Charakterisierung von Elektrokatalysatoren für den Einsatz in alkalischen Brennstoffzellen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) angenommene Dissertation

> von Frau Lisa Maria Uhlig, M.Sc. geboren am 13.08.1987 in Aurich

> > Oldenburg, August 2018

Die experimentelle Arbeit für diese Dissertation wurde in der Zeit vom Januar 2013 bis Juli 2016 bei NEXT ENERGY · EWE-Forschungszentrum für Energietechnologie e. V., im Bereich Brennstoffzellen, unter der Anleitung von Herrn Dr. Alexander Dyck durchgeführt. Betreuender Gutachter war Herr Prof. Dr. Gunther Wittstock, Institut für Chemie, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Universität Oldenburg.

Die untersuchten Katalysatormaterialien wurden im Rahmen einer Kooperation vom Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. zur Verfügung gestellt. Die Beiträge der Kooperationspartner sind in den jeweiligen Abschnitten deklariert.

Während des Promotionsstudiums betreute ich den Forschungsaufenthalt von Douglas Stewart. Aus den erzielten Forschungsergebnissen resultierten gemeinsame Publikationen, die in dieser Dissertationsschrift mit aufgeführt sind.

In den Monaten März und April 2014 fand ein Auslandsaufenthalt für die Untersuchung der Degradation von Katalysatormaterial mittels *identical location TEM* an der University Victoria in Victoria (Kanada) in der Arbeitsgruppe von Prof. Nedjib Djilali des Institute for Integrated Energy Systems statt.

Gutachter: Prof. Dr. Gunther Wittstock Zweitgutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus Tag der Disputation: 20.12.2018

Abstract

The focus of this work is the electrochemical characterisation of catalysts for the usage in alkaline fuel cells. Catalyst materials were characterised with a rotating ring-disk electrode, an established method to determine the activity of the catalyst e.g. regarding the oxygen reduction reaction.

The catalysts resulted from reaction of cobalt acetate and vulcan as support material under a low-temperature plasma with nitrogen while varying the plasma power during synthesis. In addition to cobalt modifications, the catalysts also contain nitrogen-functionalized groups which are supposed to have an influence on the activity of the catalyst.

The influence of plasma power on the activity of the catalyst towards the oxygen reduction reaction was studied. Since the catalysts have been synthesised for the usage in alkaline fuel cells, the electrochemical studies have been carried out in alkaline electrolytes. The fuel cell operating temperature is significantly above room temperature, that is why the temperature influence of the electrolyte on the activity of the catalyst was observed as well. In addition to the different parameters during the synthesis and the operating temperature, the layer thickness of the catalysts in the fuel cell system is an important aspect, while the profitability of the material, in addition to the activity, gains relevance. Thus, different loadings of a promising catalyst on the rotating ring disk electrode were also electrochemically investigated for activity towards the oxygen reduction reaction. Eventually, the most promising catalyst was also tested as an alkaline single cell in the fuel cell test stand.

Furthermore, degradation mechanisms, which can be caused by electrochemical measurements, were tested by transmission electron microscopy with a commercially available cobalt catalyst.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der elektrochemischen Charakterisierung von Katalysatoren für den Einsatz in alkalischen Brennstoffzellen mittels rotierender Ring-Scheibenelektrode. Die elektrochemische Charakterisierung von Katalysatormaterial mit einer rotierenden Ring-Scheibenelektrode ist eine etablierte Methode die Aktivität des Katalysators hinsichtlich der Sauerstoffreduktion zu ermitteln.

Die Katalysatoren entstanden durch Umsetzen von Cobaltacetat und Vulcan (als Trägermaterial) mittels Stickstoff-Tieftemperaturplasma unter Variation der Plasma-Leistung. Somit enthalten die Katalysatoren, neben Cobalt-Modifikationen, auch Stickstofffunktionalisierte Gruppen, die einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben.

Der Einfluss der Plasma-Leistung (während der Synthese) auf die Aktivität des hergestellten Katalysators gegenüber der Sauerstoffreduktionsreaktion wurde untersucht und stellt den Hauptbestandteil dieser Arbeit dar. Die Katalysatoren wurden für die Anwendung in alkalischen Brennstoffzellen synthetisiert, deshalb erfolgten die elektrochemischen Untersuchungen in alkalischen Elektrolyten. Die Betriebstemperatur einer alkalischen Brennstoffzelle liegt deutlich über der Raumtemperatur, aufgrund dessen wurde der Temperatureinfluss des Elektrolyten auf die Aktivität des Katalysators ebenfalls untersucht. Neben den unterschiedlichen Parametern während der Synthese und der Betriebstemperatur, ist die Schichtdicke der Katalysatoren im System Brennstoffzelle ein wichtiger Aspekt, da hier neben der Aktivität auch die Wirtschaftlichkeit des Materials an Relevanz gewinnt. So wurden auch unterschiedliche Beladungen eines ausgewählten Katalysators auf der rotierenden Ring-Scheibenelektrode elektrochemisch in Bezug auf die Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktionsreaktion untersucht. Abschließend wurde der geeignetste Katalysator auch als alkalische Einzelzelle im Brennstoffzellen-Teststand vermessen.

Ergänzend wurden Degradationsmechanismen, die durch elektrochemische Messungen verursacht werden, mittels Transmissionselektronenmikroskopie an einem kommerziell erhältlichen Cobalt-Katalysator visualisiert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung1
2	Elektrokatalyse in alkalischen Medien4
2.1	Die Brennstoffzelle4
2.2	Sauerstoffreduktionsreaktion in alkalischen Medien5
2.2.1	Platin als Katalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion7
2.2.2	Platin-freie Katalysatoren7
2.2.3	Metall-Stickstoff-Kohlenstoff-Katalysatoren9
2.3	Degradationsmechanismen von Katalysatormaterial in alkalischen Medien11
2.4	Einbindung von Katalysatoren in alkalische Membran-Elektroden-Einheiten14
3	Synthese der cobalthaltigen Elektrokatalysatoren des INP Greifswald e. V16
4	Methoden zur Charakterisierung von Elektrokatalysatoren18
4.1	Elektrochemie
4.1.1	Cyclovoltammetrie
4.1.2	Rotierende Ring-Scheibenelektrode19
4.2	Charakterisierung von Brennstoffzellen mittels Polarisationskurven
4.3	Thermogravimetrie24
4.3.1	TGA gekoppelt mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie25
4.3.2	TGA gekoppelt mit Gaschromatographen und Massenspektrometer26
4.4	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und ihre Verwendung für die
	Analyse der Degradation von Katalysatoren28
4.5	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie29
5	Geräte und Materialien
5.1	Geräte
5.1.1	Potentiostat
5.1.2	Brennstoffzellen-Teststand
5.1.3	Thermogravimeter gekoppelt mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer

5.1.4	Thermogravimeter gekoppelt mit Gaschromatographen und Massenspektrometer	33
5.1.5	Hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop	33
5.1.6	Röntgen-Photoelektronenspektrometer	34
5.1.7	Massenspektrometer gekoppelt mit induktiv gekoppeltem Plasma	34
5.2	Chemikalien	34
5.3	Elektrochemischer Messaufbau	35
5.4	Katalysatortintenherstellung und Elektrodenpräparation	37
5.5	Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten	40
6	Charakterisierung der Elektrokatalysatoren	42
6.1	Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop	42
6.2	Thermogravimetrische Analyse der cobalthaltigen Katalysatoren	43
6.2.1	TGA gekoppelt mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	43
6.2.2	TGA gekoppelt mit Gaschromatographen und Massenspektrometer	48
6.3	Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung mittels Röntgen-	
	Photoelektronenspektrometrie	56
6.3.1	Einfluss der Plasma-Behandlung auf die chemische Zusammensetzung der cobalthaltiger	۱
	Katalysatormaterialien	57
6.3.2	Temperatureinfluss auf die cobalthaltigen Katalysatormaterialien	60
6.4	Elektrochemische Untersuchung der CoOAc/C Katalysatoren in Bezug auf die Parameter	
	Plasma-Leistung, Elektrolyt-Temperatur und Katalysator-Beladung	64
6.4.1	Einfluss der Plasma-Behandlung auf die elektrochemische Aktivität	65
6.4.2	Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Aktivität	76
6.4.3	Vergleich unterschiedlicher Cobalt-Beladung mit einem ausgewähltem	
	Katalysatormaterial	86
7	Degradation von Elektrokatalysatoren	96
7.1	Beschleunigte Alterungstests	96
7.2	Ex situ Untersuchungen mittels <i>identical location</i> transmission electron microscopy	97
8	Herstellung und Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten	01

8.1	Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten	101
8.2	Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten	102
9	Zusammenfassung und Ausblick	108
10	Literaturverzeichnis	112
11	Anhang	120
11.1	Symbolverzeichnis	120
11.2	Abkürzungsverzeichnis	122
11.3	Elektrochemische Messungen mit CoOAc/C Katalysatoren	124
11.4	Elektrochemische Messungen mit CoAc/C	131
11.5	Elektrochemische Messungen mit Pt/C	133
11.6	XRD-Messungen vom INP Greifswald e. V.	135
11.7	IR-Spektren aus der Datenbank	136
11.8	Auswertung der GC/MS-Messung	138
11.8.1	GC/MS-Auswertung für CoOAc/C	138
11.8.2	GC/MS-Auswertung für CoOAc/C_300W	140
11.8.3	GC/MS-Auswertung für CoOAc/C_450W	143
11.8.4	GC/MS-Auswertung für CoOAc/C_600W	146
11.8.5	Massenspektren aus der Datenbank	148
Lebens	lauf	151

1 Einleitung

Die Erforschung der vielversprechenden Brennstoffzellen als regenerative Energiewandler wird seit einigen Jahren stark gefördert und intensiv untersucht. Dabei wurde das Prinzip der Brennstoffzelle bereits vor anderthalb Jahrhunderten entdeckt und von Sir Grove veröffentlicht.^[1] Jedoch bedienen zu der Zeit Dampfmaschine und Verbrennungsmotor die Energiebereitstellung. Die Entdeckung der Brennstoffzelle wurde daher zunächst nicht technisch umgesetzt. Erst hundert Jahre später verwendet man die Brennstoffzelle in der Raumfahrt,^[2] da dort kompakte und leistungsfähige Energiequellen benötigt werden. Die Nutzung der Brennstoffzelle in Hausheizungen oder Fahrzeugantrieben wird erst seit den letzten Jahrzehnten in Betracht gezogen und intensiv erforscht. Eine Brennstoffzelle ist ein galvanisches System bei dem während der Zufuhr von Energieträgern und Sauerstoff elektrische Energie abgeführt werden kann. Dabei wird bei einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle die chemische Energie aus den zugeführten Stoffen Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) in elektrische Energie umgewandelt. Der Energiewandlungsprozess ist eine elektrochemische Reaktion, bei der Ladungstransfer über die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt stattfindet. Läuft der Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze mit einer hohen Geschwindigkeit ab, ist auch die Effizienz des Wandlungssystems hoch. Eine günstige Energiebilanz erzielt man bei einer Brennstoffzelle erst durch die Beschleunigung der vergleichsweise langsamen Sauerstoffreduktionsreaktion (oxygen reduction reaction, ORR). Durch den Einsatz von Elektrokatalysatoren erhöht sich die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion und damit der Ladungsdurchtritt. Dies begünstigt wiederum die Leistungsfähigkeit des Wandlungssystems bzw. der Brennstoffzelle.

Der Elektrokatalysator ist die teuerste Komponente und macht den Großteil der Kosten einer Brennstoffzelle aus.^[3] Zurzeit wird effektives, jedoch kostenintensives Platin als Katalysator verwendet. Steigt die Nachfrage an Platin, z. B. durch erhöhte Produktion von Brennstoffzellen, kann dessen Preis deutlich ansteigen.^[3] Im alkalischen Elektrolyten ist es jedoch möglich, Nicht-Edelmetallkatalysatoren als preiswertere Alternative zu verwenden. Darunter sind z. B. Manganoxid oder Cobaltoxid.^[4-8] Der Fokus vieler aktueller Forschungsvorhaben liegt auf der Entwicklung von verbesserten Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion. Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung cobalthaltiger Katalysatoren für den Einsatz in alkalischen Brennstoffzellen.

Elektrokatalysatoren können durch Pyrolyse von Metallsalzen und Kohlenstoff-Trägermaterial hergestellt werden.^[3, 9-13] Doch führt die Pyrolyse zu kaum kontrollierbaren Veränderungen in der Morphologie und somit auch zu Veränderungen der Aktivität des Katalysatormaterials. Eine Möglichkeit, diesen Effekt bei der Synthese zu umgehen, ist die Verwendung eines Tieftemperatur-Plasma. Die Behandlung von Katalysatormaterial mit Tieftemperatur-Plasma zeigt eine höhere Aktivität, Selektivität und Stabilität verglichen mit Katalysatormaterial, das durch Pyrolyse hergestellt wurde.^[14]

Am INP Greifswald e. V. werden Elektrokatalysatoren mittels Tieftemperatur-Plasma synthetisiert. Arbeiten des INP Greifswald e. V. mit Eisen-acetat auf Vulcan als Trägermaterial zeigten eine Abhängigkeit der Aktivität gegenüber der ORR von der Plasma-Leistung und dem verwendeten Plasma-Gas.^[15] Für die Synthese von ORR-aktiven Katalysatoren ist demnach die Verwendung von Stickstoff-Plasma und einer hohen Plasma-Leistung vielversprechend. Die Anwendung eines Stickstoff-Plasmas führt zum Einbau von Stickstoff-Atomen an der Katalysatoroberfläche,^[15] was einen positiven Effekt auf die ORR-Aktivität ausüben kann.^[16] Angelehnt an die erfolgreichen Arbeiten mit Eisenacetat auf Vulcan als Katalysatorträgermaterial wurden cobalthaltige Katalysatormaterialien mittels Stickstoff-Plasma für diese Arbeit aus Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat und dem Katalysatorträgermaterial Vulcan am INP Greifwald e. V. synthetisiert. Bei der Synthese mehrerer Katalysatorproben wurde die Plasma-Leistung variiert, um den Effekt der Plasma-Behandlung untersuchen zu können.

Als Beitrag zur Optimierung von alkalischen Brennstoffzellen, werden im Rahmen dieser Arbeit cobalthaltige Katalysatoren und – zum Vergleich – ein kommerzieller Platin-Katalysator auf ihre elektrochemische Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktionsreaktion unter verschiedenen Bedingungen charakterisiert. Zunächst gibt diese Arbeit einen Überblick über die Elektrokatalyse in alkalischen Medien von der Sauerstoffreduktion bis zur Einbindung von Katalysatoren in Membran-Elektroden-Einheiten (Kapitel 2). In Abstimmung mit dem INP Greifwald e. V. wurden die für diese Arbeit verwendeten cobalthaltigen Katalysatormaterialien mit Stickstoff-Plasma unter unterschiedlichen Plasma-Leistungen synthetisiert (Kapitel 3). Die Theorie der Methoden bzw. Geräte für die Charakterisierung der Elektrokatalysatoren sind aufgeführt und Geräte und Materialien sowie Messparameter deklariert (Kapitel 4 bzw. Kapitel 5). Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen wird eine rotierende Ring-Scheibenelektrode für die Bestimmung der Aktivität der Katalysatormaterialien gegenüber der ORR verwendet (Abschnitt 6.4). Die Bedingungen variieren durch Plasma-Leistung (Abschnitt 6.4.1), Elektrolyttemperatur (Abschnitt 6.4.2), Beladung des Metalls auf der Elektrode (Abschnitt 6.4.3) und alkalische Elektrolyten (Abschnitt 6.4.1 bis Abschnitt 6.4.3). Ergänzend werden Degradationsmechanismen mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht und aus den elektrochemischen Messungen ein geeigneter cobalthaltiger Katalysator nach Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit als Einzelzelle in einem Brennstoffzellen-Teststand charakterisiert (Kapitel 7 bzw. 8).

2 Elektrokatalyse in alkalischen Medien

Zunächst wird auf die alkalische Brennstoffzelle, den Mechanismus der Elektrokatalyse und die Sauerstoffreduktionsreaktion eingegangen. Anschließend werden die Degradationsmechanismen am Beispiel Platin und der Einsatz von Katalysatormaterial in Membran-Elektroden-Einheiten beschrieben.

2.1 Die Brennstoffzelle

Es gibt unterschiedliche Arten von Brennstoffzellen, unter anderem die Phosphorsäure-Brennstoffzelle (*phosphoric acid fuel cell*, PAFC), die Brennstoffzelle mit protonenleitender Membran (*proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC) oder die alkalische Brennstoffzelle (*alkaline fuel cell*, AFC). Heutzutage wird für die AFC die Verwendung einer anionenleitenden Membran bevorzugt, da diese unter anderem sicherer als ein flüssiger Elektrolyt zu handhaben ist. Diese werden alkalische Anionenaustauschermembran-Brennstoffzelle (*anion exchange membrane fuel cells*, AEMFC) genannt. Da eine einzelne Zelle nur eine kleine Spannung erzeugt, werden einzelne Zellen in Reihe geschaltet, um somit eine geeignete Arbeitsspannung zu erzielen. Eine einzelne Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden, der Anode und Kathode, die durch den Elektrolyten getrennt sind (Abbildung 1).



Abbildung 1: Schematische Darstellung einer alkalischen Brennstoffzelle.

Die Triebkraft der ORR ist die Bildungsenthalpie des Wassers. Doch ist die ORR kinetisch gehemmt und es wird eine Überspannung η benötigt, um Sauerstoff zu reduzieren. Somit weicht das Potential, bei dem die ORR stattfindet von dem thermodynamische

Standardpotential E° um den Wert der Überspannung η ab ($E = E^{\circ} - \eta$). Ein Vorteil der alkalischen gegenüber der sauren Sauerstoffreduktion ist die geringere Überspannung, die bei der Reaktion benötigt wird.^[17] Somit kann die alkalische Brennstoffzelle eine höhere Effizienz erreichen.

Durch die Oxidation von Wasserstoff an der Anode werden Elektronen freigesetzt. Diese werden über einen Stromkreis zur Kathode transportiert. Somit kann Sauerstoff an der Kathode reduziert werden. Dabei werden Hydroxid-Ionen gebildet, die durch den Elektrolyten wandern und, im Fall einer alkalischen Brennstoffzelle, auf der Anodenseite mit den zuvor gebildeten Protonen, zu Wasser reagieren. Die Teilreaktionen an den Elektroden sind wie folgt:^[18]

Anode	$H_2 + 2 OH^- = 2 H_2O + 2 e^-$	(A)
Kathode	$0.5 O_2 + H_2O + 2 e = 2 OH^2$	(B)
Gesamtreaktion	$0.5 O_2 + H_2 = H_2 O_1$	(C)

2.2 Sauerstoffreduktionsreaktion in alkalischen Medien

Die Sauerstoffreduktion an der Kathode einer Brennstoffzelle beinhaltet einen Übertrag von insgesamt vier Elektronen von der Kathode zu einem Sauerstoffmolekül. Die Reaktion ist komplex und kann über einen mehrstufigen Prozess ablaufen. Dieser ist wiederum vom Elektrodenpotential, -material und dem Reaktionsmedium abhängig.^[19, 20] Es wird davon ausgegangen, dass die ORR im Alkalischen an Elektroden durch einen Zwei- oder Vier-Elektronenübertrag stattfindet (Abbildung 2).^[21]



Abbildung 2: Schematische Darstellung der alkalischen ORR (nach [21]).

Dabei ist die Sauerstoffbindung an dem Elektrodenmaterial ausschlaggebend für den Reaktionsweg. Ist Sauerstoff schwach an das Elektrodenmaterial gebunden, kann der Zwei-Elektronenübertrag der dominierende Reaktionsweg sein. Bei stärker gebundenem Sauerstoff findet die Reduktion von Sauerstoff über einen Vier-Elektronenübertrag statt.^[22] Die Wechselwirkung des Sauerstoffes mit dem aktiven Zentrum ist für den Bruch der O-O-Bindung ausschlaggebend: Yeager bzw. Collmann et al.^[23, 24] beschreiben die Sauerstoff-Wechselwirkung mit dem aktiven Zentrum als *bridge-trans* bzw. *bridge-cis*-Wechselwirkung (Abbildung 3a und b). Bei dieser wird die O-O-Bindung so geschwächt, dass die Sauerstoffreduktion über den Vier-Elektronenübertrag-Reaktionsweg statt-findet.^[23, 24] Alternativ kann der Sauerstoff bei dem Zwei-Elektronenübertrag-Reaktionsweg in einer *end-on* bzw. *side-on*-Wechselwirkung mit dem aktiven Zentrum reagieren, wie von Pauling bzw. Griffith et al. veröffentlicht (Abbildung 3c und d).^[25, 26] Bei diesem Reaktionsweg entsteht zunächst das Zwischenprodukt HO_2^- , welches weiter zu OH⁻ reduziert oder zu OH⁻ und O₂ disproportionieren kann. Kohlenstoff, die meisten Übergangsmetalle und oxidbeschichtete Metalle sind Beispiele für Elektrodenmaterialien, die über den Zwei-Elektronenübertrag Sauerstoff reduzieren. Platin, Platinlegierungen und Oxide reduzieren Sauerstoff über den Vier-Elektronenübertrag.^[22]



Abbildung 3: Schematische Darstellung der Sauerstoffadsorption an Metall mit der Wechselwirkung a) *bridge-trans*, b) *bridge-cis*, c) *end-on* und d) *side-on* (nach ^[27]).

In Bezug auf Brennstoffzellen kann das zuvor erwähnte Peroxid-Nebenprodukt zu Abbauprozessen an der verwendeten Membran führen. Bei alkalischen Brennstoffzellen werden z. B. anionenleitende Membranen, mit quartären Ammonium-Gruppen als ionogene Gruppe, verwendet.^[28] Aufgrund dessen wird folglich der selektive Vier-Elektronenübertrag für die Reaktion in einer Brennstoffzelle bevorzugt. Als Abbauprozesse bei stark basischen Medien gibt es drei Mechanismen, die zum Abbau der ionogenen Gruppe führen, wodurch der Transport von Anionen innerhalb der Membran verringert wird:^[29, 30]

- 1. direkte nukleophile Substitution,
- 2. Hoffmann-Eliminierung und
- 3. Verdrängung der Methylgruppe durch Hydroxid-Ionen.

Eine Möglichkeit die Abbauprozesse zu verlangsamen, ist den pH-Wert durch Carbonat-Ionen zu senken. Durch die Adsorption des Carbonats an der Kathode und die geringe O₂-Löslichkeit ist die Aktivität jedoch geringer als im Hydroxid-Elektrolyten.^[21, 31] In vielen Anwendungen sollen Brennstoffzellen mit Luft betrieben werden, in der neben O₂ auch Kohlenstoffdioxid (CO₂) in geringen Mengen enthalten ist. In flüssigen Elektrolyten kann CO₂ mit Hydroxid-Ionen schwerlösliche Salze wie Carbonate und Hydrogencarbonate bilden. Diese können an der Kathode auskristallisieren, somit aktive Flächen verringern und die Leistung der Brennstoffzelle herabsetzen.^[21] Aufgrund dessen ist es sinnvoll, die Aktivität in Carbonat-Elektrolyten zu bestimmen. Daher wird in dieser Arbeit der Einfluss von Hydroxid- und Carbonat-Ionen untersucht.

2.2.1 Platin als Katalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion

Die ORR an Platin ist in der Literatur bekannt und erfolgt sowohl im alkalischen als auch im sauren Medium.^[23, 32-35] Katalysatoren aus der Platingruppe zeigten sich als effektivstes Material für die Sauerstoffreduktion.^[36, 37] Platin reduziert Sauerstoff überwiegend über den bevorzugten Vier-Elektronenübertrag-Reaktionsweg. Die Reaktionsgleichungen der alkalischen ORR und dazugehörige Potentiale gegen die Normalwasserstoffelektrode (*normal hydrogen electrode*, NHE) sind wie folgt aufgeführt.^[23]

Vier-Elektronenübertrag		
$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 HO^-$	<i>E</i> ₀ = 0.401 V (vs. NHE bei 25 °C)	(D)
Zwei-Elektronenübertrag		
$O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow HO_2^- + HO^-$	<i>E</i> ₀ = -0.065 V (vs. NHE bei 25 °C)	(E)
mit einem zusätzlichen Zwei-Elektronenübe	ertrag	
$HO_2^- + H_2O + 2 e^- \rightarrow 3 HO^-$	<i>E</i> ₀ = 0.087 V (vs. NHE bei 25 °C)	(F)

oder einer potentialunabhängigen Zerfallsreaktion

 $2 \text{ HO}_2^- \rightarrow 2 \text{ HO}^- + \text{O}_2$ (G)

2.2.2 Platin-freie Katalysatoren

Platin ist zurzeit der Katalysator der Wahl für Brennstoffzellen, da es eine hohe Aktivität und chemische Stabilität aufweist. Es gibt Bestrebungen in der alkalischen Brennstoffzelle günstigere Alternativen zu verwenden.

Auch Kohlenstoff weist eine geringe elektrochemische Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktion in alkalischem Medium auf.^[38, 39] Um die Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktion weiter zu erhöhen, können Kohlenstoffmaterialien zusätzlich mit Heteroatomen wie Stickstoff dotiert werden. Dadurch ändern sich die Eigenschaften des Kohlenstoffmaterials.^[38] Eine These ist, dass Stickstoff als Dotierungsmittel an den Kohlenstoffträger die ORR begünstigt.^[23, 40, 41] Dabei ist noch nicht geklärt, welche Strukturen die aktiven Zentren sind. Es wird diskutiert, ob einzeln graphitische, pyridinische oder gemeinsam pyridinische, graphitische und pyrrolische Spezies als aktive Zentren fungieren (Abbildung 4).^[42-47]

Maldonado und Stevenson^[48] untersuchten N-dotierte Kohlenfasern und beobachteten eine verbesserte Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktion. Sie vermuten, dass N-dotierte Kohlenstofffasern nicht nur die Sauerstoffreduktion, sondern auch die Zersetzung des Intermediates, katalysieren.^[48] Bei den N-dotierten Kohlenstoff-Katalysatoren gibt es zwei unterschiedliche Synthesewege. Der erste Syntheseweg ist die Herstellung metallfreier Katalysatoren ohne metallhaltige Vorstufe. Der zweite Syntheseweg beinhaltet Metalle, sodass nicht nachweisbar metallfreie Katalysatoren entstehen.^[10, 49-52] Die über den zweiten Syntheseweg hergestellten Katalysatoren können zu den M-N_x/C-Katalysatoren (M: Metall, N: Sticksoff, C: Kohlenstoff) gezählt werden, da das vorhandene Metall auch eine katalytische Aktivität aufweisen kann.^[53, 54]

Masa et al.^[49] untersuchten den Einfluss von Metallen auf die ORR-Aktivität von pyrolysierten Polypyrrol auf dem Trägermaterial Vulcan XC72: Mit Vorhandensein von Metallen verringerte sich die Überspannung der ORR und der ORR-Strom stieg an. Aufgrund dieser Beobachtung und dass andere Gruppen eine hohe Aktivität von Übergangsmetalloxiden beobachten, ist es nicht ausgeschlossen, dass Metallfunktionalisierte Gruppen als aktive Zentren für die ORR fungieren.^[55]



Abbildung 4: Schema von Stickstoff-funktionalisiertem Kohlenstoff.

Weiter dienen Kohlenstoffe aufgrund ihrer großen Oberfläche und ihrer guten elektrischen sowie mechanischen Eigenschaften als Trägermaterial für Metall-Katalysatoren.^[39] Liang et al.^[56] synthetisierten Cobaltoxid auf N-dotierten Kohlenstoff-Nanoröhren und beobachteten eine ORR durch den bevorzugten Vier-Elektronenübertrag.

Chetty et al.^[57] fanden heraus, dass durch Stickstoff-Plasma pyridinische und pyrrolische Spezies auf Kohlenstoff-Nanoröhren entstehen, die wiederum für eine nachfolgende Nanopartikel-Abscheidung als Ankerplätze dienen können. Der genaue Mechanismus der Bildung der funktionellen Gruppen ist jedoch bisher nicht geklärt.^[57]

2.2.3 Metall-Stickstoff-Kohlenstoff-Katalysatoren

Metalloxide, -carbide, -nitride, -oxynitride, -carbonitride oder auch pyrolysierte und nichtpyrolysierte Übergangsmetallverbindungen sind vielversprechende Materialien für die Verwendung in PEMFCs.^[37, 58-60] Auch gelten Cobalt-Eisen-Stickstoff-Chelatkomplexe und Cobalt-Porphyrinkomplexe als vielversprechende Katalysatoren im alkalischen Medium.^[24, 61-63] Es handelt sich um Übergangsmetalle, wie Cobalt (Co), Eisen (Fe), Nickel (Ni) oder Mangan (Mn) auf Kohlenstoffträgern mit enthaltenem Stickstoffkomplex (M-N_x/C). Diese Materialien werden durch Pyrolyse des Kohlenstoffträgers, Stickstoff enthaltenen makrozyklischen Komplexen und des entsprechenden Metalls hergestellt.^[3, 9-13] Makrozyklische Übergangsmetallkomplexe können die Sauerstoffreduktion über einen Zwei- oder Vier-Elektronenübertrag reduzieren.^[38] Die katalytische Aktivität ist abhängig vom Übergangsmetall sowie des makrozyklischen Liganden.^[38] Als Nachteil der erwähnten Pyrolyse sei die durch große Hitze nicht beeinflussbare veränderte Morphologie des Katalysatormaterials aufgeführt. Die thermische Pyrolyse von Cobalt-tetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) auf einem Kohlenstoffträger führte z.B. zu einem nichtporösem Glaskörper.^[64] Aufgrund der veränderten Morphologie können aktive Zentren verloren gehen, da diese für die Reaktanden nicht mehr zugänglich sind. Zudem wurden Messungen mit Graphen veröffentlicht, bei denen M-N-Bindungen durch die Pyrolyse zersetzt wurden.^[40, 65] Andererseits entstanden bei der Synthese durch Additionskondensationsreaktion von Harnstoff und Formaldehyd auf oxidiertem Kohlenstoff gefolgt von einer Pyrolyse bei 800 °C unter Argon-Atmosphäre Pyridin-N, quarterneräres-N und Pyridin-N-oxid. Es wird davon ausgegangen, dass diese Strukturen die ORR begünstigen.^[40]

Die Strukturen M-N₄- und/oder M-N₂-Zentren gebunden an Kohlenstoff werden als katalytisch aktiv diskutiert (Abbildung 5).^[9, 50, 66, 67] Van Veen et al.^[66] nehmen an, dass die M-N₄-Gruppen bei der Pyrolyse von moderaten 500 bis 600 °C erhalten bleiben und als aktive Zentren fungieren. Yeager et al.^[23] publizierten die These, dass die Zersetzung der Metallkomplexe von Makrozyklen zwischen 400 und 500 °C stattfindet und über 800 °C die Oxide, Metallspezies und Stickstoff-funktionalisierte Gruppen vollständig dissoziieren. Die Vermutung ist, dass die aktiven Zentren entstehen, wenn die Metallspezies und Oxide

mit dem Elektrolyten in Kontakt treten, in Lösung gehen und wieder adsorbieren oder an N-funktionalisierten-Gruppen am Kohlenstoff koordinieren, sodass M-N_x/C-Strukturen gebildet werden.^[23, 68] Wiesener^[69] stellte die These auf, dass die Metallionen in den Komplexen die Zersetzung der stickstoffreichen Chelate fördern, sodass Stickstofffunktionalisierte Gruppen am Kohlenstoff entstehen, welche die aktiven Zentren bilden.



Abbildung 5: Darstellung der aktiven Zentren a) M-N₄/C und b) Fe-N₂/C (aus ^[50, 67]).

Herstellung von Metall-Stickstoff-Kohlenstoff-Katalysatoren mittels Plasmasynthese

Es ist möglich N-dotierte Kohlenstoffmaterialien ohne Pyrolyse herzustellen. Chan et al.^[70] synthetisierten beispielsweise N-dotierte Kohlenstoff-Nanoröhren mittels Stickstoff-Plasma. Shao et al.^[71] wiesen mittels XPS-Analyse Stickstoff nach einer Stickstoff-Plasma-Behandlung auf dem Graphen nach. So kann angenommen werden, dass Stickstoffatome in die Graphen-Struktur eingebaut werden. Zudem erwies sich das N-dotierte Graphen elektrochemisch aktiver gegenüber der Sauerstoffreduktion und während Stress-Tests stabiler als das unbehandelte Graphen.^[71] Stickstoffplasma verursachte strukturelle Defekte an Graphen, sodass die Kohlenstoffatome sehr aktiv gegenüber Sauerstoff, z. B. aus der Luft, sind und somit Sauerstoff-funktionalisierte Gruppen auf dem Graphen entstehen.^[71, 72] Dadurch kann auch eine Anreicherung von Sauerstoff auf plasmabehandeltem Kohlenstoff erklärt werden.

Durch die Verwendung eines Tieftemperaturplasma, können Materialien synthetisiert werden, ohne ihre Morphologie oder Eigenschaften, durch den Einfluss von hohen Temperaturen zu verändern.^[64] Die Verwendung von Eisen-acetat als Ausgansverbindung führt durch Behandlung von Tieftemperaturplasma zu aktiven Fe-N₂/C-Verbindungen. Für die Anwendung sind unterschiedliche Parameter der Plasma-Synthese relevant. Dazu gehören unter anderem die Plasma-Leistung, das Plasma-Gas, die Menge des zu synthetisierenden Materials und die Expositionsdauer.^[15, 73] Eine Plasma-Behandlung kann die Mikrostruktur verändern und die äußeren Schichten von Kohlenstoffoberflächen entfernen.^[74]

Harnisch et al.^[73] publizierten Untersuchungen mit Vulcan XC72 als Trägermaterial mit kommerziellen Eisen(II)-Phthalocyanin (FePc) als Katalysator und zeigten, dass sowohl die Plasma-Leistung als auch die Expositionszeit des Plasmas Einfluss auf die Aktivität des Katalysatormaterials haben. Die Plasma-Leistung muss so gewählt sein, dass sie hoch genug ist, um die Ausgangsverbindung in aktives Material umzuwandeln. Jedoch darf sie nicht zu stark sein, so dass die Morphologie des Trägermaterials stark verändert wird. Veröffentlicht wurde, dass ein Ar-Plasma von 150 W und eine Expositionszeit von 30 Minuten für einen 50 wt% FePc Katalysator die höchste Aktivität erzielt.^[73] Die plasmasynthetisierten Katalysatoren zeigten eine höhere Aktivität als die durch Pyrolyse hergestellten Materialien. Auch die Beladung des Katalysators hat einen Einfluss auf die Aktivität: Bei geringen Beladungen von 10 wt% wurde eine um 40 % erhöhte Aktivität, im Vergleich zu höheren Beladungen, mit plasma-synthetisiertem Material gemessen. Hingegen ist der Effekt bei höheren Beladungen geringer: Bei einer Beladung von 50 wt% beträgt die Erhöhung der Aktivität von plasma-synthetisiertem Material gegenüber pyrolysiertem Material etwa 20 %. Dieser Unterschied wird dem Elektronenübertrag oder der Massentransportlimitierung zugeordnet.^[73]

Es gibt weiterhin großen Forschungsbedarf, um die Stabilität und Aktivität zu verbessern, damit die neuen Materialien in der Brennstoffzelle auch kommerziell verwendet werden können. Zudem ist unklar, welche die katalytisch aktive Komponente bei diesen Katalysatoren ist. Wie beschrieben, werden in der Literatur zwei Theorien zur Aktivität von Katalysatoren veröffentlicht: Zum Ersten sind Stickstoff-funktionalisierte Gruppen an der Oberfläche von Kohlenstoff verantwortlich für die ORR-Aktivität. Zum Zweiten fungieren diese Stickstoff-Gruppen als koordinierende Umgebung für Metall-Ionen, wie Cobalt oder Eisen, an denen die ORR stattfindet.

2.3 Degradationsmechanismen von Katalysatormaterial in alkalischen Medien

Die Degradation von Platinpartikeln ist in der Literatur in sauren Medien umfangreich diskutiert.^[75-77] Auch in alkalischen Medien sind die Degradationsphänomene, die durch die sinkende Leistung der Brennstoffzelle zu beobachten sind, vorhanden. Der Leistungsabfall der Brennstoffzelle wird meist durch eine Verringerung der katalytisch aktiven Fläche verursacht, welche z. B. durch die Auflösung oder durch Wachstum von Katalysatorpartikeln hervorgerufen wird.

Vier wesentliche Prozesse sind für die Degradation von Katalysatormaterial, hier am Beispiel Platin dargestellt (Abbildung 6), verantwortlich:^[78, 79]

1) Migration und Agglomeration:

Kleinere Partikel agglomerieren zu einem größeren Partikel. Durch die Triebkraft, die Oberflächenenergie zu minimieren, wird die Agglomeration vorangetrieben.^[80] Zum einen können benachbarte Partikel durch Trägerkorrosion aufeinander treffen, zum anderen können die Partikel auf dem Trägermaterial wandern und so in Kontakt kommen. Mit steigender Partikeldichte auf dem Trägermaterial steigt auch die Wahrscheinlichkeit der Agglomeration der Partikel.

