

Universität Hamburg
Fachbereich Chemie

**Entwicklung hierarchischer
Komposit-Nanopartikel-Systeme zur
Anwendung in
Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**

Development of composite nanoparticle systems for
application in direct methanol fuel cells

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Jil Rüter

**Hamburg
Juni 2021**

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Horst Weller
Prof. Dr. Alf Mews

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. Horst Weller
Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz
Dr. Christoph Gimmler

Datum der Disputation: 15.10.2021

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	IX
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	X
1 Zusammenfassung	1
2 Summary	4
3 Einleitung	7
4 Theorie	10
4.1 Brennstoffzellen	10
4.1.1 Direkt-Methanol-Brennstoffzellen	11
4.2 Katalyse in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen	14
4.2.1 Methanoxidation (MOR)	15
4.2.2 Sauerstoffreduktion (ORR)	18
4.2.3 Einflussfaktoren in der Katalyse	19
4.3 Nanopartikel	21
4.3.1 Darstellung von Nanomaterialien	21
4.3.2 Synthese- und Wachstumsmechanismen	22
4.3.3 Bi- und multimetallische Strukturen	26
4.3.4 Kern-Schale-Strukturen	29
4.4 Ionomer und Kohlenstoffsubstrat	32
4.4.1 Carbon black	33
4.4.2 Kohlenstoffnanoröhren	34
4.4.3 Ionomer	36
5 Zielstellung	37
6 Ergebnisse und Diskussion	38
6.1 Darstellung von Nickel/Gold/Nickelplatin-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln . .	39
6.1.1 Charakterisierung	39
6.1.2 Optimierung der Nickel-Kern-Synthese	45
6.1.3 Variation der Goldschicht	56
6.1.4 Fazit	62
6.2 Darstellung von Nickel/Palladium/Nickelplatin-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln	63
6.2.1 Charakterisierung	63
6.2.2 Variation des Palladiumgehalts	66

6.2.3	Erhöhung des Nickelanteils	73
6.2.4	Scale-up	76
6.2.5	Fazit	78
6.3	Elektrochemische Untersuchung von MEAs	79
6.3.1	Elektrochemische Langzeituntersuchung	79
6.3.2	Untersuchung von Gold- und Palladium-basierten Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln als Katalysator in DMFCs	83
6.4	Darstellung von Nickel/Palladiumgold/Nickelplatin-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln	86
6.5	Darstellung von Kohlenstoffnanoröhren auf Edelstahlgittern und hierarchische Kompositmaterialien	91
6.5.1	Charakterisierung der dargestellten Kohlenstoffnanoröhren	91
6.5.2	Darstellung von hierarchischen Hybridmaterialien aus Kohlenstoffnanoröhren und Nanopartikeln	96
6.5.3	Elektrochemische Eigenschaften	99
6.5.4	Fazit	101
7	Experimentalteil	102
7.1	Analytische Methoden	102
7.2	Verwendete Chemikalien	104
7.3	Synthesen	105
7.3.1	Darstellung von Ni/Au/NiPt-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln	105
7.3.2	Darstellung von Ni/Pd/NiPt-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln	107
7.3.3	Darstellung von Ni/PdAu/NiPt-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln	108
7.3.4	Darstellung von Katalysatortinten	109
7.3.5	Darstellung der Membran-Elektroden-Einheiten	111
7.3.6	Darstellung der Kohlenstoffnanoröhren auf Edelstahlgittern	112
7.3.7	Darstellung von CNT-NP-Katalysatormaterialien	114
8	Literaturverzeichnis	115
	Anhang	123
	Sicherheit	123
	Ergänzende Materialien	126
	Danksagung	135

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Auftragung der Energiedichten verschiedener Kraftstoffe im Vergleich	8
3	Schematische Darstellung einer DMFC	12
4	Schematische, aufgefächerte Darstellung der MEA einer DMFC	13
5	Zusammenfassung häufig diskutierter Reaktionsschritte bei der Oxidation von Methanol an der Anode	17
6	Schematische Darstellung des LaMer-Modells und der Abhängigkeit der Partikelgröße von der freien Enthalpie	23
7	Schematische Darstellung des Einflusses der Nukleationsgeschwindigkeit auf die Größe der entstehenden Nanopartikel	26
8	Schematische Darstellung der Wachstumsmodelle von Kern-Schale-Partikeln	30
9	Schematische Darstellung der verschiedenen Degradationsmechanismen in Katalysatortinten	32
10	Darstellung der Struktur von Kohlenstoffnanoröhren	34
11	Darstellung der Struktur von Nafion TM	36
12	Schematische Darstellung der in dieser Arbeit hergestellten Katalysatormaterialien	37
13	Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Nickel-, Nickel/Gold- und Nickel/Gold/Nickelplatin-Produkte	40
14	Exemplarische <i>high-resolution</i> transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Ni/Au/NiPt-CSSN	41
15	Auftragung der Deckschichtdiagramme und Verlauf der ECSA von Ni/Au/NiPt	42
16	Auftragung der katalytischen Aktivität von Pt, Ni/Pt und Ni/Au/NiPt im Vergleich	43
17	Auftragung des Nickelumsatzes in Abhängigkeit der Temperatur und Konditionierung	45
18	Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Nickel-/Gold/Nickelplatin-CSSN mit unterschiedlichen Reduktionsmittel-Einsätzen	48
19	Untersuchung der Veränderung der Deckschichten über den Zyklusverlauf	51
20	Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung der Produkte auf die katalytische Aktivität	53
21	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Veränderung einer Ni/Au/NiPt-Katalysatortinte mit erhöhtem Goldanteil	54
22	Exemplarisches Röntgendiffraktogramm der gezeigten Katalysatoren mit höherem Nickeinsatz	55
23	Untersuchung des Einflusses der Goldzugabe und -menge auf die entstehenden Produkte	57
24	Untersuchung der Stabilität und maximalen Aktivität der Ni/Au/NiPt-Katalysatoren in Abhängigkeit des Goldeinsatzes	59

