurden Kurzzeitmessungen zur Methanoxidation in Halbzellen mit katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektroden durchgeführt; die entsprechenden Daten sind in Abb. 5.62 vergleichend als Stromstärke bei einem Elektrodenpotential von + 500 mV vs. DHE dargestellt.

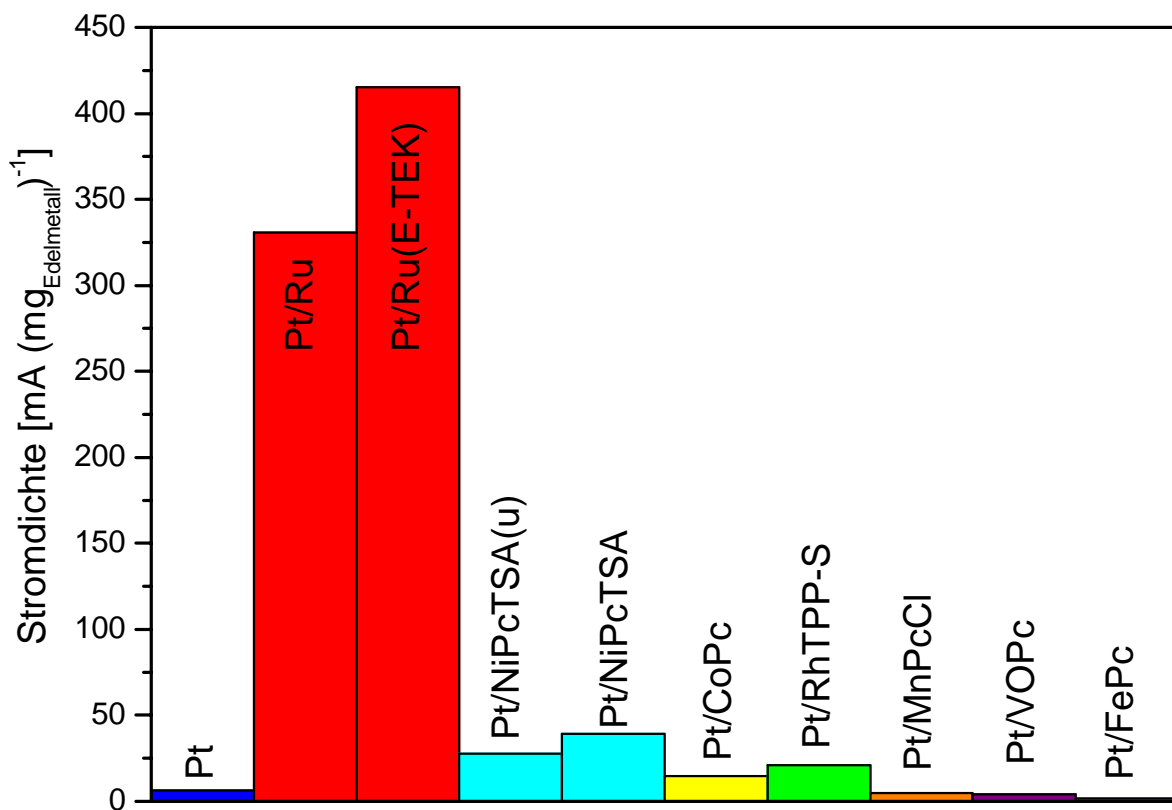


Abb. 5.62: Ergebnisse der Halbzellenmessungen zur Methanoxidation an getemperten komplexhaltigen Katalysatoren. Der mit (u) gekennzeichnete Pt/NiPcTSA-Katalysator wurde keiner Temperaturbehandlung unterzogen.

In den Messungen in Halbzellen werden erheblich höhere Werte der massenbezogenen Stromdichten gefunden als im Zellbetrieb, was zum einen auf das

positivere Elektrodenpotential, zum anderen auf die durch die kurze Dauer der Messungen bedingte unvollständige Vergiftung der Katalysatoroberfläche zum Zeitpunkt der Messung zurückgeführt werden kann. Weiterhin wurden wesentlich geringere cokatalytische Aktivitäten der Komplexe im Vergleich zu Pt/Ru als in Einzelzellmessungen gefunden. Für das in Einzelzellmessungen als nicht aktiv befundene RhTPP-S wird mit dieser Meßmethode eine cokatalytische Aktivität gefunden. Offenbar ist diese Meßmethode nur bedingt zur Beurteilung der Katalysatoraktivität für die Methanoxidation geeignet, da wie schon bei der Vermessung der polymetallischen Katalysatoren festgestellt, die Ergebnisse in einigen Fällen von den Einzelzellmessungen abweichen. Möglicherweise bildet sich die endgültige Katalysatoroberfläche erst nach einiger Zeit im Betrieb der Brennstoffzelle aus, so daß sich - wie beim Pt/RhTPP-S-Katalysator - die ursprünglich aktive Katalysatoroberfläche derartig verändert, daß die cokatalytische Aktivität des RhTPP-S verloren geht.

### **5.3. Ausblick**

In den durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß durch die Herstellung ternärer Katalysatorsystemen die Aktivität gegenüber Pt/Ru-Katalysatoren, die für die Oxidation von CO-haltigem Wasserstoff und Methanol den Stand der Technik darstellen, deutlich gesteigert werden kann. Allerdings ist die für die Herstellung der polymetallischen Katalysatoren verwendete Synthesemethode ein recht aufwendiger Prozeß und daher zu teuer für eine industrielle Herstellung der Katalysatoren, so daß alternative, einfachere Synthesemethoden auf ihr Potential zur Herstellung dieser Katalysatorsysteme geprüft werden müßten. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine erschöpfende morphologische Charakterisierung der nach den jeweiligen Methoden hergestellten Katalysatoren. Insbesondere im Falle des Pt/Ru/Mo-Katalysators erscheint darüber hinaus eine Variation des Pt/Mo-Verhältnisses vielversprechend, wie auch bei den Pt/Ru/W- und Pt/Ru/Mo-Katalysatoren die Variation des Pt/Ru-Verhältnisses.

Von Interesse wäre weiterhin eine eingehendere morphologische Charakterisierung vor und nach dem Betrieb in der Zelle, da bei diesem System die cokatalytisch aktive Species offenbar erst im Betrieb der Zelle gebildet wird.



Von den komplexhaltigen Systemen scheint besonders das nickelhaltige System vielversprechend, so daß für diesen Katalysator eine Variation des Pt/Komplex-Verhältnisses sinnvoll erscheint. Weiterhin sollten bei diesem System durch eingehende morphologische Charakterisierung geklärt werden in welcher Form und Oxidationsstufe das Nickel in diesem Katalysator vorliegt, da der Pt/NiPcTSA-Katalysator im Gegensatz zum Pt/Ni-Katalysator sofort eine höhere Aktivität aufweist als ein Pt-Katalysator.