2) Partikelauflösung:

Durch den Nachweis von Platin im Produktwasser einer Brennstoffzelle kann die Platinpartikelauflösung nachgewiesen werden. Das gelöste Platin kann sich aber auch auf größeren Partikeln wieder abscheiden (Ostwald-Reifung) oder gelöstes Platin wird durch Wasserstoff reduziert und kann innerhalb der Membran wieder ausfallen. Jedoch ist der genaue Mechanismus der Platinauflösung unklar. Allerdings wurde in der Literatur gezeigt, dass die Platinauflösung mit der Änderung des Oxidationszustandes einhergeht.^[81]

3) Ostwald-Reifung:

Bei der Ostwald-Reifung werden zwei Arten unterschieden. Zum einen gibt es den dreidimensionalen Prozess, bei dem die gelöste Spezies vor der Reduktion und Abscheidung durch den Elektrolyten transportiert werden und zum anderen der zweidimensionale Prozess, bei dem gelöstes Platin vor der Abscheidung auf dem Kohlenstoffträger transportiert wird.^[82, 83] Als treibende Kraft dieses Mechanismus wird die Minimierung der Oberflächenenergie der Katalysatorpartikel genannt.^[77]

4) Partikelablösung und Trägerkorrosion:

Als Trägermaterial wird Kohlenstoff verwendet, dieser korrodiert indem Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Dieser Prozess bei höheren Temperaturen beschleunigt.^[80] Da die Trägerkorrosion auch zu Verlust von Katalysator führt, werden Alternativen zu Kohlenstoff als Träger entwickelt, wie z. B. Graphen oder mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen.^[84-86]



Abbildung 6: Schematische Darstellung der vier wesentlichen Degradationsprozesse: a) Partikelmigration (1), b) Auflösung von Partikeln (2), c) Ostwald-Reifung (3) und d) Ablösen der Partikel durch Trägerkorrosion (4) (nach ^[79]).

Alle genannten Degradationsphänomene treten während des Betriebes einer Brennstoffzelle simultan auf.^[79] Mit unterschiedlichen Methoden ist es möglich, die Degradation von Brennstoffzellenbestandteilen *ex situ* zu bestimmen. Beispielsweise ist die Verringerung der elektrochemischen aktiven Oberfläche (electrochemical active surface area, ECSA) des Katalysators ein wichtiger Indikator, der durch die Wasserstoffadsorption bzw. -desorption oder mit dem Verfahren des Kohlenstoffmonoxids (CO)-Stripping im Cyclovoltammogramm (cyclic voltammogramm, CV) ermittelt werden kann.^[87-90] Voraussetzung für diese beiden Verfahren ist, dass Wasserstoff bzw. CO an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Mit bildgebenden Verfahren wie zum Beispiel der Transmissionselektronenmikroskopie können die Phänomene auch nachgewiesen werden. Besonders deutlich wird die Degradation durch den Vergleich des Katalysatormaterials vor und nach beschleunigten Alterungstests (accelerated stress test, AST), bei der die identischen Katalysatorpartikel verglichen werden.^[75, 79, 91, 92] Werden bei der IL-TEM-Netzchen verwendet, die eine Beschichtung aus Kohlenstoff haben, kann die Partikelablösung beobachtet werden. Die gelösten Partikel bleiben auf der Kohlenstoffbeschichtung liegen und werden im TEM dargestellt. In der Regel bleibt die Partikelgröße gleich, da das Ablösen durch eine geschwächte Wechselwirkung zwischen Träger und Partikel hervorgerufen wird und meist mit der Kohlenstoffkorrosion einhergeht.^[80] Grundsätzlich werden die Ablösung und Agglomeration gleichzeitig beobachtet, da beides durch Kohlenstoffkorrosion verursacht wird.^[80, 83, 91]

2.4 Einbindung von Katalysatoren in alkalische Membran-Elektroden-Einheiten

Für die Verwendung von Katalysatormaterial in der Brennstoffzelle wird die sogenannte Membran-Elektroden-Einheit (*membrane electrode assembly*, MEA) hergestellt. Dazu können zwei verschiedene Verfahren genutzt werden. Nach dem Aufbringen des Katalysatormaterials auf die Membran, ergibt sich eine katalysatorbeschichtete Membran (*catalyst coated membrane*, CCM, Abbildung 7). Zweitens kann das Katalysatormaterial auf die Gasdiffusionsschicht (*gas diffusion layer*, GDL) aufgebracht werden und man erhält eine Gasdiffusionselektrode (*gas diffusion electrode*, GDE). Meist enthält das Katalysatormaterial zusätzlich einen Anteil Ionomer, was die Ionenleitung zwischen Membran und Katalysatorpartikel verbessern soll.



Abbildung 7: Foto einer mit Katalysator beschichteten Membran (Quelle: NEXT ENERGY).

Das Katalysatormaterial kann mittels Nass- oder Trockenverfahren auf die Membran bzw. GDL aufgebracht werden. Beim Trockenverfahren wird auf evtl. schädliche Lösungsmittel verzichtet, zudem kann überschüssiges Material, welches beim Sprühprozess anfällt, leichter zurück gewonnen werden.^[93] Für das Nassverfahren werden Suspensionen des Katalysatormaterials hergestellt. Diese werden mit Hilfe eines Rakels oder eines Sprühverfahrens auf das Substrat, die Membran oder die GDL, aufgebracht. Während des Verdampfens des verwendeten Lösungsmittels entstehen feine Poren innerhalb der Katalysatorschicht, welche die reaktive Oberfläche vergrößern.^[94, 95]

Für die Charakterisierung der MEA wird diese als Einzel-Brennstoffzelle verbaut. Dazu wird die MEA zwischen die Bipolarplatten und Endplatten angeordnet. Vereinfacht beschrieben wird bei der Verwendung einer CCM diese zunächst mit GDLs umgeben, bevor die Bipolarplatten und Endplatten die Einzelzelle komplettieren. Werden GDEs verwendet, so werden zwei mit den Katalysatorschichten aufeinanderliegende GDEs mit einer Membran voneinander getrennt. Mit den Bipolarplatten und Endplatten ist dann die Einzelbrennstoffzelle vervollständigt.

Um die Leistung von Brennstoffzellen zu bewerten, können zwei Parameter herangezogen werden: Die Grenzstromdichte und das Maximum der Leistungsdichte.^[96] Dazu wird die Einzelzelle in einem Brennstoffzellen-Teststand charakterisiert. Die aufgenommenen Polarisationskurven stellen die Beziehung zwischen Elektrodenpotential und der Stromdichte dar. Bei einer Messung wird entweder das Potential gehalten und die Stromantwort registriert, oder der Strom gehalten und das Potential gemessen.^[38]

Dekel^[96] fasste kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammen, dass es wenig Literatur zur Leistung von alkalischen Brennstoffzellen gibt: Grund sei die geringe Leitfähigkeit der verwendeten Membranen. Durch die Weiterentwicklung der Membrane werden jedoch jüngst häufiger Ergebnisse veröffentlicht.^[96] Dekel^[96] beschreibt auch, dass es wenige Veröffentlichungen zur Verwendung von Platin-freien Katalysatoren bzw. Platin-freien Kathoden in der alkalischen Brennstoffzelle gibt.^[96] Dies verdeutlicht die Schwierigkeit und den Neuheitswert dieser Forschungsarbeit.

Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung von Platin-freien Katalysatoren für die Verwendung als Kathodenmaterial in alkalischen Brennstoffzellen. Zu den Charakterisierungsmethoden gehören die Bestimmung der Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktionsreaktion im alkalischen Medium. Angewendet wird unter anderem die Methode der rotierenden Ring-Scheibenelektrode und die Messung von Polarisationskurven in einem Brennstoffzellen-Teststand als alkalische Einzelzelle. Untersucht werden cobalthaltige Katalysatoren auf Kohlenstoff als Trägermaterial, die in einem Stickstoff-Plasma behandelt wurden.

3 Synthese der cobalthaltigen Elektrokatalysatoren des INP Greifswald e. V.

Die Synthese wurde von Mitarbeitern INP Greifswald e. V. mit einem induktiv gekoppelten Plasma (27.12 MHz) mit einem Schwingbettreaktor durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Plasma-Behandlung und ein Schema des verwendeten Schwingbettreaktors ist vom INP Greifswald e. V. veröffentlicht.^[64]

Vorherige Arbeiten des INP Greifswald e. V. mit Eisen-acetat auf Vulcan als Trägermaterial, zeigten eine Abhängigkeit der Aktivität gegenüber der ORR von der Plasma-Leistung und dem verwendeten Plasma-Gas. Mit einem Stickstoff-Plasma synthetisierte Katalysatoren erzielten eine höhere Aktivität als die Materialien, die mit einem Argon-Plasma synthetisiert wurden. Zusätzlich vergrößerte sich die ORR-Aktivität mit der Erhöhung der Plasma-Leistung.^[15] Auch Herrmann et al.^[64] veröffentlichten, dass mit steigender Ar/O₂-Plasma-Leistung der Anteil vom umgesetzten Edukt Cobalt(II)-Tetraphenylporphyrin (CoTMPP) und damit die Aktivität gegenüber der ORR steigt. Bei der Plasma-Behandlung wirkt sich das Plasma hauptsächlich auf die Oberfläche des Materials aus. Dabei kann die behandelte Oberfläche innere Teile des Materials abschirmen. Durch Verwendung einer höheren Plasma-Leistung dringt das Plasma tiefer in die Probe ein.^[64] Angelehnt an diese Arbeiten wurden die cobalthaltigen Katalysatormaterialien für diese Arbeit wie folgt synthetisiert: Eine Suspension aus dem Katalysatorträgermaterial Vulcan XC72 und Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat (Sigma Aldrich, Deutschland) wurde in Ethanol angesetzt. Das Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat wurde eingewogen, sodass das Trägermaterial eine Beladung von 20 wt% Cobalt aufweist. Anschließend wurde das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Das unbehandelte Ausgangsmaterial wird im Folgenden CoAc/C genannt. Für die Plasma-Behandlung wurde N_2 (\geq 99.9 %) bei einem Druck von 10 Pa verwendet. Drei unterschiedliche Katalysatormaterialien wurden aus CoAc/C hergestellt, in dem die Plasma-Leistung für 120 Minuten bei 300, 450 oder 600 W gehalten wurde. Die drei Materialien werden in dieser Arbeit wie folgt benannt: CoOAc/C 300W, CoOAc/C 450W und CoOAc/C 600W.

Zur Charakterisierung des synthetisierten Materials am INP Greifswald e. V. dienten die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*XPS, X-ray photoelectron spectroscopy*) und die Röntgendiffraktion (*X-Ray diffraction,* XRD). Um die Zusammensetzung der Proben zu bestimmen, wurde das Elementverhältnis mittels XPS (Kratos Ultra DLD, Warwick, UK) bestimmt (Tabelle 1). Die Informationstiefe beträgt etwa 10 nm. Jede Probe wurde an drei Punkten untersucht. Alle drei Proben zeigten ein Cobalt zu Kohlenstoffverhältnis von 1:4. Das Verhältnis von N und C erhöhte sich mit steigender Plasma-Leistung. Dies wird auch in der Literatur beschrieben.^[15]

Elementenverhältnis [%]	Co/C	0/C	N/C
CoOAc/C_300W	19.5	47.4	1.6
CoOAc/C_450W	22.2	54.0	5.4
CoOAc/C_600W	24.2	37.9	13.1

Tabelle 1: Elementverhältnis der XPS Analyse vom INP Greifswald e. V.

Es ist nicht eindeutig geklärt, wodurch die Anreicherung von Sauerstoff (O) und Stickstoff (N) auf der Probe zustande kommt. Eine Erklärung sei der Abbau von C durch Wasserdampf, der auf dem C der Probe adsorbiert, und im Plasma zu CO und H₂ reagiert (Reaktionsgleichung H). Dieser Abbau von C führt zu einer Erhöhung des N/C und O/C Verhältnisses.^[73]

$$H_2O_{(ad)} + C_{(s)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$$
 (H)

Anhand der XRD-Messung in Bragg-Brentano-Anordnung (D8 Advance, Bruker, MA, USA) wurde die Kristallstruktur des synthetisierten Materials von Mitarbeitern des INP Greifswald e. V. bestimmt. Dabei liegt die Informationstiefe bei einigen Mikrometern. In allen Proben erschwerte eine hohe Basislinie die Auswertung der Messungen. Diese kann durch das Vorhandensein von amorphen Anteilen entstehen. In den Proben CoOAc/C_300W und CoOAc/C_600W wurde Co₃O(CH₃COO)₄ als kristalline Phase nachgewiesen. In der Probe CoOAc/C_450W wurde neben Co₃O(CH₃COO)₄ auch Co₄(CO)₁₂ ermittelt.

Um zu verstehen, inwieweit das Plasma die Struktur des Ausgangsmaterials verändert, wurde eine geringere Menge von CoAc/C mit einem N-Plasma von 600 W für 5 Stunden behandelt. Die Auswertung der XRD-Messung war ebenfalls durch eine hohe Basislinie erschwert. Jedoch konnten kristalline Phasen von CoO und Co₃O₄ detektiert werden. Dieses Material wurde in dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Eine Extrembehandlung des Ausgangsmaterials konnte demnach zur Bildung von kristallinem Cobaltoxid führen. Während durch die verwendete Synthese des für diese Arbeit untersuchten Materials Cobaltcarbonyl und Cobaltoxiacetat entstanden sind.

4 Methoden zur Charakterisierung von Elektrokatalysatoren

Im Fokus dieses Kapitels steht die Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien und Methoden. Dazu gehören die elektrochemischen Untersuchungen wie Cyclovoltammetrie und die Verwendung der rotierenden Ring-Scheibenelektrode, sowie die elektrochemischen Messungen mit dem Einzel-Brennstoffzellen-Teststand. Weitere verwendete Charakterisierungsmethoden für das Katalysatormaterial sind die Thermogravimetrie gekoppelt mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie bzw. Gaschromatographie und Massenspektrometrie, die Transmissionselektronenmikroskopie und die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.

4.1 Elektrochemie

4.1.1 Cyclovoltammetrie

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie können Aussagen über die Thermodynamik von Redoxprozessen sowie über die Kinetik von Elektronentransferreaktionen gemacht werden.^[97] Ausgehend von einem Startpotential E_s wird das Potential linear mit der Zeit t variiert. Dies kann sowohl zu positiven als auch negativen Potentialen erfolgen und führt zu einem Spannungsverlauf E(t), der auch Dreieckspotentialkurve genannt wird (Abbildung 8a). Durch das angelegte Potential wird nun die redoxaktive Substanz im Elektrolyten umgesetzt und die entsprechende Stromantwort mit der Zeit aufgenommen (Abbildung 8b). Für die Erläuterung der entstehenden charakteristischen Peaks sei als Beispiel angenommen, dass in der Volumenphase nur reduzierte Teilchen *Red* vorliegen. Liegt das angelegte Startpotential $E_{\rm S}$ negativ zum Formalpotential E° fließt nahezu kein Faradaystrom, da nur Red vorhanden ist. Wird das Potential erhöht, d. h. es nähert sich dem Formalpotential E°' an, verändert sich das Konzentrationsverhältnis von Red und oxidierten Teilchen Ox gemäß der Nernst'schen Gleichung, Gleichung (1), an der Elektrode (x = 0). Je größer $E(t) - E^{o'}$ desto größer ist das Konzentrationsverhältnis von C_{o_x} / C_{Red} . Da die Konzentration von Red an der Elektrode und im Volumen unterschiedlich sind bildet sich ein Konzentrationsgradient aus. Je mehr Teilchen *Red* pro Zeiteinheit an die Elektrode diffundieren, desto größer wird der gemessene Strom. Wenn E(t) den Wert von E° annähernd erreicht, ändert sich die Konzentration $C_{\text{Red}}(x = 0)$ an der Elektrode rasch: Der Konzentrationsgradient ist steil und es wird ein großer Strom gemessen.^[98]

$$\frac{C_{\rm Ox}(x=0)}{C_{\rm Red}(x=0)} = exp\left(\frac{z_{\rm r}F}{RT}(E(t)-E^{\circ\prime})\right)$$
(1)

Zwar vergrößert sich das Verhältnis von $C_{Ox}(x = 0)/C_{Red}(x = 0)$ bei $E(t) > E^{\circ}$ weiter, jedoch ändert sich der Konzentrationsunterschied zum Volumen nur in der Nähe von $E^{\circ'}$. Bei gleichbleibender Konzentrationsdifferenz tritt eine zeitliche Abnahme des Stromes auf. Am sogenannten Umkehrpotential (E_u), an dem Punkt der Änderung der Vorschubrichtung, sinkt der Strom weiter, da sich die Konzentrationsverhältnisse $C_{Ox}(x = 0)/C_{Red}(x = 0)$ an der Elektrode nicht ändern. Wenn E(t) sich $E^{\circ'}$ wieder nähert, setzt die Reduktion der vorher oxidierten Teilchen ein. Wird das angelegte Potential E(t)gegen den aufgezeichneten Strom i(t) aufgetragen, also i(E), entsteht für ein spezifisches Redoxsystem das charakteristische CV (Abbildung 8c).^[98, 99]



Abbildung 8: Schematische Darstellung a) der Dreieckspotentialkurve, b) der entsprechenden Stromantwort *i* mit der Zeit *t* und c) des CVs.

4.1.2 Rotierende Ring-Scheibenelektrode

Die rotierende Ring-Scheibenelektrode (*rotating ring-disc electrode*, RRDE) stellt ein konvektives Elektrodensystem dar, für welches die hydrodynamischen Gleichungen und die Konvektions-Diffusions-Gleichungen für den stationären Zustand gelöst wurden.^[100] Mit Hilfe der Messungen mit einer RRDE wird das entstehende Nebenprodukt HO_2^- an der Ringelektrode detektiert und somit kann auf den Elektronenübertragmechanismus der ORR zurückgeschlossen werden.

Die Scheiben- bzw. Ringelektrode ist von einem isolierendem Material, z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE), umgeben (Abbildung 9a).^[101] Durch einen Quecksilber-Schleifkontakt wird das Potential vom Bipotentiostaten auf die RRDE übertragen, wobei die separate Einstellung für das Potential an der Scheibe E_D und das Potential an dem Ring E_R möglich ist. Dementsprechend werden zwei Ströme, jeweils für Scheibenelektrode i_D und Ringelektrode i_R ausgewertet. Für die Rotation wird der Stab der Elektrode über eine Spannvorrichtung an einen Motor angebracht. Über den Motor kann die Elektrode mit einer Frequenz f (Umdrehung pro Sekunde) um ihre eigene Achse rotieren. Eine gebräuchlichere Angabe der Rotationsgeschwindigkeit ist die Winkelgeschwindigkeit ω , Gleichung (2).

$$\omega\left[s^{-1}\right] = 2\pi f \tag{2}$$

Durch die Rotation der Elektrode entsteht eine laminare Strömung der Elektrolytlösung zur Elektrodenoberfläche, wo die Elektrolytlösung radial verdrängt wird (Abbildung 9b). Die Lösung der entsprechenden Differentialgleichungen liefert unter Randbedingungen und Geschwindigkeitsverteilungen einen Näherungswert für die entstehende Diffusionsschichtdicke δ_{N} .^[98, 102] Levich^[102, 103] publizierte eine Näherungslösung, Gleichung (3), für die Diffusionsschichtdicke δ_{N} bei rotierenden Elektrodenscheiben mit vals kinematischer Viskosität der Elektrolytlösung, der Winkelgeschwindigkeit ω und D_0 als Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies O.

$$\delta_{\rm N} = 1.61 \,\,\omega^{-\frac{1}{2}} \,\nu^{\frac{1}{6}} \,D_0^{\frac{1}{3}} \tag{3}$$



Abbildung 9: Schematische Darstellung a) einer RRDE und b) der resultierenden Strömungslinien an einer RRDE (nach ^[103]).

Die Diffusionsschichtdicke δ_N ist unabhängig vom Radius r der Elektrode und der Stofftransport erfolgt gleichmäßig über die gesamte aktive Oberfläche der Elektrode. Die Oberflächenkonzentration der umzusetzenden Spezies sinkt bei ausreichend hoher Überspannung η auf geringe Werte ab und für die elektrochemische Stromdichte j, das ist der Strom i bezogen auf die Elektrodenfläche A (j = i/A), gilt Gleichung (4) mit n als Reaktionsladungszahl, F der Faraday-Konstante und J der Teilchenstromdichte.

$$j = n F J \tag{4}$$

Unter Verwendung des ersten Fick'schen Gesetzes resultiert für die elektrochemische Stromdichte *j* Gleichung (5) mit C_0 als Konzentration der oxidierten Spezies und C_0^S als Oberflächenkonzentration der oxidierten Spezies.

$$j_{\rm lim} = n F D_0 \left(\frac{\Delta C}{\Delta x}\right)_{x=0} = n F D_0 \left(\frac{C_0^* - C_0^{\rm S}}{\delta_{\rm N}}\right)$$
(5)

Geht die Oberflächenkonzentration C_0^S gegen Null, strebt die Stromdichte einem Grenzwert zu und der Ausdruck vereinfacht sich zu Gleichung (6). Dieser Grenzwert wird Diffusionsgrenzstromdichte *j*_{lim} genannt.

$$j_{\rm lim} = n F D_0 \frac{C_0^*}{\delta_{\rm N}} \tag{6}$$

Die als Levich-Gleichung (7) bekannte Beziehung, für die Abhängigkeit der elektrochemischen Stromdichte j_{lim} von der Umdrehungsgeschwindigkeit, wird durch Einsetzen der Gleichung (3), also der Diffusionsschichtdicke δ_N , in die Gleichung (6), der Diffusionsgrenzstromdichte j_{lim} , erhalten. Abbildung 10 veranschaulicht schematisch Polarisationskurven in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit.

$$j_{\rm lim} = n F D_0 \frac{C_0^*}{1.61 \,\omega^{-\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{6}} D_0^{\frac{1}{3}}} = n F D_0^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} \nu^{-\frac{1}{6}} C_0^* \,0.62$$
(7)

Die Bestimmung der kinetischen Parameter wird durch die Verwendung der Koutecky-Levich-Gleichung (8) möglich. Als kinetische Stromdichte j_{kin} wird die Stromdichte bezeichnet, die bei kinetischer Limitierung fließt.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{\rm kin}} + \frac{1}{j_{\rm lim}}$$
(8)



Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Polarisationskurve.

Für die Bestimmung der kinetischen Daten wird zunächst die kinetische Stromdichte j_{kin} durch Koutecky-Levich Diagramme ermittelt (Abbildung 11). Für die in dieser Arbeit dargestellten Koutecky-Levich Diagramme sind Werte der Überspannung η angegeben. Der Ordinatenabschnitt bei der Auftragung von j^{-1} versus $\omega^{-1/2}$ entspricht dem Wert für j_{kin} .



Abbildung 11: Schematisches Koutecky-Levich Diagramm.

Mit den ermittelten j_{kin} -Werten werden unter Anwendung der Butler-Volmer-Gleichung (9) Tafeldiagramme erstellt, in dem die Überspannung η gegen den Logarithmus des Betrages von j_{kin} aufgetragen wird (Abbildung 12). Die Durchtrittsstromdichte j_0 , ein Maß für die elektrochemische Reaktionsgeschwindigkeit, wird aus dem Ordinatenabschnitt ermittelt.^[104] Der Durchtrittsfaktor α , ein charakteristischer Parameter für den Übergangszustand, aus der Steigung der Tafelgeraden m.^[104]

$$E_{\rm D} = \frac{R T}{(1-\alpha) z F} 2.303 \, \log|j_0| - \frac{R T}{(1-\alpha) z F} 2.303 \, \log|j_{\rm kin}| \tag{9}$$



Abbildung 12: Schematisches Tafeldiagramm.

Eine durch Oxidation bzw. Reduktion an der Scheibenelektrode entstandene Spezies kann durch Reduktion bzw. Oxidation an der Ringelektrode detektiert werden. Dies wird genutzt, um den prozentualen Anteil eines Nebenproduktes anhand der gemessenen Ströme der Scheiben- und Ringelektrode und der Gleichung (10) zu ermitteln. Die Berechnung der übertragenen Elektronen, der Reaktionsladungszahl, wird mit Gleichung (11) und den Scheiben- und Ringelektrodenströmen durchgeführt.

$$X_{\rm HO_2}[\%] = \frac{2\frac{\dot{l}_{\rm R}}{N}}{i_{\rm D} + \frac{\dot{l}_{\rm R}}{N}} \ 100 \tag{10}$$

$$n = \frac{4 i_{\rm D}}{\left(i_{\rm D} + \frac{i_{\rm R}}{N}\right)} \tag{11}$$

Um die massenbasierte Stromdichte, Gleichung (12), zu berechnen, wird j_{kin} durch die Masse des untersuchten Metalloxids des Katalysators auf der Arbeitselektrode geteilt.

$$j_{\rm mass} = \frac{j_{\rm kin}}{m_{\rm Metall}} \tag{12}$$

4.2 Charakterisierung von Brennstoffzellen mittels Polarisationskurven

Mit Polarisationskurven, auch Stromdichte-Spannungs-Kennlinien genannt, werden Brennstoffzellen charakterisiert. Dazu wird die Zellspannung *U* gegen die Stromdichte *j* aufgetragen (Abbildung 13). Der theoretische Wert der Leerlaufspannung einer AEMFC mit $1.23 V_{RHE}$ ist größer als die tatsächlich gemessene Leerlaufspannung, da sich ein

Mischpotential bildet. Es entsteht weil an der Kathode Sauerstoff reduziert und Katalysatormaterial oder Verunreinigungen oxidiert werden.^[18] Die Leistungsdichte \dot{P} ist das Produkt der Zellspannung und der Stromdichte ($\dot{P} = U \cdot j$). Polarisationskurven können in folgende drei Abschnitte eingeteilt werden:^[18]

- 1 Aktivierungsbereich: Der Spannungsverlust resultiert durch die Durchtrittsreaktion und ist bestimmt durch die Sauerstoffreduktion an der Kathode. Der quasiexponentielle Spannungsabfall wird auch Aktivierungsüberspannung genannt und ist stark temperaturabhängig und typisch für die elektrokatalystische Aktivität der Elektrode.
- 2 Ohm'scher Bereich: Der Spannungsverlust wird durch Widerstände der einzelnen Bestandteile der Brennstoffzelle abhängig vom Strom hervorgerufen. Dazu zählen der Elektrolyt bzw. die Membran, Kabel und Bipolarplatten. Es besteht nach dem ohmschen Gesetz ein linearer Zusammenhang.
- 3 Grenzstrombereich: Ein weiterer Spannungsverlust tritt durch die Begrenzung des Stofftransports durch Diffusion und Konvektion ein.



Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Polarisationskurve einer Brennstoffzelle mit dem Aktivierungsbereich (1), dem Ohm'schen Bereich (2) und dem Grenzstrombereich (3).

4.3 Thermogravimetrie

Bei der thermogravimetrischen Analyse (*thermogravimetric analysis*, TGA) wird die Massenänderung einer eingewogenen Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder der Zeit gemessen. Dazu wird die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm ausgesetzt. Für die Messung können inerte Spülgase (z. B. Stickstoff, Helium oder Argon) oder oxidierende Spülgase (z. B. Sauerstoff oder Luft) verwendet werden. Die erzeugte Massenänderung basiert auf Zerfalls- und Oxidationsreaktionen, sowie Verdampfung, Sublimation oder Desorption. In einem Thermogramm ist die Massenänderung gegen die Temperatur und/oder der Zeit aufgetragen (Abbildung 14, schwarze Linie). Um die Abbaustufen genau zu bestimmen wird die erste Ableitung der TGA-Kurve dargestellt (Abbildung 14, graue Linie). Mit Hilfe dieser Auftragung lassen sich kleine oder schwer erkennbare Abbaustufen in der TGA-Kurve als Maxima bzw. Peaks in der ersten Ableitung identifizieren. Auch eine mehrstufige Zersetzung lässt sich aus der ersten Ableitung besser erkennen. Für die thermogravimetrischen Analysen befindet sich die Probenschale, die auf einer Präzisionswaage liegt, innerhalb eines Ofens. Das steuerbare Thermoelement befindet sich unter dem Ofen. Der gesamte Probenraum muss vom Ofen konstant auf eine definierte Temperatur gehalten werden können. Häufig ist die Waage eine Balkenwaage, die räumlich von der Probe getrennt ist. Der angelegte Strom wird durch eine Tauchspule so geregelt, dass sich die Waage immer in einer horizontalen Lage befindet. Das Gewicht der Probe kann so ausgeglichen werden und der Probenhalter verändert seine Lage im Ofen nicht. Über das entstehende Kompensationssignal kann die Masse der Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit bestimmt wird.^[105]



Abbildung 14: Schematische Darstellung einer TGA-Kurve (schwarz) und die erste Ableitung (grau).

4.3.1 TGA gekoppelt mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Es ist möglich die TGA mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (*Fourier transform infrared spectrometer*, FTIR) zu koppeln. Somit können durch eine Überführung der Gasphase aus dem Probenraum Stoffe identifiziert werden, die zu einem bestimmten Massenverlust bzw. Abbaustufe gehören. Die Überführung besteht aus einer beheizten Edelstahlkapillare mit inerter Oberflächenbeschichtung, damit die gasförmige Probe nicht an der Kapillare reagiert. Durch die IR-Spektroskopie können Verbindungen in der Gasphase anhand ihrer charakteristischen Molekülschwingungen bestimmt werden,

indem mit dem IR-Spektrometer ein Absorptionsspektrum der Gasphase aufgenommen wird (Abbildung 15a). Zusätzlich werden kontinuierlich IR-Spektren aufgenommen, somit ist es möglich, zu jedem Zeitpunkt der Absorptionskurve ein IR-Spektrum auszuwählen und die Gasphase auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen (Abbildung 15b). Besonders von Interesse für die Auswertung sind die Abbaustufen, also die Maxima der ersten Ableitung aus der TGA-Kurve bzw. die Maxima der Peaks der Absorptionskurve.



Abbildung 15: Schematische Darstellung a) der TGA-Kurve (oben) und entsprechendes Absorptionsspektrums (unten) und b) des Absorptionsspektrums (grau) und IR-Spektren zu bestimmten Zeitpunkten (schwarz).

Das Prinzip der IR-Spektroskopie ist die Messung von Wellenlänge und Intensität der Absorption infraroter Strahlung der Probe. Eine Beschreibung des Gerätes und der Theorie sind in der Fachliteratur zu finden.^[106] Als Ergebnis der FTIR-Messung wird nach einer Fourier-Transform-Analyse das eigentliche IR-Spektrum erhalten. Mit Hilfe der Kopplung von TGA und FTIR können so Katalysatormaterialien auf ihre gasförmigen Abbauprodukte während der Pyrolyse untersucht werden.

4.3.2 TGA gekoppelt mit Gaschromatographen und Massenspektrometer

Neben der Kopplung mit FTIR ist es möglich, die TGA mit einem Gaschromatographen (GC) und Massenspektrometer (MS) zu koppeln. Eine detaillierte Beschreibung der Methode ist in der Fachliteratur zu finden.^[106] Doch wird im Folgendem kurz auf die Messmethode eingegangen. Über eine beheizbare Transferleitung werden die bei der TGA entstehenden gasförmigen Abbauprodukte mittels eines Trägergases auf die Kapillarsäule bzw. Trennsäule des Gaschromatographen geleitet. Zwischen TGA und Transferleitung ist ein Ventil geschaltet. Dieses Ventil wird zu festgelegten Zeiten geöffnet, damit nur die zu analysierende Probe auf die Trennsäule gelangt. Somit wird verhindert, dass permanent Probe auf die Trennsäule gelangt und sich so Signale einzelner Komponenten überlagern. Zudem ist es dadurch möglich zeitlich unterschiedliche Abbaustufen einzeln zu analysieren, indem das Ventil zu definierten Zeiten geöffnet wird. Als Hilfsmittel für die Öffnungszeiten des Ventils wird die erste Ableitung genutzt. Die Zeit, die im Minium der ersten Ableitung liegt, wird für die Öffnungszeit des Ventils genutzt. So wird sichergestellt, dass ein großer Teil des Degradationsproduktes der Abbaustufe auf die GC gelangt. Mittels GC wird nun das gasförmige Probengemisch in die einzelnen Komponenten aufgetrennt: In der Trennsäule werden die einzelnen Bestandteile der gasförmigen Probe z. B. über vander-Waals-Wechselwirkungen mit der stationären Phase aufgetrennt und eine GC-Kurve aufgenommen (Abbildung 16a). Ein hinter dem GC geschaltetes MS kann nun kontinuierlich Massenspektren aufnehmen, um die Peaks bzw. Komponente auf ihre Molekülstruktur zu analysieren. Die Peaks treten in Abhängigkeit von der Größe der Moleküle und ihren Wechselwirkungen auf. Es ist möglich zu jedem Zeitpunkt der GC-Kurve ein Massenspektrum auszuwählen und die Gasphase auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen (Abbildung 16b).



Abbildung 16: Schematische Darstellung a) eines Gaschromatogramm des Probengemisches der Komponenten A, B und C und b) eines Gaschromatogramm (grau) mit Massenspektren (schwarz) zu bestimmten Zeitpunkten.

Im Massenspektrum werden die Ionen nach der Häufigkeit als *m/z*-Verhältnis aufgetragen. Aus dem Massenspektrum lassen sich die Substanzen identifizieren oder die Molekülstruktur bestätigen (Abbildung 17).



Abbildung 17: Schema eines Massenspektrums der Komponente C.

Da die Menge an Probengemisch für GC/MS nicht definiert werden kann, ist mit dieser Methode keine quantitative Aussage über die Abbauprodukte möglich. Das MS dient grundsätzlich nicht zur Untersuchung von Probengemischen, durch das vorgeschaltete GC und die Auftrennung ist es jedoch möglich die Komponenten einzeln zu untersuchen.

4.4 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und ihre Verwendung für die Analyse der Degradation von Katalysatoren

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird die zu untersuchende Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl behandelt, um die Probe abzubilden und somit Informationen über die Struktur zu erhalten. Die Glühwendel wird erhitzt und erzeugt Elektronen. Diese werden beschleunigt und gezielt auf die Probe geleitet. Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe wird die Abbildung der Probe erzeugt. Eine detaillierte Beschreibung von Aufbau und Funktionsweise eines Transmissionselektronenmikrops (*transmission electron microscope*, TEM) ist in der Fachliteratur zu finden.^[107] Mit einem hochauflösenden TEM (*high resolution transmission electron microscope*, HR-TEM) ist eine atomare Auflösung möglich.

Die Probe wird für die Messung im TEM auf ein sogenanntes TEM-Netzchen mit einem Durchmesser von 3 Millimeter aufgebracht und sollte für die Verwendung im TEM nur zwischen 100 und 200 nm dick sein. Um die Gitter auf dem TEM-Netzchen besser zu unterscheiden, werden Positionsfinder TEM-Netzchen mit zusätzlicher Kohlenstoffbeschichtung verwendet (Abbildung 18).



Abbildung 18: Darstellung eines Positionsfinder TEM-Netzchens (plano, Wetzlar, Deutschland).
Die Degradationsmechanismen von Katalysatormaterialien können mit einem HR-TEM untersucht werden, indem vor und nach erfolgter elektrochemischer Messung Aufnahmen des Materials gemacht und verglichen werden. Somit ist es möglich, *ex situ* den Einfluss der elektrochemischen Messung auf das Katalysatormaterial zu beobachten. In Wasser aufgeschwemmtes Katalysatormaterial wird auf das Positionsfinder-TEM-Netzchen pipettiert und getrocknet. Vor und nach dem beschleunigten Alterungstest wird exakt die gleiche Stelle auf dem TEM-Netzchen abgebildet, sodass ein Vergleich der identischen Bereiche möglich ist (*identical location transmission electron microscopy*, IL-TEM). Die Degradationsphänomene (Abschnitt 2.3) können somit nach der elektrochemischen Prozedur beobachtet werden. Es ist auch möglich das TEM-Netzchen nach der IL-TEM Untersuchung weiterhin als Elektrode zu verwenden, sodass die Degradationsmechanismen in bestimmten zeitlichen Abständen untersucht werden können. Es sollte jedoch beachtet werden, das jedes Ein- und Ausbauen und der Elektronenstrahl des TEMs das TEM-Netzchen beschädigen kann.^[92]

4.5 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Mittels Photoelektronenspektroskopie können Atom- und Molekülorbitalenergien gemessen werden. Die Messung basiert auf dem photoelektrischen Effekt. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Theorie der Messung sind in der Fachliteratur zu finden.^[108, 109] Wird als Strahlungsquelle monochromatische Röntgenstrahlung verwendet, nennt sich die Methode Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*). Im sogenannten Elektronenspektrum wird die Anzahl der Photoelektronen pro Zeiteinheit gegen die Bindungsenergie aufgetragen.^[108]

Mit XPS-Messungen ist es möglich Katalysatormaterial auf, beispielsweise Funktionalisierung mit Stickstoff durch eine N-Plasma-Behandlung, zu untersuchen. Dazu können die Elektronenspektren des unbehandelten und des Plasma-behandelten Katalysatormaterials verglichen werden. Aufgrund einer Funktionalisierung mit Stickstoff wird ein weiterer Peak im Elektronenspektrum von N-Plasma-behandelten Katalysatormaterial gemessen. Durch die charakteristischen Bindungsenergien kann dieser Peak beispielsweise unterschiedlicher Bindungen von Stickstoff mit Kohlenstoff zugeordnet werden.^[41, 110-113] Die Elektronenspektren von einem Metall und dessen Oxid liefern unterschiedliche Signale, sodass aus dem Spektrum bestimmt werden kann, ob in dem untersuchten Material das Metall und/oder dessen Oxide vorliegen.^[111, 114, 115]

5 Geräte und Materialien

In diesem Kapitel werden die für die Arbeit verwendeten Geräte und Chemikalien aufgeführt. Zudem wird auf die Besonderheit des Messaufbaus für elektrochemische Messungen im alkalischen Medium, die Synthese der Katalysatormaterialien, die Katalysatortintenherstellung und anschließende Elektrodenpräparation für die RRDE-Methode bzw. für die Charakterisierung mit dem Brennstoffzellen-Teststand eingegangen.