25	Auftragung der elektrischen Spannung gegen die Stromstärke der Zyklen 2000 und 2800 eines Ni/Au/NiPt-Katalysators mit erhöhtem Goldeinsatz im Vergleich	61
26	Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Nickel-Kerne, Nickel/Palladium-Kern-Schale und Nickel/Palladium/-Nickelplatin-CSSN	63
27	Exemplarische <i>high-resolution</i> transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen und <i>mappings</i> der synthetisierten Ni/Pd/NiPt-CSSN	64
28	Untersuchung der Deckschichtdiagramme und zugehörige katalytische Aktivität von Ni/Pd/NiPt über den Zyklenverlauf	65
29	Untersuchung der synthetisierten Ni/Pd/NiPt-CSSN mit verschiedenen Palladiumkonzentrationen	67
30	Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Zusammensetzung der Ni/Pd/-NiPt-Katalysatoren und der katalytischen Aktivität und Stabilität	68
31	Untersuchung der Struktur der Ni/Pd/NiPt-Katalysatoren nach elektrochemischer Analyse	70
32	Untersuchung der Struktur der Ni/Pd/NiPt-Katalysatoren nach elektrochemischer Analyse in Abhängigkeit der Palladiumkonzentration	71
33	Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Ni/Pd/NiPt-CSSN mit erhöhtem Nickeinsatz	74
34	Untersuchung des Einflusses der erhöhten Nickelmenge auf die katalytische Aktivität, Langzeitstabilität und Struktur nach Analyse	75
35	Untersuchung der synthetisierten Ni/Pd/NiPt-CSSN aus einer <i>Scale-up</i> -Synthese	77
36	Untersuchung des Alterungsexperiments von Ni/Au/NiPt-CSSN Katalysatoren	80
37	Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie und die zugehörige Leistung der zweiten Zelle vor und nach der Daueruntersuchung von 1000 Stunden	81
38	Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien und die zugehörigen Leistungen der MEAs in einem kompletten DMFC-System	85
39	Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Nickel/Palladiumgold-Kern-Schale und Nickel/Palladiumgold/Nickelplatin-CSSN	86
40	Exemplarisches Röntgendiffraktogramm der Ni/PdAu/NiPt-Katalysatoren mit Palladiumgold-Zwischenschale	87
41	Untersuchung der Deckschichtdiagramme und zugehöriger katalytischer Aktivitäten von Ni/PdAu/NiPt-Katalysatorpartikel über den Zyklenverlauf	88
42	Untersuchung der Struktur der Ni/PdAu/NiPt-Katalysatoren nach elektrochemischer Analyse	89
43	Auftragung der katalytischen Aktivität von Pt, Ni/Pt, Ni/Au/NiPt, Ni/Pd/NiPt und Ni/PdAu/NiPt im Vergleich	90
44	Darstellung des Herstellungsprozesses von Edelstahl-CNT-Materialien	92

45	Exemplarische raster- und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines hergestellten CNT-Gitters	93
46	Darstellung der Kohlenstoffnanoröhren-Produkte aus der Synthese bei verschiedenen Temperaturen	94
47	Untersuchung des Einflusses einer Glättung der Edelmetallgitter auf die Bildung der CNTs	95
48	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines hergestellten CNT-Gitters mit Nickelplatin-Legierungspartikeln	97
49	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines aufgeschnittenen CNT-Gitters mit Nickelplatin-Legierungspartikeln	97
50	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines aufgeschnittenen CNT-Gitters mit modifizierter Belegung mit Nickelplatin-Legierungspartikeln	98
51	Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien und die zugehörigen Leistungen von hierarchischen NiPt-NP-CNT-Edelmetallgitter-Hybridmaterialien	100
52	Schematischer Ablauf der dreiteiligen Synthese von Ni/Au/NiPt-CSSN.	106
53	Schematischer Ablauf der dreiteiligen Synthese von Ni/Pd/NiPt-CSSN.	107
54	Schematischer Ablauf der dreiteiligen Synthese von Ni/AuPd/NiPt-CSSN.	108
55	Schematischer Ablauf der Herstellung einer Katalysatorfarbe	109
56	Fotografische Aufnahme des CVD-Reaktors zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) auf Edelmetallgittern	112
57	Verfahrensfließbild des modifizierten CVD-Reaktors zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs).	113
58	Schematischer Ablauf der Herstellung von CNT-NP-Katalysatormaterialien	114
59	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme und Partikelgrößenverteilungen der Ni/Au und Ni/Au/NiPt einer Standardprobe	126
60	Darstellung eines exemplarischen Deckschichtdiagrammes, Verlauf der ECSA gegen die Zyklenzahl und Tabellisierung der Veränderung der elementaren Zusammensetzung des NiPt-Katalysators	127
61	Darstellung eines exemplarischen Deckschichtdiagrammes, Verlauf der ECSA gegen die Zyklenzahl und Tabellisierung der Veränderung der elementaren Zusammensetzung eines kommerziellen Pt/C Katalysators von Alfa Aesar	128
62	Röntgendiffraktogramme eines exemplarischen Ni/Au-Zwischenproduktes und Ni/Au/NiPt-Endproduktes	129
63	Raster-EsB und transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Veränderung der Ni/Au/NiPt Katalysatorfarbe nach elektrochemischer Untersuchung	129
64	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Veränderung einer Ni/Au/NiPt Katalysatorfarbe mit erhöhtem Gold-Anteil	130
65	Röntgendiffraktogramme eines exemplarischen Ni/Pd-Zwischenproduktes und Ni/Pd/NiPt-Endproduktes	130