Bei den Betrachtungen zur Elektrokatalyse der Membranbrennstoffzellenreaktionen muß weiterhin bedacht werden, daß eine Membran, die bei Normaldruck und einer Temperatur von 150°C eine vergleichbare Protonenleitfähigkeit wie eine Nafionmembran unter Brennstoffzellenbedingungen bei ca. 80°C besitzt, neue Elektrokatalysatoren für die H<sub>2</sub>/CO- und Methanoxidation überflüssig machte, da dann diese Reaktionen an reinem Platin ausreichend schnell ablaufen.

## **6. Experimentelles**

### **6.1. Herstellung der Katalysatoren**

#### **6.1.1. Herstellung der polymetallischen Katalysatoren nach**

##### **Bönnemann**

Die Herstellung des Reduktionsmittels sowie der Katalysatoren erfolgt bis zur Zugabe der Kolloidlösung zur Suspension des Kohleträgers in einer mit Stickstoff (N 3.0, Linde) gefüllten Handschuhbox. Alle verwendeten Chemikalien wurden von Aldrich bezogen und waren von der reinsten erhältlichen Qualität.

Zur Synthese des Reduktionsmittels wird die entsprechende Menge Tetraoctylammoniumbromid (im folgenden als N(oct)<sub>4</sub>Br bezeichnet) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und die stöchiometrische Menge einer 1 M Lösung von Kaliumtriethylborhydrid mittels eines Tropftrichters unter Rühren langsam zugetropft. Nach 30 min Rühren wird das ausgefallene Kaliumbromid mittels eines Einbaufilters über eine Glasfritte der Porosität 4 abgetrennt. Die erhaltene Lösung von Tetraoctylammoniumtriethylborhydrid (N(oct)<sub>4</sub>HB(et)<sub>3</sub>) wird mit THF auf eine Konzentration von 0,25 mol l<sup>-1</sup> verdünnt.

Die entsprechende Menge der wasserfreien Metallsalze (siehe Tabelle 6.1) wird mit  $N(\text{oct})_4\text{Br}$  in einem 100 ml Rundkolben in 50 ml wasserfreiem THF suspendiert bzw. gelöst. Die Menge des zugegebenen  $N(\text{oct})_4\text{Br}$  ergibt sich nach Gl. 6.1 als die Summe der zu reduzierenden Metallionen multipliziert mit deren Wertigkeit  $y$ .

$$n_{N(\text{oct})_4\text{Br}} = \sum y \times n_{MX_y} \quad [6.1]$$

M = Metall, X = einwertiges Gegenion

Die Lösung bzw. Suspension wird im Ölbad auf eine Temperatur von 40°C erwärmt. Nach 1h Rühren wird mittels eines Tropftrichters ein gegenüber der stöchiometrischen Menge 1,5 facher Überschuß  $N(\text{oct})_4\text{HB}(\text{et})_3$ -Lösung langsam unter Rühren zugetropft. Die erhaltene Kolloidlösung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend werden zur Zersetzung überschüssigen Reduktionsmittels 5 ml Aceton zugetropft.

Die entsprechende Menge Kohleträger (Vulcan XC-72, Cabot) wird in einem 250 ml Rundkolben in 100 ml THF suspendiert und zur Flutung der Poren für 15 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wird mittels eines Tropftrichters die Kolloidlösung unter Rühren langsam zugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur werden 100 ml Ethanol zugetropft und weitere 5 h gerührt. Anschließend wird der Katalysator in einem Einbaufilter durch eine Glasfritte der Porosität 4 abfiltriert, mehrmals mit Ethanol gespült und mit 100 ml Ethanol aus dem Filter gedrückt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser werden die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei 90°C abdestilliert, der Katalysator nach Abkühlen des Kolbens entnommen und im Mörser zerkleinert.

In Tab. 6.1. sind die Mengen der bei der Katalysatorpräparation verwendeten Edukte und Eduktmengen aufgelistet.

Katalysator	Metallsalze	Menge N(oct) <sub>4</sub> Br	Menge 0,25 M N(oct) <sub>4</sub> HB(et) <sub>3</sub> Lösung	Menge Kohleträger
Pt	0,136 g PtCl <sub>2</sub>	0,561 g	3,9 ml	0,40 g
Pt/Ru 1/1	0,089 g PtCl <sub>2</sub> 0,069 g RuCl <sub>3</sub>	0,915 g	10,1 ml	0,40 g
Pt/Pd 1/1	0,088 g PtCl <sub>2</sub> 0,059 g PdCl <sub>2</sub>	0,723 g	7,9 ml	0,40 g
Pt/Ni 1/1	0,136 g PtCl <sub>2</sub> 0,112 g NiBr <sub>2</sub>	1,12 g	12,3 ml	0,37 g
Pt/V 1/1	0,136 g PtCl <sub>2</sub> 0,080 g VCl <sub>3</sub>	1,40 g	15,3 ml	0,37 g
Pt/Mo 77/23	0,136 g PtCl <sub>2</sub> 0,042 g MoCl <sub>5</sub>	0,98 g	10,7 ml	0,39 g
Pt/Sn 3/1	0,136 g PtCl <sub>2</sub> 0,032 g SnCl <sub>2</sub>	0,75 g	8,2 ml	0,38 g
Pt/Ru/Sn 1/1/1	0,089 g PtCl <sub>2</sub> 0,069 g RuCl <sub>3</sub> 0,064 g SnCl <sub>2</sub>	1,282 g	14,7 ml	0,36 g
Pt/Ru/Mo 1/1/1	0,089 g PtCl <sub>2</sub> 0,069 g RuCl <sub>3</sub> 0,092 g MoCl <sub>5</sub>	1,832 g	20,1 ml	0,37 g
Pt/Ru/W 1/1/0,5	0,089 g PtCl <sub>2</sub> 0,069 g RuCl <sub>3</sub> 0,067 WCl <sub>6</sub>	1,469 g	16,1 ml	0,37 g
Pt/Ru/W 1/1/1	0,089 g PtCl <sub>2</sub> 0,069 g RuCl <sub>3</sub> 0,133 g WCl <sub>6</sub>	2,024 g	22,1 ml	0,34 g
Pt/Ru/W 1/1/1,5	0,089 g PtCl <sub>2</sub> 0,069 g RuCl <sub>3</sub> 0,199 g WCl <sub>6</sub>	2,578	28,1 ml	0,31 g
Pt/Ru/W 1/1/2	0,089 g PtCl <sub>2</sub> 0,069 g RuCl <sub>3</sub> 0,265 g WCl <sub>6</sub>	3,132 g	34,1 ml	0,28 g

Tab. 6.1: Verwendete Eduktmengen für die Synthese der Katalysatoren nach dem Bönemann-Verfahren.