5.1 Geräte

5.1.1 Potentiostat

Ein Bipotentiostat (Autloab, 128 N Metrohm, Deutschland) und die dazugehörige Software (Autolab Nova Version 1.9 bzw. 1.10, Metrohm, Deutschland) wurden für die elektrochemischen Messungen verwendet. Ein bei NEXT ENERGY angefertigter Faraday'scher Käfig diente zur elektrischen Abschirmung während der Messungen.

Zunächst wurden CVs in ruhender Lösung zur Kontrolle der Reinheit des Elektrolyten und Aktivierung des Katalysators aufgenommen. Die vor jedem CV ermittelte Ruhezellspannung diente als Start/Stop-Wert für die CVs. Die festgelegten Potentialgrenzen dieser Messungen waren für den kommerziellen Pt/C Katalysator 1.25 und 0.05 V vs. RHE. Für die drei synthetisierten CoOAc/C Katalysatoren waren es Potentialgrenzen von 1.55 bzw. 1.45 und 0.05 V vs. RHE. Die Vorschubgeschwindigkeiten der CVs für alle Katalysatormaterialien betrugen 200, 150, 100 und 50 mV s⁻¹.

Anschließend erfolgte die Untersuchung der ORR mit der RRDE. Für die CVs wurden Potentialgrenzen von 1.10 und 0.05 V vs. RHE gewählt, da in diesem Potentialbereich die ORR stattfindet und der limitierende Grenzstrom aufgenommen werden kann. Die gewählten Rotationsgeschwindigkeiten waren 400, 900, 1600, 2000 und 2500 min⁻¹. Während der CVs für die einzelnen Rotationsgeschwindigkeiten hielt die zweite Arbeitselektrode konstant ein Potential von 1.20 V. Das als Nebenprodukt entstehende Hydroperoxy-Anion HO_2^- wird so direkt oxidiert und detektiert. Dies dient zur Ermittlung des prozentualen Anteils des entstehenden Nebenproduktes und lässt auf den Reaktionsweg der ORR und die Selektivität des Katalysatormaterials zurückschließen (Abschnitt 4.1.2). Die Vorschubgeschwindigkeit der drei CVs betrug 5 mV s⁻¹, um den Einfluss von kapazitiven Strömen zu verringern. Der Mittelwert der drei in negative Richtung verlaufenden Halbzyklen wurde für die Auswertung verwendet.

Um den Widerstand des Messaufbaus und die, damit zusammenhängende, Potentialverschiebung zu bestimmen, wurde eine Impedanzmessung mit einer Amplitude von 10 mV im Frequenzbereich 0.1 bis 100 kHz bei 0.5 V vs. RHE in O₂-gesättigter Lösung vor den CV-Messungen durchgeführt. Aus dem Nyquist–Diagramm wurde der Widerstand manuell ermittelt und zur Korrektur des während der CVs angelegten Potentials verwendet. Dazu musste der Wert des Widerstandes in der Software Nova (Autolab Nova Version 1.9 bzw. 1.10, Metrohm, Deutschland) und deren iR-Korrekturfunktion eingetragen werden, sodass die Software den ohmschen Spannungsabfall automatisch, anhand des ohmschen Gesetzes $U = R \cdot I$, berechnet. Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten CVs der ORR sind mit korrigierten Potentialen dargestellt.

5.1.2 Brennstoffzellen-Teststand

Mit einem Brennstoffzellen-Teststand (G100, greenlight innovation corp., Burnaby, BC, Kanada) wurden die hergestellten MEAs charakterisiert. Die Software Hyware II (greenlight innovation corp., Burnaby, BC, Kanada) steuerte die Messparameter wie Temperatur (*T*), Druck (*p*), Gasstrom (\dot{V}), Einstellung der Taupunkte (τ) und die elektrische Last (*I*). Die Messung erfolgte an einer Messzelle von 5 cm² mit einem Serpentinen-Gasflussfeld in der Bipolarplatte und einer Verschraubung mit einem Drehmoment von 10 Nm (Abbildung 19).



Abbildung 19: Foto der verwendeten Brennstoffzellen-Teststand Messzelle a) Lastkabel der Anodenseite, b) Sense-Kabel der Kathodenseite, c) Sense-Kabel der Anodenseite, d) Heizplatte der Anodenseite, e) Gasauslass der Anodenseite, f) Gasauslass der Kathodenseite, g) Temperaturfühler der Heizplatte an der Kathodenseite, h) Lastkabel der Kathodenseite, i) Gaszufuhr der Anodenseite, j) Gaszufuhr der Kathodenseite und k) Heizplatte der Kathodenseite.

Zur Charakterisierung der MEAs kamen aus Polarisationskurven bei unterschiedlichen Temperaturen und einer relativen Luftfeuchte von 95 % an der Anode und Kathode zum Einsatz. Die verwendeten Gasflüsse wurden über das stöchiometrische Verhältnis eingestellt. Zur Übersicht sind in Tabelle 2 die verwendeten Messparameter aufgeführt.

Messparameter	Wert
Relative Luftfeuchte	95 %
Anodengas	H ₂
Kathodengas	Synthetische Luft (80 % N ₂ + 20 % O ₂)
Anoden/Kathoden Gasdruck	100 kPa
Anoden/Kathoden Stöchiometrie	6/10
Messzelltemperatur	50, 70 bzw. 90 °C
Haltezeit nach Temperaturänderung	drei Stunden
Erhöhung des aufgegebenen Laststroms	
im Bereich	
0 – 0.24 A	0.01 A
0.25 – 0.51 A	0.02 A
> 0.51 A	0.05 A
Haltezeit eines Messpunktes	120 Sekunden

Tabelle 2: Messparameter für Brennstoffzellen-Teststand.

Zu Beginn der Messung konditionierte die MEA für 12 Stunden. Das bedeutet, dass bei 50 °C und 95 % relativer Luftfeuchte die Zellspannung durch die automatische Regelung des Laststromes auf 0.65 V abgesenkt wurde. Zusätzlich sinkt die Zellspannung vor Beginn der ersten Polarisationskurve auf 0.1 V für 15 Minuten, um den Austrag von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ionen aus der MEA zu fördern. Für jede Messtemperatur wurden vier Polarisationskurven aufgenommen. Der Startpunkt war die Leerlaufspannung (*open circuit voltage*, OCV) und als Wendepunkt diente eine Zellspannung von 0.2 V für CoOAc/C und 0.25 V für Pt/C. Für die Auswertung wurde die dritte Kurve (von hohen zu niedrigen Potentialen) aufgetragen. Damit die Temperatur im gesamten System für die Messung über längere Zeit konstant blieb, betrug die Haltezeit nach der Temperaturänderung drei Stunden. Nach Änderung der Last wurde der Messpunkt nach 120 Sekunden aufgenommen, um eine stabile Zellspannung zu gewährleisten.

5.1.3 Thermogravimeter gekoppelt mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer

Die thermischen Abbauprodukte der untersuchten Materialien wurden mittels TGA-FTIR (TGA 4000-Spectrum 100 TG-FTIR, PerkinElmer, MA, USA) bei NEXT ENERGY bestimmt. Der Ofen heizte die zu untersuchenden Proben mit einer konstanten Heizrate von 20 °C min⁻¹ unter einem N₂-Spülstrom von 40 ml min⁻¹ von 30 bis 900 °C. Die entstandenen Abbauprodukte in der Gasphase wurden direkt im Anschluss mit einem IR-Spektrometer untersucht. Dazu wird das Spektrum im mittleren IR-Bereich von 4000 bis 400 cm⁻¹ gemessen.

5.1.4 Thermogravimeter gekoppelt mit Gaschromatographen und

Massenspektrometer

Zusätzlich wurden thermische Abbauprodukte der untersuchten Materialien mit TGA-GC/MS (TG Pyris 1, GC Clarus 600 GC/MS, Perkin Elmer, MA, USA) bei NEXT ENERGY ermittelt. Die Heizrate betrug 20 °C min⁻¹ von 30 bis 850 °C unter einem Helium (He)-Spülstrom von 40 ml min⁻¹. Die Abbauprodukte konnten mittels GC/MS detektiert werden. Ein Ventil leitete die Abbauprodukte zu bestimmten Zeiten von TGA zur GC/MS. Während die Probe im GC aufgetrennt wurde, nimmt das Massenspektrum kontinuierlich Massenspektren auf, sodass zur gesamten Zeit der TGA-GC/MS-Messung Massenspektren ausgewertet können. Die Öffnungszeiten des Ventils für die Abbaustufen I bis III sind in Tabelle 3 aufgeführt.

			Ventilöffnur	ngszeit [min]	
Abbaustufe	Temperatur	CoAc/C	CoOAc/C_	CoOAc/C_	CoOAc/C_
	[°C]		300W	450W	600W
Ia	72 – 116	4.3 - 4.8	2.0 – 2.5	2.4 – 2.9	2.1 – 2.6
I _b	104 - 138		3.7 - 4.2	5.4 - 5.9	
Ic	148		5.9 - 6.4		
IIa	210 - 284	12.7 – 13.2	12.2 – 12.7	12.2 -12.7	9.0 – 9.5
II_b	352 - 360	16.3 - 16.8	16.5 – 17.0	16.3 - 16.8	16.1 - 16.6
II _c	398 - 406	18.7 – 19.2	18.8 - 19.3	18.7 – 19.2	18.4 - 18.9
III	556 - 564	26.3 - 26.8	26.7 - 27.2	26.3 - 26.8	26.7 – 27.2

Tabelle 3: Öffnungszeiten des Ventils von TGA zur GC/MS.

5.1.5 Hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop

An der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, im Bereich der Licht- und Elektronenmikroskopie-Services der Fakultät V, wurden Aufnahmen mit dem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (JEOL, JEM 2100F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einem Emissionsstrom von 117 μA aufgenommen.

5.1.6 Röntgen-Photoelektronenspektrometer

An der Universität Oldenburg stand ein Röntgen-Photoelektronenspektrometer (ESCALAB 250 iX, Thermo Fischer, East Grinsted, UK) mit einer Al Kα Röntgenquelle für die Elementanalyse zur Verfügung. Mit Hilfe der Software Avantage (Version 5.52) werden die Messparameter festgelegt und die Spektren ausgewertet. In den Proben werden C, N, O und Co nachgewiesen und hochauflösende Spektren erhalten. Die verwendeten Messparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt. Für die Auswertung wurde keine Korrektur und kein Fit angewendet.

	Übersicht	C 1s	O 1s	Co 2p	N 1s *	N 1s **
Passenergie [eV]	100	10	10	10	20	20
Anzahl der Scans	5	5	10	20	10	20
Haltezeit [s]	25	50	50	50	50	50
Schrittweite[eV]	1	0.02	0.02	0.05	0.02	0.02
Start [eV]	100	279	525	765	392	392
Ende [eV]	1350	298	540	815	410	410

Tabelle 4: Zusammenfassung der Messparameter der XPS-Messungen.

* für CoAc/C und Abbaustufe I – III

** für CoOAc/C_300W, CoOAc/C_450W und CoOAc/C_600W

5.1.7 Massenspektrometer gekoppelt mit induktiv gekoppeltem Plasma

Elementares Cobalt, als Isotop ⁵⁹Co, im Elektrolyten der ORR-Messungen wurde durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*inductively coupled plasma mass spectrometer*, ICP-MS) bestimmt. Angesetzte Lösungen mit 0, 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 5, 10, 50 und 100 μ g L⁻¹ dienten für die Kalibrierung des Gerätes. Eine weitere Lösung zur Wiederfindung (10 μ g L⁻¹ Cobalt) wurde angesetzt. Als Gewährleistung einer ausreichenden Kalibrierung waren ein Korrelationskoeffizient von 0.999 und eine Wiederfindung mit einer maximalen Abweichung von 5 % erforderlich.

Als interner Standard der zu untersuchenden Proben wurde Titan (Titan ICP-Standard, 1000 mg L⁻¹, Carl Roth, Deutschland) mit einer Konzentration von 1 mg L⁻¹ verwendet und die gemessenen Proben mit 2 % Salpetersäure (ROTIPURAN® Supra 35 %, Carl Roth, Deutschland) angesäuert.

5.2 Chemikalien

Direkt vor den elektrochemischen Messungen wurde aus KOH- (\geq 85 %, ~15 % H₂O, Merck, Darmstadt, Deutschland) oder K₂CO₃-Pulver (\geq 99 %, Sigma Aldrich, München,

Deutschland) und Reinstwasser (18 M Ω cm) die Elektrolytlösung in einem Messkolben aus Polypropylen in entsprechenden Konzentrationen angesetzt. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Elektrolyt nicht mit Glas in Berührung kommt. Für die CVs der ORR wurde Stickstoff (N₂, \geq 99.9 %) bzw. Sauerstoff (O₂, \geq 99.9 %) mit Schlauchmaterialien aus PTFE direkt in den Elektrolyten eingeleitet.

Für den Vergleich der Katalysatoraktivität wurde ein kommerzieller Platin-Katalysator mit 20 wt% Platin auf Kohlenstoff (Sigma Aldrich, München, Deutschland) verwendet und wird im Folgenden Pt/C benannt.

5.3 Elektrochemischer Messaufbau

Elektrochemische Zelle

Die Verwendung alkalischer Medien erfordert einen Messaufbau, der die Glaskorrosion durch den alkalischen Elektrolyten vermeidet, sodass die elektrochemischen Messungen nicht durch gelöste Komponenten beeinflusst werden. Werden beispielsweise Silikate im Elektrolyten gelöst, können aktive Platin-Zentren blockieren und somit die Aktivität des Katalysators herabgesetzt werden.^[116, 117] Der Einfluss der Glaskorrosion auf die Aktivität wurde in 0.1 M KOH anhand eines Platin-Katalysators in der Literatur gezeigt.^[116, 117]

Um den Effekt der Glaskorrosion vorzubeugen, wurde zunächst eine temperierbare elektrochemische Glaszelle mit PTFE beschichtet (BAF Industrie- und Oberflächentechnik GmbH, Deutschland). Mit einem für die Elektroden durchbohrten PTFE-Deckel wurde die Messzelle verschlossen. Die Glasoberfläche in der Zelle wurde für die PTFE-Beschichtung angeraut, um die Adhäsion von PTFE an Glas zu erhöhen. Jedoch löste sich bei Temperaturen über 40 °C die Beschichtung von der Glaszelle, sodass nach dem Ablösen der PTFE-Schicht Löcher nachgewiesen werden konnten.

Zur Vermeidung der Glaskorrosion, als auch der Ablösung der PTFE-Beschichtung, wurde schließlich eine Messzelle aus PTFE für die Durchführung der elektrochemischen Messungen in alkalischer Lösung für alle Temperaturen verwendet (Abbildung 20). Ein Gefäß und ein durchbohrter Deckel aus PTFE (Bohlender GmbH, Grünsfeld, Deutschland) mit passendem Temperiermantel aus Glas (Glasapparatebau der Universität Oldenburg) dienten als Elektrochemische Zelle. Eigens hergestellte Salzbrücken aus handelsüblichen 20 ml Polyethylen (PE)-Einmalspritze und PE-Fritten dienten zur Potentialstabilisieurng der Gegenelektrode und der Referenzelektrode. Für die Zelle mit Glasummantelung wurden passende Stopfen für Salzbrücken und Gaszufuhr aus PTFE angefertigt (Werkstatt NEXT ENERGY). Mit diesem Aufbau war es erstmals möglich die geplanten elektrochemischen Messungen bei Temperaturen von 25, 50 und 75 °C in beiden alkalischen Elektrolyten durchzuführen. Somit konnten RRDE-Messungen im Temperaturbereich der Betriebstemperatur einer AFC durchgeführt werden.



Abbildung 20: Foto des elektrochemischen Messaufbaus mit PTFE-Zelle und PTFE-Deckel, a) Arbeitselektrode, b) Referenzelektrode, c) Gegenelektrode, d) Gaszufuhr, e) PTFE-Zelle mit Temperiermantel.

Elektroden

Eine rotierende Hochtemperatur-Ring-Scheibenelektrode (*high temperature rotating ring disk electrode*, HT-RRDE) mit einer Scheibenelektrode aus Glaskohlenstoff (*glassy carbon electrode*, GC-Elektrode) und einer Ringelektrode aus Platin (PINE, PA, USA) wurde als Arbeitselektrode (*working electrode*, WE) für CV zur Untersuchung der ORR verwendet. Die Scheibenelektrode hat laut Herstellerangaben eine geometrische Elektrodenoberfläche $A_{D,geo}$ von 0.2376 cm² und die Ringelektrode aus Platin $A_{R,geo}$ von 0.2356 cm². Zur besseren Vergleichbarkeit wird die Stromdichte $j_D = i/A_{D,geo}$ bzw. $j_R = i/A_{R,geo}$ der Messungen herangezogen. Als Gegenelektrode (*counter electrode*, CE) wurde ein aufgewickelter Platin-Draht verwendet. Eine reversible Wasserstoffelektrode (*reversible hydrogen electrode*, RHE, HydroFlex, Gaskatel, Deutschland) mit zusätzlicher Wasserstoffzufuhr (H₂) in die Salzbrücke, wurde als Referenzelektrode verwendet. In dieser Arbeit werden die Potentiale bezogen auf die RHE dargestellt.

Als Trägerelektrode für Katalysatormaterialien bei Degradationsmessungen wurde eine Glaskohlenstoffelektrode (AMEL Electrochemistry, Milan, Italy) mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet (Kapitel 7). Mit einer durchbohrten PTFE-Kappe, die in der hausinternen Werkstatt hergestellt wurde, konnte das mit dem zu untersuchenden Katalysatormaterial benetzte Positionsfinder TEM-Netzchen aus Gold (plano, Wetzlar, Deutschland) an der Elektrode fixiert werden und während der AST-Messungen als WE fungieren.

5.4 Katalysatortintenherstellung und Elektrodenpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Verfahren zur Herstellung einer homogenen Katalysatortinte untersucht. Dabei variierten die Einwaagen des Katalysatormaterials und die Mischungsverhältnisse der Lösungsmittel. Weiter wurden ein Ultraschallbad (Elmasonic S, Elma Schmidbauer GmbH, Deutschland) oder ein Ultraschallstab (konische Mikrospitze mit einem Durchmesser von 3 mm, Homogenisierer Branson 250D, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland) für die Homogenisierung der Suspension verwendet und der Einfluss der unterschiedlichen Verfahren beobachtet. Mit dem Ultraschallbad ließ sich keine homogene Suspension erzeugen. Die Herstellung der Suspensionen mit dem Ultraschallstab schien effektiver zu sein. Verwendete Parameter für die Tintenherstellung sind später in diesem Kapitel aufgeführt. Bei der Behandlung der Tinte kam ein Grund für etwaige Messfehler auf: Der Ultraschallstab kann einen negativen Einfluss auf die Probe haben, da dieser während der Beschallung direkt in die Tinte eintaucht. Während zu starker Beschallung können sich Partikel vom Träger lösen und/oder das Lösungsmittel verdampfen.^[118] Letzteres kann z. B. durch ein Eisbad reduziert werden. Der Ultraschallstab kann des Weiteren Verunreinigungen direkt in die Tinte einbringen und durch die Verwendung mechanisch beschädigt werden. Bei der mechanischen Beschädigung können sich Partikel, in diesem Fall Titan, vom Stab lösen und in die Tinte gelangen (Abbildung 21).

a)





Abbildung 21: Fotos eines Ultraschallstabes a) unbenutzt und b) nach ca. 3 Stunden Nutzungszeit.

Zwar ist Titan kein ORR-Katalysator, aber um den Einfluss dieser Verunreinigung auf die eigentlichen Messungen zu untersuchen, wurde der Ultraschallstab als Arbeitselektrode getestet. Es wurde keine Aktivität für die Sauerstoffreduktion beobachtet und die Verunreinigung durch den Stab somit als vernachlässigbar klein angenommen.

Als Trocknungsprozedur wurde zunächst die stationäre Trocknung unter Stickstoffatmosphäre getestet und anschließend zur rotierenden Trocknung an Luft übergegangen. Bei der stationären Trocknung bildet sich ein starker Kaffeerandeffekt auf der Elektrode, sodass die Topographie der Katalysatorschicht nicht eben ist und unbestimmte Diffusionsprozesse auftreten können (Abbildung 22). Somit wären die mathematischen Annäherungen der RRDE-Technik (Abschnitt 4.1.2) nicht mehr anwendbar. Die Prozedur der rotierenden Trocknung wurde aus der Literatur übernommen und für die eigenen Katalysatoren optimiert.^[119]



Abbildung 22: Beispiele von Topographiemessungen der RRDE mit einem Konfokalmikroskop nach a) stationärer und b) rotierender Trocknung.

In der Literatur ist für Platin auf Kohlenstoff als Trägermaterial und Nafion als Ionomer im saurem Medium ein optimales Gewichtsverhältnis von 0.5 des Kohlenstoffs zu Ionomer getestet worden.^[118] Zudem zeigte sich, dass die Erhöhung des Ionomergehaltes einen geringen Einfluss auf die spezifische Aktivität und die elektrochemisch aktive Oberfläche hat.^[118] Es war nicht möglich mit dem aus der Literatur genannten Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff zu Ionomer eine homogene Schicht mit dem für diese Arbeit verwendeten kommerziellen Platin-Katalysator herzustellen. Letztendlich wurde für diese Arbeit Wert auf eine homogene Katalysatorschicht auf der Elektrode gelegt und nicht auf identische Präparationsverfahren für jeden einzelnen Katalysator. Für die eigenen Arbeiten musste das optimale Verhältnis von Reinstwasser und Isopropanol für eine homogene Katalysatortinte empirisch ermittelt werden. Durch sämtliche vorherigen Untersuchungen konnte die Tintenherstellung optimiert und wie folgt durchgeführt werden. Für die Herstellung der Katalysatortinte wurden 6 mg des zu untersuchenden Katalysatormaterials mit ~ 4 mL Reinstwasser, 1 mL Isopropanol und 20 μ L (für Cobaltoxid-Katalysatoren) bzw. 40 µL (für den kommerziellen Platin-Katalysator) des Ionomeres (AS-4, Tokuyama, Tokio, Japan) mit Hilfe eines Ultraschallstabes dispergiert. Der Platin-Katalysator wurde mit 10 % Leistung für 10 Minuten und die Cobaltoxid-Katalysatoren mit 20 % Leistung für 15 Minuten behandelt. Um das Verdampfen des Lösungsmittels zu unterbinden, kam ein Wasserbad zur Kühlung des Gefäßes der Tinte zum Einsatz. Die hergestellte Tinte wurde maximal 48 Stunden zur Präparation von Katalysatorschichten auf der Elektrode verwendet. Auf die mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) mit einer Korngröße von 0.05 µm polierte Scheibenelektrode, wurden 20 µL der Katalysatortinte pipettiert und unter Rotation (mit 900 Umdrehungen pro Minute) an der Luft getrocknet. Dadurch entstand eine homogene Schicht des Katalysators auf der Elektrode. Jeder Messdurchlauf benötigte eine neu hergestellte Katalysatorschicht.

Um einen größeren Ansatz der Katalysatortinte für die herzustellenden MEAs anzusetzen, wurde ähnlich wie die Tintenpräparation für die RRDE-Messungen, 515.3 mg des entsprechenden Katalysators eingewogen, mit 10.3 mL Reinstwasser und 4.1 mL Ionomer mit einem Ultraschallstab für 15 Minuten dispergiert. Anschließend wurde die Fläche von 58.08 cm² GDL mit einer Airbrushpistole besprüht (Abschnitt 2.4).

Die RRDE-Methode, bei der die RRDEs mit dem zu untersuchenden Katalysatormaterial beschichten werden, ist als Auswahlmethode für vielversprechende Katalysatoren weitestgehend etabliert. Somit können Katalysatoren zunächst in einem kleinen Maßstab verhältnismäßig schnell und kostengünstig auf die Aktivität getestet werden.

Jedoch ist es kaum möglich, die Ergebnisse zwischen verschiedenen Laboren zu vergleichen. Dafür fehlen standardisierte Tests und Vorgehensweisen. Schon der elektrochemische Aufbau, die Vorschubgeschwindigkeit, die Richtung des Potentialdurchlaufs, die Auswahl des Potentialbereiches, die Einbeziehung bzw. das Auslassen von Korrekturen (z. B. Widerstand des Messaufbaus), die Katalysatortintenherstellung und die Dicke der Katalysatorschicht auf der Elektrode haben einen Einfluss auf die Messung.^[118, 120] Auf die für diese Arbeit verwendeten Parameter der Messungen wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

5.5 Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten

Abschnitt 2.4 führt zwei Verfahren für die Herstellung von MEAs auf. Für diese Arbeit wurde das erwähnte Nassverfahren mit der Sprühtechnik verwendet. Die hergestellte Suspension aus Katalysatormaterial und einem kommerziell erhältlichen alkalischen Ionomer (AS-4, Tokuyama, Tokio, Japan) wurde auf eine definierte Fläche der GDL (H2315 I2C6, Freudenberg, Weinheim, Deutschland) gesprüht, um sogenannte GDEs herzustellen. Für das Sprühverfahren wurde eine Airbrushpistole (SRiHD, DeVILBISS®, Swanton, OH, USA) mit Stickstoff als Trägergas verwendet (Abbildung 23a). Der Durchmesser der Düse betrug 1 mm. Der Ansatz der Tinte wurde so gewählt, dass eine Beladung von 1.0 mg_{Metall} cm⁻² auf der GDE erzielt werden sollte. Während des Sprühvorganges wurde der Abstand von Airbrushpistole zur GDL von ca. 15 cm eingehalten. Dabei wurde ein definiertes Sprühmuster verwendet, um die GDL gleichmäßig zu beschichten (Abbildung 23b). Regelmäßig wurde die GDL während des Sprühvorganges mit einem Stickstoffstrom getrocknet, damit sich nicht durch zu viel Feuchte auf der GDL Agglomerate bilden. Die GDL hatte eine Gesamtfläche von 58.08 cm² (6.6 cm \cdot 8.8 cm) und wurde vor dem Sprühvorgang gewogen. Nach dem Beschichten trocknete die hergestellte GDE über Nacht im Vakuumofen (50 °C, 50 mbar). Durch die ermittelten Massen vor und nach der Beschichtung konnte die Beladung der GDE bestimmt werden. Für die Messung im Brennstoffzellen-Teststand wurde die Gesamtfläche der GDE in 4.84 cm² $(2.2 \text{ cm} \cdot 2.2 \text{ cm})$ große Teile geschnitten (Abbildung 23c). Unter der Annahme, dass die gesamte Fläche homogen beschichtet ist, produzierte ein Sprühvorgang somit zwölf GDEs, um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse im Brennstoffzellen-Teststand zu validieren. Mit dem beschriebenen Verfahren wurden GDEs mit einer Platin-Beladung von 0.86 mg cm⁻² bzw. mit einer Cobalt-Beladung von 0.53 mg cm⁻² hergestellt. Diese unterschiedlichen Beladungen und die Diskrepanz zur berechneten Beladung von 1.0 mg_{Metall} cm⁻² entstehen durch die Viskosität der hergestellten Katalysator-Tinte und dem hohen Verlust an Katalysatormaterial beim Sprühvorgang.

Für die Herstellung von MEAs aus den GDEs und deren Einsatz in dem Brennstoffzellen-Teststand wurden Membranen (A-201, Tokuyama, Tokio, Japan) mit einer Fläche von 19.36 cm² ($4.4 \text{ cm} \cdot 4.4 \text{ cm}$) zugeschnitten, um diese in einer 5 cm² Messzelle zu verwenden.



Abbildung 23: a) Foto des Sprühvorgangs, b) Sprühmuster für die Beschichtung der GDL und c) Darstellung der Schnittkanten (gestrichelt) der hergestellten GDE.

6 Charakterisierung der Elektrokatalysatoren

Die aus der Kooperation mit dem INP Greifswald e. V. erhaltenen CoOAc/C-Katalysatoren wurden bezüglich ihrer Aktivität für die ORR in zwei alkalischen Elektrolyten bei drei Temperaturen und in Abhängigkeit der Beladung auf der Arbeitselektrode mittels der RRDE untersucht. Teile dieses Kapitels sind veröffentlicht und dementsprechend zitiert.^[121, 122]

Zusätzlich zu den bereits am INP Greifswald e.V. durchgeführten strukturellen Charakterisierungen fanden Messungen mit dem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop und mit dem Röntgen-Photoelektronenspektrometer an der Carl von Ossietzky Universität statt. Thermogravimetrische Analysen mit gekoppelter Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie bzw. gekoppelt mit einem Gaschromatographen mit Massenspektrometer wurden bei NEXT ENERGY durchgeführt.

6.1 Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop

Mit den HR-TEM Aufnahmen der verwendeten Materialien wird die Verteilung der Cobaltpartikel sichtbar (Abbildung 24). Es sind nanometergroße Co-Partikel zu erkennen, welche über das ganze Material verteilt sind. Neben Flächen mit gleichmäßiger Verteilung der Partikel (Abbildung 24a und b) sind auch Agglomerate (Abbildung 24c) zu sehen. Aufgrund des geringen Kontrastes konnten die Aufnahmen nicht zur Auswertung von Partikelgrößenverteilungen herangezogen werden.



Abbildung 24: HR-TEM Aufnahmen der CoOAc/C Katalysatormaterialien mit unterschiedlicher Plasma-Behandlung (aus ^[121]).

Für die Aktivität eines Platin-Katalysators spielen die Beladung und die Größe der Partikel und damit zusammenhängend auch die Verteilung eine große Rolle.^[123] Durch eine hohe Beladung können sich Agglomerate bilden, dadurch verkleinert sich die elektrochemisch aktive Oberfläche und somit auch die Aktivität.^[124, 125] Auf den Einfluss der Katalysator-Beladung soll später im Abschnitt 6.4.3 näher eingegangen werden.

6.2 Thermogravimetrische Analyse der cobalthaltigen Katalysatoren

6.2.1 TGA gekoppelt mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Wanjun et al.^[126] veröffentlichten für die Pyrolyse von Cobaltacetat-tetrahydrat unter N₂-Atmosphäre folgende Abbaustufen: Die Verdunstung des Kristallwassers ab ca. 80°C wird durch zwei überlappende Stufen beschrieben (Reaktionsgleichung I). Neben der Dehydratation in den Stufen I_a und I_b wird auch die Protolyse von Acetatgruppen (CH₃COO⁻) beschrieben. Während das Wasser freigesetzt wird, werden Acetatgruppen hydrolysiert, sodass Essigsäure in der Gasphase übergeht (Reaktionsgleichung J).^[126]

Abbaustufen Ia und Ib:

$$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O \rightarrow Co(CH_3COO)_2 + 4 H_2O$$
 (I)

$$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_3COOH + OH^-$$
 (J)

Bei höheren Temperaturen von 170 bis 265 °C entsteht in der zweiten Abbaustufe als Hauptabbauprodukt Essigsäure. Diese Essigsäure kann auch durch die Bildung vom Keten Ethenon (CH₂=C=O) hervorgerufen werden (Reaktionsgleichung K und L).^[126]

Abbaustufe II_a:

$$Co(CH_{3}COO)_{2} \rightarrow Co(OH)(CH_{3}COO) + CH_{2}=C=0$$
(K)
CH_{2}=C=O + H_{2}O \rightarrow CH_{3}COOH (L)

Bei noch höheren Temperaturen von 290 bis 370 °C werden in der Literatur als gasförmige Abbauprodukte neben Essigsäure vermehrt Aceton und CO₂ beschrieben (Abbaustufe II_b, Reaktionsgleichung M). CO₂ wird hauptsächlich durch die Zersetzung der Acetatgruppen detektiert. Letztendlich entsteht als Produkt unter einem Stickstoffspülstrom CoO (Reaktionsgleichung N).^[126]

Abbaustufe II_b:

$$Co(OH)(CH_3COO) \rightarrow 0.5 CoO + 0.5 CoCO_3 + 0.5 H_2O + 0.5 CH_3COCH_3$$
 (M)
 $CoCO_3 \rightarrow CoO + CO_2$ (N)

Das Thermogramm der TGA 4000 zeigt nahezu identische Abbaustufen während des Ausheizen für die vier cobalthaltigen Proben (Abbildung 25a). Exemplarisch dargestellt ist das Thermogramm von CoOAc/C_300W und die erste Ableitung der TGA-Kurve, um die Abbaustufen zu bestimmen (Abbildung 25b). Für die vier Proben werden vier Hauptabbaustufen beobachtet. Die gemessenen Abbaustufen sind aufgeführt und stimmen mit Abbaustufen unter Stickstoff für Cobaltacetat-tetrahydrat aus der Literatur überein.^[126]



Abbildung 25: a) Thermogramm unter N₂-Athmosphäre für die cobalthaltigen Katalysatoren, b) Thermogramm unter N₂-Athmosphäre von CoOAc/C_300W (schwarz) und die erste Ableitung (grau) mit Abbaustufen I bis III.

Die in der Literatur aufgeführten Abbaustufen I und II konnten in den eigenen Messungen nachgewiesen werden. Dabei sind die Temperaturen etwas höher als in der Literatur angegeben. Dies kann an dem Trägermaterial Vulcan XC72 liegen. Beim Ausheizen der synthetisierten Probe wird mehr Hitze bzw. Energie gebraucht im Gegensatz zum reinen Cobaltacetat-tetrahydrat aus der Literatur. Zudem tritt eine weitere Abbaustufe bei ca. 600 °C auf. Diese kann aus der Pyrolyse des Kohlenstoffträgers Vulcan XC72 resultieren.^[127]

Die erste Stufe des Massenverlustes bei ca. 150 °C wird durch Wasserdampf hervorgerufen (Abbildung 26a, Spektrum 1 in Abbildung 26b, Tabelle 5). Die Probe CoOAc/C verliert bei dieser Stufe von allen Proben am meisten Masse und bei dieser Probe ist die Stufe als zweistufiger Prozess zu beobachten (Abbildung 26a, Tabelle 6). Die plasma-behandelten Proben verlieren mit aufsteigender Plasma-Leistung weniger Masse: CoOAc/C_300W > $CoOAc/C_{450W} > CoOAc/C_{600W}$ (Tabelle 6). Die Vermutung liegt nahe, dass bei der Pyrolyse der plasma-behandelten Materialien, neben H₂O noch weitere Abbauprodukte in die Gasphase übergehen.



Abbildung 26: Ausschnitt aus Abbildung 25a des Thermogramms unter N_2 -Athmosphäre von 30 bis 300 °C und b) IR-Spektrum von CoOAc/C_300W bei ca. 8 min.

Ab ca. 300 °C wird als Stufe II_a des Massenverlustes gasförmige Essigsäure detektiert (Abbildung 27a, Spektrum 2 in Abbildung 27b, Tabelle 5). Im IR-Spektrum treten charakteristische Peaks für Essigsäure bei 1750 (C=O Streckschwingung), 1400, 1200 cm⁻¹ (C-O Streckschwingung) auf. Zusätzlich zu diesen beiden Komponenten werden die für CO₂ charakteristischen Peaks bei 2350 (asymmetrische Streckschwingung) sowie bei 500 – 700 cm⁻¹ (Scherschwingung) im IR gemessen. Diese Stufe ist bei den Proben unterschiedlich ausgeprägt (Abbildung 27a). Der Massenverlust der Proben ist fast identisch groß (zwischen 35 und 37 %, Tabelle 6). Für das Material CoAc/C und CoOAc/C_300W ist diese Abbaustufe deutlich in zwei Stufen aufgetrennt. Das Abbauprodukt dieser Stufe ist Essigsäure, welche durch die Hydrolyse von Acetatgruppen entsteht. Beim Ausheizen in der TGA der unbehandelten Probe CoAc/C entsteht mehr Essigsäure, da in dieser Probe die meisten Acetatgruppen vorhanden sind. Je höher die Plasma-Leistung während der Synthese war, desto weniger Acetat ist auf der Probe vorhanden, ergo entsteht weniger Essigsäure beim Ausheizen der Proben. Für die weitere Stufe II_b werden bei ca. 370 °C (Abbildung 27a, Spektrum 3 in Abbildung 27b) im IR-Spektrum die charakteristischen Peaks für Essigsäure und CO₂ ermittelt.