66	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Ni/Au/NiPt CSSN, Histogramm und der Katalysatorfarbe vor und nach dem Degradationstest	131
67	Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der in den MEAs eingesetzten Ni/Au/NiPt und Ni/Pd/NiPt-CSSN	132
68	Raster-EsB und InLens und transmissionselektronenmikroskopische Darstellung der Veränderung einer Ni/PdAu/NiPt Katalysatorfarbe nach elektrochemischer Untersuchung	133
69	Fotografische Aufnahme der Edelmetallgitter mit CNTs nach der Darstellung mit 5 mbar und ohne Wasser	134
70	Legende des Verfahrensfließbildes vom modifizierten CVD-Reaktor von Abbildung 57 aus Abschnitt 7.3.6 zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren.	134

Tabellenverzeichnis

1	Auflistung einiger Brennstoffe mit ihren spezifischen volumetrischen und gravimetrischen Energiedichten im Vergleich	10
2	Mittels AAS ermittelte Menge und daraus resultierende Umsätze von Nickel und Gold nach der Nickel und der Nickel/Gold-Kern-Schale-Synthese.	46
3	Mittels AAS ermittelter Umsatz von Nickel nach der Ni/Au-Kern-Schale-Synthese mit unterschiedlichen Reduktionsmittel-Mengen	49
4	Auflistung der Massenanteile an Nickel und Platin in den Katalysatoren mit verschiedenen Palladiumkonzentrationen jeweils vor und nach elektrochemischer Langzeit-Analyse	69
5	Auflistung der Massenanteile an Nickel und Platin in den Katalysatoren vor und nach der Analyse von 1000 h Daueruntersuchung	82
6	Auflistung der verwendeten Chemikalien unter Angabe der Konzentrationen und Hersteller bzw. Lieferanten.	104
7	Verwendete Chemikalien und Sicherheitshinweise	123
8	Darstellung der Reproduzierbarkeit anhand der Auflistung der Massenanteile an Nickel, Gold und Platin in den Katalysatoren	132
9	Darstellung der Reproduzierbarkeit anhand der Auflistung der Massenanteile an Nickel, Palladium und Platin in den Katalysatoren	133

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

ALD	Atomlagenabscheidung (engl. <i>atomic layer deposition</i>)
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (engl. <i>alkaline fuel cell</i>)
CB	Industrieruß (engl. <i>carbon black</i>)
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran (engl. <i>catalyst coated membrane</i>)
CCS	Katalysatorbeschichtetes Substrat(engl. <i>catalyst coated substrate</i>)
CSSN	Kern-Schale-Schale-Nanopartikel (engl. <i>core-shell-shell-nanoparticle</i>)
CNT	Kohlenstoffnanoröhre (engl. <i>carbon nanotube</i>)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapor deposition</i>)
CV	Cyclovoltammetrie
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl. <i>direct methanol fuel cell</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. <i>electron energy loss spectroscopy</i>)
EsB	Energiespezifische Rückstreuelektronen (engl. <i>energy selective backscattered</i>)
ECSA	Elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. <i>electrochemically active surface area</i>)
fcc	Kubisch flächenzentriert (engl. <i>face centered cubic</i>)
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i>)
GC	Glaskohlenstoffelektrode (engl. <i>glassy carbon</i>)
GDL	Gasdiffusionsschicht (engl. <i>gas diffusion layer</i>)
HDD	1,2-Hexadecandiol
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. <i>inductively coupled plasma - optical emission spectrometry</i>)
MCFC	Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (engl. <i>molten carbonate fuel cell</i>)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl. <i>membrane electrode assembly</i>)
MOR	Methanoloxidationsreaktion
MPL	mikroporöse Schicht (engl. <i>micro porous layer</i>)
MWCNT	Mehrwändige Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. <i>multi wall carbon nanotubes</i>)
NP	Nanopartikel

ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. <i>oxygen reduction reaction</i>)
PAFC	Phosphorsäurebrennstoffzelle (engl. <i>phosphoric acid fuel cell</i>)
PEMFC	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. <i>proton exchange membrane fuel cell</i>)
PTFE	P oly t etra f luorethylen
Pkw	P ersonen k raft w agen
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. <i>physical vapor deposition</i>)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl. <i>scanning electron microscopy</i>)
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (engl. <i>solid oxide fuel cell</i>)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>scanning transmission electron microscopy</i>)
SWCNT	Einwändige Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. <i>single wall carbon nanotubes</i>)
TEM	T ransmissionselektronen m ikroskopie
TEAB	T riethylamin b oran
TGA	T hermogravimetrische A nalyse
OCV	Leerlaufspannung (engl. <i>open circuit voltage</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-ray diffraction</i>)

1 Zusammenfassung

Die Ziele dieses Forschungsprojektes waren eine Darstellung von multimetallischen Katalysatoren in Form von Kern-Schale-Strukturen, die Herstellung hierarchischer Kohlenstoffsubstrate sowie der Einsatz der Katalysatoren in produktnahen Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC). Es sollte dabei der Platingehalt in den Katalysatoren reduziert werden und gleichzeitig die katalytische Aktivität erhalten oder sogar erhöht werden. Dies bringt die Katalysatoren näher an eine intelligente Platinnutzung und somit an eine Kostenreduzierung der DMFC-Systeme.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die verwendete Platinmenge auf eine Nutzung nur an den oberflächennahen Atomlagen der Nanopartikel reduziert werden, was einem Einsatz von 20 a% beziehungsweise 44 w% Platin statt 100 % bei reinem Platin oder 96 a% bei Nickelplatin-Legierungspartikeln entspricht.