### 6.1.2. Herstellung der komplexhaltigen Katalysatoren

Zur Herstellung der komplexhaltigen Katalysatoren wird zunächst der entsprechende Komplex in einem geeigneten Lösungsmittel (s. Tab. 6.2) gelöst; die Mengen, Lösungsmittel und die resultierende Platinbeladung vor der Temperaturbehandlung sind in Tab. 6.2. zusammengestellt;

Komplex	Menge Komplex [g]	Lösungsmittel	Pt-Beladung Katalysator [Gew.-%]
NiPCTSA*	0,125	H <sub>2</sub> O	16,0
CoPc	0,073	Pyridin	17,4
RhTPP-S**	0,119	H <sub>2</sub> O	16,1
VOPc	0,121	Pyridin	16,1
MnPcCl	0,077	Pyridin	17,3
FePc	0,073	Ethanol / NaOH	17,5

\* eingesetzt als Tetranatriumsalz NiPcTSA Na<sub>4</sub>

\*\*eingesetzt als Dikaliumsalz K<sub>2</sub>RhTPP-S

Tab. 6.2: Zusammenstellung der Mengen, Lösungsmittel und der resultierenden Platinbeladung vor der Temperung der komplexhaltigen Katalysatoren.

Im selben Lösungsmittel wie der verwendete Komplex werden 500 mg eines geträgerten, kommerziellen Platinkatalysators (20 Gew.-% auf Vulcan XC-72, E-TEK) suspendiert und für 15 min im Ultraschallbad behandelt. Mittels eines Tropftrichters wird unter Rühren die Komplexlösung zur Katalysatorsuspension langsam zugetropft. Die Mischung wird für 3 h unter Rückfluß gekocht, anschließend wird im Vakuum das Lösungsmittel abdestilliert. Der so erhaltene Katalysator wird gemörsert und verwendet oder zur Pyrolyse der Komplexe getempert. Dafür wird der Katalysator unter Stickstoffatmosphäre nach dem folgenden Temperaturprogramm erhitzt

Rampe 1: 1°C min<sup>-1</sup> von Raumtemperatur bis 100°C

Haltezeit 1 h bei 100°C

Rampe 2: 20°C min<sup>-1</sup> bis 600°C

Rampe 3: 5°C min<sup>-1</sup> bis 700°C

Haltezeit 30 min bei 700°C

Abschalten der Heizung, Abkühlen auf Raumtemperatur

## **6.2. Elektrochemische Charakterisierung der Katalysatoren**

### **6.2.1. Messungen zur Methanoloxidation in Halbzellen**

#### **6.2.1.1. Herstellung der katalysatorbeschichteten Glaskohlenstoffelektroden**

Die Stirnseite der Glaskohlenstoffelektroden ( $\varnothing$  7 mm,  $A = 0,385 \text{ cm}^2$ , Länge 10 cm, Sigradur<sup>®</sup> G, Hochtemperatur Werkstoffe, Thierhaupten) wird mittels Diamantsuspension (Struers,  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ ) poliert und anschließend im Ultraschallbad in Aceton, Ethanol und bidest. Wasser gereinigt.

Zur Beschichtung der Elektroden wird eine Katalysatorsuspension mit einem Edelmetallgehalt von  $2 \text{ mg ml}^{-1}$  wie folgt hergestellt:

Die entsprechende Menge Katalysator wird im Mörser zerkleinert, in 1 ml bidest. Wasser suspendiert und nach Zugabe von 9 ml Ethanol für 15 min im Ultraschallbad homogenisiert. Für jede Elektrode werden  $32,5 \mu\text{l}$  der Suspension mit  $6,7 \mu\text{l}$  Nafionlösung (1 Gew.-% in Methanol / bidest. Wasser 1/1 vol/vol, Herstellung s. unten),  $0,2 \mu\text{l}$  Triethylphosphat und  $10 \mu\text{l}$  bidest. Wasser im Ultraschallbad vermischt. Die Mischung wird mittels einer Mikroliterpipette auf die Stirnseite der Glaskohlenstoffelektrode aufgebracht. Nach Verdunsten von Alkohol und Wasser werden die Elektroden für eine Minute bei  $160^\circ\text{C}$  in einer Stickstoffatmosphäre getempert, um die Phaseninversion des Nafions zu induzieren.

#### **6.2.1.2. Aufbau der Halbzelle zur Vermessung der katalysierten Glaskohlenstoff (GC)-Elektroden**

Die Meßanordnung zur Vermessung der katalysierten Glaskohlenstoffelektroden besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß von 12,3 cm Durchmesser und einer Höhe von 11,2 cm, welches mittels eines Heizrührers beheizt werden kann. Ein PTFE-Deckel mit einem o-Ring als Dichtung wird mit Hilfe von Spannschrauben gasdicht auf das Gefäß gepreßt. Im Deckel sind ein Rückflußkühler über eine Steckverbindung sowie ein Gaseinleitungsrohr, ein Kontaktthermometer, die Referenzelektrode, die Gegenelektrode sowie acht Arbeitselektroden über Quetschverbindungen gasdicht angebracht. Als Gegenelektrode wird ein Graphitring

von 0,5 cm Dicke, einem äußeren Durchmesser von 12,0 cm und einem inneren Durchmesser von 11,0 cm verwendet, der mittels eines eingeschraubten Graphitstabs, der über den Deckel nach außen geführt wird, fixiert und kontaktiert. Die Arbeitselektroden werden so eingesetzt, daß der Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode 1 cm beträgt.

Als Referenzelektrode dient eine selbst hergestellte dynamische Wasserstoffelektrode (DHE), die in einem Glasrohr in den Elektrolyten eintaucht.

Der Aufbau der Referenzelektrode ist in Abb. 6.1 schematisch dargestellt.

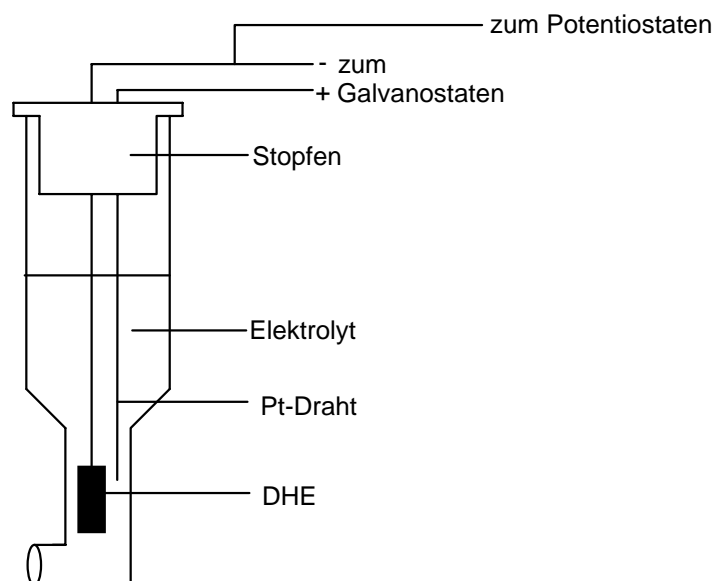


Abb. 6.1.: Schematischer Aufbau der als Referenzelektrode verwendeten DHE.