Abbildung 27: Ausschnitt aus Abbildung 25a des Thermogramms unter N₂-Athmosphäre von 300 bis 500 °C und b) IR-Spektren von CoOAc/C_300W bei ca. 17 und 21 min.

Als dritte Stufe des Massenverlustes wird bei ca. 550 °C hauptsächlich CO₂ detektiert (Abbildung 28c, Spektrum 4 in Abbildung 28b, Tabelle 5). Dies kann ein Abbauprodukt der Pyrolyse des Kohlenstoffträgers Vulcan XC72 sein.^[127] Der Massenverlust dieser Stufe ist bei allen Proben annähernd identisch groß (Tabelle 6). Außerdem wird CO₂ wird in der Literatur durch die Zersetzung der Acetatgruppen postuliert (Reaktionsgleichung N).^[126]



Abbildung 28: Ausschnitt aus Abbildung 25a des Thermogramms unter N₂-Athmosphäre von 500 bis 700 °C und b) IR-Spektren von CoOAc/C_300W bei ca. 30 min.

In der Literatur wird reines Cobaltacetat-tetrahydrat nur bis ca. 425 °C ausgeheizt, folglich wird die dritte Abbaustufe um 550 °C nicht gemessen bzw. beim reinen Cobaltacetattetrahydrat tritt diese Stufe nicht auf. Dies bestätigt die Hypothese, dass diese dritte Abbaustufe aus dem Kohlenstoffträger resultiert.

Abbau-	Temperatur	Zeit	Abbauprodukt	Schwingungen
stufe	[°C]	[min]		
Ι	~135	~7.2	Wasserdampf	
IIa	~300	~15.0	Essigsäure	1750 cm ⁻¹ (C=O Streckschwingung)
				1400 und 1200 cm ⁻¹
				(C-O Streckschwingung)
			CO ₂	2350 cm ⁻¹
				(asymmetrische Streckschwingung)
				Peaks zwischen 500 – 750 cm ⁻¹
				(Scherschwingung)
II_b	~370	~18.3	Essigsäure	s. II _a
			Aceton	2984 cm ⁻¹ (CH ₃ oder CH ₂)
				1737 cm ⁻¹ (CO)
III	~550	~27.3	CO_2	s. II _a

Tabelle 5: TGA-FTIR Auswertung.

Tabelle 6: Zusammenfassung Massenverlust der cobalthaltigen Proben unter N₂-Atmosphäre.

	Massenverlust [%]					
	bei 30	0 °C	bei 500 °C		bei 700 °C	
	Insgesamt	Stufe I	Insgesamt	Stufe II	Insgesamt	Stufe III
CoAc/C	17.2	2	53.8	36.6	61.7	7.9
CoOAc_300W/C	12.4	4	51.1	38.7	59.5	8.4
CoOAc_450W/C	7.7		45.4	37.7	52.6	7.2
CoOAc_600W/C	3.2		38.9	35.7	46.4	7.5

Zusammenfassend werden mit Hilfe der IR-Messungen als Degradationsprodukte vorwiegend Essigsäure und CO₂ detektiert. Essigsäure und CO₂ sind Abbauprodukte von Acetat. Die These liegt nahe, dass Acetat, welches während der Katalysatorsynthese nicht umgesetzt wurde, im IR detektiert wird. Je höher die Plasma-Leistung während der Synthese des Materials, desto geringer ist auch die Menge des Degradationsproduktes während der anschließenden thermischen Analyse. Dies lässt darauf schließen, dass bei geringen Plasma-Leistungen während der Synthese weniger Acetat umgesetzt wurde.

6.2.2 TGA gekoppelt mit Gaschromatographen und Massenspektrometer

De Jesus et al.^[128] veröffentlichten für Nickel-acetat-tetrahydrat eine TGA-Messung unter Helium mit drei Abbaustufen. Während der Pyrolyse des Nickel-acetat-tetrahydrats wurden die gasförmigen Abbauprodukte in der Literatur mit einem Quadrupol-Massenspektrometer analysiert. Die erste Stufe mit dem Maximum bei ca. 120 °C wird laut Literatur durch die Verdunstung des Kristallwassers aus der Probe hervorgerufen.^[128, 129] Bei 250 °C ist dieser Prozess abgeschlossen. Auffällig ist, dass ein größerer Massenverlust eintritt, als der erwartete Wert für die Wassermoleküle in der Probe. Es wird davon ausgegangen, dass neben Wasser noch weitere andere Moleküle in die Gasphase übertreten. Die Vermutung liegt nahe, dass während der Dehydratation zusätzlich durch Hydrolyse von Oberflächenacetatgruppen Essigsäure als Gas entsteht. Mit Hilfe des Quadrupol-Massenspektrometer wurden für die erste Abbaustufe als gasförmige Abbauprodukte Wasser und Essigsäure in der Literatur bestätigt. Zudem werden unter anderem geringe Mengen an CO_x, Ethenon (CH₂=C=O), Ethanol (CH₃CH₂OH) und Ameisensäure (HCOOH) beobachtet. Diese sollen durch unter Beteiligung der homogenen Gasphasenumwandlung der Essigsäure hervorgerufen werden (Reaktionsgleichungen O bis Q). Als Intermediat wird Nickel-acetat 0.86 Ni(CH₃COO)₂ · 0.14 Ni(OH)₂ vermutet.^[128]

Abbaustufe I:

$$CH_3COOH \rightarrow CH_2CO + H_2O \tag{0}$$

$$CH_3COOH + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH$$
(P)

$$2 \text{ CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2 \text{ HCOOH} + \text{C}_2\text{H}_4 \tag{Q}$$

Die zweite Abbaustufe mit dem Maximum bei ca. 350 °C entspricht der Hauptzersetzung des dehydratisierten Zwischenproduktes. Als gasförmige Abbauprodukte wird CO₂, Keten, Ethanol, Ameisensäure, Essigsäure und Aceton detektiert. Aceton und CO₂ entstehen hauptsächlich durch Zersetzung der Acetatgruppe (Reaktionsgleichungen R bis T). CO₂ erreicht als Hauptkomponente bei Temperaturen von 330 und 360 °C zwei Maxima.^[128] Die Bildung von Aceton führt zur Annahme, dass NiCO₃ als kurzlebiges Zwischenprodukt entsteht. Diese Abbaustufe führt zu Nickeloxid (NiO), einem weiteren Zwischenprodukt, und letztendlich zur Bildung von metallischem Nickel (Ni).^[128]

Abbaustufe II:

$$Ni(CH_3COO)_2 \rightarrow NiCO_3 + CH_3COCH_3 \text{ (bei 330 °C)}$$
(R)

$$NiCO_3 \rightarrow NiO + CO_2$$
 (bei 330 °C) (S)

$$NiO + CO \rightarrow Ni + CO_2 (bei 373 °C)$$
(T)

Unter Helium-Atmosphäre wird eine weitere Abbaustufe (Abbaustufe II_x) bei 395 °C mit Wasser als Abbauprodukt beobachtet. Es wird postuliert, dass dieser Peak durch Bildung von Wasser und Nickel aus Nickeloxid und Wasserstoff entsteht (Reaktionsgleichung U). Andererseits ist es möglich, dass das Wasser auch nach Dehydratation des Zwischenproduktes auftritt (Reaktionsgleichung V).^[128]

Zusammenfassend werden in der Literatur hauptsächlich CO₂, Aceton, Essigsäure und CO als gasförmiges Abbauprodukt beschrieben.

Abbaustufe II_x:

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O \tag{U}$$

$$Ni(OH)_2 \rightarrow NiO + H_2O (370 \text{ bis } 390 \text{ °C})$$
 (V)

TGA-GC/MS-Messungen der cobalthaltigen Katalysatoren

Die mit der TG Pyris 1 gemessenen Thermogramme für die cobalthaltigen Katalysatoren zeigen nahezu identische Abbaustufen (Abbildung 29a). Exemplarisch ist das Thermogramm von CoAc/C und die erste Ableitung des Thermogramms dargestellt (Abbildung 29b). Für das Ausgangsmaterial CoAc/C werden drei Abbaustufen ermittelt, wobei die erste und die zweite Abbaustufe aus zwei Peaks in der ersten Ableitung bestehen. Mit Hilfe der ersten Ableitung werden die Abbaustufen und die Öffnungszeiten des Ventils von TGA zur GC/MS bestimmt (Abschnitt 5.1.4, Tabelle 3). Durch die verschiedenen Öffnungszeiten des Ventils können im Chromatogramm die Abbauprodukte der einzelnen Stufen zugeordnet werden (Abbildung 29c). Da die TGA und Transferleitung kein geschlossenes System sind, gelangt Luft mit auf die Trennsäule, welches als Signal im Chromatogramm sichtbar wird, aber keinen Einfluss auf das Ergebnis und die Auswertung des Chromatogramms hat.



Abbildung 29: a) Thermogramm unter He-Atmosphäre für die cobalthaltigen Katalysatoren, b) Thermogramm unter He-Atmosphäre von CoAc/C (schwarz) und die erste Ableitung (grau) mit Abbaustufen I bis III, c) Gaschromatogramm von CoAc/C und d) das Massenspektrum der Abbaustufe III bei 17.77 min.

Für die Identifizierung der Abbauprodukte vergleicht man die bei bestimmten Zeiten gemessenen Massenspektren mit der National Institute of Standards and Technolgy (NIST)-Datenbank¹. Für die Auswertung der Massenspektren werden die m/z-Werte der Molekülfragmente von relevanten Molekülen herangezogen (Tabelle 7).

¹ P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, doi:10.18434/T4D303.

Molekül	m/z-Werte
Stickstoff	14, 28, 29
Wasser	16, 17, <i>18</i> , 19, 20
Kohlenstoffmonoxid	12, 16, <i>28</i> , 29
Keten	12, 13, <i>14</i> , 24, 25, 28, 29, 40, 41, <i>42</i>
Aceton	15, 26, 27, 29, 37, 38, 39, 41, 42, <i>43</i> , 44, <i>58</i>
Essigsäure	15, 18, 28, 29, 41, 42, <i>43, 45</i> , 55, 57, 6 <i>0</i> , 61

Tabelle 7: Relevante Moleküle und m/z-Werte der Molekülfragmente in Massenspektren (kursiv: m/z-Werte mit höchster relativer Intensität).

Im exemplarisch dargestellten Gaschromatogramm von CoAc/C entspricht der Peak ab 17.20 min und der Peak um 17.75 min den Abbauprodukten der Abbaustufe III_a. (Abbildung 29c). Nach Vergleich des Massenspektrums bei 17.77 min mit der NIST Datenbank kann der Abbaustufe III als Abbauprodukt Aceton zugeordnet werden (Abbildung 29d).

TGA-GC/MS-Messung des Ausgangsmaterials CoAc/C

Um die Prozesse bei der TGA-GC/MS Messung besser zu verstehen und mit der Literatur zu vergleichen, werden die einzelnen Abbaustufen I bis III des Ausgangsmaterials CoAc/C untersucht (Abbildung 30). Für jede Messung wird eine neue Probe eingewogen und bis zur entsprechenden Temperatur (200, 310, 460 und 700 °C) ausgeheizt. Diese ausgeheizten Proben werden anschließend für XPS-Messungen verwendet, um die Proben zu charakterisieren (Abschnitt 6.3). Die Öffnung des Ventils zwischen TGA und GC ist nur bei der zu untersuchenden Abbaustufe geschaltet (Abschnitt 5.1.4, Tabelle 3). Tabellarisch sind die Temperaturen und Zeiten der Abbaustufen aus der TGA-Messung, sowie die Abbauprodukte, die aus entsprechenden Massenspektren mit der NIST Datenbank bestimmt wurden, dargestellt (Tabelle 8). Die für die Auswertung verwendeten GC/MS-Daten sind im Anhang aufgeführt (Abschnitt 11.8.1).



Abbildung 30: Thermogramm von CoAc/C unter He-Atmosphäre (schwarz) und die erste Ableitung (grau) mit Abbaustufen I, II und III.

Tabelle 8: TGA-GC/MS Auswertung von CoAc/C.

Abbaustufo	Temperatur ¹	MS bei ²	Abbauprodukt
Abbausture	[°C]	[min]	Abbaupiouuki
Ia	116	6.21	N ₂ , CO
Ib	152	7.50	N ₂ , CO
		9.63	H ₂ O
IIa	284	14.53	Aceton
		16.64	Essigsäure
II _b	356	17.70	N ₂ , CO
		18.16	Aceton
IIc	404	20.09	CO, N ₂
		20.12	Ameisensäureethylester
		20.30	Essigsäure
		20.55	Aceton
III	556	27.60	N ₂ , CO

Die erste Abbaustufe von CoAc/C befindet sich beim Ausheizen mit der TGA bei 116 °C (Abbaustufe I_a) bzw. bei 152 °C (Abbaustufe I_b) und enthält als gasförmiges Abbauprodukt N₂ und CO bzw. H₂O (Abbildung 30, Tabelle 8). Durch das Ausheizen auf 200 °C wird die Probe dehydratisiert, es tritt Kristallwasser aus, wie in der Literatur für reines Nickelacetat-tetrahydrat, beschrieben.^[128] Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass N₂ und CO

¹ Temperatur bei dem Peak-Maximum der 1. Ableitung aus der TGA-Kurve.

² Zeit des Massenspektrometers entnommen aus dem Chromatogramm.

aus dem Systempeak stammen. N_2 und CO werden bei jeder Abbaustufe ermittelt und aufgeführt, aber sind jedoch aufgrund des Systempeaks nicht eindeutig der Probenabbauprodukte zu zuordnen und deswegen kritisch zu betrachten.

Die zweite Abbaustufe II_a bei 284 °C enthält als Abbauprodukte Aceton und Essigsäure. Neben N₂ und CO, werden Aceton, Essigsäure und geringe Mengen an Ameisensäureethylester bei den weiteren Abbaustufen II_b bei 356 °C bzw. Abbaustufe II_c 404 °C ermittelt. Auch für reines Nickel-acetat-tetrahydrat wird in der Literatur Aceton durch Zersetzung der Acetatgruppe und Essigsäure bei dieser Hauptabbaustufe detektiert.^[128]

Die dritte und letzte Abbaustufe bei 556 °C enthält als gasförmiges Abbauprodukt N_2 und CO. Da aber vergleichsweise eine sehr geringe Probenmenge detektiert wird und N_2 und CO aus dem Systempeak herrühren könnte, werden diese Abbauprodukte zwar aufgeführt, aber in der Diskussion nicht weiter berücksichtigt. Wie bei den TGA-FTIR-Messungen wird davon ausgegangen, dass diese Abbaustufe durch den Kohlenstoffträger hervorgerufen wird (Abschnitt 6.2.1).

TGA-GC/MS-Messung der plasma-behandelten Katalysatoren

Für jede TGA-GC/MS Messung wird eine neue Probe eingewogen und bis zu einer Temperatur von 900 °C ausgeheizt. Diese ausgeheizten Proben werden für XPS-Messungen verwendet, um die Proben weiter zu charakterisieren (Abschnitt 6.3). Die drei Thermogramme von CoOAc/C_300W, CoOAc/C_450W und CoOAc/C_600W und deren erste Ableitung weisen die Abbaustufen I bis III auf (Abbildung 31) Die für die folgende Auswertung verwendeten Gaschromatogramme und Massenspektren, sowie eine tabellarische Zusammenfassung der Auswertung, sind im Anhang jeweils für die cobalthaltigen Katalysatoren aufgeführt (Abschnitt 11.8). Im Folgenden wird auch auf die zuvor diskutierten Ergebnisse der TGA-GC/MS-Messung von CoAc/C eingegangen.



Abbildung 31: Thermogramm unter He-Atmosphäre von a) CoOAc/C_300W, b) CoOAc/C_450W und c) CoOAc/C_600W (schwarz) und die erste Ableitung (grau) mit Abbaustufen I bis III.

Alle drei plasma-behandelten Proben weisen die Abbaustufen I bis III auf. Auffällig ist, dass bei den Proben mit niedriger Plasma-Leistung die Abbaustufe um 100 °C in eine mehrstufige Zersetzung aufgetrennt werden kann. Dadurch entstehen mehrere Peaks in der ersten Ableitung. Zwischen 30 und 200 °C können bei der Probe CoOAc/C_300W drei Peaks, bei CoOAc/C_450W zwei Peaks und bei CoOAc/C_600W lediglich ein Peak bestimmt werden. In allen diesen erwähnten Abbaustufen wird im Massenspektrum Wasser nachgewiesen. Diese erste Abbaustufe ist folglich die Dehydratation der Probe. Die Massen steigen von ca. 6 % für CoOAc/C_600W auf ca. 12% für CoOAc/C_300W bzw. ca. 15 % für CoAc/C (Tabelle 9). Die Massenabnahme der Proben sinkt mit steigender Plasma-Leistung (Abbildung 31). Der theoretische Wert für den Massenverlust von vier Molekülen Wasser entspricht 6 %. Somit kann davon ausgegangen werden, dass in der Probe CoOAc/C_600W nur Wasser als Abbauprodukt entsteht. Da die anderen Proben mehr als 6 % Massenverlust aufweisen, treten womöglich noch weitere Abbauprodukte in die Gasphase über.

	Massenverlust [%]					
	bei 200 °C	bei 700 °C				
	Stufe I	Insgesamt	Stufe II	Insgesamt	Stufe III	
CoAc/C	15.4	55.1	39.7	63.1	8.0	
CoOAc_300W/C	12.4	52.9	40.5	61.5	8.6	
CoOAc_450W/C	7.7	46.7	39.0	55.0	8.3	
CoOAc_600W/C	5.9	38.5	32.6	48.3	9.3	

Tabelle 9: Zusammenfassung Massenverlust der cobalthaltigen Proben mit TG Pyris 1 unter He-Atmosphäre.

In der Literatur wird angenommen, dass in der Abbaustufe I neben der Dehydratation auch eine Hydrolyse der Oberflächenacetatgruppen stattfindet und somit Essigsäure als Gas entsteht.^[128] Essigsäure konnte bei den eigenen Messungen in der Abbaustufe I jedoch in keiner der gasförmigen Abbauprodukte der Proben eindeutig nachgewiesen werden. Findet neben der Dehydratation der Probe zusätzlich eine Hydrolyse von Oberflächenacetatgruppen statt, kann dies eine Erklärung für die Abnahme der Peak-Anzahl in der ersten Ableitung für die Abbaustufe I sein. In der Diskussion der TGA-FTIR-Messungen wird die Hypothese aufgestellt, dass mit steigender Plasma-Leistung während der Synthese der Proben mehr Acetat umgesetzt wird (Abschnitt 6.2.1). Das bedeutet, dass für die Hydrolyse der Oberflächenacetatgruppen bei der Probe CoOAc/C_600W weniger Acetat als bei der Probe CoOAc/C_300W oder CoOAc/C_450W zur Verfügung steht. Folglich sollte kaum eine Hydrolyse bei CoOAc/C_600W stattfinden. Dies spiegelt sich in der ersten Ableitung der TGA-Kurve wieder. Durch die Darstellung der ersten Ableitung wird deutlich, dass mehrere Peaks bzw. Produkte in der ersten Stufe abgebaut werden (Abbildung 31). Also kann eine Abnahme der Peak-Anzahl auf weniger Oberflächenacetate hindeuten. Der prozentuale Massenverlust während des Ausheizen bestätigt die These der TGA-FTIR-Diskussion, dass durch höhere Plasma-Leistung vergleichsweise mehr Acetat umgesetzt wird (Abschnitt 6.2.1).

Die zweite und größte Abbaustufe zwischen 250 und 450 °C ist bei allen drei Proben in der ersten Ableitung in drei Peaks aufgetrennt. Wobei der Massenverlust für die Abbaustufe II_a bei den Proben mit steigender Plasma-Leistung abnimmt (Abbildung 31). Der Massenverlust dieser Abbaustufe liegt bei CoAc/C bei ca. 55 % und für CoOAc/C_600W bei ca. 39 (Tabelle 9). Der Abbaustufe II_b und Abbaustufe II_c sind wiederum für die drei Proben annähernd gleich groß. Während dieser Abbaustufe II werden in allen Proben neben H₂O, N₂ und CO, eindeutig Aceton und Essigsäure als gasförmige Abbauprodukte aus den Massenspektren bestimmt. Bei der Probe CoOAc/C_450W wird zudem auch Ethenon als gasförmiges Abbauprodukt detektiert. Dieses Molekül wird auch in der Literatur bei der Pyrolyse von Nickel- bzw. Cobaltacetat-tetrahydrat als Abbauprodukt diskutiert.^[126, 128] Die dritte und letzte Abbaustufe bei 556 bzw. 564 °C enthält als gasförmiges Abbauprodukt hauptsächlich H₂O und N₂ sowie CO. Der Massenverlust aller cobalthaltigen Proben liegt zwischen 8 und 9 % (Abbildung 31, Tabelle 9). Die Vermutung liegt nahe, dass diese Abbaustufe durch die Pyrolyse des Kohlenstoffträgers entsteht. Bei dieser Abbaustufe wird jedoch eine vergleichsweise sehr geringe Probenmenge detektiert und es ist möglich, dass die Abbauprodukte aus dem Systempeak entstammen. Deswegen wird diese Abbaustufe in der Diskussion nicht weiter berücksichtigt.

Zusammenfassend wird hauptsächlich Aceton und Essigsäure als gasförmiges Abbauprodukt detektiert. Die TGA-GC/MS-Messungen stimmen mit Messungen von De Jesus et al.^[128] für Nickel-acetat-tetrahydrat weitestgehend überein. Zudem konnte die Diskussion der TGA-FTIR-Auswertung bestätigt werden (Abschnitt 6.2.1): Mit steigender Plasma-Leistung während der Synthese der Proben wird mehr Acetat des Ausgangsmaterials umgesetzt.

6.3 Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung mittels Röntgen-Photoelektronenspektrometrie

Im Übersichtsspektrum der XPS-Messungen an der Universität Oldenburg der cobalthaltigen Katalysatoren weisen Signale bei den Bindungsenergien von ~284, ~400, ~532 und ~781 eV entsprechend dem C1s, N1s, O1s und Co $2p_{3/2}$ Signal auf (Abbildung 32).

Eine Bindungsenergie von 284.3 bzw. 284.8 eV entspricht der C-C und C-H Bindung.^[110, 114, 130, 131] Die Bindungsenergie von 286.6 eV entspricht der C-O und die Bindungsenergie von 288.9 eV entspricht der O=C-O Bindung.^[110] Nicht eindeutig können die Stickstoff-funktionalisierten Gruppen zugeordnet werden, da diese mit den Signalen der Sauerstoff-funktionalisierten Gruppen überlappen.^[110] Die Bindungsenergien für die Stickstoff-Bindungen sind wie folgt C-N 285.5 bis 286.3 bzw. 285.8 eV, C=N 285.5 bis 286.6 bzw. 287.5 eV und C=N 286.7 bis 287.0 eV.^[41, 110]

Ein breiter symmetrischer Peak im Stickstoff-Signal kann auf unterschiedliche Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen hindeuten. Die Bindungsenergien z. B. von Aminen, Amiden, Imiden und Nitrilen treten zwischen 399.1 und 400.2 eV auf.^[110] Es wird vermutet, dass mit Stickstoff-Plasma C-N und O=C-N Gruppen gebildet werden. Aus dem Signal können die unterschiedlichen Bindungen des Stickstoffs mit Kohlenstoff differenziert werden: Es kann pyridinisch (~398.3 eV), pyrrolisch (~400.4 eV) oder graphitisch (~401.3 eV) gebunden sein.^[41, 111-114] Theoretisch dominieren die pyridinschen und pyrrolische Bindung in Graphen, da die Bindung von einem Stickstoffatom thermodynamisch stabiler an den Enden bzw. Enden von Graphengitter ist.^[112]



Abbildung 32: Übersichts-XP-Spektrum der cobalthaltigen Katalysatormaterialien.

Peaks für Cobalt werden bei 778.4 eV Co(0), 778.0, 779.6 eV Cobaltoxid, 779.0, 780.3 eV Co-C-N, 780.4, 781.5 Co-N, 781.6 und 783.0 eV Co(II)-Nitrat zugeordnet.^[111, 114] Für den Peak bei ~780 eV entsteht ein Satellit-Peak bei ~786 eV.^[115]

Im Sauerstoff Signal entspricht der Peak bei ~531.5 – 532.0 eV für an Kohlenstoff gebundenes Sauerstoff (Bindung C-O) und für Sauerstoff in Metallcarbonat. Ein Peak im O 1s Signal bei ~529 - 530 eV deutet auf Sauerstoff im CoO-Gitter hin. Dementsprechend muss ein Peak bei ~779 eV im Co 2p Signal auftreten.^[132-135]

6.3.1 Einfluss der Plasma-Behandlung auf die chemische Zusammensetzung der cobalthaltigen Katalysatormaterialien

Das C 1s Spektrum zeigt für alle vier Katalysatoren einen Hauptpeak bei 284.2 eV und einen zweiten Peak bei 288.3 eV (Abbildung 33, Tabelle 10). Der Hauptpeak kann einer C-C-Bindung aus dem Kohlenstoffträger zugeordnet werden. Der Peak bei 288.3 eV könnte evtl. der C-N-Bindung zugeordnet werden. Jedoch tritt dieser Peak auch bei dem plasmaunbehandeltem CoAc/C auf. Sehr wahrscheinlich entspricht dieser Peak der Carboxylat-Gruppe in der Probe und/oder einer vorhandenen Metallcarbonat-Bindung oder entstammt aus Verunreinigungen.



Abbildung 33: XP-Spektren der cobalthaltigen Katalysatormaterialien der Signale a) C 1s, b) N 1s, c) O 1s und d) Co 2p.

Im N 1s Spektrum liegt ein breiter symmetrischer Peak mit dem Zentrum bei 398.5 eV für CoOAc/C_600W vor (Abbildung 33, Tabelle 10). Für CoOAc/C_300W und CoOAc/C_450W ist ein Peak bei 398.0 bzw. 398.6 eV nicht eindeutig zu erkennen (Abbildung 33). Dieser kann mehreren Stickstoff-funktionalisierten Gruppen entsprechen. Ein Signal bei 398.3 eV entspricht pyridinisch gebundenen Stickstoff.^[114] Das Elementverhältnis der Proben von

N/C steigt mit steigender Plasma-Leistung (Kapitel 3, Tabelle 1). Eine Hypothese ist, dass mit steigender Plasma-Leistung mehr Stickstoff mit der Probe reagiert und in die Molekülstruktur des Kohlenstoffträgers aufgenommen wird. Savastenko et al.^[58] publizierten diese These für eisen- und cobalthaltiges Porphyrin und Phthalocyanin. Savastenko et al.^[15, 58] stellten Hypothese auf, dass die verbesserte Aktivität durch Stickstoffatome in der Kohlenstoffoberfläche, durch Wechselwirkung von N-Plasma und Kohlenstoff, sowie einer Plasma-induzierten Modifikation des Katalysator-Ausgangsmaterials hervorgerufen wird.

Bindungs- energie [eV]	CoAc/C	CoOAc/C_300W	CoOAc/C_450W	CoOAc/C_600W	
C 1s	288.4	288.3	288.4	288.3	
	284.3	283.9	284.2	284.2	
N 1s	-	398.0	398.6	398.5	
0 1s	531.7	531.6	531.7	531.7	
Co 2p _{3/2}	785.7	785.7	785.9	786.0	
	781.3	781.3	781.2	781.2	

Tabelle 10: XP-Signale der cobalthaltigen Katalysatoren aus den XPS-Messungen aus Abbildung 33.

Das Sauerstoff-Signal besteht aus einem breiten Peak bei ~531.7 eV (Abbildung 33c, Tabelle 10). Dies entspricht der Bindungsenergie für an Kohlenstoff gebundenes Sauerstoff.^[132-135]

Das Cobalt-Signal weist einen Hauptpeak bei ~781 eV und einem Satelliten-Peak bei ~786 eV auf (Abbildung 33d, Tabelle 10). Eine Bindungsenergie zwischen 779 und 780 eV entspricht der Bindungsenergie für Cobaltoxide und die Bindungsenergie um 781 eV entspricht der Bindungsenergie von einer Co-N_x-Bindung.^[49,111,114] Es kann davon ausgegangen werden, dass in den untersuchten Proben kein Cobaltoxid vorliegt, da entsprechende Cobalt- und Sauerstoff-Signale nicht beobachtet werden. Es wird aber vermutet, dass neben den C-N-Bindungen auch ein geringer Anteil von Co-N_x-Bindungen vorliegt.

6.3.2 Temperatureinfluss auf die cobalthaltigen Katalysatormaterialien

Der Temperatureinfluss auf die Katalysatormaterialien wird untersucht, indem die Proben nach dem Ausheizen mit der TG Pyris 1 auf 900 °C im XPS analysiert wurden. Das Ausgangsmaterial CoAc/C wurde zusätzlich nach dem Ausheizen auf 200, 310, 460 und 700 °C, entsprechend der Abbaustufen I bis III der thermogravimetrischen Analyse (Abschnitt 6.2), zusätzlich mittels XPS untersucht.

Die Abbaustufen des Ausgangsmaterials CoAc/C

Zunächst soll auf die XPS-Untersuchungen der einzelnen Abbaustufen anhand CoAc/C eingegangen werden. Die XPS-Messungen der ausgeheizten Proben weisen Peaks bei den Bindungsenergien von ~284, ~532 und ~781 eV, entsprechend dem C 1s, O 1s und Co $2p_{3/2}$ Signal, auf (Abbildung 34, Tabelle 11).

Nach dem Ausheizen auf 200 °C, bei einer Temperatur bei der die Dehydratation also die erste Abbaustufe abgeschlossen ist (s. TGA-Messungen, Abschnitt 6.2), sind kaum veränderte Signale im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial CoAc/C zu beobachten.

Nach dem die Abbaustufe II_a bei 310 °C abgeschlossen ist, wurde ein Pulver mit rosa und grüner Farbe gewonnen. Die grüne Farbe kann auf Cobaltoxid (CoO) hindeuten und die rosa Farbe auf Cobaltcarbonat. Im XP-Spektrum treten zwei neue Signale bei 529.7 und 779.7 eV. Diese entsprechen den Signalen aus der Literatur für CoO.^[132-135] Da das Signal bei 531.5 eV neben C-O-Bindungen auch Sauerstoff in Metallcarbonaten zugeschrieben werden kann, kann bei dieser ausgeheizten Probe neben Cobaltoxid auch Cobaltcarbonat vorliegen. Wie in der Diskussion der TGA-Messungen aufgeführt (s. Abschnitt 6.2), veröffentlichten De Jesus et al.^[128], dass beim Ausheizen von Nickel-acetat-tetrahydrat auf 350 °C Nickelcarbonat (NiCO₃) als kurzlebiges Zwischenprodukt entsteht, bevor bei weiterem Heizen über Nickeloxid (NiO) das metallische Nickel (Ni) entsteht. Weiter wurde beim Ausheizen von Cobaltacetat-tetrahydrat die Entstehung von Cobaltcarbonat (CoCO₃) von Wanjun et al.^[126] veröffentlicht.

Das XP-Spektrum der Abbaustufe II_b und II_c weist die gleichen Signale wie die Probe der Abbaustufe II_a auf. Jedoch ist das Signal bei 288.5 eV nicht mehr vorhanden. Das gewonnene Pulver blieb schwarz. Mit dem Ausheizen auf 460 °C wird die Carboxylat-Gruppe der Probe entfernt. Diese wird höchstwahrscheinlich als gasförmiges CO_x bei der FTIR- bzw. GC/MS-Messung detektiert (s. TGA-Messungen, Abschnitt 6.2). Bei dieser Probe liegt vermutlich auch CoO vor. Auch De Jesus et al.^[128] beobachteten das Entweichen der Carboxylat-Gruppe als CO₂-Gas beim Ausheizen von Nickel-acetat-tetrahydrat. Nach der letzten und dritten Abbaustufe gibt es keine weitere Veränderung. Das XP-Spektrum gleicht dem Spektrum der Probe nach dem Ausheizen auf 460 °C. Auch weiteres Ausheizen auf 900 °C bringt keine weiteren Änderungen.

Die Vermutung liegt nahe, dass während des Ausheizen von CoAc/C unter Helium-Atmosphäre Cobaltoxid CoO und Cobaltcarbonat als Feststoff entstehen.



Abbildung 34: XP-Spektren des Signals a) C 1s, b) N 1s, c) O 1s und d) Co 2p des Ausgangsmaterials CoAc/C nach Aufheizen auf 200, 310, 460 und 700 °C.

Bindungs-	Abbaustufe I	Abbaustufe II _a	Abbaustufen II _b /II _c	Abbaustufe III
energie [eV]	200 °C	310 °C	460 °C	700 °C
C 1s	288.5	288.5	-	-
	284.2	284.2	284.3	284.3
	285.0	-	-	-
	283.3	-	-	-
N 1s	-	-	-	-
0 1s	531.6	531.5	531.5	531.5
	-	529.7	529.7	529.7
Co 2p _{3/2}	785.7	786.0	786.3	786.5
	781.3	780.5	780.3	780.3
	-	-	779.5	779.5

Tabelle 11: XP-Signale des Ausgangsmaterials CoAc/C nach dem Ausheizen der einzelnen Abbaustufen aus Abbildung 34.

Pyrolyse der plasma-behandelten cobalthaltigen Katalysatoren

Die XPS-Messungen der auf 900 °C ausgeheizten plasma-behandelten Proben weisen Peaks bei den Bindungsenergien von ~284, ~532 und ~781 eV entsprechend dem C 1s, O 1s und Co $2p_{3/2}$ Signal (Abbildung 35).



Abbildung 35: XP-Spektrum der cobalthaltigen Katalysatormaterialien nach dem Ausheizen auf 900 °C.

Werden die plasma-behandelten Proben CoOAc/C_300W, CoOAc/C_450W bzw. CoOAc/C_600W auf 900 °C ausgeheizt so sind die Signale im XPS-Spektrum identisch mit den Signalen der auf 900 °C ausgeheizten Ausgangsmaterials CoAc/C (Abbildung 36, Tabelle 12).



Abbildung 36: XP-Spektren nach dem Ausheizen auf 900 °C der cobalthaltigen Katalysatormaterialien der Signale a) C 1s, b) N 1s, c) O 1s und d) Co 2p.

Das breite Signal für die pyridinische Stickstoff-Bindung bei ~398 eV und das Signal für die Carboxylat-Gruppe bei 288.4 eV ist nach Ausheizen auf 900 °C nicht mehr vorhanden. Das bedeutet, dass die Bindung zwischen Kohlenstoffatom des Trägermaterials und dem Stickstoffatom durch Erhitzen gebrochen wird und vermutlich gasförmiges N₂ entsteht. In den TGA-Analysen wird N₂ detektiert, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass dieses aus dem Luft-Peak bedingt durch den Messaufbau entsteht (s. Abschnitt 4.3.2). Die Carboxylat-Gruppe geht beim Erhitzen als CO_x in Gasform über. Dies wurde in der vorangegangenen Diskussion erläutert. Das nach dem Ausheizen auf 900 °C gewonnene Pulver von CoOAc/C_600W war stellenweise gräulich und hatte einen silbernen Schimmer. Dies kann auf das Vorhandensein von metallischem Cobalt deuten. Im XP-Spektrum tritt für metallisches Cobalt bei 778.1 eV ein Signal auf. Dies kann im XP-Spektrum von CoOAc/C_600W als kleines Signal vermutet werden.

Bindungs-	Calla /C	CoOAc/C_	CoOAc/C_	CoOAc/C_
energie [eV]	LOAC/L	300W	450W	600W
C 1s	284.3	284.3	284.3	284.3
N 1s	-	-	-	-
0 1s	531.3	531.3	531.5	531.3
	529.6	529.6	529.6	529.6
Co 2p _{3/2}	786.1	785.9	786.3	788.1
	780.5	780.2	780.6	780.0
	779.5	779.4	779.6	778.1

Tabelle 12: XP-Signale aus Abbildung 36 der cobalthaltigen Katalysatoren nach dem Ausheizen mit der TG Pyris 1.

Nach dem Ausheizen der plasma-behandelten Proben unter Helium-Atmosphäre liegen auch Cobaltoxid CoO und Cobaltcarbonat, wie bei dem Ausgangsmaterial CoAc/C diskutiert wurde, vor. Zudem sind Spuren von metallischem Cobalt in der Probe von CoOAc/C_600W anzunehmen.