Es konnten erfolgreich folgende Kern/Schale/Schale-Systeme (CSSN) bestehend aus verschiedenen Metallen dargestellt werden: ein Nickel/Gold/Nickelplatin-, ein Nickel/Palladium/Nickelplatin und ein Nickel/Palladiumgold/Nickelplatin-System. Neben der erfolgreichen Synthese konnten weitere Optimierungen in den Systemen erreicht werden. Es wurden zunächst die empfindlichen Faktoren für die Synthese detektiert und deren Einflüsse näher untersucht. Die Darstellungen des Kerns, der unabhängig von der verwendeten Zwischenschale ist, weist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff, Wasser und der eingesetzten Reduktionsmittel-Menge auf. Nickel ist ein oxidationsempfindliches Material, sodass ein adäquates Konditionieren nötig ist. Zusätzlich reduziert eine erhöhte Wassermenge auch die Reduktionsmittel-Menge in der Synthese, daher kann über Einstellung des Reduktionsmittels Triethylaminboran (TEAB) auch die Ausbeute eingestellt werden. Zeitgleich hat die Reduktionsmittelmenge auch Einfluss auf die Darstellung der Zwischenschale, die im gleichen Reaktionsvolumen stattfindet und vom restlichen Reduktionsmittel reduziert wird. Der Einsatz von 5.2-6.6 mmol Reduktionsmittel, also einem Verhältnis von 1:25 bis 1:30 Nickel-zu-TEAB erzielte die optimalen Ergebnisse von 97.0 - 98.9 % Umsatz und Nanopartikel mit einer homogenen sphärischen Form.

Die erreichte katalytische Aktivität, bestimmt über die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) in der Cyclovoltammetrie (CV), wurde von allen hergestellten Produkten bestimmt und verglichen. Die höchste katalytische Aktivität von im Mittel $1050 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ wurde bei einer Elementverteilung von 81.0 a% Nickel, 18.9 a% Platin und 0.1 a% Gold, also einer Synthese mit erhöhter Nickelmenge, detektiert. Es konnte in diesem Zusammenhang festgestellt werden, dass mit einem erhöhten Nickeleinsatz die katalytische Oberfläche erhöht wird. Durch Vergrößerung der Gold-Zwischenschale wurde hingegen ein entgegengesetzter Trend beobachtet. Mit Erhöhung der Goldmenge wurde demzufolge eine verringerte katalytische Aktivität erhalten und im Gegensatz zu den Erwartungen zum Einsatz von Gold als Oxidationsinhibitor konnte kein direkter Zusammenhang zur Einsatzmenge belegt werden. Der Einsatz von Gold schützt das Nickel trotzdem vor dem Herauslösen, sodass im Vergleich zu Legierungspartikeln,

wo nach 250 CV-Zyklen kein Nickel mehr vorhanden ist, noch 5 a% Nickel nach 2750 Zyklen unabhängig von der eingesetzten Goldmenge vorhanden sind. Gleichzeitig ist aufgrund des gleichbleibenden Platin-zu-Gold-Verhältnisses keine Platinauflösung oder eine der Goldmenge gleichwertigen Auflösung detektierbar. Zur Darstellung von größeren Gold-Schichten war eine Modifikation der Synthese nötig, da mit einer konventionellen Zugabe über eine Injektion ein erhöhter Auflösungseffekt, der sogenannte *galvanic replacement* Prozess, über einen Tausch des unedleren Nickels gegen die edleren Goldatome stattfindet. Dies kann über eine sukzessive Zugabe des Goldes erreicht werden.

Neben Gold-basierten Systemen wurden auch Palladium-basierte Nanopartikel hergestellt und charakterisiert. Es konnten in diesem Zusammenhang erfolgreich Ni/Pd/NiPt-CSSN dargestellt werden. Eine weitere Optimierung der Synthese analog zu dem Gold-basierten System ergab eine Sensibilität der katalytischen Aktivität für die eingesetzte Palladiummenge. Bei einem Einsatz von 17 μmol Palladiumchlorid, was einer mittleren Schalendicke von unter einer Atomlage entspricht, konnte eine katalytische Aktivität von bis zu $800 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ erreicht werden. Die Langzeituntersuchung in der CV ergab einen restlichen Nickelgehalt von 3 a% Nickel nach 4500 Zyklen. Die Analyse der Strukturen nach der Langzeituntersuchung zeigte, dass die Palladium-basierten Materialien eine höhere Integritätserhaltung besitzen. Das Nickel wird aus den Partikeln gelöst und im Fall von Gold findet so eine Verringerung der Partikelgröße durch Desintegration sowie eine verstärkte Aggregation zur Stabilisierung statt. Bei Palladium hingegen bildet sich ein stabilisierendes Gerüst aus, sodass teilweise *hollow spheres* entstehen und kaum Aggregation vorhanden ist. Dies ist auch an der Langzeitstabilität der ECSA sichtbar, die nach 2000 Zyklen nach Erreichen des Maximums noch eine restliche katalytische Aktivität von bis zu 74 % besitzt. Je geringer der eingesetzte Palladium-Anteil, desto geringer ist auch die Stabilität.

Bei Palladium- und Gold-haltigen Nanopartikel-Systemen konnte des Weiteren auch ein *scale-up* erfolgreich auf die fünffache Ansatzgröße durchgeführt werden. So konnte die nötige Menge an Katalysator dargestellt und in Zusammenarbeit mit Dr. Andreas Glösen und Ali Karaca von der Abteilung IEK-3 bzw. IEK-14 des Forschungsinstituts Jülich zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) verarbeitet werden. Im weiteren Verlauf wurden die MEAs dann in produkt-nahen DMFCs beim Kooperationspartner SFC Energy AG getestet.