Als Referenzelektrode fungiert ein galvanisch platiertes Platinblech, welches gegen den Platindraht als Katode geschaltet wird. Mittels eines im Haus hergestellten Galvanostaten wird ein Strom von 150  $\mu\text{A}$  aufgeprägt, der während der gesamten Messung konstant gehalten wird. Gegen eine Silber-Silberchloridelektrode ( $\varphi_{00} = +0,2224 \text{ V vs. NHE}$  [10]) weist diese Referenzelektrode ein Potential von 210 mV auf, was einem Potential von 22 mV vs. NHE entspricht und somit gut mit dem berechneten Potential dieser Elektrode übereinstimmt (vgl. Kap. 4.3).

### **6.2.1.3. Aufnahme der Strom / Potential-Kurven der katalysierten Glaskohlenstoff (GC)-Elektroden**

Unmittelbar nach Abkühlen der Elektroden werden diese mittels eines Potentiostats (Amel Instruments Model 2049) auf +0,075 V vs. DHE polarisiert und in den N<sub>2</sub>-gespülten, auf 70°C temperierten Grundelektrolyten (1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, hergestellt durch Verdünnen von 96%-iger Schwefelsäure puriss. p.A., Aldrich, mit bidest. Wasser) eingebracht, wobei der Rührer läuft. Nach 20 Minuten wird soviel Methanol zugegeben, daß sich eine Konzentration von 1 mol l<sup>-1</sup> ergibt.

#### **6.2.1.3.1. Aufnahme der quasistationären Strom-Potential-Kurven**

Drei Minuten nach Zugabe des Methanols wird der Rührer abgeschaltet und das Potential der Arbeitselektrode auf den Startwert der Messung, 300 mV vs. DHE, eingestellt. Nach 15 Minuten wird der fließende Strom registriert und das Potential um 50 mV erhöht. Dies wird bis zum Erreichen des Endpotentials von 700 mV fortgeführt. Je Katalysatorsystem wurden wenigstens drei katalysatorbeschichtete Glaskohlenstoffelektroden hergestellt und vermessen, um die Belastbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

#### **6.4.1.3.2. Aufnahme der potentiodynamischen Voltammogramme**

Die Elektroden werden wie in [6.2.1] beschrieben bei einem Potential von 0,075 V vs. DHE in den Elektrolyten eingebracht. Drei Minuten nach Zugabe des Methanols wird mittels eines Scangenerators (Wenking VSG 72) ein Potentialsweep der Geschwindigkeit 1 mV s<sup>-1</sup> abgefahren und die Strom/Potentialkurve registriert. Bei Erreichen eines Stroms von 1,5 mA wird der Scan beendet, da höhere Stromwerte für die Erfassung des Einsatzpotentials der Methanoloxidation an der katalysierten Glaskohlenstoffelektrode unerheblich sind.

### **6.2.1.4. Herstellung der Nafionlösung für die Beschichtung der GC Elektroden**

10 ml einer 5 Gew.-% Nafionlösung in einer Mischung von aliphatischen Alkoholen und Wasser (Aldrich) werden in ein 60 ml Druckaufschlußgefäß aus Teflon<sup>®</sup>

gegeben. Bei geöffnetem Deckel verdunstet das Lösungsmittel bei Raumtemperatur, die entstandene Nafionschicht wird durch 24 stündiges Trocknen im Exsikkator über Silicagel unter Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Es werden 40 ml einer 50/50 vol/vol Methanol/Wasser-Mischung zugegeben und das verschlossene Gefäß im Trockenschrank für 48 h auf eine Temperatur von 120°C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Nafion-Lösung mit Methanol/Wasser Gemisch verdünnt bis die gewünschte Konzentration von 1 Gew.-% Nafion erreicht war. Die so hergestellte Nafionlösung ist vollkommen klar, durch die relativ niedrige Temperatur beim Lösen des Nafions kommt es zu keinen Reaktionen des Methanols wie z.B. der säurekatalysierten Bildung von Dimethylether, so daß eine Nafionlösung in einem definierten Lösungsmittelgemisch erhalten wird.

## **6.2.2. Messungen zur H<sub>2</sub>/CO- und Methanoxidation in Einzelzellen**

### **6.2.2.1. Herstellung von Elektrode-Membran-Elektrode-Einheiten**

Zur Herstellung der EME-Einheiten wird zunächst die Nafion-117 Membran für 2 h in 2,5 M Natronlauge bei 100°C in die mit Natriumionen beladene Form überführt. Nach Abspülen anhaftender Natronlauge wird die Membran auf einem beheizbaren Aluminium-Vakuumtisch durch ein angelegtes Wasserstrahlvakuum mit Hilfe einer Aluminiummaske mit Silikondichtung, die eine freie Fläche von 5 x 5 cm<sup>2</sup> aufweist, fixiert und auf eine Temperatur von 100°C gebracht.

Bei der Herstellung der Elektroden wird nach [151] vorgegangen. Eine Suspension, die neben dem Katalysator Nafionlösung (5 Gew.-% in Wasser und aliphatischen Alkoholen, Aldrich), Glycerin, Wasser und Tetrabutylammoniumhydroxid (TBA, eingesetzt in Form einer 40 Gew.-% Lösung in Wasser, Aldrich) in den folgenden Mengen enthält

Katalysator	3,0 Gew.-%
Nafionlösung	29,6 Gew.-%
Glycerin	37,0 Gew.-%
Wasser	25,9 Gew.-%
TBA	4,4 Gew.-%



wird für 15 min im Ultraschallbad homogenisiert. Daraufhin wird mit Hilfe eines Drucksprüngeräts die Suspension wiederholt in dünnen Schichten auf die freie Membranfläche aufgebracht, wobei jede Schicht vor Aufbringen der folgenden Lage für 2 min getrocknet wird. Nachdem die Hälfte der Suspension auf die Membran aufgebracht ist wird der Vakuumtisch auf 150 °C geheizt und bis zum Ende der Raumentwicklung bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 100°C wird der Sprühvorgang mit der restlichen Suspension wiederholt, ebenfalls gefolgt von der Temperaturbehandlung bei 150°C. Nach Abkühlen der Elektrode wird der Elektrode-Membran-Verbund in dest. Wasser gequollen und mit der Elektrode nach unten auf dem kalten Vakuumtisch plaziert. Nach Heizen des Tisches auf 100°C wird die zweite Elektrode analog der Ersten aufgesprüht. Nach Abkühlen des Vakuumtisches wird die Elektrode-Membran-Elektrode-Einheit für 2 h bei 100°C in 2M Schwefelsäure reprotoniert und für weitere 2 h in dest. Wasser bei 90°C gespült. Die EME-Einheit wird für 5 min zwischen Zellstoff getrocknet in einen kommerziell erhältlichen Graphit-Einzelzellblock (FC 25-01SP Electrochem Inc., Woburn, MA) eingebaut. Der Zellenblock besteht aus zwei Graphit-Halbschalen, in welche an den Innenseiten Gasverteilerstrukturen von 5x5 cm<sup>2</sup> Größe eingefräst sind. Die Zu- und Abfuhr der Gase erfolgt über gebohrte Kanäle, zur gleichmäßigen Gasverteilung sind zwischen Elektroden und Zellenblock hydrophobierte Graphitpapiere der Größe 5x5 cm eingelegt (Toray TGPH-090, Dicke 0,26 mm [18]). Die Stromabnahme erfolgt an den Außenseiten der Halbschalen über vergoldete Kupferplatten, an denen auch die Flächenheizelemente angebracht sind. Zwischen die Halbschalen werden zur Dichtung und elektrischen Isolation PTFE-Dichtungen von 0,25 mm Dicke eingelegt, bevor diese durch acht elektrisch gegen den Zellblock isolierte Schrauben miteinander verbunden werden.