6.4 Elektrochemische Untersuchung der CoOAc/C Katalysatoren in Bezug auf die Parameter Plasma-Leistung, Elektrolyt-Temperatur und Katalysator-Beladung

In diesem Kapitel wird zunächst der Einfluss der unterschiedlichen Plasma-Leistungen bei einer Elektrolyttemperatur von 25 °C untersucht. Im folgenden zweiten Teil wird die Elektrolyttemperatur auf 50 bzw. 75 °C erhöht, um die Arbeitstemperatur von ca. 80 °C einer Brennstoffzelle zu simulieren und den Einfluss der Temperatur auf die Aktivität zu
analysieren. Im dritten Abschnitt wird mit dem ausgewählten CoOAc/C_600W Katalysator die Beladung auf der WE variiert, um den Einfluss der Katalysatorbeladung zu prüfen.

6.4.1 Einfluss der Plasma-Behandlung auf die elektrochemische Aktivität

In diesem Abschnitt des Kapitels wird der Einfluss der unterschiedlichen Plasma-Leistung auf die Aktivität gegenüber der ORR der CoOAc/C Katalysatoren bei 25 °C diskutiert. Die folgenden Ergebnisse sind bereits in einer Fachzeitschrift unter dem Titel "Characterization of different plasma-treated cobalt oxide catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media" veröffentlicht.^[121]

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

CVs in N₂-gespülter 0.1 M KOH bzw. 0.1 M K₂CO₃ zu Beginn der Messungen dienen zur Beurteilung der Stabilität der Katalysatormaterialien und die Reinheit des Elektrolyten (Abbildung 38 a und b). Die Peaks zwischen 0.90 und 1.45 V stimmen mit der Oxidation und Reduktion von Cobalt(II) und Cobalt(III) aus der Literatur überein.^[136-138] In der Literatur sind die Reaktionen an einer Cobalt-modifizierten Glaskohlenstoffelektrode (Co/GC-Elektrode) in KOH beschrieben.^[136] Zunächst bildet sich, wie auch an Cobalt-Elektroden im alkalischen Elektrolyten, ein Hydroxidfilm aus (Reaktionsgleichung O).^[138] Bei höheren Potentialen wird Cobalt(II)-hydroxid zu Cobalt(II,III)-oxide als Zwischenprodukt (Reaktionsgleichung P) und Cobalt(III)-oxidhydroxid (Reaktionsgleichung Q) oxidiert. Vor der Sauerstoffentwicklung findet der Übergang von Co(III) zu Co(IV) (Reaktionsgleichung R) statt.^[136]

 $Co + 2 OH^{-} \rightarrow Co(OH)_{2} + 2 e^{-}$ $\tag{0}$

 $3 \text{ Co}(\text{OH})_2 + 2 \text{ OH}^- \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$ (P)

 $Co(OH)_2 + OH^- \rightarrow CoO(OH) + H_2O + e^-$ (Q)

$$CoO(OH) + OH^{-} \rightarrow CoO_{2} + H_{2}O + e^{-}$$
 (R)

In den eigenen Messungen entstehen zwei Peaks im N₂-gespülten bzw. drei Peaks im O₂-gesättigtem Elektrolyten (Abbildung 38a, b bzw. c, d). Der anodische Peak I_a und der kathodische Peak I_c um 1.20 V entstehen aufgrund der Oxidation bzw. Reduktion von Co(II)/Co(III) bzw. Co(III)/Co(IV) nach den Reaktionsgleichungen O bis Q (Abbildung 38a bis d). Da anhand der XPS-Messungen von einer heterogenen chemischen Zusammensetzung des Cobalts ausgegangen werden muss, ist eine genaue Zuordnung der Prozesse zu den Peaks erschwert. Eine Untersuchung mit XRD oder XPS des Katalysatormaterialen

bei unterschiedlichen Potentialen könnte Aufschluss auf die Zusammensetzung geben, jedoch ist die Probenmenge auf den Elektroden so gering, dass diese nicht für die Messung ausreichen würde. Außerdem wäre das Lösen des Materials von der Elektrodenoberfläche nicht ohne Materialverlust und vielleicht sogar Beschädigung der Elektrodenoberfläche möglich. Zudem sind XRD-Messungen vom reinen Material sehr schwierig zu interpretieren, da sich Signale überlagern und die Basislinie sich verschiebt (Kapitel 3). In einem Pourbaix-Diagramm werden thermodynamische Stabilitätsverhältnisse gegenüber Korrosion in wässriger Lösung bei 25 °C in Abhängigkeit von pH-Wert und Potential dargestellt. Im Pourbaix-Diagramm von metallischem Cobalt zeigt die gestrichelte Linie a an, wann durch die Elektrolyse von Wasser Wasserstoff entstehen kann (Abbildung 37). Linie b zeigt an, wann Sauerstoff entstehen kann. Zwischen diesen beiden Linien ist Wasser thermodynamisch stabil. Die Grenzen für die Sauerstoff- bzw. Wasserstoffentwicklung sind daher keine festen Werte und sollten als Näherungswerte angesehen werden,^[139] da es sich um eine rein thermodynamische Anschauung handelt. Für den Elektrolyten 0.1 M KOH mit einem pH-Wert von 13 ist die Bildung von Sauerstoff ab einem Potential von ca. 0.51 V angegeben und für den Elektrolyten 0.1 M K₂CO₃ mit einem pH-Wert von 11.5 liegt das Potential bei ca. 0.50 V. Wird demnach das Potential gesenkt, wird gelöster Sauerstoff aus der Lösung reduziert.



Abbildung 37: Pourbaix-Diagramm von Cobalt in Wasser bei 25 °C (aus [139]).

Der Potentialbereich, in dem die ORR stattfindet, wird bestimmt, indem CVs in O_2 -gestättigtem Elektrolyten aufgenommen wurden (Abbildung 38c und d). In beiden Elektrolyten liegt der Peak zwischen 0.30 und 0.65 V (Abbildung 38c und d, II_c). Dieser Bereich stimmt in etwa mit dem theoretischen Potentialbereich zwischen Linie a und b des Pourbaix-Diagrammes überein.

Eine systematische Abhängigkeit der Aktivität für die ORR von der Plasma-Behandlung wird in 0.1 M KOH ermittelt. Je höher die Plasma-Leistung, desto höher sind die gemessenen Stromdichten (Abbildung 38a und c). In $0.1 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ wird keine systematische Abhängigkeit der Plasma-Leistung gemessen. Die Stromdichten von CoOAc/C_450W und CoOAc/C_600W sind gleich, jedoch größer als für CoOAc/C_300W (Abbildung 38b und d).



Abbildung 38: CVs von CoOAc/C_300W, CoOAc/C_450W und CoOAc/C_600W mit 100 mV s⁻¹ in N₂-gespülter a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃ (aus ^[121]) und in O₂-gesättigter c) 0.1 M KOH und d) 0.1 M K₂CO₃.

Sauerstoffreduktionsreaktion mit RRDE

Der gemittelte kathodische Durchlauf von drei aufgenommenen CVs wird zur Auswertung der der Stromdichte herangezogen. Als Messparameter sind die Potentialgrenzen von 1.1 und 0.05 V vs. RHE, mit den Rotationsgeschwindigkeiten von 400, 900, 1600 und 2000 und 2500 min⁻¹ und einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV s⁻¹ gewählt (Abschnitt 5.1.1). Die Messdaten der unterschiedlichen Katalysatormaterialien bei 1600 min⁻¹ sind für einen Vergleich dargestellt (Abbildung 39). Steigt die Stromdichte der Scheibenelektrode j_D , so erhöht sich auch die gemessene Stromdichte des Ringes j_R durch die Detektion von Nebenprodukt.



Abbildung 39: Gemittelter kathodischer Durchlauf und dazugehörige Ringstromdichte der untersuchten Katalysatormaterialien mit 1600 min⁻¹ in O₂-gesättigter a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃ (aus ^[121]).

Im Vergleich wird festgestellt, dass im Hydroxid-Elektrolyten höhere Stromdichten gegenüber dem Carbonat-Elektrolyten gemessen werden (Abbildung 39a und b), da im Hydroxid-Elektrolyten mehr Oxide an der Katalysatoroberfläche entstehen, die reduziert werden können.^[21] In beiden Elektrolyten wird die höchste Stromdichte j_D an der GC-WE-Elektrode mit CoOAc/C_600W aufgenommen. Mit CoOAc/C_300W werden in beiden Elektrolyten die höchsten Stromdichten j_R an der Pt-WE gemessen. Dies weist darauf hin, dass CoOAc/C_300W eine größere Menge an Nebenprodukt HO⁻₂ erzeugt, während dies für die beiden anderen Katalysatoren nicht in diesem Maße auftritt. Die Produktion an Nebenprodukt kann durch den geringeren Anteil von CoO_x auf der Elektrode resultieren, da hier das Nebenprodukt nicht durch Readsorption an anderen aktiven Stellen umgesetzt wird.

Im Vergleich mit dem kommerziellen 20 wt% Platin-Katalysator wird mit den cobalthaltigen Katalysatoren eine geringere Grenzstromdichte an der Scheibenelektrode gemessen und eine höhere Stromdichte an der Ringelektrode detektiert (Abbildung 39). Die Stromdichte an der Ringelektrode steigt durch die Detektion des Nebenproduktes an. Dadurch ist zu beobachten, dass bei den cobalthaltigen Katalysatoren mehr Nebenprodukt während der ORR entsteht, als beim Platin-Katalysator.

Das Potential, bei dem die ORR beginnt, das sogenannte Onset-Potential E_{Onset} , wird in dieser Arbeit definiert als das Potential bei dem eine Stromdichte von -0.1 mA cm⁻² an der Scheibenelektrode erreicht ist. Dieses Onset-Potential ist bei den cobalthaltigen Katalysatoren geringer, als bei dem Platinkatalysator (Abbildung 40, Tabelle 13). Die Überspannung, die für die ORR benötigt wird, ist also bei den cobalthaltigen Katalysatoren höher als bei Platin. Werden die cobalthaltigen Katalysatoren verglichen, so weist CoOAc/C_450W die geringste Überspannung in 0.1 M KOH und CoAc/C in 0.1 K₂CO₃ auf. Der Anstieg der Stromdichte mit dem Potentialverlauf ist in beiden Elektrolyten von den cobalthaltigen Katalysatoren mit dem Katalysator CoOAc/C_600W am steilsten (Abbildung 39). Dies deutet auf eine schnellere ORR hin.



Abbildung 40: Ausschnitt aus Abbildung 39 des gemittelten kathodischen Durchlaufs der Katalysatormaterialien mit 1600 min⁻¹ in O₂-gesättigter a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃ zur Bestimmung des Onset-Potentials (E_{Onset} bei j_{D} = -0.1 mA cm⁻²).

	E_{Onset} bei j_{D} = -0.1 mA cm ⁻² [V]				
	in 0.1 M KOH	in 0.1 M K_2CO_3			
Pt/C	0.94	0.94			
CoAc/C	0.67	0.68			
CoOAc/C_300W	0.68	0.61			
CoOAc/C_450W	0.82	0.57			
CoOAc/C_600W	0.72	0.62			

Tabelle 13: Onset-Potentiale der Katalysatoren bei 25 °C.

Für die CoOAc/C-Katalysatoren wird kein Plateau im Grenzstrombereich, wie für Platin, gemessen (Abbildung 39). Um die j_{lim} -Werte zu vergleichen werden die Werte bei dem definierten Potential von 0.40 V herangezogen. Durch die Auftragung der Werte für die Grenzstromdichte j_{lim} als Balkendiagramm bei 0.40 V können die unterschiedlichen Katalysatormaterialien direkt verglichen werden (Abbildung 41a). Die j_{lim} -Werte sind auf die geometrische Fläche der Scheibenelektrode bezogen. Um die massenbezogenen Aktivitäten zu vergleichen, werden die Werte von j_{mass} bei 0.80 V nach Gleichung (12) aus Abschnitt 4.1.2 ermittelt. Die Werte sind in einem Balkendiagramm dargestellt (Abbildung 41b).

Die *j*_{lim}-Werte für Platin sind mehr als doppelt so groß wie die Werte der CoOAc/C-Katalysatoren, wobei der Wert in 0.1 M KOH höher ist als in 0.1 M K₂CO₃. Für die CoOAc/C-Katalysatoren steigen die *j*_{lim}-Werte in 0.1 M KOH mit der Plasma-Leistung systematisch an. In 0.1 M K₂CO₃ bleiben die Werte annähernd konstant. Das Ausgangsmaterial CoAc zeigt ähnlich hohe Werte wie der CoOAc/C_300W Katalysator. Dies lässt darauf zurückschließen, dass die Plasma-Behandlung von 300 W nicht ausreichend ist, um das Ausgangsmaterial CoAc/C in ein aktiveres Material zu transformieren. Die Plasma-Behandlungsdauer und Menge des Ausgangproduktes spielt dabei eine Rolle (Abschnitt 2.2.3). Wird zudem viel Ausgangsmaterial im Schwingbettreaktor verwendet, kann es sein, dass das Plasma in kurzer Expositionszeit nicht in das gesamte Material vordringen konnte. Zum Beispiel könnte durch eine längere Plasma-Behandlung bei 300 W ein aktiveres Material hergestellt werden.



Abbildung 41: Vergleich von a) j_{lim} bei 0.40 V und der massenbezogenen Aktivität b) j_{mass} bei 0.80 V für die untersuchten Katalysatormaterialien CoAc/C, Pt/C und der CoOAc/C-Katalysatoren (im Diagramm ist für die Unterscheidung nur die Plasma-Leistung der Synthese angeben) in 0.1 M KOH (gefüllt) und 0.1 M K₂CO₃ (gestrichelt) (aus ^[121]).

Savastenko et al.^[15] veröffentlichten für eisenhaltige Katalysatoren, die mit Plasma behandelt wurden, im sauren Medium Grenzstromdichten unter 2 mA cm⁻² (in H₂SO₄, 1500 min⁻¹, Vorschubgeschwindigkeit: 1.5 mV s⁻¹). Für Co₃O₄-Nanopartikel auf reduziertem Graphenoxid wurden Grenzstromdichten von 4.5 bis 5 mA cm⁻² veröffentlicht (in 0.1 M KOH, 1600 min⁻¹, Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV s⁻¹).^[140]

Mit steigender Plasma-Leistung steigt in beiden Elektrolyten für die CoOAc/C-Katalysatoren der Wert für j_{mass} . Das Ausgangsmaterial CoAc hat einen leicht höheren Wert als CoOAc/C_300W. Für Platin werden im Gegensatz zu den CoOAc/C-Katalysatoren sehr hohe Werte für j_{mass} ermittelt. Der ermittelte Wert von (133 ± 1) mA mg_{Pt}⁻¹ in 0.1 M KOH für Platin ist ähnlich hoch wie der Wert von (160 ± 10) mA mg_{Pt}⁻¹, der für 28.2 wt% Platin-Katalysator auf einem Kohlenstoffträger in 0.1 M KOH bei 0.9 V veröffentlicht wurde.^[141] Es werden Koutecky-Levich- und Tafeldiagramme erstellt, um die Durchtrittsstromdichte j_0 , den Durchtrittsfaktor α , die Tafelsteigung m, die Anzahl übertragener Elektronen n und die prozentuale Menge des produzierten Nebenproduktes $X_{HO_2^-}$ zu ermitteln (Abschnitt 4.1.2).

Für die plasma-behandelten CoOAc/C-Katalysatoren sind im Anhang die Koutecky-Levich-Diagramme in 0.1 M KOH und in 0.1 M K₂CO₃ dargestellt (Abschnitt 11.4, Abbildung 60). Die entsprechenden Tafeldiagramme sind für die Messungen in 0.1 M KOH und in 0.1 M K₂CO₃ im Anhang aufgeführt (Abschnitt 11.411.3, Abbildung 61). In allen Auftragungen werden die Achsenabschnitte mit steigendem Potential größer (Abschnitt 11.4, Abbildung 60). Werden mit steigendem Potential die Werte der Achsenabschnitte im Koutecky-Levich-Diagramm größer, so wird die Übertragung der Elektronen der katalytischen Sauerstoffreduktionsreaktion langsamer.^[103] Aus den Tafeldiagrammen werden die Werte für j_0 , α , m, n und $X_{HO_2^-}$ ermittelt. Übersichtshalber sind die weiteren ermittelten kinetischen Daten in Tabelle 14 und Tabelle 15 aufgeführt.

	m	α	j o	п	$X_{\rm HO_2^-}$
	[mV dec ⁻¹]		$[mA mg_{Metall}^{-1}]$		[%]
CoAc/C	86	0.75	0.006	2.79	60
Pt/C	61	0.78	0.278	3.97	1
CoOAc/C_300W	89	0.75	0.012	2.69	65
CoOAc/C_450W	116	0.84	0.048	3.19	41
CoOAc/C_600W	119	0.85	0.156	3.18	36

Tabelle 14: Übersicht der Auswertung von m, α , j_0 , n und $X_{HO_2^-}$ für die cobalthaltigen Katalysatoren und Platin als Referenzwert in 0.1 M KOH.

Tabelle 15: Übersicht der Auswertung von *m*, α , j_0 , *n* und $X_{\text{HO}_2^-}$ für die cobalthaltigen Katalysator und Platin als Referenzwert in 0.1 M K₂CO₃.

	т	α	j ₀	n	$X_{\rm HO_2^-}$
	[mV dec ⁻¹]		$[mA mg_{Metall}^{-1}]$		[%]
CoAc/C	93	0.77	0.004	3.24	37
Pt/C	79	0.81	0.374	3.98	1
CoOAc/C_300W	148	0.85	0.007	2.68	66
CoOAc/C_450W	331	0.95	0.059	2.96	52
CoOAc/C_600W	162	0.88	0.029	2.97	52

Die Reaktionsladungszahl *n*, nach Gleichung (11), beträgt für die CoOAc/C-Katalysatoren zwischen 2.68 und 3.19. Dies bedeutet, dass die ORR über einen gemischten Zwei- und Vier-Elektronenübertrag stattfindet. Für den Platin-Katalysator beträgt die Reaktionsladungszahl in 0.1 M KOH 3.97 und in 0.1 M K₂CO₃ 3.98, also ist eine direkte Umsetzung des O₂ zu OH⁻ mit sehr geringer Bildung eines Zwischenproduktes gegeben. Aufgrund des Reaktionswegen über den Zwei-Elektronenübertrag produzieren die plasma-behandelten Katalysatoren nach Gleichung (10) eine große Menge an Nebenprodukt (zwischen 32 und 66 %). Mit steigender Plasma-Leistung sinkt die Menge an detektiertem Nebenprodukt in 0.1 M KOH. Für 0.1 M K₂CO₃ ist die Menge für CoOAc/C_450W und CoOAc/C_600W gleich, und niedriger als CoOAc/C_300W. Dies lässt darauf schließen, dass mit höherer Plasma-Leistung die Tendenz für einen Vier-Elektronenübertrag erhöht ist und/oder mehr aktive Zentren für einen zweiten ZweiElektronenübertrag vorhanden sind. Für Co-Polypyrrol als Katalysatoren im alkalischen Medium wurde veröffentlich, dass die ORR über zwei Zwei-Elektronenüberträge stattfindet: Zunächst adsorbiert O₂ an Co-N₄-Verbindungen und wird durch den ersten Zwei-Elektronenübertrag zu HO₂⁻ reduziert. Im zweiten Schritt kann das entstandene Zwischenprodukt an CoOAc/Co-Nanopartikeln durch einen anschließenden Zwei-Elektronenübertrag zu OH⁻ reduziert werden. Je höher der Anteil an CoOAc/Co-Nanopartikeln, desto weniger Nebenprodukt wurde produziert.^[142] Die Hypothese, dass bei den eigenen Katalysatoren aktive Zentren in Form von CoOAc/Co-Nanopartikeln für den zweiten Zwei-Elektronenübertrag vorhanden sind, liegt nahe. Bei dem Katalysatormaterial, das mit höherer Plasma-Leistung synthetisiert wurde, ist der Anteil an gebildetem Zwischenprodukt geringer. Vermutlich sind nach der Synthese mit höherer Plasma-Leistung mehr aktive Zentren für den zweiten Zwei-Elektronenübertrag vorhanden. Dies würde die in der TGA-FTIR- bzw. TGA-GC/MS-Diskussion aufgestellte Hypothese, dass bei höherer Plasma-Leistung währende der Katalysator-Synthese mehr Cobaltacetat in aktive CoO_x-Partikeln umgewandelt wird, bestätigten (Abschnitt 6.2). Mit den eigenen XPS-Messungen konnte lediglich das Vorhandensein eines Gemisches von Cobaltoxid und Cobaltcarbonat bestimmt werden (Abschnitt 6.3).

In der Literatur wird beschrieben, dass bei Cobaltoxiden die ORR über beide Reaktionswege, den Zwei- und Vier-Elektronenübertrag, stattfindet.^[56, 143, 144] Es wird für Co₃O₄-Nanopartikel auf Graphen eine Anzahl von übertragenen Elektronen von 4, einem geringen Anteil von Nebenprodukt (< 6 %) in 0.1 M KOH und eine Tafelsteigung von 42 mV dec⁻¹ veröffentlicht.^[140]

Für Platin ist durch den Vier-Elektronenübertrag der Anteil an produziertem Zwischenprodukt in beiden Elektrolyten 1 %. Die Tafelsteigung in 0.1 M KOH steigt mit steigender Plasma-Leistung von 86 bis 119 mV dec⁻¹. Für die Tafelsteigung in 0.1 M K₂CO₃ werden Werte von 148 bis 331 mV dec⁻¹ ermittelt. Platin weist eine Tafelsteigung von 61 in 0.1 M KOH und von 79 mV dec⁻¹ in 0.1 M K₂CO₃ auf. Striebel et al.^[31] publizierten für Platin Tafelsteigungen von 64 in 0.1 M KOH bzw. 74 mV dec⁻¹ in 0.1 M K₂CO₃. In der Literatur wird die Tafelsteigung mit der Bedeckung von OH korreliert: Für Tafelsteigungen von ca. 60 mV dec⁻¹ wird eine Bedeckung nach der Langmuir-Isotherme angenommen, wobei eine Tafelsteigung ab 120 mV dec⁻¹ auf eine Bedeckung nach der Temkin-Isotherme hinweist.^[145-147] Die Adsorption nach dem Langmuir-Modell beruht auf folgenden Annahmen: Die Adsorption führt höchstens zu einer Monologe der adsorbierten Teilchen, die Adsorptionsenthalpie ist für alle Adsorptionsplätze gleich und hängt nicht vom

Bedeckungsgrad ab. Im Gegensatz zur Langmuir-Modell wird bei der Temkin-Isotherme berücksichtigt, dass die Adsorptionsplätze nicht gleich sind, sondern mit zunehmenden Druck die Adsorptionsenthalpie linear abnimmt.^[109]

Die *α*-Werte in 0.1 M KOH liegen zwischen 0.75 und 0.84, und in 0.1 M K₂CO₃ zwischen 0.77 und 0.95. Theoretisch liegt der Durchtrittsfaktor zwischen 0 und 1. Der Wert gibt an, in welchem Bereich der Doppelschicht der Übergangszustand auftritt. Für $\alpha = 0$ ist der Übergangszustand sehr eduktähnlich und tritt in der Nähe der äußeren Helmholtzschicht (*outer Helmholtz plane*, OHP) auf, für α = 1 ist der Übergangszustand sehr produktähnlich und tritt in der Nähe der inneren Helmholtzschicht (inner Helmholtz plane, IHP) auf.^[103, 148] In der Literatur liegt der Übergangszustand oft in der Mitte beider Werten und ist α = 0.5.^[103, 149] Die IHP besteht aus an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Hydroxyl-Spezies, Wassermoleküle aus dem Elektrolyten und chemisorbiertes O2. Für die elektrokatalytische Reaktion in der IHP ist eine Chemisorption von O₂ nötig, gefolgt von einem Vier-Elektronen- und Protonenübertrag. Dabei bleiben die Zwischenprodukte an der Oberfläche adsorbiert, bis das Endprodukt entstanden ist und desorbiert (Abbildung 42a).^[17, 150] In der OHP befinden sich solvatisierte Alkali-Kationen aus dem Elektrolyten und solvatisierte O2-Moleküle. Ist eine Hydroxyl-Spezies an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, kann zwischen dessen Wasserstoffatom und dem Sauerstoffatom eines Wassermoleküls, welches ein Teil der Solvathülle eines O₂-Moleküls ist, eine Wasserstoffbrücke auftreten. Dadurch wird die Konstellation (solvatisiertes O₂-Molekül) stabilisiert und es kann ein Elektronenübertrag von der Elektrodenoberfläche bis hin zur OHP zum O₂-Molekül stattfinden (Abbildung 42b). Durch den Elektronenübertrag zur OHP wird hauptsächlich als Endprodukt das HO₂⁻-Anion gebildet.^[17, 150] Beim Eintauchen von unedlen Metallen, wie Übergangsmetallen, in den wässrigen Elektrolyten wird die Elektrodenoberfläche durch eine Oxidschicht passiviert. Somit wird die elektrokatalytische Reaktion in der OHP mit einem Zwei-Elektronenübertrag zum dominierenden Prozess.^[17, 150]



Abbildung 42: Schematische Darstellung der Doppelschicht während der ORR im alkalischen Elektrolyten mit den Reaktionen in der a) inneren und b) äußeren Helmholtzschicht (nach ^[17]).

In diesem Kapitel sind die elektrochemischen Untersuchungen von drei unterschiedlichen N₂-plasma-behandelten Cobaltoxid-Katalysatoren dargestellt. Nach diesen Untersuchungen ist CoOAc/C_600W der aktivste Katalysator der untersuchten CoOAc/C Katalysatoren. Mit steigender Plasma-Leistung während der Synthese ist ein höherer Anteil von Stickstoff durch XPS-Messung des INP Greifswald e. V. nachweisbar und weniger Acetat in den Proben anzunehmen. Dies lässt darauf schließen, dass eine geringe Plasma-Leistung bei der Synthese weniger Acetat in Oxide umgewandelt. Durch die TGA-FTIRbzw. TGA-GC/MS-Messungen wird dies belegt, da mit steigender Plasma-Leistung weniger Degradationsprodukte wie gasförmige Essigsäure und Kohlenstoffdioxid als Abbauprodukte des Acetats detektiert wurden (Abschnitt 6.2). Der steigende Anteil von Stickstoff auf den Katalysatorproben mit steigender Plasma-Leistung während der Synthese lässt vermuten, dass aktive Zentren von Stickstoff gebunden an Kohlenstoff entstehen. Denn auch neben den gegenüber der ORR aktiven Cobaltpartikeln bzw. Cobaltoxiden können bei der Synthese mit Stickstoff-Plasma auch N-C-Bindungen entstehen, die die ORR positiv beeinflussen.^[40, 41, 71, 151, 152] Aufgrund der Dotierung von Stickstoff an Kohlenstoff werden positive Ladungen an benachbarten Kohlenstoffen induziert, da Stickstoff seine hohe Elektronegativität auszugleichen vermag. Somit wird die Adsorption von O₂ und reaktiven Zwischenprodukten bzw. dessen Abbau erleichtert und somit die ORR beschleunigt.^[41, 48, 152, 153] Daher ist die Einbringung von Stickstoffatomen in Kohlenstoffmaterialien, wie z.B. Graphen, ein wichtiger Parameter bei der Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität.^[154]

6.4.2 Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Aktivität

In diesem Kapitel wird die elektrochemische Aktivität der cobalthaltigen Katalysatormaterialien bei Temperaturen von 50 und 75 °C diskutiert. Der elektrochemische Aufbau ist so konzipiert, dass durch einen Temperiermantel aus Glas die Temperatur des Elektrolyten in der PTFE-Zelle regulierbar ist.

Teile dieses Kapitels sind bereits in einer Fachzeitschrift unter dem Titel "Electrochemical characterization of temperature dependence of plasma-treated cobalt-oxide catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media" veröffentlicht.^[122]

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die Reinheit des Elektrolyts wird mit CVs in N₂-gespülter 0.1 M KOH bzw. 0.1 M K₂CO₃ bei entsprechender Temperatur aufgenommen (Abbildung 43a bis d). Die Peaks I_a - III_a bzw. I_c - III_c zwischen 0.90 und 1.45 V die Oxidation und Reduktion von Cobalt(II) und Cobalt(III).^[136, 137] Der Potentialbereich, in dem die ORR stattfindet, befindet sich zwischen 0.30 und 0.65 V in beiden Elektrolyten (Abbildung 43e bis h).

Im Gegensatz zu 25 °C (Abschnitt 6.4.1, Abbildung 38) sind bei 50 °C mit geringerer Stromdichte die Oxidation bzw. Reduktion in mehrere Peaks aufgeteilt (Abbildung 43a, c, e und g). Diese können durch die Prozesse der Oxidation bzw. Reduktion von Cobalt, wie in Abschnitt 6.4.1 aufgeführt, erklärt werden.^[136, 137]

Bei 75 °C (Abbildung 43b, d, f und h) werden, außer für CoOAc/C_450W in 0.1 M KOH (Abbildung 43b und f) kaum Peaks für die Oxidation bzw. Reduktion gemessen. Die Stromdichten des Katalysators mit einer Plasma-Leistung von 300W in N₂-gespülter 0.1 M KOH bei 50 und 75 °C sind annähernd gleich groß. Für das Katalysatormaterial der Plasma-Leistung von 450W werden höhere Stromdichten als für 300W gemessen. Die Stromdichten mit einer Plasma-Leistung von 600W sind von den drei cobalthaltigen Katalysatormaterialien am Höchsten. Diese Abhängigkeit der Stromdichten von der Plasma-Behandlung wurde schon bei 25 °C beobachtet. Wobei die charakteristischen Peaks der Oxidation bzw. Reduktion von Cobalt(II,III) bei 75 °C nicht detektiert wurden.

In 0.1 M K₂CO₃ wird ein ähnlicher Verlauf aufgenommen: Je höher die Plasma-Leistung bei der Synthese, desto höher sind die gemessenen Stromdichten.



Abbildung 43: CVs von CoOAc/C_300W, CoOAc/C_450W und CoOAc/C_600W mit 100 mV s⁻¹ in N₂-gespülter 0.1 M KOH (a und b), 0.1 M K₂CO₃ (c und d) und in O₂-gesättigter 0.1 M KOH (e und f) und 0.1 M K₂CO (g und h) bei 50 °C (a, c, e und g) bzw. 75 °C (b, d, f und h) (aus ^[122]).

Wie im Abschnitt 6.4.1 diskutiert, wird durch eine hohe Plasma-Leistung mehr Cobaltacetat zu aktivem Cobaltoxid umgesetzt. Zudem kann, laut Literatur, Stickstoff gebunden an Kohlenstoff aktive Zentren auf der Probe hervorrufen.^[23, 40-47] Die Werte der Stromdichten bei 50 °C sind wiederum höher als die bei 75 °C. Auch in diesem Elektrolyten werden die charakteristischen Peaks für Cobalt(II,III) bei 75 °C nicht detektiert.

Aufgrund der veränderten CVs bei 75 °C wird die Hypothese aufgestellt, dass sich Cobalt bzw. Cobaltoxid während der elektrochemischen Experimente im Elektrolyten und/oder vom Trägermaterial löst. Um diese These zu prüfen konnten im letzten Durchlauf der Messungen mit CoOAc/C_600W vom verwendeten Elektrolyten ICP-MS-Messungen durchgeführt werden. Als Ergebnisse der ICP-MS-Messungen sind die Mittelwerte von drei Messungen aus einer Probe dargestellt (Tabelle 16).

	25 °C	50 °C	75 °C
0.1 M KOH	182 ng _{Co} 4 %	229 ng _{Co} 5 %	394 ng _{Co} 8 %
0.1 M K ₂ CO ₃	115 ng _{Co} 2 %	213 ng _{Co} 5 %	519 ng _{Co} 11 %

Die Auswertung zeigt, dass mit steigender Temperatur der Cobaltgehalt im verwendeten Elektrolyten steigt. Bezogen auf die Cobalt-Beladung auf der Elektrode von 20 μ g cm⁻² werden in 0.1 M KOH 4 bis 8 bzw. in 0.1 M K₂CO₃ 2 bis 11 % des Cobaltgehalts im Elektrolyten gemessen. Dies bestätigt die These, dass sich aktives Cobaltmaterial während der Messung auswäscht.

Sauerstoffreduktionsreaktion mit RRDE

Zur Bestimmung der ORR Aktivität werden drei CVs, mit den Parametern aus Abschnitt 5.1.1, aufgenommenen. Für die Auswertung sind die Mittelwerte des kathodischen Durchlaufes der drei CVs bei 1600 min⁻¹ dargestellt. Für einen Vergleich wird auch der kommerzielle Pt/C Katalysator bei 50 und 75 °C gemessen (Abbildung 44). Die Stromdichten in 0.1 M KOH sind größer als in 0.1 M K₂CO₃, wobei mit steigender Temperatur die Stromdichte sinkt. Diese Abhängigkeit der Stromdichten von der Temperatur wird auch in den CVs in Abbildung 44 deutlich.

Temperaturabhängigkeiten der Aktivität von Platin-Einkristallen sind in der Literatur veröffentlicht. Es wird gezeigt, dass sich mit steigender Temperatur (von 20 auf 60 °C) der Oxid-Peak zu negativen Potentialen und gleichzeitig der Reduktionspeak sich zu

a) 0.1 M KOH, 50 °C b) 0.1 M KOH, 75 °C 1 1 0 0 -1 *j* [mA cm⁻²] -1 *j* [mA cm⁻²] -2 -2 -3 -3 -4 -4 -5 -5 -6 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 0.0 1.2 0.6 0.2 0.4 0.8 1.0 1.2 0.0 E vs RHE [V] E vs RHE [V] d) 0.1 M K₂CO₃, 75 °C c) 0.1 M K₂CO₃, 50 °C 1 1 0 0 -1 *i* [mA cm⁻²] -1 *j* [mA cm⁻²] -2 -2 -3 -3 -4 -4 -5 -5 -6 -6 0.2 0.6 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 0.0 0.4 0.8 1.0 1.2 0.0 E vs RHE [V] Evs RHE [V] CoOAc/C 300W CoOAc/C_450W CoOAc/C 600W ----Pt/C

positiveren Potentialen verschieben. Das lässt darauf schließen, dass die Oxidationsreaktion reversibler wird, je höher die Temperatur ist.^[155, 156]

Abbildung 44: Gemittelter kathodischer Durchlauf und dazugehörige Ringstromdichte von CoOAc/C_300W, CoOAc/C_450W, CoOAc/C_600W und Pt/C mit 1600 min⁻¹ in O₂-gesättigter 0.1 M KOH (a und b) und 0.1 M K₂CO₃ (c und d) bei 50 °C (a und c) bzw. 75 °C (b und d) (aus ^[122]).

Es gibt mehrere Veröffentlichungen mit Untersuchungen der Temperaturabhänigkeit der Aktivität im sauren Elektrolyten. Paulus et al.^[157] veröffentlichen für Platin-Katalysatoren Stromdichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen bis ca. 60 °C konstant sind und ab 60 °C stark sinken. Dies wurde auf die Temperaturabhänigkeit der physikalischenchemischen Konstanten (wie z. B. der Diffusionskoeffizient D_0 und der kinematischen Viskosität ν) in der Levich-Gleichung zurückgeführt.^[157] Mit der Temperatur steigt der Diffusionskoeffizient D_0 und die kinematischen Viskosität ν sinkt.^[158] Beides würde große Ströme unterstützen. Die O₂-Löslichkeit in KOH und K₂CO₃ sinkt mit steigender Temperatur.^[159, 160] Somit liegt die Vermutung nahe, dass der Einfluss der Sauerstoffkonzentration die Einflüsse des Diffusionskoeffizienten und der kinematischen Viskosität überlagert.

Das Onset-Potential E_{Onset} , das Potential bei dem die Stromdichte an der Scheibenelektrode von -0.1 mA cm⁻² erreicht ist, sind von den Katalysatoren CoOAc/C_600W und CoOAc/C_450W in 0.1 M KOH bei 50 °C gleich groß (Abbildung 45, Tabelle 17). Bei einer Temperatur von 75 °C sinken die E_{Onset} -Werte für alle Katalysatoren um wenige Millivolt. Der Anstieg der Stromdichte mit dem Potentialverlauf ist von CoOAc/C_600W steiler als bei CoOAc/C_450W (Abbildung 44). Dies deutet auf eine schnellere ORR am CoOAc/C_600W hin. In 0.1 K₂CO₃ sinken die E_{Onset} -Werte der cobalthaltigen Katalysatoren im Vergleich zu 0.1 KOH. CoOAc/C_600W erreicht 0.1 M 0.1 K₂CO₃ den höchsten E_{Onset} -Wert bei 50 °C und CoOAc/C_450W bei 75 °C, wobei der Unterschied nur wenige Millivolt beträgt. Im Vergleich dazu ist die Überspannung des Katalysators CoOAc/C_600W deutlich geringer als die des Platinkatalysators (Tabelle 17, Abschnitt 11.4, Abbildung 76).