Die untersuchten Ni/Au/NiPt-CSSN wiesen in einer elektrochemischen Daueruntersuchung von 1000 Stunden bei $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ und den zugehörigen Kennlinienuntersuchungen eine hohe Langzeitstabilität auf. Andere Gold-basierte CSSN wurden weitergehend bei SFC untersucht und ergaben analoge Strom-Spannungs-Kennlinien mit Ruhespannungen von durchschnittlich 680 mV. Zusätzlich wurden auch Ni/Pd/NiPt-CSSN in produkt-nahen DMFC-Systemen untersucht und wiesen Kennlinien mit Ruhespannungen von durchschnittlich 732 mV auf. Diese Werte liegen niedriger als beispielsweise die von Nickelplatin-Legierungspartikeln, die eine Ruhespannung von 800 mV aufweisen. Eine Charakterisierung der CSSN war in diesem Zusammenhang nur bis $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (Au-basierte) bzw. $120 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (Pd-basierte) möglich. Trotzdem ist die Im-

plementierung von multimetallischen CSSN-Strukturen erfolgreich durchgeführt worden und erste Erkenntnisse wurden gewonnen.

Neben Gold- und Palladium-basierten Materialien wurden auch Palladiumgold-Legierungen als Zwischenschale eingesetzt. Dies verspricht eine Kombination zweier Eigenschaften, der Stabilisierung der Struktur durch Palladium sowie eine Oxidationsinhibition durch Gold-Atome. Es konnte eine Kombination zu Ni/PdAu/NiPt-CSSN erfolgreich dargestellt werden. Die synthetisierten Katalysatoren wiesen eine katalytische Aktivität von $325 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ auf, die über weitere Optimierungen noch erhöht werden könnte. Gleichzeitig wies das Material aber schon eine prozentuale Stabilität der maximalen ECSA über 2000 Zyklen von 65 % auf. Mittels elementaranalytischen Untersuchungen konnte nach einem Langzeitversuch von 5000 Zyklen noch 15 a% Nickel nachgewiesen werden, wohingegen bei Palladium nur noch 3 a% nach 4500 Zyklen vorlagen. Die Struktur der Katalysatoren nach der Langzeituntersuchung weist wie bei Palladium-basierten CSSN eine Integritätserhaltung und weniger Aggregation auf.

Neben den CSSN-Strukturen als Katalysator wurde auch das Substrat, wofür meist *carbon black* verwendet wird, modifiziert. Es wurden in diesem Zusammenhang Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) auf Edelmetallgittern in einem CVD-Reaktor hergestellt. Die Darstellung konnte nach Heller^[1] in einem modifizierten Reaktor durchgeführt werden. Eine Verbesserung der Darstellung erfolgte in Bezug auf die Reaktionsbedingungen sowie der Vorbereitung des Edelmetallgitters. Es erfolgte weiterhin eine Optimierung der Trägerung von Katalysator-Partikeln auf dem Material, um eine homogene Verteilung und somit eine erhöhte zugängliche katalytische Oberfläche und einen maximalen elektrischen Kontakt zu erhalten.

Die Untersuchung dieser Hybridmaterialien als Katalysator-Substrat-Struktur in MEAs erfolgte in Kooperation mit Dr. Andreas Glösen von der Abteilung IEK-14 des Forschungsinstituts Jülich im Rahmen des geförderten Projektes. Eingesetzt wurden dabei 3 % NiPt-Legierungspartikel (bezogen auf den eingesetzten CNT-Anteil) auf CNTs, die zuvor auf Edelmetallgittern gewachsen wurden. In den Strom-Spannungs-Kennlinien konnte eine Ruhespannung von bis zu 550 mV und eine maximale Spannung von $11.7 \text{ mW}/\text{cm}^2$, nach Variation des Ionomerzusatzes und Temperierung des Gitters im Herstellungsprozess, erreicht werden.

2 Summary

The main objectives of this research project were developing multimetallic catalysts in the form of core-shell structures, producing hierarchical carbon substrates as well as using the catalysts in direct methanol fuel cells (DMFC) close to existing products. The aim was to reduce the platinum content in the catalysts, while maintaining or even increasing the catalytic activity at the same time. This brings the catalysts closer to smart platinum utilization and therefore to cost reduction of the DMFC systems.

In this thesis, the amount of platinum used was reduced by covering only the near surface atomic layers of the nanoparticles with platinum. This corresponds to an amount of 20 a% and 44 w% platinum, respectively, instead of 100 % in bare platinum or 96 a% in nickel-platinum alloy particles.

In this case, the production of core-shell-shell nanoparticles (CSSN) consisting of different metals like nickel/gold/nickel-platinum, nickel/palladium/nickel-platinum, and nickel/palladium-gold/nickel-platinum was successfully demonstrated. In addition to the successful syntheses, further optimization was achieved in the systems. First of all, the sensitive factors for the synthesis were detected and their influence was investigated in more detail. The fabrication of the core, which is independent of the interlayer used, shows a high sensitivity to oxygen, water, and the amount of reducing agent used. Nickel is an oxidation-sensitive material, so adequate conditioning is necessary. In addition to that, an increased amount of water also decreases the quantity of the existing reducing agent borane triethylamine complex (TEAB) in the synthesis. The other way around, adjusting TEAB can also decrease the water amount and increase the yield at the same time. Simultaneously, the reducing agent amount also affects the formation of the interlayer, which takes place in the same reaction volume and is decreased by the remaining reducing agent. The usage of 5.2 - 6.6 mmol of the reducing agent, which is equal to 1:25 to 1:30 nickel to TEAB, obtained the optimum results of 97.0 - 98.9 % conversion and generated products with a homogeneous spherical shape.