#### **6.2.2.1. Aufbau der Teststände und Betrieb der Zellen**

Die Regelung der Gasversorgung der Zellen erfolgt über Massendurchflußregler. Als Anodengas werden 150 Nml min<sup>-1</sup> Wasserstoff (N3.0, Linde) verwendet wobei die Möglichkeit der Zuspeisung einer Kohlenmonoxid-Stickstoff-Mischung (1,5 vol-% CO, Linde) zum Anodengas besteht, um den Betrieb mit CO-haltigem Wasserstoff zu realisieren. Um ein Auskondensieren des Wasserdampfes zu verhindern, werden die Gasleitungen vom Befeuchter zur Zelle mit Hilfe von Heizschläuchen bzw.

Heizbändern auf eine Temperatur von 90°C gebracht. Als Kathodengas dient Sauerstoff (N 3.0, Linde), dessen Volumenstrom 75 Nml min<sup>-1</sup> beträgt. Es besteht die Möglichkeit, Anoden- und Kathodenraum separat mit Stickstoff zu spülen, wobei anodenseitig eine Befeuchtung des Stickstoffs möglich ist. Nach Einbau der Zelle wird diese zunächst mit Stickstoff gespült, um die Anwesenheit von Sauerstoff in der Anode und damit das Risiko einer Knallgasreaktion auszuschließen.

Die Zelle wird durch zwei Flächenheizelemente auf Betriebstemperatur gehalten, die über einen mit einem NiCr/Ni Thermoelement versehenen Regler angesteuert werden. Im Betrieb mit Wasserstoff bzw. H<sub>2</sub>/CO-Mischungen beträgt die Zelltemperatur 75°C, Im Betrieb mit Methanol 95°C. Alle Gasleitungen bestehen aus Dekabonschläuchen (Serto GmbH, Fuldabrück), die durch ihre Aluminiumeinlage im Gegensatz zu PTFE-Schläuchen völlig undurchlässig für Gase sind und die durch Messingverschraubungen miteinander verbunden sind. Im Betrieb mit Methanol als Brennstoff wird ein Methanol/Wasser-Gemisch (1mol l<sup>-1</sup> Methanol in Wasser) in einem auf 150°C geheizten Edelstahlverdampfer verdampft und durch einen Stickstoffstrom (50 ml min<sup>-1</sup>) über eine auf 100°C erwärmte Leitung in die Zelle eingebracht. Die Zufuhr des Methanol-Wasser-Gemisches zum Verdampfer erfolgt durch eine peristaltische Pumpe, die auf eine Fördermenge von 1 ml min<sup>-1</sup> eingestellt ist. Im Direktmethanolbetrieb dient ein Volumenstrom von 100 Nml min<sup>-1</sup> Sauerstoff (N3.0, Linde) als Kathodengas.

Der schematische Aufbau der Teststände ist in den Abb. 6.2 und 6.3 für Wasserstoff- und Methanolbetrieb dargestellt.

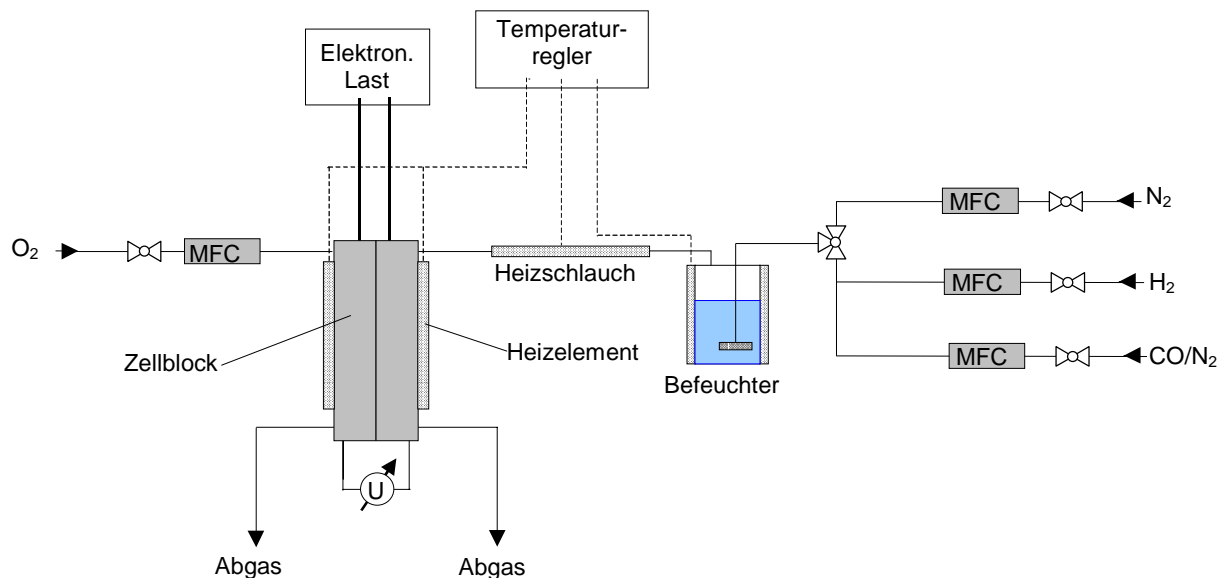


Abb. 6.2: Schematischer Aufbau der Teststände für Wasserstoff- und H<sub>2</sub>/CO-Betrieb (MFC = Massendurchflußregler)