Abbildung 45: Ausschnitte aus Abbildung 44 des gemittelten kathodischen Durchlaufs der Katalysatormaterialien mit 1600 min⁻¹ in O₂-gesättigter 0.1 M KOH (a und b) und 0.1 M K₂CO₃ (c und d) bei 50 °C (a und c) bzw. 75 °C (b und d) zur Bestimmung des Onset-Potentials (E_{Onset} bei $j_D = -0.1$ mA cm⁻²).

	E_{Onset} bei j_{D} = -0.1 mA cm ⁻² [V]					
	50) °C	75	5 °C		
Katalysator	0.1 M KOH	0.1 M K ₂ CO ₃	0.1 M KOH	0.1 M K ₂ CO ₃		
Pt/C	0.93	0.95	0.92	0.93		
CoOAc/C_300W	0.68	0.57	0.66	0.59		
CoOAc/C_450W	0.70	0.57	0.69	0.61		
CoOAc/C_600W	0.70	0.63	0.67	0.59		

Tabelle 17: Onset-Potentiale der Katalysatoren bei 50 und 75 °C.

Wie in Abschnitt 6.4.1 aufgeführt, werden die ermittelten Werte von j_{lim} bei 0.40 V und die massenbasierte Aktivität j_{mass} nach Gleichung (12) bei 0.80 V in einem Balkendiagramm dargestellt (Abbildung 46).



Abbildung 46: Vergleich von j_{lim} bei 0.40 V bei a) 50 °C und b) 75 °C, der Massen basierenden Aktivität j_{mass} bei 0.80 V bei c) 50 °C und d) 75 °C der untersuchten Katalysator-materialien Pt/C und der CoOAc/C-Katalysatoren (im Diagramm ist für die Unterscheidung nur die Plasma-Leistung der Synthese angeben) in 0.1 M KOH (gefüllt) und 0.1 M K₂CO₃ (gestrichelt) (aus ^[122]).

Die Werte von j_{lim} für die cobalthaltigen Katalysatoren bei 50 °C folgen in 0.1 M KOH und in 0.1 M K₂CO₃ einer systematischen Abhängigkeit von der Plasma-Leistung (Abbildung 46a). Mit steigender Plasma-Leistung steigt der Wert für j_{lim} . Bei 75 °C ist dieser Verlauf nur in 0.1 M KOH zu beobachten und in 0.1 M K₂CO₃ sind die Werte nahezu konstant (Abbildung 46b). Die beiden Temperaturen im Vergleich zeigen, dass die j_{lim} -Werte bei 75 °C größer sind als für 50°C, außer für den CoOAc/C_600W. Die geringen Werte bei 75 °C können durch das Auswaschen des Katalysators hervorgerufen werden. Dass ein Auswaschen möglich ist, zeigen die ICP-MS Messungen (Abschnitt 6.4.2). Aufgrund dessen werden die ermittelten Werte bei 75 °C zwar weiterhin diskutiert, aber sollten grundsätzlich hinterfragt werden. Die gesamten Werte sind im Carbonat-Elektrolyten etwas geringer als im Hydroxid-Elektrolyten.

Im Vergleich zu den cobalthaltigen Katalysatoren sind die *j*_{lim}-Werte bei 0.4 V in den beiden Elektrolyten für den Platin-Katalysator ca. doppelt so groß (Abbildung 46a und b). Wie die cobalthaltigen Katalysatoren ist Platin im Hydroxid-Elektrolyten aktiver als im Carbonat-Elektrolyten und mit steigender Temperatur sinkt die Aktivität (Abbildung 46a und b). Erwartet wird eine Erhöhung der Aktivität mit steigender Temperatur, da sich durch eine Temperaturerhöhung die Diffusion und der Massentransport von Molekülen erhöht. Mit steigender Temperatur sinkende Aktivitäten werden jedoch auch in der Literatur für Platin in saurem Medium veröffentlicht.^[157] Bei Untersuchungen mit einer protonenleitenden Membran und Platin als Katalysator steigt die Leistung mit steigender Temperatur bis 80 °C.^[161]

Die Werte für j_{mass} der cobalthaltigen Katalysatoren in 0.1 M KOH bei 50 und 75 °C zeigen keine Abhängigkeit von der Plasma-Leistung (Abbildung 46c und d). Die Werte für CoOAc/C_450W sind bei beiden Temperaturen deutlich größer als die der anderen beiden cobalthaltigen Katalysatoren. CoOAc/C_600W erreicht die zweithöchsten Werte und CoOAc/C_300W die geringsten j_{mass} -Werte. In 0.1 M K₂CO₃ folgt der Wert für j_{mass} einer systematischen Abhängigkeit der Plasma-Behandlung. Je höher die Plasma-Leistung desto höher der j_{mass} -Wert.

Wie schon für die Werte von j_{lim} sind die Werte von j_{mass} im Hydroxid-Elektrolyten größer als im Carbonat-Elektrolyten. Auch die Werte des Platin-Katalysators sind deutlich größer als die der cobalthaltigen Katalysatoren und im Hydroxid-Elektrolyten größer als im Carbonat-Elektrolyten.

Um die kinetischen Daten bei erhöhten Temperaturen zu berechnen, werden Koutecky-Levich-, sowie Tafel-Diagramme erstellt (Abschnitt 11.3, Abbildung 62, Abbildung 63 und Abbildung 64). Die aus diesen Diagrammen ermittelten kinetischen Werte für j_0 , α , m, nund $X_{HO_2^-}$ sind in Tabelle 18 und Tabelle 19 aufgelistet.

Die Werte der Tafel-Steigung *m* der cobalthaltigen Katalysatoren variieren zwischen 82 und 122 mV dec⁻¹ in 0.1 M KOH und sinken mit steigender Temperatur. Das Sinken der Tafel-Steigung mit steigender Temperatur wurde auch für Platin- und Silber-Einkristalle in alkalischem Elektrolyten in der Literatur veröffentlicht.^[145, 155] Im sauren Medium steigen jedoch für Platin die Tafel-Steigungen mit steigender Temperatur laut Literatur.^[162]

0.1 M KOH						
	Т	т	α	j 0	n	$X_{\rm HO_2^-}$
	[°C]	[mV dec ⁻¹]		[mA mg _{Metall} -1]		[%]
	25	61	0.78	0.278	3.97	1
Pt/C	50	63	0.74	1.279	3.95	3
	75	32	0.70	1.720	3.92	4
	25	89	0.75	0.012	2.69	65
CoOAc/C_300W	50	86	0.70	0.007	2.50	78
	75	82	0.65	0.015	2.42	81
	25	116	0.84	0.048	3.19	41
CoOAc/C_450W	50	122	0.82	0.097	2.89	47
	75	99	0.78	0.033	3.16	43
	25	119	0.85	0.156	3.18	36
CoOAc/C_600W	50	98	0.79	0.037	3.17	41
	75	96	0.78	0.019	3.23	43

Tabelle 18: Übersicht der Auswertung von m, α , j_0 , n und $X_{HO_2^-}$ bei erhöhter Temperatur in 0.1 M KOH.¹

¹ Die Werte bei 75 °C sind aufgrund der Erläuterungen in Abschnitt 6.4.2 kritisch zu betrachten und der Vollständigkeit halber angegeben.

Die α -Werte liegen zwischen 0.65 und 0.82 und sinken mit der Temperatur von 25 auf 50 °C. Für die Durchtrittsstromdichte j_0 besteht keine systematische Abhängigkeit von der Plasma-Leistung oder der Temperatur. Die Werte variieren zwischen 0.007 und 0.097 mA mg_{Co}-1. Mit CoOAc/C_300W wird die höchste (bspw. 83 %) und mit CoOAc/C_600W die geringste (bspw. 44 %) Menge an Nebenprodukt detektiert, jedoch wurde keine systematische Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Es wird erwartet, dass der Anteil an produziertem HO₂⁻ mit steigender Temperatur sinkt. Bei hohen Temperaturen wird die Reduktion vom vorher oxidierten Nebenprodukt an Katalysatorpartikeln beschleunigt. Diese Abhängigkeit wurde an Platin in saurem Elektrolyten veröffentlicht.^[163] Die berechnete Reaktionsladungszahl liegt zwischen 2.45 und 3.09, dies entspricht einem anteiligen Zwei- und Vier-Elektronenübertrag. Mit steigender Temperatur (mit Ausnahme bei 75 °C für CoOAc/C_450W und CoOAc/C_600W) ist ein Sinken der Reaktionsladungszahl zu beobachten.

0.1 M K ₂ CO ₃						
	Т	т	α	j_0	n	$X_{\rm HO_2^-}$
	[°C]	[mV dec ⁻¹]		$[mA mg_{Metall}^{-1}]$		[%]
	25	79	0.81	0.374	3.98	1
Pt/C	50	74	0.78	1.323	3.96	2
	75	65	0.76	3.806	3.92	4
	25	148	0.85	0.007	2.68	66
CoOAc/C_300W	50	96	0.74	0.012	2.60	74
	75	89	0.69	0.007	2.45	83
	25	331	0.95	0.059	2.96	52
CoOAc/C_450W	50	104	0.79	0.007	2.93	53
	75	97	0.73	0.010	2.63	70
	25	162	0.88	0.029	2.97	52
CoOAc/C_600W	50	99	0.79	0.016	3.09	44
	75	162	0.83	0.018	2.98	53

Tabelle 19: Übersicht der Auswertung von *m*, α , *j*₀, *n* und $X_{HO_2}^-$ bei erhöhter Temperatur in 0.1 M K₂CO₃.¹

¹ Die Werte bei 75 °C sind aufgrund der Erläuterungen in Abschnitt 6.4.2 kritisch zu betrachten und der Vollständigkeit halber angegeben.

In 0.1 M K₂CO₃ variiert die Tafelsteigung *m* der cobalthaltigen Katalysatoren zwischen 89 und 162 mV dec⁻¹ und die α -Werte liegen zwischen 0.69 und 0.83. Die Durchtrittsstromdichte *j*₀ liegt zwischen 0.007 und 0.018 mA mg_{Co}⁻¹ ohne systematische Abhängigkeit von der Plasma-Leistung oder der Temperatur.

Für den Platin-Katalysator werden Werte für die Tafelsteigung zwischen 32 und 74 mV dec⁻¹ ermittelt, wobei mit steigender Temperatur die Werte sinken. Auch Schmidt et al.^[155] ermittelten mit steigender Temperatur sinkende Tafel-Steigungen von Platin Pt(hkl) in 0.1 M KOH. Erklärt wird die Abnahme der Tafel-Steigung durch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenbedeckung von OH auf Platin und deren Zusammenhang mit der Reaktionsrate.^[155] Die Durchtrittsstromdichte j_0 vom vermessenen Platin-Katalysator ist deutlich größer als die der cobalthaltigen Katalysatoren. Detektiert werden zwischen zwei und vier Prozent Nebenprodukt an Platin, was auf eine Reaktionsladungszahl von annähernd 4 zurückzuführen ist. Die Reaktionsladungszahl sinkt mit steigender Temperatur.

Zusammenfassend sind in diesem Kapitel die elektrochemische Aktivität der cobalthaltigen Katalysatoren und dem kommerziellen Platin-Katalysator bei erhöhter Temperatur dargestellt. Wie auch in Abschnitt 6.4.1 diskutiert, wird die höchste Aktivität mit dem Katalysator, synthetisiert mit der höchsten Plasma-Leistung, gemessen: Bei 50 °C wurde für CoOAc/C_600W eine hohe Aktivität gegenüber der ORR gemessen und die geringste Menge an Nebenprodukt ermittelt, wie für 25 °C in Abschnitt 6.4.1.

6.4.3 Vergleich unterschiedlicher Cobalt-Beladung mit einem ausgewähltem Katalysatormaterial

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Cobalt-Beladung der Arbeitselektrode auf die elektrochemische Aktivität bei 25, 50 und 75 °C in alkalischen Elektrolyten diskutiert. Die Beladung auf der Elektrode hat einen Einfluss auf die Schichtdicke des Katalysators und der Verteilung der Partikel. Diese wiederum üben einen Einfluss auf die Aktivität gegenüber der ORR aus.^[61, 123, 125] Auf Grundlage der vorangegangen Messungen wurde der plasmabehandelte CoOAc/C_600W Katalysator ausgewählt.

Sämtliche Messungen erfolgten wie in den vorangegangenen Kapiteln (Abschnitt 5.1.1). Verändert wurde lediglich die Elektrodenpräparation: Von der Katalysatortinte des CoOAc/C_600W wurde eine Menge aufgetropft, sodass Beladungen von 30 bzw. $40 \ \mu g_{Cobalt} \ cm^{-2}$ erzielt wurden.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Zunächst werden CVs in N₂-gespülten Elektrolyten und in O₂-gesättigten Elektrolyten für die Beladung 30 bzw. 40 µg cm⁻² aufgenommen (Abbildung 47 bzw. Abbildung 48). Die charakteristischen Peaks der Oxidation und Reduktion von Cobalt(II,III) werden in dem Hydroxid-, sowie im Carbonat-Elektrolyten, in einem Potentialbereich von 0.90 und 1.44 V aufgenommen (Abbildung 47 und Abbildung 48). Auch in O₂-gesättigten Elektrolyten entspricht der Potentialbereich für die ORR 0.30 bis 0.65 V (Abbildung 47 und Abbildung 48c und d).



Abbildung 47: CVs von CoOAc/C_600W mit 100 mV s⁻¹ und mit einer Beladung von 30 μ g_{Cobalt} cm⁻² bei 25, 50 und 75 °C in N₂-gespülter a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃ und in O₂-gesättigter c) 0.1 M KOH und d) 0.1 M K₂CO₃.

In N₂-gespülter 0.1 M KOH wird bei 25 °C mit 40 μ g cm⁻² eine größere Stromdichte als mit 30 μ g cm⁻² erreicht (Abbildung 47a und Abbildung 48a). Im Gegensatz dazu wird bei 50 °C die höchste Stromdichte mit einer Beladung von 30 μ g_{Cobalt} cm⁻² erzielt. Die charakteristischen Peaks für die Reduktion bzw. Oxidation von Cobalt(II,III) werden nicht detektiert. Hingegen verändern sich bei 75 °C die Stromdichten für unterschiedliche Beladungen nicht signifikant. Dennoch sinkt, mit steigender Temperatur, die Stromdichte für die unterschiedlichen Beladungen. Der gleiche Verlauf wird auch in O₂-gesättigter 0.1 M KOH beobachtet (Abbildung 47c und Abbildung 48c).



b) N₂-gespülte 0.1 M K₂CO₃



Abbildung 48: CVs von CoOAc/C_600W mit 100 mV s⁻¹ und mit einer Beladung von 40 μ g_{Cobalt} cm⁻² bei 25, 50 und 75 °C in N₂-gespülter a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃ und in O₂-gesättigter c) 0.1 M KOH und d) 0.1 M K₂CO₃.

In N₂-gespülter 0.1 M K₂CO₃ bei 25 °C ist die Stromdichte von der Beladung unabhängig, wobei die höchste Stromdichte bei 50 °C mit einer Beladung von 40 μ g cm⁻² gemessen wird (Abbildung 47b und Abbildung 48b). Wie auch in 0.1 M KOH werden die charakteristischen Peaks für die Reduktion bzw. Oxidation von Cobalt(II,III) bei 75 °C nicht detektiert. Wie in 0.1 M KOH sinken die Stromdichten mit steigender Temperatur. Auch im O₂-gesättigtem Carbonat-Elektrolyten werden diese Verläufe aufgenommen (Abbildung 47d und Abbildung 48d).

Sauerstoffreduktionsreaktion mit RRDE

Die ORR-Aktivität wird durch Aufnahme von drei CVs, mit den Parametern aus Abschnitt 5.1.1 bestimmt. Der Mittelwert der drei kathodischen Durchläufe bei 1600 min⁻¹

ist für die Beladung von 30 μ g cm⁻² in Abbildung 49 und für die Beladung von 40 μ g cm⁻² in Abbildung 50 dargestellt und wird für weitere Berechnungen verwendet.



Abbildung 49: Gemittelter kathodischer Durchlauf und dazugehörige Ringstromdichte von CoOAc/C_600W mit einer Beladung von 30 μ g_{Cobalt} cm⁻² mit 1600 min⁻¹ und 5 mV s⁻¹ bei 25, 50 und 75 °C in O₂-gesättigter a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃.



Abbildung 50: Gemittelter kathodischer Durchlauf und dazugehörige Ringstromdichte von CoOAc/C_600W mit einer Beladung von 40 μ g_{cobalt} cm⁻² mit 1600 min⁻¹ und 5 mV s⁻¹ bei 25, 50 und 75 °C in O₂-gesättigter a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃.

Das Onset-Potential E_{Onset} , bei dem eine Stromdichte an der Scheibenelektrode von -0.1 mA cm⁻² erreicht ist, variiert mit den unterschiedlichen Beladungen von Cobalt um wenige Millivolt (Abbildung 51 und Abbildung 52, Tabelle 20). In beiden Elektrolyten ist eine Temperaturabhänigkeit zu beobachten: Mit steigender Temperatur sinkt der E_{Onset} -Wert. Die E_{Onset} -Werte in 0.1 M K₂CO₃ sind geringer als in 0.1 M KOH, da im Carbonat-Elektrolyt weniger Oxide an der Katalysatoroberfläche vorhanden sind, die reduziert werden können, als im Hydroxid-Elektrolyt.^[21] Eine Abhängigkeit der Beladung und dem E_{Onset} -Wert wird nicht festgestellt. Mit einer Beladung von 40 µg_{Cobalt} cm⁻² steigt die Stromdichte mit dem Potentialverlauf in beiden Elektrolyten mit 25 °C am steilsten an. Dies deutet auf eine schnellere ORR als bei den beiden anderen Beladungen hin. Auffällig ist, dass mit einer Beladung von 40 µg_{Cobalt} cm⁻² in beiden Elektrolyten bei 75 °C die Stromdichte deutlich geringer ist als bei den geringeren Temperaturen. Dies kann durch Auswaschen des Katalysators zusammenhängen (Abschnitt 6.4.2).



Abbildung 51: Ausschnitte aus Abbildung 50 des gemittelten kathodischen Durchlaufs von CoOAc/C_600W mit einer Beladung von 30 μ g_{Cobalt} cm⁻² mit 1600 min⁻¹ und 5 mV s⁻¹ bei 25, 50 und 75 °C in O₂-gesättigter a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃ zur Bestimmung des Onset-Potentials (*E*_{Onset} bei *j*_D = -0.1 mA cm⁻²).



Abbildung 52: Ausschnitte aus Abbildung 49 des gemittelten kathodischen Durchlaufs von CoOAc/C_600W mit einer Beladung von 40 μ g_{Cobalt} cm⁻² mit 1600 min⁻¹ und 5 mV s⁻¹ bei 25, 50 und 75 °C in O₂-gesättigter a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃ zur Bestimmung des Onset-Potentials (*E*_{Onset} bei *j*_D = -0.1 mA cm⁻²).

Beladung	Т	E_{Onset} bei j_{D} = -0.1 mA cm ⁻² [V]		
[µg cm ⁻²]	[°C]	0.1 KOH	0.1 K ₂ CO ₃	
	25	0.72	0.62	
20	50	0.70	0.63	
	75	0.67	0.59	
	25	0.73	0.65	
30	50	0.71	0.63	
	75	0.65	0.60	
	25	0.75	0.70	
40	50	0.70	0.65	
	75	0.60	0.60	

Tabelle 20: Onset-Potentiale des Katalysators CoOAc/C_600W mit unterschiedlichen Beladungen.¹

¹ Die Werte bei 75 °C sind aufgrund der Erläuterungen in Abschnitt 6.4.2 kritisch zu betrachten und der Vollständigkeit halber angegeben.

Für einen besseren Vergleich sind für die gemessenen Daten die Werte für j_{lim} bei 0.40 V und die massenbezogene Aktivität j_{mass} bei 0.80 V in einem Balkendiagramm dargestellt (Abbildung 53). Um diese Werte mit den Ergebnissen für eine Beladung von 20 µg cm⁻² zu vergleichen, wird das Balkendiagramm um diese Werte aus Abschnitt 6.4.1 bzw. 6.4.2 ergänzt.



Abbildung 53: Vergleich von a) j_{lim} bei 0.40 V und b) der Massen basierenden Aktivität j_{mass} bei 0.80 V der unterschiedlichen Beladungen von 20 (schwarz), 30 (grau) und 40 μ g_{Cobalt} cm⁻² (hellgrau) von CoOAc/C_600W in 0.1 M KOH (gefüllt) und 0.1 M K₂CO₃ (gestrichelt).

Die Werte für j_{lim} in 0.1 M KOH bei 25 °C für eine Beladung von 20 µg cm⁻² unterscheiden sich für die drei Temperaturen kaum, doch sinkt der Wert leicht mit steigender Temperatur (Abbildung 53a). Für die Beladungen von 30 und 40 µg cm⁻² wird ein

ähnlicher Verlauf ermittelt: Die höchsten Werte sind bei 25 °C und mit steigender Temperatur sinken die Werte für j_{lim} . Mit einer Beladung von 40 µg cm⁻² wird eine starke Abnahme des j_{lim} Wertes beobachtet.

In 0.1 M K₂CO₃ ermittelt sind geringere j_{lim} -Werte als in 0.1 M KOH. Für Beladungen von 20 und 30 µg cm⁻² sind die höchsten Werte bei 50 °C und für 40 µg cm⁻² bei 25 °C.

In der Literatur wird mit Platin-Katalysatoren eine Stromdichte *j*_{lim} unabhängig der Beladung gemessen.^[125, 164] Wobei zunächst eine mit der steigenden Beladung steigende Stromdichte beobachtet wird, die ein Plateau erreicht. Dieses Plateau bzw. Sättigung legt nahe, dass die aktiven Zentren ausgeschöpft sind und zusätzliche Katalysatorpartikel nicht an der Reaktion teilnehmen.^[165]

Die Werte von j_{mass} mit einer Beladung von 20 µg cm⁻² sinken signifikant mit steigender Temperatur in 0.1 M KOH, wobei die Werte in 0.1 M K₂CO₃ ähnlich groß sind (Abbildung 53b). Das gleiche Verhalten wird auch bei einer Beladung von 30 µg cm⁻² beobachtet, wobei der höchste Wert bei 25 °C in 0.1 M KOH und bei 50 °C in 0.1 M K₂CO₃ ermittelt wird. Für eine Beladung von 40 µg cm⁻² ist der Verlauf im Vergleich zu den anderen beiden Beladungen unterschiedlich. In beiden Elektrolyten sinkt der Wert für j_{mass} signifikant mit steigender Temperatur.

Bilden sich durch eine hohe Beladung Agglomerate, können innenliegende Katalysatorpartikel nicht an der Reaktion teilnehmen. Somit verringert sich j_{mass} trotz steigender Beladung, wie in der Literatur am Beispiel von Platin im sauren Medium gezeigt wurde.^[125]

Anhand der Koutecky-Levich- und Tafel-Diagramme werden die kinetischen Daten der Messungen ermittelt (Abschnitt 11.3, Abbildung 65 bis Abbildung 70). Die Reaktionsladungszahl liegt für die unterschiedlichen Beladungen zwischen 2.94 und 3.66. Im Hydroxid-Elektrolyten sinkt der Wert der Reaktionsladungszahl mit Beladungen von 20 µg cm⁻² (von 3.29 auf 3.15) und 40 µg cm⁻² (von 3.66 auf 3.13) mit steigender Temperatur an. Für eine Beladung von 30 µg cm⁻² (von 2.28 bis 3.44) ist solch ein Verlauf nicht zu beobachten. Aber im Carbonat-Elektrolyten wird für eine Beladung von 30 µg cm⁻² (von 3.46 auf 3.35) eine solche Temperaturabhänigkeit ermittelt. Für die Beladungen von $20 \ \mu g \ cm^{-2}$ (von 2.94 bis 3.13) und $40 \ \mu g \ cm^{-2}$ (von 3.08 bis 3.60) ist im Carbonat-Elektrolyten keine Temperaturabhänigkeit festzustellen. Es liegt bei den Cobaltoxid-Katalysatoren eine Mischung aus dem Zwei- und Vier-Elektronenübertrag vor. Aufgrund dessen wird eine hohe Menge an Nebenprodukt (zwischen 20 und 46 %) detektiert. Für die Beladungen von 30 und 40 μ g cm⁻² im Hydroxid-Elektrolyten steigt die Menge an Nebenprodukt mit steigender Temperatur auf ungefähr das Dreifache. Im CarbonatElektrolyten wird solch ein Verlauf nicht beobachtet. Zur Übersicht sind die Werte für j_0 , α , m, n und $X_{HO_2^-}$ aufgeführt (Tabelle 21 und Tabelle 22).

			0.1	1 М КОН		
Beladung	Т	m	α	j_0	n	$X_{\rm HO_2^-}$
[µg cm ⁻²]	[°C]	[mV dec ⁻¹]		$[mA mg_{Co}^{-1}]$		[%]
	25	119	0.85	0.156	3.29	36
20	50	98	0.79	0.037	3.17	41
	75	96	0.78	0.019	3.15	43
	25	122	0.86	0.140	3.44	28
30	50	120	0.85	0.065	3.46	27
	75	93	0.68	0.065	2.28	86
	25	130	0.88	0.298	3.66	17
40	50	111	0.82	0.043	3.24	38
	75	99	0.78	0.011	3.13	44

Tabelle 21: Übersicht der Auswertung von j0, α , m, n und $X_{\text{HO}_2^-}$ bei unterschiedlicher Beladung und Temperatur in 0.1 M KOH.¹

¹ Die Werte bei 75 °C sind aufgrund der Erläuterungen in Abschnitt 6.4.2 kritisch zu betrachten und der Vollständigkeit halber angegeben.

Tabelle 22: Übersicht der Auswertung von j_0 , α , m, n und $X_{HO_2^-}$ bei unterschiedlicher Beladung und Temperatur in 0.1 M K₂CO₃.¹

			0	.1 M K ₂ CO ₃		
Beladung	Т	m	α	j 0	n	$X_{\rm HO_2^-}$
[µg cm ⁻²]	[°C]	[mV dec ⁻¹]		$[mA mg_{Co}^{-1}]$		[%]
	25	162	0.88	0.029	2.96	52
20	50	99	0.79	0.016	3.13	44
	75	162	0.83	0.018	2.94	53
	25	189	0.92	0.024	3.46	27
30	50	121	0.85	0.014	3.37	32
	75	117	0.83	0.013	3.35	32
	25	148	0.89	0.032	3.43	29
40	50	113	0.84	0.019	3.60	20
	75	108	0.85	0.022	3.08	46

¹ Die Werte bei 75 °C sind aufgrund der Erläuterungen in Abschnitt 6.4.2 kritisch zu betrachten und der Vollständigkeit halber angegeben.

Die Tafel-Steigung *m* und der Durchtrittsfaktor α der drei unterschiedlichen Beladungen sinken in beiden Elektrolyten mit steigender Temperatur. Die Durchtrittsstromdichte j_0 der unterschiedlichen Beladungen sinkt mit steigender Temperatur. Bei einer Beladung von 40 µg cm⁻² ist der j_0 -Wert bei 25 °C am größten. Bei 50 und 75 °C ist der j_0 -Wert bei einer Beladung von 30 µg cm⁻² am größten. Für eine Beladung von 20 µg cm⁻² wird für die detektierte Menge an Nebenprodukt im Carbonat-Elektrolyten keine Tempertatur-abhängigkeit ermittelt (Tabelle 21 und Tabelle 23 sind mit den Werten aus Abschnitt 6.4.1 und 6.4.2 ergänzt). Wie in Abschnitt 6.4.2 diskutiert, sollten die Werte bei der Temperatur von 75 °C kritisch betrachtet werden.

Li et al.^[165] veröffentlichten für Cobalt-Diethylentriamin auf einem Kohlenstoffträger mit steigender Beladung (50 bis 800 µg cm⁻²) eine steigende Stromdichte. Dies führt zu der Annahme, dass mit steigender Anzahl von aktiven Zentren (durch die steigende Beladung) die Reaktionsgeschwindigkeit steigt.^[165] Für Platin ist in der Literatur veröffentlicht, dass mit einer steigenden Platin-Beladung die Partikel stärker agglomerieren, was zu einem sinkenden Wert von *j*_{mass} durch die Verringerung der aktiven Fläche führt. Zusätzlich wird gezeigt, dass die Menge an Nebenprodukt mit steigender Platin-Beladung durch Readsorption sinkt.^[124, 125] Durch die höhere Beladung kann an Platin produziertes Nebenprodukt zu benachbarten Platinpartikeln diffundieren und dort in einem zweiten Schritt reduziert werden.^[166] Auch für Eisen-Stickstoff-Kohlenstoff-Verbindungen wurde dies für die Bildung des Nebenprodukt postuliert.^[61] Für Co₃O₄ auf N-dotiertem Graphenoxid als Trägermaterial ist in der Literatur veröffentlicht, dass die Beladung von ca. 20 at% eine höhere Aktivität gegenüber der ORR aufweist, als 3-10 at%.^[140] Diese Beobachtung führt zur These, dass die aktiven Zentren das Cobaltoxid an der Grenzfläche zu Graphen ist.^[140] Ein Sinken der Aktivität mit steigender Beladung, wie beobachtet, kann durch die Dicke der Katalysatorschicht erklärt werden: Dicke Katalysatorschichten führen zu einem großen ohmschen Widerstand und zu einer Massentransportlimitierung, dies wiederum kann zu einer geringeren Aktivität führen.^[146]

In diesem Kapitel wurde die Aktivität der ORR in Abhängigkeit von der Temperatur und der Beladung des Katalysatormetalls auf der Arbeitselektrode untersucht. Basierend auf vorherigen Messungen bei 25 °C wurde als aktivster Katalysator CoOAc/C_600W für die Variation der Beladungen auf der Arbeitselektrode ausgewählt und bei Temperaturen bis zu 75 °C untersucht, um die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle zu simulieren. Jedoch wird mit steigender Temperatur eine Verringerung der Aktivität beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass sich das aktive Katalysatormaterial durch die hohen Temperaturen und die elektrochemischen Prozeduren auswäscht, wie bereits in Abschnitt 6.4.2 anhand

von CoOAc/C_600W in 0.1 M KOH bei erhöhten Temperaturen diskutiert wurde. Anhand der dargestellten Messungen scheint es, als sei die Beladung von 40 µg cm⁻² die geeignetste Beladung. Für den Einsatz in Brennstoffzellen sollte das Katalysatormaterial stabiler und gegenüber der ORR noch aktiver sein. Dies könnte durch Variation der Synthese, z. B. anhand der Plasma-Synthesedauer, Plasma-Zusammensetzung und/oder -leistung, erreicht werden.

7 Degradation von Elektrokatalysatoren

Die Langlebigkeit und Leistung einer Brennstoffzelle hängt von vielen einzelnen Parametern ab. Ein wesentlicher Beitrag ist dem Katalysator geschuldet, der durch den Betrieb einer Brennstoffzelle in unterschiedlichster Weise degradiert. Somit wird die aktive Fläche verringert, dies spiegelt sich in einer kürzeren Lebensdauer und Leistungsverringerung wider. Es gibt verschiedenen Degradationsphänomene, z. B. Partikelagglomeration und –ablösung (Abschnitt 2.3). Um die unterschiedlichen Degradationsmechanismen des Katalysatormaterials zu untersuchen, kann die IL-TEM herangezogen werden. Dazu wird ein Positionsfinder TEM-Netzchen mit dem Katalysatormaterial benetzt und vor der elektrochemischen Messung im TEM untersucht (Abschnitt 4.4). Anschließend wird das TEM-Netzchen im elektrochemischen Aufbau eingebaut und fungiert als WE, mit der der AST durchgeführt werden kann. Nach dieser Messung wird das TEM-Netzchen an exakt der gleichen Stelle wie vor der Messung wieder im TEM untersucht und die Bereiche elektronenmikroskopisch verglichen, um die Degradationsphänomene zu beschreiben.

7.1 Beschleunigte Alterungstests

Mit Hilfe der AST können Vorhersagen durch simulierte Nutzung über die Alterung der Katalysatorschicht und der damit zusammenhängenden Lebensdauer bzw. Leistung der Brennstoffzelle gemacht werden. Dabei ist zu bedenken, dass die Lebensdauer in der Regel von vielen Faktoren abhängt. Durch einen AST werden Brennstoffzellen mit erhöhter Belastung getestet. Die Degradationsmechanismen, die auch bei einer gewöhnlichen Belastung auftreten würden, treten somit in kürzerer Zeit auf. Es ist möglich einzelne Bauteile (wie z. B. Katalysatormaterial im Drei-Elektrodenaufbau) oder das gesamte System (z. B. eine Einzel-Brennstoffzelle) auf ihre Lebensdauer zu testen. In der Literatur werden unterschiedliche AST beschrieben, die auf unterschiedlichen Parametervariationen basieren. Als Beispiele seien hier Potentialzyklisierung mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten, Temperatur, mit oder ohne rotierende Elektrode sowie unterschiedliche Gasatmosphären genannt. Dubau et al.^[167] beobachteten, dass beispielsweise die Korrosion des Kohlenstoffträgers in Argon-Atmosphäre geringer ist als in oxidierender Atmosphäre wie O₂ oder CO. Es gibt keine einheitlichen Prozeduren, mit denen die Degradation getestet werden kann und somit sind die Ergebnisse von verschiedenen Forschungsgruppen nicht ohne weiteres miteinander zu vergleichen.

Für die eigene Untersuchung der Degradationsmechanismen wurden kommerzielle Katalysatoren, 20 wt% Pt/C und 20 wt% Cobalt auf Vulcan XC72 (20 wt% Co/C, Premetek,

DW, USA) verwendet. Die Versuchsdurchführung folgt einer von Mayrhofer et al.^[168] publizierten IL-TEM-Untersuchung mit Platin, um Start/Stopp-Bedingungen einer Brennstoffzelle zu simulieren. Dazu wurden die CVs bei Raumtemperatur in N₂-gespülter 0.5 M NaOH bei hohen Potentialen zwischen 0.45 und 1.35 V_{RHE} für 20wt% Co/C und 1.45 V_{RHE} für 20 wt% Pt/C mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 V s⁻¹ für 1.5 Stunden aufgenommen.

7.2 Ex situ Untersuchungen mittels *identical location* transmission electron microscopy

a)

Für die Verwendung von Positionsfinder TEM-Netzchen als WE wurde für eine Glaskohlenstoffelektrode eine durchbohrte Kappe aus PTFE angefertigt (Abbildung 54a), die über den Elektrodenkopf gestülpt werden kann, um das TEM-Netzchen zu fixieren (Abbildung 54b).



Abbildung 54: Fotos a) einer Glaskohlenstoffelektrode (rechts) und durchbohrtem PTFE Stopfen (links), um das TEM-Netzchen zu fixieren und b) fixiertes TEM-Netzchen auf der Glaskohlenstoffelektrode.

Während der Beschichtung der TEM-Netzchen ist es notwendig vorsichtig zu arbeiten, da die TEM-Netzchen durch deren Produktion Defekte in der Kohlenstoffbeschichtung aufweisen (Abbildung 55a). Durch die Beschichtung können diese Defekte vergrößert werden oder neue hinzukommen. Während der elektrochemischen Messung kann sich die zum Teil abgelöste Beschichtung von dem TEM-Netzchen ablösen und aufrollen, sodass vorher untersuchte Positionen auf dem TEM-Netzchen für den Vergleich nach der Messung nicht mehr vorhanden sind (Abbildung 55b).



Abbildung 55: Lichtmikroskopaufnahmen eines TEM-Netzchens a) vor der Beschichtung mit Katalysatormaterial und b) nach der Beschichtung und elektrochemischen Messung.

An den IL-TEM Aufnahmen am Beispiel von 20 wt% Pt/C sind die Degradationsmechanismen, die auch in der Literatur veröffentlicht sind, zu erkennen (Abbildung 56). Zunächst wird eine Aufnahme einer bestimmten Position des unbehandelten Platin-Katalysators aufgenommen, in der die gleichmäßige Verteilung der Partikel auf dem Kohlenstoffträger deutlich zu erkennen ist (Abbildung 56a). Nach dem AST, der elektrochemischen Messung, wird von genau der gleichen Stelle wieder eine TEM-Aufnahme gemacht (Abbildung 56b). Im direkten Vergleich der beiden Aufnahmen sind die typischen Degradationsphänomene wie Partikelablösung, Kohlenstoffkorrosion und Partikelagglomeration zu erkennen.



Abbildung 56: IL-TEM Aufnahmen am Beispiel 20 wt% Pt/C a) vor und b) nach einem beschleunigten Alterungstest.

Ein analoges Vorgehen wird beim kommerziellen 20 wt% Co/C durchgeführt (Abbildung 57). Zunächst wird mit dem TEM eine geeignete Position vor dem AST aufgenommen (Abbildung 57a) und danach der AST durchgeführt. Anschließend wird

exakt die gleiche Stelle nach der Messung mit dem TEM untersucht (Abbildung 57b). Im Vergleich zum Platin-Katalysator sind die Cobaltpartikel auf dem Kohlenstoffträger kaum bis gar nicht zu erkennen. Mit einem HR-TEM ist es möglich, die Atomgitter des Cobalts zu erkennen, jedoch ist diese Darstellung ungeeignet für die Untersuchung des Katalysatormaterials. Diese starke Vergrößerung gibt keinen Aufschluss über die allgemeinen Degradationsprozesse während der AST. Somit ist die Degradation des Katalysators kaum zu beobachten, lediglich die Kohlenstoffkorrosion kann anhand dieses Vergleiches sichtbar gemacht werden.