The achieved catalytic activities, determined by the electrochemically active surface area (ECSA) in the cyclic voltammetry, were measured and compared between all the prepared products. The highest catalytic activity of 1050 cm²/mg_{Pt} on average was detected for an elemental distribution of 81.0 a% nickel, 18.9 a% platinum, and 0.1 a% gold. In this context, it was found that with an enhanced nickel amount the catalytic surface area is increased. Whereas, by the expansion of the gold interlayer the opposite trend was observed. Consequently, with an increase in the amount of gold a decrease in catalytic activity was detected. Despite the expectations that gold would act as an oxidation inhibitor, no direct correlation to the amount used could be identified. Notwithstanding, gold prevents the dissolving of nickel in a small manner. Compared to nickel platinum alloy particles, where no nickel was left after 250 cycles, around 5 a% nickel were still present after 2750 cycles in these core-shell particles regardless of the amount of gold

used. Simultaneously, due to the constant platinum to gold ratio, no platinum dissolution or a dissolution equivalent to the amount of gold was detectable. To achieve enlarged gold interlayers, a modification in the synthesis was necessary. The reason for this is that due to an injection of the gold precursor an increased dissolution effect, a so-called galvanic replacement process, takes place. This process exchanges the less noble metal nickel by the noble gold atoms. A reduced tendency could be achieved via the successive addition of gold.

Besides the gold-based systems, palladium-based materials have also been synthesized and characterized. Ni/Pd/NiPt core-shell-shell nanoparticles were successfully synthesized. A further optimization of the synthesis, analog to the gold-based system, was carried out and revealed a sensitivity of the catalytic activity to the quantity of platinum used. Utilizing 17 μmol of palladium dichloride, which resulted in an average thickness of less than one atomic layer, a catalytic activity up to $800 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ could be achieved. The long-term study in the CV revealed a residual nickel content of 3 a% after 4500 cycles. Analysis of the structures of these catalysts showed that the palladium-based materials have a higher integrity retention. Due to the dissolution of nickel, the gold-based particles shrink by desintegration and aggregate to the state of stabilization. In the case of palladium, although the nickel was leached out, a stabilizing framework was formed, which partially produced hollow spheres while having hardly any aggregation. This effect is also visible in the long-term stability of ECSA, which still showed a remaining activity of up to 74 % 2000 cycles after reaching the maximum. The less palladium was used, the lower was the stability.

In the case of nanoparticle systems containing palladium and gold, a scale-up to five times of the batch size was also successfully carried out. Thus, the necessary amount of the catalyst could be prepared and transferred into membrane electrode assemblies (MEAs) in collaboration with Dr. Andreas Glösen and Ali Karaca from the IEK-14 and IEK-3 departments, respectively, from the Forschungszentrum Jülich. Subsequently, the MEAs were tested in product-related DMFCs at the cooperation partner SFC Energy AG. The investigated Ni/Au/NiPt CSSN showed high long-term stability in an electrochemical durability study of 1000 hours at $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ as well as in the associated current–voltage characteristic studies. Other gold-based CSSN were further investigated at SFC and revealed analog current-voltage characteristics with quiescent voltages averaging 680 mV. In addition, Ni/Pd/NiPt in near-product DMFC systems were also investigated and showed characteristics with quiescent voltages averaging 732 mV. These values are lower than for example the values of the nickel platinum alloy particles, which have a quiescent voltage of 800 mV. In this context, characterization of CSSN was only possible up to $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (Au-based) and $120 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (Pd-based), respectively. Nevertheless, the implementation of multimetallic CSSN structures has been successfully carried out and first insights have been obtained.

In addition to gold and palladium-based materials, palladium-gold alloys have also been used

as an interlayer. This promises a combination of two main properties: the stabilization of the structure by palladium as well as the oxidation inhibition caused by the gold atoms. A combination to Ni/PdAu/NiPt CSSN has been successfully presented. The synthesized catalysts exhibited a catalytic activity of $325 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$, which could be further increased. However, at the same time the material already exhibited a stability of the maximum ECSA over 2000 cycles of 65 %. Elemental analytical studies still showed 15 a% nickel after a long-term test of 5000 cycles, meanwhile palladium showed only 3 a% after 4500 cycles. In this case, equally to palladium-based CSSNs, the structure of the catalysts after the long-term test exhibited integrity retention and less aggregation.

In addition to the synthesis of CSSN for application as catalysts, the substrate was modified. Normally, *carbon black* is used as substrate. Here, carbon nanotubes (CNTs) were prepared on stainless steel grids in a CVD reactor. The manufacturing process could be carried out according to Heller^[1] in a modified reactor. An improvement of the preparation was achieved with respect to the reaction conditions, as well as the preparation of the stainless steel lattice. Furthermore, an optimization of the support of the catalyst particles was carried out in order to obtain a homogeneous distribution and thus an increased accessible catalytic surface as well as maximum electrical contact.

The investigation of these hybrid materials as catalyst-substrate structures in MEAs for DMFCs was carried out in cooperation with Dr. Andreas Glösen from the IEK-14 department of the Jülich Forschungsinstitut. Here, 3 % NiPt alloy particles (referred to the CNT amount) were deposited on CNTs, which were previously grown on stainless steel lattice. In the current-voltage characteristics a quiescent voltage of up to 550 mV and a maximum voltage of $11.7 \text{ mW}/\text{cm}^2$ could be achieved, due to variations of the ionomer addition and the annealing of NP-CNT-lattices before MEA fabrication.