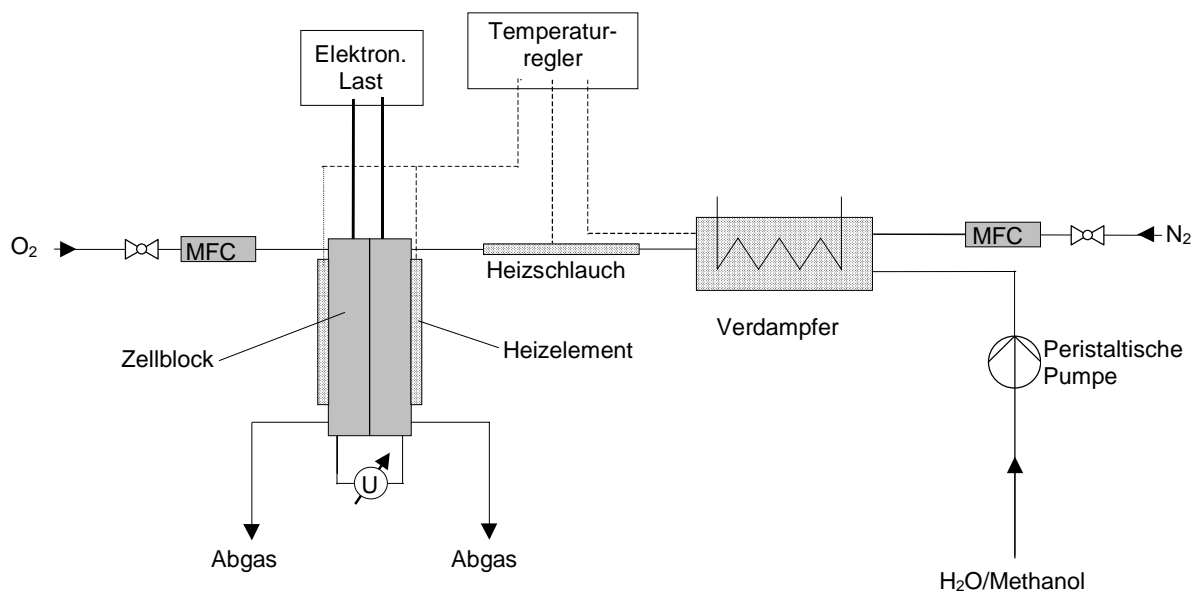


Abb. 6.3: Schematischer Aufbau der Teststände für Methanolbetrieb

Vor Aufnahme der Stromspannungskurven wird die Zelle für wenigstens 10 Tage im Wasserstoffbetrieb unter Kurzschluß betrieben, um Natrium- und Tetrabutylammoniumionen, die aus der Herstellung noch in der Zelle vorhanden sind, aus der MEA zu entfernen.

Die Regelung des Stroms erfolgt über eine im Haus hergestellte variable elektronische Last. Die Aufnahme der Stromspannungskennlinien erfolgt

galvanostatisch absteigend, d.h. vom Kurzschlußstrom bis null. Die Haltezeit je Stromwert beträgt 2 Minuten, die zugehörige Zellspannung wird von einem im Haus angefertigten Voltmeter erfaßt. Je Katalysatorsystem wurden wenigstens drei MEAs hergestellt und vermessen, um die Belastbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

## Literatur

- 1 DaimlerChrysler Kommunikation, Stuttgart, 3/1999.
- 2 B. Ganser, Berichte des Forschungszentrum Jülich, 2748, 1993.
- 3 M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. New Materials for Electrochem. Systems* **1** (1998) 39.
- 4 M. Specht, F. Staiss, A. Bandi, T. Weimer, *Int. J. Hydrogen Energy* **23** (1998) 387
- 5 J. Müller, P. Urban, R. Wezel, M. Kevin, J. Zhang, World Patent WO 99/44253, 1999.
- 6 J. Wang, S. Wasmus, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 4218.
- 7 P. Ekdunge, M. Raberg, *Int. J. Hydrogen Energy* **23** (1998) 381.
- 8 W.G. Grot, *Macromol. Symp.* **82** (1994), 161.
- 9 I. Barin Hrsg., Thermochemical Data of pure substances, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
- 10 C. H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, 3.Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- 11 J O'M Bockris, A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry 2, Plenum Press, New York, 1970.
- 12 Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1254
- 13 R. Adzic in P.N. Ross Hrsg., Electrocatalysis, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1998, 197-242.
- 14 B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Can. J. Chem.* **75** (1997) 1465.
- 15 T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *Surf. Science* **335** (1995) 353.
- 16 H. A. Gasteiger, N.M. Marcovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12020.
- 17 S. Mukerjee, mündliche Mitteilung, Oktober 1999.
- 18 Angaben des Herstellers E-TEK, Natick, MA, USA.
- 19 S. Gamburgzew, O.A. Velev, S. Srinivasan, A.J. Appleby, in The Electrochemical Society Proceedings Volume 97-13 des 191<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, Montreal, 1997.
- 20 R. Coté, G. Lalande, G. Faubert, D. Guay, J.P. Dodelet, G. Dénès, *J. New Materials for Electrochem. Systems* **1** (1998) 7.

- 21 R.W. Reeve, P.A. Christensen, A. Hamnett, S.A. Haydock, S.C. Roy, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 3463.
- 22 J.A.R. van Veen, J.F. van Baar, K.J. Kroese, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **77** (1981) 2827.
- 23 H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, in *Topics in current chemistry* 61, Dyestuffs, Springer Verlag Berlin 1976, 165.
- 24 M. Kirschenmann, D. Wöhrle, W. Vielstich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92** (1988) 1403.
- 25 R. Holze, I. Vogel, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.* **210** (1986), 277.
- 26 J.A.R. van Veen, J.F. van Baar, C.J. Kroese, J.G.F. Coolegem, N. de Wit, H.A. Colijn, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85** (1981), 693.
- 27 J.A.R. van Veen, H.A. Colijn, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85** (1981), 700.
- 28 A. van der Putten, A. Elzing, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.* **205** (1986), 233.
- 29 Y-K Choi, S. Jein, J-K Park, K-H. Chjo, *Electrochim. Acta* **42** (1997), 1287.
- 30 H.P. Dhar, R. Darby, V.Y. Young, R.E. White, *Electrochim. Acta* **30** (1985) 423.
- 31 J.F. van Baar, J.A.R. van Veen, N. de Wit, *Electrochim. Acta* **27** (1982) 57.
- 32 K. Christmann in P.N. Ross Hrsg., *Electrocatalysis*, 1. Aufl. 1998, Wiley-VCH, Weinheim, 1-42.
- 33 H. Wendt, S. Rausch, T. Borucinski, *Advances in catalysis* **40** (1994) 87.
- 34 T. Engel, G. Ertl, *Adv.Catal.* **28** (1979) 1.
- 35 H. Igarashi, T. Fujino, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* 391 (1995) 119.
- 36 H. Kita, S. Ye, K. Sugimura, *J. Electroanal. Chem.* **297** (1991) 283.
- 37 S. Gottesfeld, J. Pafford, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 2651.
- 38 R.J. Bellows, E. Marucci-Soos, R.P. Reynolds, 194<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, Abstracts Volume 98-2, 1998, Boston, 1082.
- 39 V.M. Schmidt, H.-F. Oetjen, J. Divisek, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) L237.
- 40 R.J. Bellows, E.P. Marucci-Soos, D.T. Buckley, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1998) 1235.
- 41 M.S. Wilson, C.R. Derouin, J.A. Valerio, S. Gottesfeld, Proceedings of the 28<sup>th</sup> Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1993.
- 42 V.S. Bagotzky, Y.B. Vassilyev, *Electrochim. Acta* **12** (1967) 1323.