Abbildung 57: IL-TEM Aufnahmen am Beispiel eines kommerziellen 20 wt% Co/C a) vor und b) nach einem beschleunigten Alterungstest.

Das Katalysatormaterial vom INP Greifswald e. V. konnte für Degradationsuntersuchungen mit dem TEM nicht verwendet werden. Auch bei diesen Proben erwies sich die Darstellung der Cobaltpartikel im TEM als äußert schwierig. Die Untersuchung der Degradation mittels IL-TEM konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da die Darstellungsmöglichkeit dieser Materialien für eine IL-Untersuchung ungeeignet ist. Für den Platin-Katalysator konnten die Degradationsphänomene, wie Platinpartikelablösung, -agglomeration und Kohlenstoffkorrosion mit Hilfe des AST für Start/Stopp-Bedingungen der Brennstoffzelle dargestellt werden. Für den kommerziellen Cobaltlediglich die Kohlenstoffkorrosion beobachtet Katalysator konnte werden. Degradationsphänomene konnte nicht beobachtet werden, da die Cobalt-Beladung zu gering und die Darstellung der Partikel nicht möglich war. Auch bei dem Katalysatormaterial des INP Greifswald e. V. sind Cobaltpartikel lediglich durch ihre Atomgitter zu erkennen. Als Konsequenz kann kein Überblick über einen Bereich des Katalysators gegeben werden. Eine solch extrem vergrößerte Darstellung dient nicht dem Zweck einer AST Methode, die einen Überblick über die Degradation des Materials geben soll.
8 Herstellung und Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten

Der cobalthaltige Katalysator CoOAc/C_600W wird verwendet, um die Aktivität im Brennstoffzellenbetrieb als Einzelzelle zu testen. Zusätzlich werden Vergleichsmessungen mit 20 wt% Pt/C durchgeführt. Wie in Abschnitt 5.5 beschrieben, kann ein Satz mehrerer GDEs mit dem Sprühverfahren hergestellt werden. Jeweils drei Messungen der beiden Katalysatoren verifizieren die Reproduzierbarkeit der Messung.

8.1 Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten

Für die Messungen des cobalthaltigen Katalysators wurden an der Kathodenseite die GDEs mit CoOAc/C 600W verwendet und für die Anodenseite eigens hergestellte GDEs mit Pt/C. Der Ansatz der beiden Tinten wird so berechnet, dass für beide Katalysatoren eine Beladung auf der GDE von 1.0 mg_{Katalysator} cm⁻² entstehen soll, um die Ergebnisse mit hausinternen Messungen vergleichen zu können. Die Herstellung der Tinten und GDEs erfolgt analog der in Abschnitt 5.4 und 5.5 beschriebenen Durchführungen. Beim Sprühvorgang zeigt sich, dass die Suspension des cobalthaltigen Katalysators ein anderes Sprühverhalten aufweist als die Tinten mit Pt/C. Durch das Sprühen über die zu beschichtende Fläche hinaus, ist Materialverlust einzukalkulieren. Die nach der Herstellung berechnete Beladung der Pt/C GDEs beträgt 0.86 mg_{Pt} cm⁻² und die der CoOAc/C_600W GDEs 0.53 mg_{Co} cm⁻². Die unterschiedlichen Beladungen können durch die verschiedenen Tinteneigenschaften beim Sprühvorgang verursacht werden. Mit dem verwendeten Herstellungsverfahren ist es nicht möglich, während der Präparation die Beladung zu kontrollieren. Erst nach dem Trocknen und dem Zuschneiden kann die Beladung der GDE ermittelt werden. Es ist nicht sinnvoll, nach dem Trocknungsvorgang und der Ermittlung der Beladung einen weiteren Sprühvorgang durchzuführen. Die erste Schicht könnte aufweichen, abgespült werden und eventuell Risse in der Schicht bekommen. Erfahrungsgemäß ist es ratsam die präparierte Tinte in einem Sprühvorgang aufzutragen. Beim Herstellungsprozess der verschiedenen Materialien zeigen sich deutliche Unterschiede in der GDE-Beschaffenheit nach der Trocknung im Vakuumofen. Die GDE mit Pt/C weist keine Risse oder Agglomerate auf: Die gesprühte Schicht scheint homogen und eben zu sein (Abbildung 58a). Dagegen weist die GDE mit CoOAc/C_600W Risse in der aufgebrachten Katalysatorschicht auf (als dunkle Linien zu erkennen, Abbildung 58b). Beim Schneiden der GDEs blättert die Beschichtung zum Teil wieder von der GDL mit CoOAc/C_600W ab. Die Haftung von Pt/C an der GDL ist deutlich besser als von CoOAc/C_600W.



Abbildung 58: Fotos der eigenes hergestellten GDEs von a) Pt/C mit Vergrößerung des blau umrandeten Bereiches und b) CoOAc/C_600W mit Vergrößerung des blau umrandeten Bereiches.

Für die jeweils drei Messungen werden die GDEs ausgesucht, die eine weitestgehend intakte Oberfläche aufweisen. Jedoch kann die ungleichförmige Beschichtung vom CoOAc/C_600W einen Einfluss auf die Aktivität im Brennstoffzellen-Teststand haben. Der Kontakt zwischen GDE und Membran wird durch die Risse nicht gleichmäßig sein. Somit können die Reaktionsedukte nicht gleichmäßig über die gesamte Fläche reagieren, was zu einer geringeren Aktivität führt als bei einer homogenen Schicht des gleichen Katalysators.

8.2 Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten

Mit einem Brennstoffzellen-Teststand werden die hergestellten MEAs, wie in Abschnitt 2.4 und 5.1 beschrieben, als Einzelzelle charakterisiert. Für den Vergleich sind jeweils die drei Messungen von Pt/C und CoOAc/C_600W aufgeführt (Abbildung 59). Die Leistungsdichte \dot{P} der einzelnen Polarisationskurven ist mit in den Diagrammen aufgeführt. Um die MEAs zu vergleichen wird die maximale Leistungsdichte, das Maximum der entsprechenden Auftragung, herangezogen.

Die Leerlaufspannung der Pt/C-MEAs liegt mit 1.19 V bei 50 °C bzw. 1.04 V bei 60 und 70 °C unter dem theoretischen Wert von 1.23 V (Abbildung 59a, c und e). Die Spannung sinkt schnell mit steigender Last. Die Stromdichte erreicht 105 mA cm⁻² bei einer

Spannung von 0.27 V bei 50 C. Bei höheren Temperaturen von 60 und 70 °C sinkt die Stromdichte auf 102 bzw. 81 mA cm⁻² bei einer Spannung von ca. 0.27 V. Für die reinen Pt/C-MEAs sinkt in allen drei Messungen die Leistungsdichte P mit steigender Temperatur Erwartet wird jedoch ein Anstieg der Leistungsdichte bei erhöhten Temperaturen, da sich mit der Temperatur die Reaktionskinetik beschleunigt.^[169, 170] Die maximalen Leistungsdichten und entsprechende Stromdichten sowie Potentiale sind für Pt/C für die unterschiedlichen Temperaturen aufgeführt (Tabelle 23). Die gemessen Werte der ersten beiden MEAs mit Pt/C sind ähnlich groß und weisen auf Reproduzierbarkeit hin (Abbildung 59a und c). Die Werte der dritten Messung sind lediglich um ca. 10 mW cm⁻² größer und somit in der gleichen Größenordnung (Abbildung 59e). Die geringeren Werte von Pt/C bei hohen Temperaturen kann durch die Degradation von Platin-Katalysatoren verursacht werden.^[171] Es gibt jedoch eine Vielzahl an Einflussfaktoren für die Leistungsdichte einer MEA, wie z. B. die Wahl des GDL-Materials und der Porosität und dem Wassermanagement innerhalb der MEA.^[172] Die optimale Leistung beruht auf der Balance zwischen der Befeuchtung der Membran und dem Vermeiden des sogenannten Flutens der Kathode.^[172] Beim Fluten der Kathode wird der Sauerstofftransport zu den aktiven Zentren beeinträchtigt und die Oberfläche des Katalysators blockiert. Diese Effekte führen zu einem Leistungseinbruch der Brennstoffzelle bei geringen Temperaturen.^[172]

Bei hausinternen Messungen mit einer Beladung von 0.59 mg_{Pt} cm⁻² auf der Anodenseite und 1.02 mg_{Pt} cm⁻² auf der Kathodenseite werden Leistungsdichten von 140 mW cm⁻² bei 70 °C erreicht.^[173] Ferner werden Leistungsdichten von 250 bis hin zu 407 mW cm⁻² bei 50 °C veröffentlicht.^[174, 175]

Die eigenen Leistungsdichten liegen weit unter der Literatur und den hausintern erreichten Leistungsdichten.^[173] Ein Grund könnten die Beladungen der Anode und/oder Kathode sein. Es handelt sich bei den Werten der Beladung der Pt/C GDEs von 0.86 mg_{Pt} cm⁻² und die der CoOAc/C_600W GDEs von 0.53 mg_{Co} cm⁻² um Werte, die über gesamte Fläche der GDL als homogen angesehene Schicht berechneten Werte. Die Verluste von Katalysatormaterial während des Schneidevorgangs sind nicht einkalkuliert worden. Deswegen ist es nicht möglich die exakte Beladung der einzelnen GDEs zu ermitteln. Somit besteht die Möglichkeit, dass die verwendeten GDEs nicht exakt die berechneten Werte an Beladung aufweisen.

Die Beladung hat, wie auch bei den RRDE-Experimenten, einen Einfluss auf die Leistung der Einzelzelle. In der Literatur wurden hohe Leistungsdichten mit einer Beladung von 1.0 mg_{Pt} cm⁻² veröffentlicht. Wie auch für die RDE-Experimente wird vermutet, dass bei einer höheren Beladung die Verteilung der Katalysatorpartikel auf dem Substrat zu inhomogen ist und durch eine dickere Katalysatorschicht nicht alle reaktiven Zentren für die Reaktanden erreichbar sind.^[176]



Abbildung 59: Polarisationskurven bei 95 % relativen Feuchte von Pt/C (a, c, e) und CoOAc/C_600W (b, d, f) bei 50 (\Box), 60 (\bigcirc) und 70 °C (\triangle).

Zudem ist der Anpressdruck ein wichtiger Parameter bei der Charakterisierung der Einzelzelle. Der Anpressdruck hat einen großen Einfluss auf die Leistung der Brennstoffzelle. Durch zu hohen Anpressdruck können Hohlräume der GDL verschlossen werde, sodass der Massentransport behindert wird.^[177] Ein zu geringer Anpressdruck führt zu einem verlangsamten Elektronentransport, da der Kontaktwiderstand erhöht wird.^[178] Der Anpressdruck wird nicht für jede Messung bestimmt, da jedoch die GDEs als homogen angesehen werden, wird auch der Anpressdruck bei jeder Messung als identisch angesehen.

Pt/C	<i>T</i> [°C]	\dot{P} [mW cm ⁻²]	<i>j</i> [mA cm ⁻²]	<i>E</i> [V]
a)	50	19.6	55.95	0.35
	60	16.6	51.78	0.32
	70	9.5	35.12	0.27
c)	50	17.2	59.26	0.29
	60	9.7	37.19	0.26
	70	6.3	22.60	0.28
e)	50	26.1	76.65	0.34
	60	27.2	71.69	0.38
	70	22.5	64.26	0.35

Tabelle 23: Leistungsdichten aus Abbildung 59 und entsprechende Stromdichte sowie Potential von Pt/C der gemessenen MEAs.

Die Leerlaufspannung der cobalthaltigen MEAs liegt mit 0.81 V bei 50 °C bzw. 0.87 V bei 60 und 70 C unter dem theoretischen Wert von 1.23 V (Abbildung 59b, d und f). Die Spannung sinkt mit steigender Last sehr schnell. Es können nur wenige Datenpunkte aufgenommen werden, bevor das System überlastet ist. Die Stromdichte erreicht bei 50 °C einen Wert von 4.23 mA cm⁻² bei einer Spannung von 0.26 V. Bei 60 °C sinkt die Stromdichte auf 4.17 mA cm⁻² bei einer Spannung von 0.30 V. Die Stromdichte steigt bei 70 °C auf einen Wert von 8.35 mA cm⁻² bei einer Spannung von 0.27 V. Die Werte der Leistungsdichte für CoOAc/C_600W weisen den erwartenden Trend der steigenden Leistungsdichte mit steigender Temperatur auf und konnten mit den drei Messungen als reproduzierbar verifiziert werden (Tabelle 24). Der Leistungsanstieg mit steigender Temperatur kann durch die verbesserte Leitfähigkeit der Membran, die Reaktionskinetik und die Gasdiffusion beschrieben werden.^[170]

Die vergleichsweise geringeren Leistungsdichten bei niedrigen Temperaturen können durch das Wassermanagement innerhalb der MEA erklärt werden. Durch die geringen Temperaturen kann die Anode, z. B. durch Kondensation, geflutet werden, sodass der Massentransport behindert wird. Bei höheren Temperaturen kann das Wasser verdampfen und als Dampf abtransportiert werden.^[179] Grundsätzlich sind die ermittelten Werte für den cobalthaltigen Katalysator jedoch sehr gering und betragen ca. ein Zwanzigstel der eigenen Werte von Platin.

CoOAc/C_600W	T [°C]	$P^{\bullet} [mW cm^{-2}]$	<i>j</i> [mA cm ⁻²]	<i>E</i> [V]
	50	1.1	4.13	0.27
b)	60	1.3	4.17	0.32
	70	2.3	8.35	0.28
	50	1.1	4.13	0.27
d)	60	1.3	4.17	0.30
	70	1.7	6.20	0.28
	50	1.1	4.26	0.26
f)	60	1.3	4.17	0.30
	70	2.3	8.35	0.27

Tabelle 24: Leistungsdichten aus Abbildung 59 und entsprechende Stromdichte sowie Potential von CoOAc/C_600W der gemessenen MEAs.

Der Vergleich der MEA Charakterisierung mit den vorherigen RRDE-Messungen zeigt für Platin einen ähnlichen Temperatureinfluss. In beiden Experimenten wird eine Verringerung der Aktivität des Platin-Katalysators mit steigender Temperatur beobachtet. Für den cobalthaltigen Katalysator wird in den RRDE-Messungen eine Verringerung der Aktivität mit steigender Temperatur gemessen, jedoch wird eine Verbesserung der Aktivität mit steigender Temperatur bei der MEA-Charakterisierung beobachtet. Dies kann durch den geringeren Austrag von Cobaltpartikeln in der MEA im Gegensatz zum flüssigen Elektrolyten zu erklären sein. Aufgrund der Membran, dem festen Elektrolyten, können die Cobaltpartikel langsamer und in geringerem Maße aus der MEA ausgespült werden.

Es ist nicht trivial die Aktivitäten eines Katalysators, die durch zwei unterschiedliche Messmethoden, wie der RRDE- (ex situ) und der MEA-Messmethode (in situ) ermittelt wurde, miteinander zu vergleichen. Die Unterschiede in den Messparametern, wie Temperatur oder Haltezeit, variieren zwischen RRDE- und MEA-Untersuchungen. Dies wiederum erschwert den direkten Vergleich zwischen den beiden Untersuchungsmethoden.^[180] In der Literatur wurde veröffentlicht, dass ein Eisen(III)tetramethoxyphenylporphyrin-Katalysator mit der quaternären Ammoniumgruppe in der Membran wechselwirkt. Dies führt zu anderen ORR-Eigenschaften gegenüber einem flüssigen Elektrolyten.^[8, 181] Dies weist daraufhin, dass die ORR durch die unterschiedlichen Arten (flüssig und fest) des Elektrolyten beeinflusst wird. Eine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen kann durch unterschiedliche Messbedingungen und die Stabilität der Katalysatoren hervorgerufen werden.^[182] Schon die Wahl des Lösungsmittels, des Ionomers und die Präparation der Tinte beeinflussen die resultierende Elektrodenleistung.^[182-184]

Zusammenfassend können die geringen Leistungsdichten vom cobalthaltigen Katalysator durch die geringe Beladung auf der GDE und durch die Risse in der Beschichtung entstehen. Für einen besseren Vergleich des cobalthaltigen und des Platin-Katalysators sollten die Beladungen ähnlich groß und die Beschichtung der Katalysatorschicht auf den GDLs homogen und reproduzierbar sein. Dies könnte durch eine Optimierung des GDE-Herstellungsprozesses, z.B. bei der Tintenherstellung, erzielt werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch keine Optimierung durchgeführt werden. Somit ist ein sinnvoller Vergleich der MEAs untereinander und der MEAs mit den RRDE-Messungen leider nicht möglich. Dazu sollten noch weitere Optimierungen bei der GDE-Herstellung vorgenommen werden, um eine homogene Schicht zu erzielen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Sauerstoffreduktionsreaktion von großer Bedeutung für den Betrieb einer Brennstoffzelle. Um eine Brennstoffzelle effektiv konstruieren zu können, muss ein kostengünstiger und stabiler Katalysator verwendet werden, der die Sauerstoffreduktion beschleunigt und somit die Leistung der Brennstoffzelle maximiert.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung von cobalthaltigen Katalysatoren für den Einsatz in alkalischen Brennstoffzellen. Dazu wurden cobalthaltige Katalysatoren auf ihre Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktion im alkalischen Medium untersucht. Cobaltoxide gelten als vielversprechender und kostengünstiger Ersatz für das kostenintensive Platin in alkalischen Brennstoffzellen.

Für die Synthese der cobalthaltigen Katalysatoren wurde im Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e. V. (INP Greifswald e. V.) eine Plasma-Behandlung des Ausgangsmaterials Cobaltacetat durchgeführt. Durch Variieren des verwendeten Stickstoffplasmas (300, 450 und 600 W) synthetisierten die Mitarbeiter vom INP Greifswald e. V. drei unterschiedliche Katalysatormaterialien (CoOAc/C_300W, CoOAc/C_450W und CoOAc/C_600W). Das INP Greifswald e. V. bestimmte die Zusammensetzung der synthetisierten Materialien mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*X-Ray photoelektron spectrometry*, XPS) und Röntgendiffraktion (*X-Ray diffraction*, XRD) (Kapitel 3). Laut den XPS-Analysen steigt das Verhältnis von Stickstoff bzw. Sauerstoff zum Kohlenstoff mit steigender Plasma-Leistung. Die Auswertung der XRD-Messungen wurde durch eine hohe Basislinie erschwert. Es wird vermutet, dass in den Proben CoOAc/C_300W und CoOAc/C_600W Co₃O(CH₃COO)₄ als kristalline Phase vorhanden ist. In der Probe CoOAc/C_450W wurde zusätzlich Co₄(CO)₁₂ detektiert.

Durch Messungen bei NEXT ENERGY mit einem Thermogravimeter mit gekoppeltem IR-Spektrometer bzw. gekoppelt mit Gaschromatograph und Massenspektrometer, konnten Rückschlüsse auf die Abbauprodukte der verschiedenen cobalthaltigen Materialien während der Pyrolyse geschlossen werden (Abschnitt 6.2). Die cobalthaltigen Proben degradierten in gleichen Stufen, nur in unterschiedlichem Maße. Vor allem die unbehandelte Probe CoAc/C verlor während des Ausheizens am meisten Masse. Mit steigender Plasma-Leistung verringerte sich der Massenverlust über die Temperatur. Hauptsächlich wurden Essigsäure und Kohlenstoffdioxid als Abbauprodukte ermittelt. Essigsäure und Kohlenstoffdioxid sind wiederum Abbauprodukte des Acetats. Diese Beobachtung legt nahe, dass mehr Acetat des Ausgangsmaterials umgesetzt wurde, je höher die Plasma-Leistung während der Synthese war.

Um die Aktivität der verschiedenen Materialien kostengünstig und vergleichsweise schnell für den Einsatz in einer Brennstoffzelle testen zu können, wurde die rotierende Ring-Scheibenelektroden-Methode verwendet (Abschnitt 6.4). Nach der Präparation der Elektroden wurden diese in einem Drei- bzw. Vier-Elektrodenaufbau eingesetzt, um die Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktionsreaktion (*oxygen reduction reaction*, ORR) mit Cyclovoltammetrie zu ermitteln. Während der Arbeiten erwies sich der Vergleich der eigenen Ergebnisse mit Veröffentlichungen anderer Forschungseinrichtungen als äußerst schwierig. Es fehlen standardisierte Tests und Vorgehensweisen. Denn schon der elektrochemische Aufbau, die Vorschubgeschwindigkeit, die Richtung des Potentialdurchlaufs, die Katalysatortintenherstellung und die Dicke der Katalysatorschichtdicke auf der Elektrode haben einen Einfluss auf die Messung.

Als Erstes wurden die unterschiedlichen Katalysatoren mit 20 μ g_{Metall} cm⁻² bei 25 °C in 0.1 M KOH und 0.1 M K₂CO₃ charakterisiert (Abschnitt 6.4.1). Bei dieser Untersuchung zeigte sich, dass mit steigender Plasma-Leistung die Aktivität gegenüber der ORR steigt. Eine These ist, dass durch hohe Plasma-Leistung ein Teil des Cobaltacetats in aktives Cobaltoxid umgewandelt wird. Eine weitere These ist, dass durch die Verwendung von Stickstoff-Plasma N-C-Bindungen entstehen, die einen positiven Beitrag zur ORR leisten. Jedoch erreicht die Aktivität des CoO_x/C_600W nicht die hohe Aktivität des kommerziellen Platinkatalysators.

Als weiteren Einfluss auf die Aktivität gegenüber der ORR wurde die Elektrolyttemperatur bei den RRDE-Messungen von 25 auf 50 bzw. 75 °C erhöht (Abschnitt 6.4.2). Dies simuliert die Betriebstemperatur einer Brennstoffzelle. Zunächst sollte erwähnt werden, dass die Cyclovoltammogramme bei 75 °C kaum charakteristische Peaks für Cobaltoxid aufweisen und eine deutliche Abnahme der Ströme beobachtet wurde. Es wird vermutet, dass sich aktives Katalysatormaterial durch hohe Temperaturen und der elektrochemischen Prozedur auswäscht. Analysen des verwendeten Elektrolyten nach den elektrochemischen Experimenten mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma zeigen eine Erhöhung der Cobalt-Konzentration bei höherer Temperatur. Dies bestätigt die Vermutung des Auswaschens von aktivem Cobaltoxid (Abschnitt 6.4.2). Somit sollten sämtliche Werte für 75 °C mit Vorbehalt betrachtet werden. Auch bei den Messungen bei erhöhter Temperatur zeigte sich CoO_x/C_600W als aktivstes Material für die ORR.

Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse wurde CoOAc/C_600W als aktivstes Material ausgewählt und der Einfluss der Beladung (20, 30 und 40 μ g_{Cobalt} cm⁻²) auf der RRDE bei

unterschiedlichen Temperaturen ermittelt (Abschnitt 6.4.3). Die Ergebnisse zeigten, dass für die Beladungen (20, 30 und 40 µgCobalt cm⁻²) die Aktivität mit steigender Temperatur sinkt. Zudem wurde keine eindeutige Abhängigkeit der ORR-Aktivität von der Beladung beobachtet. Aus diesen Messungen ging hervor, dass eine Beladung von 20 µg_{Cobalt} cm⁻² von CoOAc/C 600W eine geeignete Beladung für die ORR ist. Jedoch konnten die getesteten Materialien die Aktivität des kommerziellen Platinkatalysators nicht erreichen. Der Katalysator sollte für den Einsatz in alkalischen Brennstoffzellen stabiler und gegenüber der ORR ähnlich aktiv wie Platin sein. Eine Variation der Synthese, z. B. die Expositionsdauer im Plasma, die Plasmazusammensetzung und/oder -Leistung kann zu einem aktiveren und stabilerem Material führen. Eine längere Expositionsdauer und/oder höherer Plasma-Leistung, als jene die für die Synthese in dieser Arbeit verwendeten Materialien durchgeführt wurde, kann zu aktiverem Katalysatormaterial führen, wodurch z. B. für die ORR aktivere Zentren wie Cobaltoxid oder kristallines Cobalt entstehen. Für eine weitere Beurteilung der Aktivität der Katalysatormaterialien sollten weitere cobalthaltige Materialien mit unterschiedlicher Plasma-Expositionsdauer und/oder höherer Plasma-Leistung elektrochemisch untersucht werden.

Die Leistung und Lebensdauer einer Brennstoffzelle hängt von einzelnen Parametern ab. Unter anderem trägt der Katalysator, der durch den Betrieb einer Brennstoffzelle degradiert, dazu bei. Es gibt unterschiedliche Degradationsphänomene des Katalysatormaterials wie Partikelagglomeration und -ablösung. Neben den elektrochemischen Untersuchungen mit der RRDE-Methode sollten auch identical location Transmissionselektronenmikroskopie (identical location transmission electron microscopy, IL-TEM)-Untersuchungen zur Stabilität des Katalysatormaterials durchgeführt werden (Kapitel 7). Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein sogenannter beschleunigter Alterungstest (accelerated stress test, AST) angewendet und Katalysatormaterial mittels IL-TEM auf die Degradation untersucht. Als AST-Methode wurde die Belastung bei dem An- und Ausschalten einer Brennstoffzelle simuliert. Bei den Testreihen erwies es sich als durchaus komplex, Cobaltpartikel auf dem Kohlenstoffträger im TEM so darzustellen, dass diese einen guten Überblick über die Degradationsphänomene geben. Es konnten lediglich Cobaltpartikel über ihre Atomgitter ausfindig gemacht werden. Diese Darstellung dient nicht dem Zweck einer IL-TEM Untersuchung. Für den kommerziellen Platinkatalysator ermöglichten die AST- und IL-TEM-Methode hingegen eine erfolgreiche Darstellung von Degradationsphänomenen. Sofern das Katalysatormaterial im TEM für einen Überblick genutzt werden kann, können weitere Anpassungen (z. B. Variation des Potentialfensters und/oder oxidierende Gase) der AST durchgeführt werden.

Die RRDE-Methode soll als vergleichsweise schnelle Methode genutzt werden, um aktives Katalysatormaterial für den Einsatz in Brennstoffzellen auszuwählen. Erst nach diesem Experiment wird das Katalysatormaterial in einer Brennstoffzelle getestet, um Material, Zeit und Kosten zu sparen. Da sich das Material CoOAc/C_600W als aktivstes Material erwies, wurden mit diesem Material Messungen in einem Brennstoffzellen-Teststand als Einzelzelle durchgeführt (Kapitel 8). Nach der Herstellung von Gasdiffusionselektroden (GDEs) mit dem Katalysator CoOAc/C_600W, konnten diese mit einer Membran als Membran-Elektroden-Einheit (MEA) in einem Brennstoffzellen-Teststand eingebaut und charakterisiert werden. Zwar stiegen die Leistungsdichten für die Einzelzelle mit CoOAc/C 600W mit steigender Temperatur, doch sind die Leistungsdichten vom cobalthaltigen Katalysator sehr gering und betragen nur ein Zwanzigstel der Werte für Platin. Ein Grund könnten die Beladungen, der Anpressdruck und/oder das Wassermanagement sein. Unklar ist, warum die Leistungsdichte mit steigender Temperatur sinkt, da der gegenläufige Verlauf erwartet wird. Ein direkter Vergleich zwischen den RRDE- und MEA-Messungen ist aufgrund der unterschiedlichen Messmethoden nicht möglich. Für einen Vergleich der cobalthaltigen Katalysatoren und des Platin-Katalysators sollte die Herstellung der GDEs optimiert werden, um eine homogene Schicht und ähnlich große Beladungen auf der GDE zu erzielen. Dies beinhaltet viele Parameter wie die Tintenherstellung, den Sprühvorgang und die Herstellung der MEAs.

10 Literaturverzeichnis

- [1] W. R. Grove, *Philosophical Magazine* **1839**, *15*, 287-293.
- [2] A. Heinzel, F. Mahlendorf, J. Roes, *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung*, C. F. Müller Verlag, **2006**.
- [3] G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Science* 2011, *332*, 443-447.
- [4] S. Lu, J. Pan, A. Huang, L. Zhuang, J. Lu, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2008, 105, 20611-20614.
- [5] H. Meng, P. K. Shen, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 588-594.
- [6] F. Cheng, J. Shen, W. Ji, Z. Tao, J. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 460-466.
- [7] H. Yano, M. Kataoka, H. Yamashita, H. Uchida, M. Watanabe, *Langmuir* **2007**, *23*, 6438-6445.
- [8] M. Mamlouk, S. M. S. Kumar, P. Gouerec, K. Scott, J. Power Sources 2011, 196, 7594-7600.
- [9] C. W. B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A. L. B. Marques, E. P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4937-4951.
- [10] F. Jaouen, J. Herranz, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, U. I. Kramm, I. Herrmann, P. Bogdanoff, J. Maruyama, T. Nagaoka, A. Garsuch, J. R. Dahn, T. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, E. A. Ustinov, ACS Appl. Mater. Interfaces 2009, 1, 1623-1639.
- [11] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 3167-3192.
- [12] S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 19-27.
- [13] K. Kamiya, K. Hashimoto, S. Nakanishi, Chem. Commun. 2012, 48, 10213-10215.
- [14] C.-j. Liu, J. Zou, K. Yu, D. Cheng, Y. Han, J. Zhan, C. Ratanatawanate, W. L. Jang Ben, Pure Appl. Chem. 2006, 78, 1227.
- [15] N. A. Savastenko, S. Müller, K. Anklam, M. Brüser, A. Quade, C. Walter, V. Brüser, *Surf. Coat. Technol.* **2011**, *205, Supplement 2*, S439-S442.
- [16] D. Villers, X. Jacques-Bédard, J.-P. Dodelet, J. Electrochem. Soc. 2004, 151, A1507-A1515.
- [17] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Adv. Phys. Chem. 2012, 491604, 491617 pp.
- [18] P. Kurzweil, Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen, Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 2003.
- [19] Y. Shen, M. Träuble, G. Wittstock, Anal. Chem. 2008, 80, 750-759.
- [20] W.-Y. Yan, S.-L. Zheng, W. Jin, Z. Peng, S.-N. Wang, H. Du, Y. Zhang, J. *Electroanal. Chem.* 2015, 741, 100-108.
- [21] J. A. Vega, W. E. Mustain, *Electrochim. Acta* 2010, 55, 1638-1644.
- [22] M. Gattrell, B. MacDougall, in *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 2* (Eds.: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm), John Wiley & Sons, 2003, pp. 444-480.

- [23] E. Yeager, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1527-1537.
- [24] J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 6027-6036.
- [25] J. S. Griffith, Proc. R. Soc. London, Ser. A 1956, 235, 23-36.
- [26] L. Pauling, *Nature* **1964**, *203*, 182-183.
- [27] K. I. Ozoemena, RSC Adv. 2016, 6, 89523-89550.
- [28] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, J. Membr. Sci. 2011, 377, 1-35.
- [29] J. A. Vega, C. Chartier, W. E. Mustain, J. Power Sources 2010, 195, 7176-7180.
- [30] J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, Fuel Cells 2005, 5, 187-200.
- [31] K. A. Striebel, F. R. McLarnon, E. J. Cairns, J. Electrochem. Soc. 1990, 137, 3351-3359.
- [32] I. Katsounaros, W. B. Schneider, J. C. Meier, U. Benedikt, P. U. Biedermann, A. A. Auer, K. J. J. Mayrhofer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7384-7391.
- [33] D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta* **1981**, *26*, 781-793.
- [34] P. Fischer, J. Heitbaum, J. Electroanal. Chem. 1980, 112, 231-238.
- [35] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O. M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* **1967**, *114*, 1107-1112.
- [36] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, *Science* **2009**, *324*, 48-49.
- [37] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, Appl. Catal., B 2005, 56, 9-35.
- [38] C. Song, J. Zhang, in *PEM Fuel Cell Electrocatalyst and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications* (Ed.: J. Zhang), Springer, **2008**, pp. 89-134.
- [39] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.-J. Choi, J.-B. Baek, *Chem. Rev.* 2015, 115, 4823-4892.
- [40] G. Liu, X. Li, J.-W. Lee, B. N. Popov, Catal. Sci. Technol. 2011, 1, 207-217.
- [41] H. Ghanbarlou, S. Rowshanzamir, M. J. Parnian, F. Mehri, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 14665-14675.
- [42] L. Lai, J. R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C. K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R. S. Ruoff, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 7936-7942.
- [43] H. Kim, K. Lee, S. I. Woo, Y. Jung, Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 17505-17510.
- [44] C. V. Rao, C. R. Cabrera, Y. Ishikawa, J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 2622-2627.
- [45] T. Xing, Y. Zheng, L. H. Li, B. C. C. Cowie, D. Gunzelmann, S. Z. Qiao, S. Huang, Y. Chen, ACS Nano 2014, 8, 6856-6862.
- [46] K. A. Kurak, A. B. Anderson, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 6730-6734.
- [47] S. Kundu, T. C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S. Van Dommele, J. H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 14302-14310.
- [48] S. Maldonado, K. J. Stevenson, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 4707-4716.
- [49] J. Masa, A. Zhao, W. Xia, M. Muhler, W. Schuhmann, *Electrochim. Acta* 2014, 128, 271-278.

- [50] A. L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J. A. R. van Veen, E. Boellaard, A. M. van der Kraan, S. C. Tang, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 12993-13001.
- [51] F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefevre, R. Chenitz, J.-P. Dodelet, G. Wu, H. T. Chung, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 114-130.
- [52] Z. Shi, H. Liu, K. Lee, E. Dy, J. Chlistunoff, M. Blair, P. Zelenay, J. Zhang, Z.-S. Liu, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 16672-16680.
- [53] P. H. Matter, E. Wang, M. Arias, E. J. Biddinger, U. S. Ozkan, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 18374-18384.
- [54] C. H. Choi, H.-K. Lim, M. W. Chung, J. C. Park, H. Shin, H. Kim, S. I. W. Woo, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 9070-9077.
- [55] J. Masa, W. Xia, M. Muhler, W. Schuhmann, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 10102-10120.
- [56] Y. Liang, H. Wang, P. Diao, W. Chang, G. Hong, Y. Li, M. Gong, L. Xie, J. Zhou, J. Wang, T. Z. Regier, F. Wei, H. Dai, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 15849-15857.
- [57] R. Chetty, W. Xia, S. Kundu, M. Bron, T. Reinecke, W. Schuhmann, M. Muhler, *Langmuir* **2009**, *25*, 3853-3860.
- [58] N. A. Savastenko, K. Anklam, A. Quade, M. Brüser, A. Schmuhl, V. Brüser, *Energy Environ. Sci.* 2011, *4*, 3461-3472.
- [59] K. A. Stoerzinger, M. Risch, B. Han, Y. Shao-Horn, ACS Catalysis 2015, 5, 6021-6031.
- [60] M. Saito, T. Takakuwa, T. Kenko, H. Daimon, A. Tasaka, M. Inaba, H. Shiroishi, T. Hatai, J. Kuwano, *ECS Trans.* **2013**, *58*, 1335-1345.
- [61] A. Bonakdarpour, M. Lefevre, R. Yang, F. Jaouen, T. Dahn, J.-P. Dodelet, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, B105-B108.
- [62] X. Li, G. Liu, B. N. Popov, J. Power Sources 2010, 195, 6373-6378.
- [63] D. A. Buttry, F. C. Anson, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 59-64.
- [64] I. Herrmann, V. Brüser, S. Fiechter, H. Kersten, P. Bogdanoff, J. Electrochem. Soc. 2005, 152, A2179-A2185.
- [65] M. Lefevre, J.-P. Dodelet, *Electrochim. Acta.* 2003, 48, 2749-2760.
- [66] J. A. R. van Veen, H. A. Colijn, J. F. van Baar, *Electrochim. Acta* 1988, 33, 801-804.
- [67] M. Lefèvre, J. P. Dodelet, P. Bertrand, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 8705-8713.
- [68] D. Scherson, A. A. Tanaka, S. L. Gupta, D. Tryk, C. Fierro, R. Holze, E. B. Yeager, R. P. Lattimer, *Electrochim. Acta* 1986, 31, 1247-1258.
- [69] K. Wiesener, *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 1073-1078.
- [70] L. H. Chan, K. H. Hong, D. Q. Xiao, T. C. Lin, S. H. Lai, W. J. Hsieh, H. C. Shih, *Phys. Rev. B* 2004, 70, 125408-125401 - 125408-125407.
- [71] Y. Shao, S. Zhang, M. H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I. A. Aksay, Y. Lin, J. Mater. Chem. 2010, 20, 7491-7496.
- [72] B. Khare, P. Wilhite, B. Tran, E. Teixeira, K. Fresquez, D. N. Mvondo, C. Bauschlicher, M. Meyyappan, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 23466-23472.