3 Einleitung

Die globale Klimakrise fordert ein Umdenken und Veränderungen in allen Industriebereichen auf der ganzen Welt. Der Transportsektor ist dabei ein häufig diskutierter Bereich, wenn es um direkte Maßnahmen und Veränderungen geht. Der Bestand der Personenkraftwagen (Pkw) in Deutschland weist laut eines Berichtes des Statistischen Bundesamtes trotz der Umweltdebatte immer noch eine steigende Tendenz auf.^[2] Die Menge an Pkws pro 1000 Einwohner steigt in der EU seit 1990 durchschnittlich um 1.5 % pro Jahr. Der Anteil von Pkws an der Personenbeförderung betrug 2017 in Deutschland 84 % und im Europäischen Raum 81 %, während der Anteil von Bussen und Bahnen bei unter 20 % lag.^[3] Dabei betrug der Erstzulassungsanteil von klassischen Verbrennungsmotoren 98 %, davon 2/3 Benzin und 1/3 Diesel.^[4] Nur 2 % hingegen basierten 2017 und 5 % 2018 auf alternativen Antrieben wie beispielsweise Flüssiggas, Erdgas, Hybrid oder Elektro, wobei 2017 0.7 % und 2018 immerhin 1 % der Erstzulassungen nur von Elektroautos eingenommen wurden.^[4]

Je nach Einsatzbereich sind vielfältige Umsetzungen und Ideen für eine "grünere" beziehungsweise nachhaltigere Energieerzeugung, -speicherung und -nutzung vorhanden. Neben dem Transportsektor benötigen diverse portable Geräte eine adäquate Energieversorgung, die durch die Nutzung von Brennstoffzellen anstelle von Batterien besser bedient werden könnte.

Zur Speicherung von Energie bietet sich nach wie vor die Nutzung von chemischen Speichern an, da diese die höchsten gravimetrischen sowie volumetrischen Speicherdichten aufweisen (siehe Abbildung 1).^[5,6] Eine Speicherung von Energie in Wasserstoff ist zwar für die weitere Verwendung in Brennstoffzellen unter dem Aspekt der grünen Energiegewinnung von Interesse, jedoch birgt die Lagerung große Schwierigkeiten. Die Verluste beim Lagern und Transportieren und der dabei benötigte Aufwand sind zu groß und die Alternativen zur Flüssigspeicherung unter hohem Druck wie beispielsweise in Feststoffen weisen noch eine zu geringe Effektivität auf.

Die Nutzung von alternativen Kraftstoffen könnte allerdings für eine nachhaltigere Zukunft sorgen. Die Umwandlung von Kohlenstoffdioxid in organischen Verbindungen, wie beispielsweise Methanol, kann zur Kohlenstoff-Fixierung herangezogen werden. Jedoch darf dabei nicht in den Hintergrund gestellt werden, dass es sich bei den Treibstoffen nur um „grüne“ Varianten handelt, wenn die Erzeugung beispielsweise im *Power-to-X*-Verfahren zuvor über erneuerbaren Energien wie Wind-, Wasser- oder Solaranlagen und somit aus regenerativen Ressourcen entspringt. Auch „grüne“ Methoden können jedoch täuschen oder weniger sinnvoll sein, wenn beispielsweise Wasserstoff mittels Solarenergie in der Wüste nicht aus Meerwasser sondern Grundwasser erzeugt wird oder wenn für die Herstellung von Bioethanol/-methanol/-methan Wälder gerodet werden.

Die zukünftige Energieerzeugung und -speicherung muss für einen störungsfreien Zustand möglichst divers ausgelegt sein. Eine Fokussierung auf einen Kraftstoff oder Energiesektor würde mit einer hohen Abhängigkeit und wiederum auch mit einer hohen Belastung der Natur einhergehen. Die Energieversorgung wird somit wahrscheinlich zu einem global vernetzten System