- 43 A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.-M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **444** (1998) 41.
- 44 S. Wasmus, A. Küver, *J. Electroanal. Chem.* **461** (1999) 14.
- 45 N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, X. Jiang, I Villegas, M.J. Weaver, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 91.
- 46 D. Dobos, *Electrochemical Data*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1975.
- 47 A. Honji, T. Mori, Y. Hishinuma, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 2084.
- 48 A. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., VCH Verlag Weinheim 1976.
- 49 F. Parmigiani, E. Kay, P.S. Bagus, *J. Electron Spectrosc. and relat. Phen.* **50** (1990) 39.
- 50 Y. Takasu, Y. Fujii, K. Yasuda, y. Iwanaga, Y. Matsuda, *Electrochim. Acta* **34** (1989) 453.
- 51 S. Mukerjee, *J. Appl. Electrochem.* **20** (1990) 537.
- 52 M. Watanabe, H. Sei, P. Stoneheart, *J. Electroanal. Chem.* **261** (1989) 375.
- 53 M. Peuckert, T. Yoneda, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 944.
- 54 D.M. Collins, W. E.Spicer, *Surf. Sci.* **69** (1977) 85.
- 55 S.N. Raicheva, M.V. Christov, E.I. Sokolova, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 1669.
- 56 Machida, M. Enyo, G. Adachi, J. Shiokawa, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 1955.
- 57 G. Tremiliosi-Filho, H. Kim, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, B. Grzybowska, P. Kuleszka, *J. Electroanal. Chem.* **467** (1999) 143.
- 58 M.M.P. Janssen, J. Moolhuysen, *Electrochim. Acta* **21** (1976) 869.
- 59 M.M.P. Janssen, J. Moolhuysen, *Electrochim. Acta* **21** (1976) 861.
- 60 B. Bittins-Cattaneo, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* **238** (1987) 151.
- 61 H. Kita, H. H. Nakajima, K. Shimazu, *J. Electroanal. Chem.* **248** (1988) 181.
- 62 K. v. Benda, H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede, *Battelle Frankfurt, Informationshefte* **11** (1971) 49.
- 63 G. Richter, F.v. Sturm, K. Mund, *Battelle Frankfurt, Informationshefte* **11** (1971) 45.
- 64 J. O'M. Bockris, H. Wroblowa, *J. Electroanal. Chem.* **7** (1964), 428.

- 65 V.S. Éntina, O.A. Petrii, *Elektrokhimiya* **4** (1967) 678.
- 66 L.W. Niedrach, D.W. McKee, J. Paynter, I.F. Danzig, *Electrochem. Technol.* **5** (1967) 318.
- 67 H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 8290.
- 68 E. Ticianelli, J.G. Beery, M.T. Paffett, S. Gottesfeld, *J. Electroanal. Chem.* **258** (1989) 61.
- 69 K.A. Friedrich, K.-P. Geyzers, U. Linke, U. Stimming, J. Stumper, *J. Electroanal. Chem.* **402** (1996) 123.
- 70 H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem* **98** (1994) 617.
- 71 H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 1825.
- 72 H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16757.
- 73 T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P. Britz, H. Bönemann, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 925.
- 74 T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stáb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1296.
- 75 T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1296.
- 76 F. Gloaguen, T. Napporn, M.-J. Croissant, S. Berthelot, J.-M. Léger, C. Lamy, S.Srinivasan, Proceedings of the Symposium on Electrode materials and processes for energy conversion and storage IV, The electrochemical Society Proceedings volume 97-13, 1997, 131.
- 77 T.J. Schmidt, H.A., Gasteiger, R.J. Behm, *Electrochem. Commun.* **1** (1999) 1.
- 78 D.S. Cameron, G.A. Hards, D. Thompsett, A. Landgrebe, R.K. Sen, D.J. Wheeler Hrsg., Proceedings of the workshop on direct methanol – air fuel cells, The Electrochemical Society Proceedings Volume PV 92-14, 10.
- 79 T. Iwasita, F.C. Nart, W. Vielstich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 1030.
- 80 D.R. Rolison, P.L. Hagans, K.E. Swinder, J.W. Long, *Langmuir* **158** (1999) 774.
- 81 H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 8945.
- 82 H. Wang, H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 2587.



- 83 H. A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Catal. Letters* **36** (1996) 1.
- 84 136 A.N. Haner, P.N. Ross, U. Bardi, A. Atrei, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992) 2718.
- 85 A.N. Haner, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3740.
- 86 S.J. Lee, S. Mukerjee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3283.
- 87 T.J. Schmidt, H.A., Gasteiger, R.J. Behm, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2** (1999) 27.
- 88 Y. Morimoto, E.B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **441** (1998) 77.
- 89 K.J. Clathro, *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 1608.
- 90 G.L. Troughton, A. Hamnett, *Bulletin of Electrochemistry* **7** (1991) 488.
- 91 A.S. Aricò, V. Antonucci, N. Giordano, *J. Power Sources* **50** (1994) 295.
- 92 T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 1871.
- 93 Y. Morimoto, E.B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **444** (1998) 95.
- 94 L.W. Niedrach, H.I. Zeliger, *Electrochem. Technol.* **116** (1969) 152.
- 95 L.W. Niedrach, I.B. Weinstock, *Electrochem. Technol.* **3**, 1965, 270-275
- 96 K.Y. Chen, P.K. Shen, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) L185.
- 97 P.K. Shen, K.Y. Chen, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995), L85.
- 98 A.C.C. Tseung, K.Y. Chen, *Catal. Today* **38** (1997) 439.
- 99 H. Binder A. Köhling, G. Sandstede, in G. Sandstede Hrsg., *From Electrocatalysis to Fuel Cells*, University of Washington Press, Seattle, 1972, 59-79.
- 100 P.K. Shen, K.Y. Chen, A.C.C. Tseung, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994), 3089.
- 101 P.K. Shen, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 3082.
- 102 A.C.C. Tseung, Proc. Of the 186<sup>th</sup> meeting of the Electrochemical Society, PV 93-1, ext. Abs. 576, Hawaii, 1993.
- 103 A.C.C. Tseung, Proc. Of the 186<sup>th</sup> meeting of the ECS, PV 93-1, ext. Abs. 1778, Hawaii, 1993.
- 104 A.K. Shukla, K.V. Ramesh, R. Manoharan, P.R. Sarode, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** (1985) 1261.
- 105 A. Fischer, Dissertation, TH Darmstadt 1996.
- 106 M. Götz, Diplomarbeit, TH Darmstadt, 1997.
- 107 B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 2494.