- [73] F. Harnisch, N. A. Savastenko, F. Zhao, H. Steffen, V. Brüser, U. Schröder, J. Power Sources 2009, 193, 86-92.
- [74] Z. Tang, Q. Li, G. Lu, *Carbon* **2007**, *45*, 41-46.
- [75] K. J. J. Mayrhofer, S. J. Ashton, J. C. Meier, G. K. H. Wiberg, M. Hanzlik, M. Arenz, *J. Power Sources* 2008, 185, 734-739.
- [76] K. J. J. Mayrhofer, K. Hartl, V. Juhart, M. Arenz, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 16348-16349.
- [77] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan, *Top. Catal.* 2007, 46, 285-305.
- [78] K. Sasaki, M. Shao, R. Adzic, in *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability* (Eds.: F. N. Büchi, M. Inaba, T. J. Schmidt), Springer New York, 2009, pp. 7-27.
- [79] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H. J. Bongard, A. A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014, 5, 44-67.
- [80] K. Schlögl, K. J. J. Mayrhofer, M. Hanzlik, M. Arenz, J. Electroanal. Chem. 2011, 662, 355-360.
- [81] S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, G. P. Keeley, K. J. J. Mayrhofer, J. Electrochem. Soc. 2014, 161, H822-H830.
- [82] J. A. S. Bett, K. Kinoshita, P. Stonehart, J. Catal. 1976, 41, 124-133.
- [83] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Kostka, F. Schueth, K. J. J. Mayrhofer, ACS Catal. 2012, 2, 832-843.
- [84] E. Antolini, Appl. Catal., B 2012, 123–124, 52-68.
- [85] S. H. Hur, J.-N. Park, Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2013, 8, 218-233.
- [86] D. R. Kauffman, A. Star, *Analyst* **2010**, *135*, 2790-2797.
- [87] R. W. Lindström, K. Kortsdottir, M. Wesselmark, A. Oyarce, C. Lagergren, G. Lindbergh, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B1795-B1801.
- [88] A. M. Chaparro, A. J. Martin, M. A. Folgado, B. Gallardo, L. Daza, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 4838-4846.
- [89] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stab, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm, J. Electrochem. Soc. 1998, 145, 2354-2358.
- [90] P. Urchaga, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz, *Langmuir* 2012, 28, 3658-3663.
- [91] K. Hartl, M. Hanzlik, M. Arenz, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 234-238.
- [92] F. J. Perez-Alonso, C. F. Elkjær, S. S. Shim, B. L. Abrams, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, *J. Power Sources* 2011, *196*, 6085-6091.
- [93] J. Nagel, K.-E. Wirth, O. Molerus, Chem. Ing. Tech. 1998, 70, 730-733.
- [94] T. Kaz, PhD thesis, Universität Stuttgart (Stuttgart), 2008.
- [95] B. Britton, S. Holdcroft, J. Electrochem. Soc. 2016, 163, F353-F358.
- [96] D. R. Dekel, J. Power Sources 2018, 375, 158-169.
- [97] J. Heinze, Angew. Chem. 1984, 96, 823-840.

- [98] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie, Vol. 4*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [99] R. Holze, in *Leitfaden der Elektrochemie*, Teubner, **1998**, pp. 239-250.
- [100] B. Levich, Acta Physicochim. URSS 1942, 17, 257-307.
- [101] A. Frumkin, L. Nekrasov, B. Levich, J. Ivanov, J. Electroanal. Chem. 1959, 1, 84-90.
- [102] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New York, **1962**.
- [103] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2 ed., John Wiley & Sons, 2001.
- [104] F. Beck, *Elektroorganische Chemie: Grundlagen und Anwendungen*, Wiley-VCH, **1974**.
- [105] M. Otto, Analytische Chemie, Vol. 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [106] K. Cammann, Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung, Spektrum, Heidelberg, Berlin, 2001.
- [107] B. Romeis, *Mikroskopische Technik, Vol. 19. Auflage*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2015**.
- [108] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, **1995**.
- [109] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie, Vol. 4. Auflage*, Wiley-VCH, 2006.
- [110] A. Vesel, I. Junkar, U. Cvelbar, J. Kovac, M. Mozetic, *Surf. Interface Anal.* 2008, 40, 1444-1453.
- [111] A. Morozan, P. Jégou, B. Jousselme, S. Palacin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21600-21607.
- [112] C. Zhang, L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang, Z. Liu, Adv. Mater. 2011, 23, 1020-1024.
- [113] T. Susi, T. Pichler, P. Ayala, Beilstein J. Nanotechnol. 2015, 6, 177.
- [114] M. Li, X. Bo, Y. Zhang, C. Han, A. Nsabimana, L. Guo, J. Mater. Chem. A 2014, 2, 11672-11183.
- [115] Y. Zhan, C. Xu, M. Lu, Z. Liu, J. Y. Lee, J. Mater. Chem. A 2014, 2, 16217-16223.
- [116] K. J. J. Mayrhofer, A. S. Crampton, G. K. H. Wiberg, M. Arenz, J. Electrochem. Soc. 2008, 155, P78-P81.
- [117] K. J. J. Mayrhofer, G. K. H. Wiberg, M. Arenz, J. Electrochem. Soc. 2008, P1-P5.
- [118] K. Shinozaki, J. W. Zack, S. Pylypenko, B. S. Pivovar, S. S. Kocha, J. Electrochem. Soc. 2015, 162, F1384-F1396.
- [119] Y. Garsany, I. L. Singer, K. E. Swider-Lyons, J. Electroanal. Chem. 2011, 662, 396-406.
- [120] K. Shinozaki, J. W. Zack, R. M. Richards, B. S. Pivovar, S. S. Kocha, J. Electrochem. Soc. 2015, 162, F1144-F1158.
- [121] L. M. Uhlig, G. Sievers, V. Brüser, A. Dyck, G. Wittstock, Sci. Bull. 2016, 61, 612-618.
- [122] L. M. Uhlig, D. Stewart, G. Sievers, V. Brüser, A. Dyck, G. Wittstock, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 22554-22559.

- [123] M. Nesselberger, M. Roefzaad, R. Fayçal Hamou, P. Ulrich Biedermann, F. F. Schweinberger, S. Kunz, K. Schloegl, G. K. H. Wiberg, S. Ashton, U. Heiz, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, *Nat. Mater.* 2013, 12, 919-924.
- [124] S. Taylor, E. Fabbri, P. Levecque, T. J. Schmidt, O. Conrad, *Electrocatalysis* **2016**, 1-10.
- [125] E. Fabbri, S. Taylor, A. Rabis, P. Levecque, O. Conrad, R. Kötz, T. J. Schmidt, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1410-1418.
- [126] T. Wanjun, C. Donghua, Chem. Pap. 2007, 61, 329.
- [127] O. A. Baturina, S. R. Aubuchon, K. J. Wynne, Chem. Mater. 2006, 18, 1498-1504.
- [128] J. C. De Jesus, I. Gonzáles, A. Quevedo, T. Puerta, *Journal of Molecular Catalysis* A: Chemical 2005, 228, 283-291.
- [129] M. Afzal, P. K. Butt, H. Ahmad, J. Therm. Anal. 1991, 37, 1015-1023.
- [130] T. C. Nagaiah, A. Bordoloi, M. D. Sánchez, M. Muhler, W. Schuhmann, *ChemSusChem* 2012, 5, 637-641.
- [131] A. Morozan, B. Jousselme, S. Palacin, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 1238-1254.
- [132] S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, M. A. Langell, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2008, 281, 49-58.
- [133] M. Hassel, Surf. Sci. Spectra 1996, 4, 273-278.
- [134] N. S. McIntyre, M. G. Cook, Anal. Chem. 1975, 47, 2208-2213.
- [135] T. J. Chuang, C. R. Brundle, D. W. Rice, Surf. Sci. 1976, 59, 413-429.
- [136] T. R. I. Cataldi, I. G. Casella, E. Desimoni, T. Rotunno, Anal. Chim. Acta 1992, 270, 161-171.
- [137] R. Boggio, A. Carugati, S. Trasatti, J. Appl. Electrochem. 1987, 17, 828-840.
- [138] W. K. Behl, J. E. Toni, J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem. 1971, 31, 63-75.
- [139] D. Powell, J. Cortez, E. K. Mellon, J. Chem. Educ. 1987, 64, 165-167.
- [140] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, Nat. Mater. 2011, 10, 780-786.
- [141] M. Ozaslan, PhD thesis, Technischen Universität Berlin (Berlin), **2012**.
- [142] T. S. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 5049-5059.
- [143] A. C. Queiroz, F. H. B. Lima, J. Electroanal. Chem. 2013, 707, 142-150.
- [144] H.-C. Huang, I. Shown, S.-T. Chang, H.-C. Hsu, H.-Y. Du, M.-C. Kuo, K.-T. Wong, S.-F. Wang, C.-H. Wang, L.-C. Chen, K.-H. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 3500-3508.
- [145] T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Markovic, P. N. Ross Jr, *Electrochim. Acta* 2002, 47, 3765-3776.
- [146] Q. He, Q. Li, S. Khene, X. Ren, F. E. López-Suárez, D. Lozano-Caselló, A. Bueno-López, G. Wu, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 8697-8707.
- [147] A. V. Tripkovic, K. D. Popovic, J. D. Momcilovic, D. M. Drazic, J. Electroanal. Chem. 1998, 448, 173-181.

- [148] P. W. Atkins, J. de Paula, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, **2008**.
- [149] P. Atkins, C. Trapp, M. Cady, C. Giunta, *Student's solutions Manual to accompany: Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, **2006**.
- [150] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 18015-18026.
- [151] S. Jiang, C. Zhu, S. Dong, J. Mater. Chem. A 2013, 1, 3593-3599.
- [152] W. Y. Wong, W. R. W. Daud, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, K. S. Loh, E. H. Majlan, K. L. Lim, *Electrochim. Acta* 2014, 129, 47-54.
- [153] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Science 2009, 323, 760-764.
- [154] R. Imran Jafri, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, J. Mater. Chem. 2010, 20, 7114-7117.
- [155] T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, J. P. N. Ross, N. M. Markovic, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 400-406.
- [156] N. M. Marković, T. J. Schmidt, B. N. Grgur, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. N. Ross, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 8568-8577.
- [157] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, J. Electroanal. Chem. 2001, 495, 134-145.
- [158] D. R. Lide, G. Baysinger, L. I. Berger, R. N. Goldberg, H. V. Kehiaian, K. Kuchitsu, G. Rosenblatt, D. L. Roth, D. Zwillinger, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2005.
- [159] D. Tromans, *Hydrometallurgy* **1998**, *50*, 279-296.
- [160] S. K. Shoor, R. D. Walker Jr., K. E. Gubbins, *Journal of Physical Chemistry* 1969, 73, 312-317.
- [161] C. Song, Y. Tang, J. L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, J. Shen, S. McDermid, J. Li, P. Kozak, *Electrochim. Acta* 2007, 52, 2552-2561.
- [162] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, P. N. Ross, *Fuel Cells* 2001, 1, 105-116.
- [163] T. Kinumoto, K. Takai, Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba, Z. Ogumi, J. Electrochem. Soc. 2006, 153, A58-A63.
- [164] P. E. Kasatkin, E. Härk, R. Jäger, E. Lust, ECS Trans. 2015, 64, 115-123.
- [165] X. Li, H.-J. Zhang, H. Li, C. Deng, J. Yang, ECS Electrochem. Lett. 2014, 3, H33-H37.
- [166] M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, A. Tasaka, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A474-A476.
- [167] L. Dubau, L. Castanheira, G. Berthomé, F. Maillard, *Electrochim. Acta* 2013, 110, 273-281.
- [168] K. J. J. Mayrhofer, J. C. Meier, S. J. Ashton, G. K. H. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, *Electrochem. Commun.* 2008, 10, 1144-1147.
- [169] L. Topal, C. Nunes Kirchner, W. Germer, M. Zobel, A. Dyck, *IJRED* 2014, *3*, 65-72.
- [170] Y. S. Li, T. S. Zhao, Z. X. Liang, J. Power Sources 2009, 187, 387-392.

- [171] P. J. Ferreira, G. J. la O, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. A. Gasteiger, J. Electrochem. Soc. 2005, 152, A2256-A2271.
- [172] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, A. Mazza, J. Power Sources 2008, 178, 103-117.
- [173] V. Tullius, Bachelor thesis, Fachhochschule Südwestfalen and NEXT ENERGY -EWE-Forschungsinstituts für Energietechnologie e.V. (Oldenburg), **2014**.
- [174] Y.-J. Wang, J. Qiao, R. Baker, J. Zhang, Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 5768-5787.
- [175] D. Yang, H. Yu, G. Li, Y. Zhao, Y. Liu, C. Zhang, W. Song, Z. Shao, J. Power Sources 2014, 267, 39-47.
- [176] D. Yang, H. Yu, G. Li, W. Song, Y. Liu, Z. Shao, Chin. J. Catal. 2014, 35, 1091-1097.
- [177] W. Lee, C.-H. Ho, J. W. Van Zee, M. Murthy, J. Power Sources 1999, 84, 45-51.
- [178] T. J. Mason, J. Millichamp, P. R. Shearing, D. J. L. Brett, Int. J. Hydrogen Energy 2013, 38, 7414-7422.
- [179] S. Huo, H. Deng, Y. Chang, K. Jiao, Int. J. Hydrogen Energy 2012, 37, 18389-18402.
- [180] M. K. Debe, *Nature* **2012**, *486*, 43-51.
- [181] M. Mamlouk, X. Wang, K. Scott, J. A. Horsfall, C. Williams, Proc. Inst. Mech. Eng. A 2011, 225, 152-161.
- [182] V. Yarlagadda, S. E. McKinney, C. L. Keary, L. Thompson, B. Zulevi, A. Kongkanand, J. Electrochem. Soc. 2017, 164, F845-F849.
- [183] S. Takahashi, T. Mashio, N. Horibe, K. Akizuki, A. Ohma, *ChemElectroChem* 2015, 2, 1560-1567.
- [184] Y. S. Kim, C. F. Welch, N. H. Mack, R. P. Hjelm, E. B. Orler, M. E. Hawley, K. S. Lee, S.-D. Yim, C. M. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, *16*, 5927-5932.

11 Anhang

11.1 Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung
$A_{\mathrm{D,geo}}$	Geometrische Elektrodenoberfläche der Scheibenelektrode
$A_{ m R,geo}$	Geometrische Elektrodenoberfläche der Ringelektrode
C_0	Konzentration der oxidierten Spezies
C_0^{S}	Oberflächenkonzentration der oxidierten Spezies
D_0	Diffusionskoeffizient
Ε	Potential
E°	Standardpotential
$E_{\rm D}$	Potential an der Scheibenelektrode
E_{0nset}	Onset-Potential (bei j_D = -0.1 mA cm ⁻²)
$E_{ m R}$	Potential an der Ringelektrode
F	Faraday-Konstante
f	Frequenz
i	Strom
<i>i</i> D	Strom gemessen an der Scheibenelektrode
i _R	Strom gemessen an der Ringelektrode
Ι	Elektrische Last
j	Stromdichte
J	Teilchenstromdichte
j 0	Durchtrittsstromdichte
j d	Stromdichte gemessen an der Scheibenelektrode
$m{j}_{ ext{kin}}$	Kinetische Stromdichte
$\dot{J}_{ m lim}$	Diffusionslimitierte Stromdichte
j r	Stromdichte gemessen an der Ringelektrode
т	Tafelsteigung
$m_{ m Metall}$	Masse des Metalls
Ν	Übertragungsfaktor
n	Reaktionsladungszahl/ Anzahl übertragener Elektronen
р	Druck
<i>₽</i>	Leistungsdichte
Т	Temperatur
t	Zeit

Symbol	Beschreibung
<i>॑</i> V	Gasstrom
W	Austrittsarbeit
α	Durchtrittsfaktor
$\delta_{ m N}$	Diffusionsschichtdicke
η	Überspannung
ν	Kinematische Viskosität
τ	Taupunkt
ω	Winkelgeschwindigkeit

11.2 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (alkaline fuel cell)
AEMFC	Anionenaustauschermembran-Brennstoffzelle
	(anion exchange membrane fuel cell)
AST	Beschleunigter Alterungstest (accelerated stress test)
AUX	Referenzelektrode (auxillary electrode)
ССМ	Katalysatorbeschichtete Membran (catalyst coated membrane)
CE	Gegenelektrode (counter electrode)
CV	Cyclovoltammogramm
ECSA	Elektrochemisch aktive Oberfläche (electrochemical active surface area)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GC-Elektrode	Glaskohlenstoff-Elektrode (glassy carbon electrode)
GC	Gaschromatograph
GDE	Gasdiffusionselektrode (gas diffusion electrode)
GDL	Gasdiffusionsschicht (gas diffusion layer)
HR-TEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskop
	(high resolution transmission electron microscope)
HT-RRDE	rotierende Hochtemperatur-Ring-Scheibenelektrode
	(high temperature rotating ring-disk electrode)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
	(inductively coupled plasma mass spectrometry)
IHP	Innere Helmholtzschicht (inner Helmholtz plane)
IL-TEM	Transmissionselektronenmikroskopie an gleicher Stelle
	(identical location transmission electron microscopy)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (<i>membrane electrode assembly</i>)
MS	Massenspektrometer
OCV	Leerlaufspannung (open circuit voltage)
OHP	Äußere Helmholtzschicht (outer Helmholtz plane)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (oxygen reduction reaction)
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle (phosphoric acid fuel cell)
PEMFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (polymer electrolyte membrane fuel
	cell)
Pt/C	Platinpartikel auf Kohlenstoffträger

Abkürzung	Beschreibung
PE	Polyethylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (reversible hydrogen electrode)
RRDE	Rotierende Ring-Scheibenelektrode (rotating ring-disk electrode)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
	(transmission electron microscope)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGA-FTIR	Thermogravimetrische Analyse mit gekoppelter Fourier-
	Transformations-Infrarot-Spektroskopie
TGA-GC/MS	Thermogravimetrische Analyse mit gekoppeltem Gaschromatographen
	und Massenspektrometer
WE	Arbeitselektrode (working electrode)
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
	(X-Ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktion (X-Ray diffraction)

11.3 Elektrochemische Messungen mit CoOAc/C Katalysatoren





Abbildung 60: Koutecky-Levich-Diagramme der plasma-behandelten Cobalt-Katalysatoren für a) CoOAc/C_300W, c) CoOAc/C_450W, e) CoOAc/C_600W in 0.1 M KOH, b) CoOAc/C_300W, d) CoOAc/C_450W und f) CoOAc/C_600W in 0.1 M K_2 CO₃.



Abbildung 61: Tafeldiagramme von CoOAc/C_300W (\bullet), CoOAc/C_450W (\blacksquare) und CoOAc/C_600W (\blacktriangle) in a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃.



Abbildung 62: Koutecky-Levich-Diagramme der Cobalt-Katalysatoren bei 50 °C für a) CoOAc/C_300W, c) CoOAc/C_450W, e) CoOAc/C_600W in 0.1 M KOH, b) CoOAc/C_300W, d) CoOAc/C_450W und f) CoOAc/C_600W in 0.1 M K₂CO₃.



Abbildung 63: Koutecky-Levich-Diagramme der Cobalt-Katalysatoren bei 75 °C für a) CoOAc/C_300W, c) CoOAc/C_450W, e) CoOAc/C_600W in 0.1 M KOH, b) CoOAc/C_300W, d) CoOAc/C_450W und f) CoOAc/C_600W in 0.1 M K₂CO₃.



Abbildung 64: Tafeldiagramme von CoOAc/C_300W, CoOAc/C_450W und CoOAc/C_600W bei 50 °C (\bullet) und 75 °C (\blacktriangle) in a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃ (aus ^[122]).



Abbildung 65: Koutecky-Levich-Diagramme von CoOAc/C_600W mit einer Beladung von 20 μ g cm⁻² bei a) 25, c) 50, e) 75 °C in 0.1 M KOH und bei b) 25, d) 50, f) 75 °C in 0.1 M K₂CO₃ (aus Abschnitt 6.4.1 und 6.4.2).



Abbildung 66: Koutecky-Levich-Diagramme von CoOAc/C_600W mit einer Beladung von 30 μ g cm⁻² bei a) 25, c) 50, e) 75 °C in 0.1 M KOH und bei b) 25, d) 50, f) 75 °C in 0.1 M K₂CO₃.



Abbildung 67: Koutecky-Levich-Diagramme von CoOAc/C_600W mit einer Beladung von 40 μ g cm⁻² bei a) 25, c) 50, e) 75 °C in 0.1 M KOH und bei b) 25, d) 50, f) 75 °C in 0.1 M K₂CO₃.



Abbildung 68: Tafeldiagramme bei 25 °C von CoOAc/C_600W mit einer Beladung von 20 μ g cm⁻² (\bullet), 30 μ g cm⁻² (\bullet) und 40 μ g cm⁻² (\blacktriangle) in a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃.



Abbildung 69: Tafeldiagramme bei 50 °C von CoOAc/C_600W mit einer Beladung von 20 μ g cm⁻² (\bullet), 30 μ g cm⁻² (\bullet) und 40 μ g cm⁻² (\bullet) in a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃.



Abbildung 70: Tafeldiagramme bei 75 °C von CoOAc/C_600W mit einer Beladung von 20 μ g cm⁻² (\bullet), 30 μ g cm⁻² (\bullet) und 40 μ g cm⁻² (\bullet) in a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃.

11.4 Elektrochemische Messungen mit CoAc/C



Abbildung 71: CVs von CoAc/C mit einer Beladung von 20 μ g_{Cobalt} cm⁻² bei 25 °C mit 100 mV s⁻¹ in a) N₂-gespülten und in b) O₂-gesättigten Elektrolyten.



Abbildung 72: Gemittelter kathodischer Durchlauf und dazugehörige Ringstromdichte von CoAc/C mit einer Beladung von 20 μ g_{Cobalt} cm⁻² bei 25 °C mit 1600 min⁻¹ und 5 mV s⁻¹ in O₂-gesättigten Elektrolyten.

Koutecky Levich- & Tafeldiagramme



Abbildung 73: Koutecky-Levich-Diagramme bei 25 °C von CoAc/C mit einer Beladung von 20 μ g cm⁻² in a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃.



Abbildung 74: Tafeldiagramme bei 25 °C von CoAc/C mit einer Beladung von 20 μ g cm⁻¹.

11.5 Elektrochemische Messungen mit Pt/C



Abbildung 75: CVs von Pt/C mit 100 mV s⁻¹ in N₂-gespülter a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃ und in O₂-gesättigter c) 0.1 M KOH und d) 0.1 M K₂CO₃.



Abbildung 76: Gemittelter kathodischer Durchlauf und dazugehörige Ringstromdichte von Pt/C mit 20 μ g_{Platin} cm⁻² mit 1600 min⁻¹ und 5 mV s⁻¹ bei in O₂-gesättigter a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃.

Koutecky-Levich- & Tafeldiagramme



Abbildung 77: Koutecky-Levich-Diagramme von Pt/C mit einer Beladung von 20 μ g cm⁻² bei a) 25, c) 50, e) 75 °C in 0.1 M KOH und bei b) 25, d) 50, f) 75 °C in 0.1 M K₂CO₃.



Abbildung 78: Tafeldiagramme von Pt/C mit einer Beladung von 20 μ g cm⁻² bei 25 °C (\blacksquare), 50 °C (\bigcirc) und 75 °C (\blacktriangle) in a) 0.1 M KOH und b) 0.1 M K₂CO₃.

11.6 XRD-Messungen vom INP Greifswald e. V.
Instrument: D8 Advance
Präparation: Pulverprobe auf Si-Einkristall-Pulverprobenhalter
Experimental Parameters:
Bragg Brentano Methode
2θ range: 10 - 80°
Step width: 0.02 °
Time pro Step: 5s



Abbildung 79: XRD-Messung vom INP Greifswald e.V. der Katalysatormaterialien a) CoOAc/C_300W, b) CoOAc/C_450W und c) CoOAc/C_600W

11.7 IR-Spektren aus der Datenbank

Essigsäure



Abbildung 80: IR-Spektrum von Essigsäure aus der NIST Datenbank (Abruf: 04.07.2016, 17:06 Uhr, http://webbook.nist.gov/chemistry).





Abbildung 81: IR-Spektrum von Aceton aus der NIST Datenbank (Abruf: 04.07.2016, 16:46 Uhr, http://webbook.nist.gov/chemistry).
Kohlenstoffdioxid



Abbildung 82: IR-Spektrum von Aceton aus der NIST Datenbank (Abruf: 04.07.2016, 17:07 Uhr, http://webbook.nist.gov/chemistry).

11.8 Auswertung der GC/MS-Messung

In Abschnitt 6.2 wurden die TGA-GC/MS-Messungen der cobalthaltigen Katalysatoren diskutiert. Die für diese Auswertung verwendetem Gaschromatogramme und Massenspektren sind in diesem Abschnitt für jeden cobalthaltigen Katalysator aufgeführt (Abschnitte 11.8.1 bis 11.8.4).

11.8.1 GC/MS-Auswertung für CoOAc/C



Abbildung 83: Gaschromatogramm von CoAc/C mit Kennzeichnung der Zeitpunkte an denen Massenspektren analysiert wurden.



Abbildung 84: Massenspektren von CoAc/C der Abbaustufe I_a bei der Zeit a) 6.205 min; der Abbaustufe I_b bei den Zeiten b) 7.489 min, c) 9.629 min; der Abbaustufe II_a bei den Zeiten d) 14.534 min, e) 16.644 min; der Abbaustufe II_b bei den Zeiten f) 17.695 min, g) 18.162 min; der Abbaustufe IIc bei den Zeiten h) 20.089 min, i) 20.118 min, j) 20.297 min, k) 552 min; der Abbaustufe III bei der Zeit l) 27.595 min.

Die Übersicht der Auswertung ist im Abschnitt 6.2 aufgeführt (Tabelle 8).

11.8.2 GC/MS-Auswertung für CoOAc/C_300W



Abbildung 85: Gaschromatogramm von CoOAc/C_300W mit Kennzeichnung der Zeitpunkte an denen Massenspektren analysiert wurden.



Abbildung 86: Massenspektren von CoOAc/C_300W der Abbaustufe I_a bei der Zeit a) 3.401 min; der Abbaustufe I_b bei der Zeit b) 5.104 min; der Abbaustufe I_c bei der Zeit c) 7.302 min; der Abbaustufe II_a bei den Zeiten d) 13.604 min, e) 14.088 min, f) 16.081 min; der Abbaustufe II_b bei den Zeiten g) 17.904 min, h) 18.367 min; der Abbaustufe II_c bei den Zeiten i) 20.198 min, j) 20.677 min und der Abbaustufe III bei der Zeit k) 28.101 min.

Anhang

Abbaustufe	Temperatur ¹	MS bei ²	Abbauprodukt	
	[°C]	[min]		
Ia	78	3.403	N ₂ , CO	
Ib	104	5.104	H ₂ O, N ₂ , CO	
Ic	148	7.302	H_2O , CO , N_2	
		13.604	N ₂ , CO	
IIa	274	14.088	Aceton	
		16.081	Essigsäure	
II	260	17.904	N ₂ , CO, H ₂ O	
IIb	360	18.367	Aceton, Essigsäure	
П	406	20.198	H_2O	
Π _c	406	20.677	Aceton	
III	564	28.101	H ₂ O, N ₂ , CO	

Tabelle 25: TGA-GC/MS Auswertung von CoOAc_300W/C.

 ¹ Temperatur bei dem Peak-Maximum der 1. Ableitung aus der TGA-Kurve.
 ² Zeit des Massenspektrometers entnommen aus dem Chromatogramm.

11.8.3 GC/MS-Auswertung für CoOAc/C_450W



Abbildung 87: Gaschromatogramm von CoOAc/C_450W mit Kennzeichnung der Zeitpunkte an denen Massenspektren analysiert wurden.



Abbildung 88: Massenspektren von CoOAc/C_450W der Abbaustufe I_a bei der Zeit a) 3.801 min; der Abbaustufe I_b bei der Zeit b) 6.801 min; der Abbaustufe II_a bei den Zeiten c) 13.600 min, d) 14.109 min der Abbaustufe II_b bei den Zeiten e) 17.779 min, f) 17.804 min, g) 18.271 min; der Abbaustufe II_c bei den Zeiten h) 19.998 min, i) 20.444 min, j) 20.694 min und der Abbaustufe III bei der Zeit k) 28.389 min.

	Temperatur ¹ MS bei ²		
Abbaustufe	[°C]	[min]	Abbauprodukt
Ia	78	3.803	H_2O , NH_4
I _b	138	6.801	H ₂ O
IIa	274	13.600	H ₂ O
		14.109	Aceton
		17.779	Keten
IIb	356	17.804	H ₂ O
		18.271	Aceton
		19.998	H ₂ O
IIc	404	20.444	Aceton
		20.694	Essigsäure
III	556	28.389	H ₂ O

Tabelle 26: TGA-GC/MS Auswertung von CoOAc_450W/C.

¹ Temperatur bei dem Peak-Maximum der 1. Ableitung aus der TGA-Kurve. ² Zeit des Massenspektrometers entnommen aus dem Chromatogramm.

11.8.4 GC/MS-Auswertung für CoOAc/C_600W



Abbildung 89: Gaschromatogramm von CoOAc/C_600W mit Kennzeichnung der Zeitpunkte an denen Massenspektren analysiert wurden.



Abbildung 90: Massenspektren von CoOAc/C_600W der Abbaustufe I bei der Zeit a) 3.498 min; der Abbaustufe II_a bei der Zeit b) 10.400 min; der Abbaustufe II_b bei der Zeit c) 17.987 min; der Abbaustufe II_c bei der Zeit d) 20.347 min und der Abbaustufe III bei der Zeit e) 28.092 min.

Abbaustufe	Temperatur ²	Zeit ³	MS bei	Abbauprodukt
	[°C]	[s]	[min]	Abbaupiouukt
Ia	72	3.1	3.498	H ₂ O
IIa	210	10	10.400	H ₂ O
IIb	352	17.1	17.987	Aceton
IIc	398	19.4	20.347	Aceton
III	564	27.7	28.092	H_2O , N_2

Tabelle 27: TGA-GC/MS Auswertung von CoOAc_600W/C.

11.8.5 Massenspektren aus der Datenbank

Stickstoff



Abbildung 91: Massenspektrum von Stickstoff aus der NIST Datenbank (Abruf: 02.12.2017, 14:49 Uhr, http://webbook.nist.gov/chemistry).



Abbildung 92: Massenspektrum von Wasser aus der NIST Datenbank (Abruf: 02.12.2017, 14:48 Uhr, http://webbook.nist.gov/chemistry).

Wasser

Kohlenstoffmonoxid



Abbildung 93: Massenspektrum von Kohlenstoffmonoxid aus der NIST Datenbank (Abruf: 08.07.2018, 15:03 Uhr), http://webbook.nist.gov/chemistry).

Keten



Abbildung 94: Massenspektrum von Keten aus der NIST Datenbank (Abruf: 08.07.2018, 15:04 Uhr, http://webbook.nist.gov/chemistry).

Aceton



Abbildung 95: Massenspektrum von Aceton aus der NIST Datenbank (Abruf: 02.12.2017, 14:44 Uhr, http://webbook.nist.gov/chemistry).





Abbildung 96: Massenspektrum von Essigsäure aus der NIST Datenbank (Abruf: 02.12.2017, 14:45 Uhr, http://webbook.nist.gov/chemistry).

Lebenslauf

Lisa Maria Uhlig geboren am 13.08.1987 in Aurich

Berufliche Tätigkeit

15.01.2013 - 31.07.2016	Doktorandin in der Abteilung Brennstoffzellen	
15.06.2010 - 31.10.2012	Studentische Hilfskraft in der Abteilung Brennstoffzellen NEXT ENERGY · EWE - Forschungszentrum für Energietechnologie e. V.	
Studium und Schule		
15.01.2013 – 20.12.2018	Promotionsstudentin im Arbeitskreis Physikalische Chemie Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Arbeitskreis Physikalische Chemie von Prof. Dr. G. Wittstock	
01.03.2014 - 30.04.2014	Auslandsaufenthalt an der University of Victoria in Kanada Institute for Integrated Energy Systems (IESVic), Arbeitskreis von Prof. Nedjib Djilali	
16.11.2012	Abschluss Master of Science, Fachmaster Chemie Masterarbeit mit dem Thema <i>Charakterisierung der elektrochemischen</i> <i>Aktivität von Pf-freien Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreak-</i> <i>tion in alkalischer Lösung</i> (Arbeitsgruppe: Prof. Dr. G. Wittstock) Carl von Ossietzky Universität Oldenburg	
10.05.2010	Abschluss Bachelor of Science, Fachbachelor Chemie Bachelorarbeit mit dem Thema <i>Messung von Grenzaktivitätskoeffizien-</i> <i>ten, Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichten und Exzessenthalpien von</i> <i>Alkoholen und Aromaten in sulfatischen Ionischen Flüssigkeiten</i> (Arbeitsgruppe: Prof. Dr. J. Gmehling) Carl von Ossietzky Universität Oldenburg	
26.06.2006	Abitur an der Europaschule Gymnasium Ulricianum Aurich	
Stipendium		
2015	Reisestipendium für "228th ECS Meeting" in Phoenix (AZ, USA) "IPID4all" Programm des Deutschen Akademischen Austauschdienstes	
2014	Reisestipendium für "GDCh Elektrochemistry 2014" in Mainz Arbeitsgemeinschaft Elektrochemischer Forschungsinstitutionen e.V.	
2014	Stipendium für einen zweimonatigen Auslandsaufenthalt an der University of Victoria in Kanada, Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Djilali Deutscher Akademischer Austauschdienst und Carl von Ossietzky Universität Oldenburg	
2013	Reisestipendium für "GDCh Wissenschaftsforum 2013" in Darmsta Karl-Ziegler-Stiftung, August-Wilhelm-von-Hofmann-Stiftung und Reisestipendium der GDCh	

Veröffentlichung

- Characterization of different plasma-treated cobalt oxide catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media
 L. M. Uhlig, G. Sievers, V. Brüser, A. Dyck, G. Wittstock Science Bulletin, DOI: 10.1007/s11434-016-1025-y
- Electrochemical characterization of temperature dependence of plasma-treated cobalt-oxide catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media
 L. M. Uhlig, D. Stewart, G. Sievers, V. Brüser, A. Dyck, G. Wittstock
 International Journal of Hydrogen Energy, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.036

Konferenzbeitrag

- Electrochemical characterization of cobalt-oxide catalysts with different cobalt loading for oxygen reduction reaction in alkaline media
 L. M. Uhlig, G. Sievers, V. Brüser, A. Dyck, G. Wittstock
 228th ECS Meeting, Phoenix, October 2015 (Vortrag)
- Electrochemical characterisation of temperature dependence of plasma-treated cobalt-oxide catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media
 L. M. Uhlig, G. Sievers, V. Brüser, A. Dyck, G. Wittstock
 EFCD 2015, La Grande Motte, September 2015 (Poster)
- Study of degradation of catalysts by accelerated stress testing in alkaline media L. M. Uhlig, A. Dyck, N. Djilali, G. Wittstock Electrochemistry 2014, Mainz, September 2014 (Poster)
- Electrochemical Characterisation of Catalysts for ORR in Alkaline Media
 L. M. Uhlig, A. Dyck, G. Wittstock
 GdCh Wissenschaftsforum Chemie 2013, Darmstadt, September 2013 (Poster)

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die auf der Seite 152 genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Oldenburg, 17. August 2018

Cisc Maria Ettity

Lisa Maria Uhlig



Das Wesentliche ist für die Augen unsichtbar.

Aus "Der Kleine Prinz" von Antoine de Saint-Exupéry



Für die Begutachtung dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. Gunther Wittstock. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die Betreuung und Bereitstellung, der für die Arbeit verwendeten Geräte und Materialien, und vor allem für die stetige Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit danke ich Dr. Alexander Dyck.

Für die Synthese und Bereitstellung der cobalthaltigen Katalysatoren, sowie der hilfreichen Diskussionsbereitschaft über die Ergebnisse, danke ich Dr. Gustav Sievers und Dr. Volker Brüser vom INP Greifswald.

Prof. Nedjib Djilali und Jay Sui danke ich sehr für die Betreuung des Auslandsaufenthaltes an der Universität Victoria, die gute Zusammenarbeit und hilfreichen Ratschläge. Zudem danke ich der Arbeitsgruppe von Ned, vor allem Victor Keller, für die herzliche Aufnahme.

Der gesamten Arbeitsgruppe Brennstoffzellen danke ich für die große Hilfsbereitschaft und einer sehr angenehmen Arbeitsatmosphäre. Für seine Unterstützung bei den Laborarbeiten möchte ich mich bei Douglas Stewart bedanken. Janine Leppin danke ich für die Unterstützung bei den TGA-Messungen und ihrer Diskussionsbereitschaft der Ergebnisse. Besonders möchte ich mich bei Nadine Jacobs, Julian Behnken und Wiebke Schulte für Ihren Zuspruch und die hilfreichen Diskussionen während der Fertigstellung dieser Arbeit bedanken.