- 108 B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1613.
- 109 S. Mukerjee, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, J.R. Giallombardo, E.S. De Castro, *Electrochem. Solid State Lett.* **2** (1999) 12.
- 110 B.N. Grgur, G. Zhuang, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 3910.
- 111 B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, in Proton conducting membrane fuel cells, S. Gottesfeld, T. Fuller, G. Halpert Hrsg., The Electrochemical Society Proceedings Volume, PV 98-27, 1998, 176.
- 112 P.N. Ross, J. Giallombardo, E. De Castro, Extended Abstracts of the National Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA, Courtesy Associates, Inc., Washington, DC, Extended Abstracts of the National Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA, Courtesy Associates, Inc., Washington, DC, 1998, Abstract 59.
- 113 J.A. Shropshire, *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 465.
- 114 Binder, A. Köhling, G. Sandstede, *Energy conversion* **11** (1971) 17.
- 115 J. Wang, H. Nakajima, H. Kita, *Electrochim. Acta* **35** (1990), 323.
- 116 K. Lasch, L. Jörissen, J. Garche, *J. Power Sources* **84** (1999) 225.
- 117 H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede in G. Sandstede Hrsg., From Electrocatalysis to Fuel Cells, Universtiy of Washington Press, Saettle, 1972, 43-58.
- 118 A. Hamnett, B.J. Kennedy, *Electrochim. Acta* **33** (1988) 1613.
- 119 R. Liu, K.L. Ley, C. Pu, Q. Fan, N. Leyarowska, C. Segre, E.S. Smotkin in Electrode processes VI, Hrsg. A. Wieckowski, K. Itaya, The Electrochemical Society Proceedings Volume PV 96-8, 341.
- 120 K.-L. Ley, R. Xou, C. Pu, Q. Fan, N. Leyarovska, C. Segre, E.S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1543.
- 121 D.W. McKee, M.S. Pak, *Electrochem. Technol.* **116** (1969) 516.
- 122 P.N. Ross, in P.N. Ross Hrsg., *Electrocatalysis*, 1. Aufl. 1998, VCH Weinheim S. 43-74
- 123 Y. Gauthier, Y. Joly, R. Baudoing, J. Rundgren, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 6216.
- 124 M. Watanabe, H. Igarashi, T. Fujino, *Electrochemistry (Tokio)* **67** (1999) 1194.
- 125 J.F. van Baar, J.A.R. van Veen, J.M. van der Eijk, Th.J. Peters, N. de Wit, *Electrochim. Acta* **27** (1982) 1315.

- 126 S. Sarangapani, S. Sarangapani, Extended Abstracts of the Electrochemical Society 1968, Abstracts 475 und 476.
- 127 J.S. Bett, H.R. Kunz, A.J. Aldykiewicz Jr., J.M. Fenton, W.F. Bailey, D.V. McGrath, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 3645.
- 128 J. Divisek, M. Eikerling, V. Mazin, H. Schmitz, U. Stimming, Y. Volfkovich, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2677.
- 129 D. Weng, J.S. Wainright, U. Landau, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1260.
- 130 T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 1981.
- 131 T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 2334.
- 132 H.L. Yeager, A. Steck, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 1880.
- 133 C.R. Martin, T.A. Rhoades, J.A. Ferguson, *Anal. Chem.* **54** (1982), 1639.
- 134 R.B. Moore, C.R. Martin, *Anal. Chem.* **58** (1986) 2569.
- 135 G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, *Macromolecules* **20** (1987) 1425.
- 136 W.G. Grot, F. Chadds, European patent EP 0066369, 1982.
- 137 M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* **229** (1987) 395.
- 138 R. Manoharan, D.D. Sarma, A.K. Shukla, *J. Power Sources* **13** (1984) 273.
- 139 J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy, R. Manoharan, S.A. Weeks, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 199.
- 140 R. Adams, R.L. Schriener, *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923) 2171.
- 141 H. Bönemann, W. Brijoux, T. Joußen, *Angew. Chem.* **102** (1990) 324.
- 142 H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J. Organomet. Chem.* **520** (1996) 143.
- 143 H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, *Angew. Chem.* **103** (1991) 1344.
- 144 F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994) 863.
- 145 J. Maruyama, M. Inaba, Z. Ogumi, *J. Electroanal. Chem.* **458** (1998) 175.
- 146 P.S. Kauranen, E. Skou, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 909.
- 147 A. Küver, I. Vogel, W. Vielstich, *J. Power Sources* **52** (1994) 77.
- 148 B. Krause, Diplomarbeit, TU Darmstadt, 1998.
- 149 W. Zou, R.D. Gonzalez, *J. Catal.* **133** (1992), 202.

- 150 N.M. Markovic, Vortrag auf dem 3<sup>rd</sup> international Symposium on Electrocatalysis, 11.-9.9. 1999, Portoroz, Slovenien.
- 151 Z. Veziridis, Diplomarbeit, TH Darmstadt 1995.

### Symbolverzeichnis

A	Fläche	[cm <sup>2</sup> ]
D	Diffusionskoeffizient	[cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
G	Freie Enthalpie	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
H	Enthalpie	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
I	Stromstärke	[A]
J	Stoffstromstärke	[mol s <sup>-1</sup> ]
R	Elektrischer Widerstand	[Ω]
S	Spezifische Oberfläche	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
T	Temperatur	[K]
U	Spannung	[V]
V	Volumen	[cm <sup>3</sup> ]
c	Konzentration	[mol dm <sup>-3</sup> ]
d	Dicke	[m]
d	Partikelgröße	[m]
i	Stromdichte	[A cm <sup>-2</sup> ]
i <sub>0</sub>	Austauschstromdichte	[A cm <sup>-2</sup> ]
j	Stoffstromdichte	[mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
p	Leistungsdichte	[W cm <sup>-2</sup> ]
p	Partialdruck	[Pa]
η	Wirkungsgrad	[%]
η	Überspannung	[V]
ρ	Dichte	[g cm <sup>-2</sup> ]
v <sub>e</sub>	Anzahl der Elektronen pro Formelumsatz	

## Lebenslauf

Michael Götz

- 06.06.1972            Geboren in Wertheim.
09. 1978 – 08. 1982    Besuch der Grundschule Lohr am Main.
- 09.1982 – 07. 1991    Besuch des Franz-Ludwig von Erthal-Gymnasiums Lohr am Main.
- 10.1991 – 10.1993    Studium der Chemie an der Justus-Liebig Universität Gießen.
- 10.1993 – 01.1997    Studium der Chemie an der TH Darmstadt, Diplomarbeit am Institut für Chemische Technologie unter der Leitung von Prof. Dr. H. Wendt. Thema der Diplomarbeit: *„Untersuchungen zur Elektrokatalyse der anodischen Methanoloxidation in Membranbrennstoffzellen“*.
- 02.1997 – 04.2000    Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Technologie der TU Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. H. Wendt. Thema der Dissertation: *„Katalysatorentwicklung für die anodische Oxidation von Methanol und CO-haltigem Wasserstoff in Membranbrennstoffzellen“*