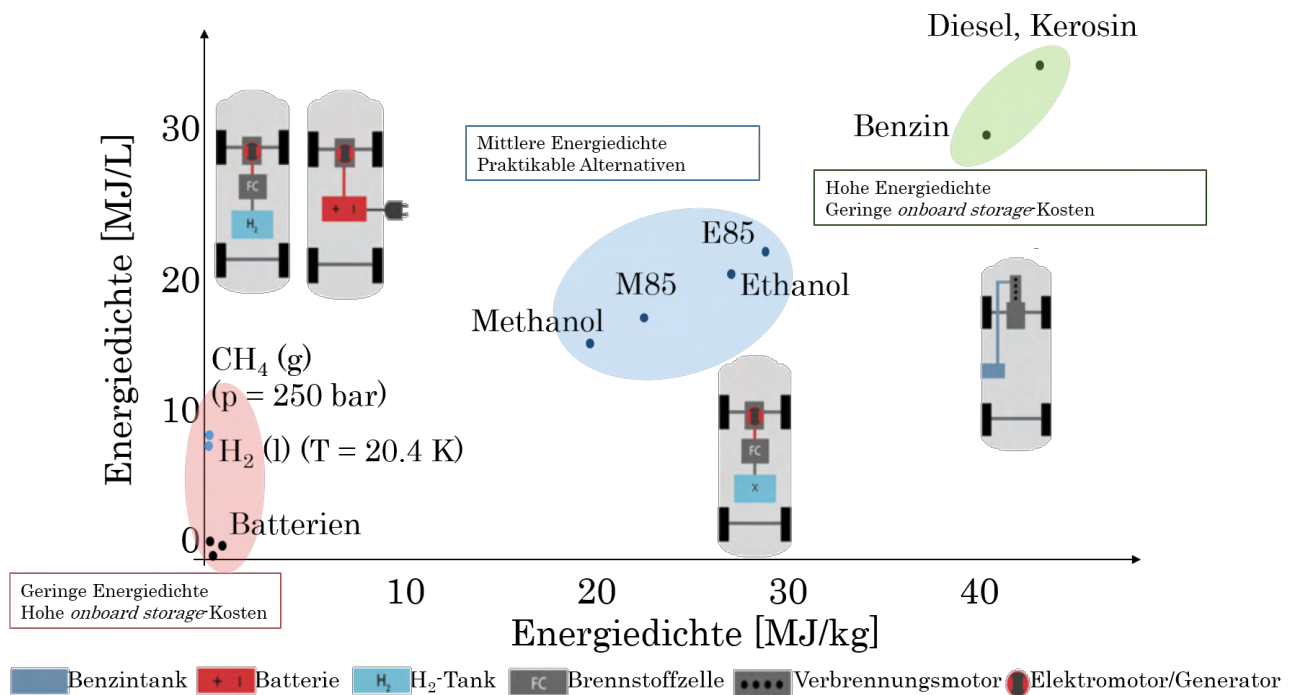


Abbildung 1: Schematische Auftragung der Energiedichten verschiedener Kraftstoffe und deren Eigenschaften im Vergleich. Die Gruppierung aufgrund der Energiedichte ergibt eine Aufteilung in eine rote (geringe Energiedichte), blaue (mittlere Energiedichte) und grüne (hohe Energiedichte) Gruppe. Dazu ist der mögliche Antrieb als Schema angegeben. Modifiziert nach Bertau *et al.*^[5] und Sterner *et al.*^[6]

wachsen.

Auch im Transportsektor ist diese Diversität bereits vorhanden und wird weiter ausgebaut werden, sodass je nach Einsatzgebiet verschiedene Antriebe eingesetzt werden. Ein Einsatz von Batterien insbesondere für Kurzstrecken und Brennstoffzellen für Langstrecken ist ein denkbares Szenario. Die Verbreitung der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle als Alternative zu der mit Wasserstoff angetriebenen Variante könnte dabei einen großen Anteil einnehmen. Sie besitzt mehrere Vorteile gegenüber Wasserstoff-Brennstoffzellen, da beispielsweise der Kraftstoff wie Benzin getankt werden könnte. Gleichzeitig könnte die Benzin-Infrastruktur nur mit geringen Veränderungen genutzt werden, was eine hohe Zeit- und Kostenersparnis bedeutet. Auch der Einsatz als Kraftstoff für den Schiffssektor ist denkbar, da Methanol geringere Umweltschäden als das konventionell eingesetzte Schweröl auslösen würde. Methanol ist in Wasser löslich, sodass einerseits eine hohe Verdünnung stattfinden und andererseits es von Mikroorganismen abgebaut werden würde. So könnten zukünftige Ölkatastrophen im Meer verhindert werden.

Zurzeit besitzt die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle noch ein großes Manko - den hohen Preis. Deshalb werden diese vorerst überwiegend in Bereichen wie der autarken Energieversorgung beim Camping oder in der Notstromversorgung eingesetzt. Das erste Wasserstoff-Brennstoff-

zellenauto in Großserie wird von Toyota seit 2014 produziert. Außerdem gründete Bosch zusammen mit Qingling Motors in Chongqing (China) Anfang des zweiten Quartals dieses Jahres das Brennstoffzellenunternehmen Bosch Hydrogen Powertrain Systems zur Industrialisierung der Brennstoffzelle insbesondere für LKWs.^[7] Auch die Methanol-basierte Variante hat 2018 ihren Einzug in die Automobilindustrie mit der Sportwagen-Kleinserie Natalie von Roland Gumpert gefunden. Die Reichweite dieses Wagens beträgt laut Hersteller 820 km bei 120 km/h.^[8] Nichtsdestotrotz muss für eine Kommerzialisierung der Preis der Brennstoffzelle weiter gesenkt werden. Die teuersten Segmente der Zelle stellen die Protonen-leitenden Spezialkunststoffe und der Katalysator dar. Die Reaktion von Methanol und Sauerstoff findet in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle an der Oberfläche des Katalysators statt, der zumeist aus dem teuren Edelmetall Platin besteht. Eine Senkung des Preises könnte über die Modifizierung der Katalysatorstruktur, -morphologie und -zusammensetzung erfolgen. Dieser Ansatz bildet den Kerngedanken dieser Arbeit und erfolgt über den Einsatz von Nanopartikeln mit reduziertem Platingehalt sowie den Einsatz von neuen Substratmaterialien. Durch den Einsatz von hochaktivem Platin nur an der Oberfläche, wo die Katalyse stattfindet, kann die Menge effektiv verringert werden. Jedoch hat das unter dem Platin liegende Material Einfluss auf die katalytische Aktivität der außen liegenden Platinatome, sodass ein großer Spielraum an Variationen besteht. In dieser Arbeit wurde Nickel als günstiges und aktivitätssteigerndes Material sowohl im Kern als auch als Legierung mit Platin in der äußersten Schale verwendet. Des Weiteren wurden Geringstmengen an Gold und Palladium zwischen dem Nickel-Kern und der äußersten Schicht eingesetzt, um die benötigte Langzeitstabilität zu erreichen.

4 Theorie

4.1 Brennstoffzellen

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde 1840 von Grove^[9] basierend auf den Untersuchungen von Schönbein^[10] erstellt und evaluiert. Die dafür eingesetzten Edukte waren Sauerstoff und Wasserstoff in Schwefelsäure. Das Verfahren basiert dabei auf der Reaktion der Edukte zu Produkten, im Fall von Schönbein^[10] und Grove^[9] zum Produkt Wasser. Brennstoffzellen wandeln die vorhandene chemische Energie in elektrische um und sind dabei im Gegensatz zu Motoren unabhängig vom Carnot-Prozess.^[11]

Mittlerweile können verschiedene Brennstoffzellen-Typen, wie die Festoxidbrennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC), die Phosphorsäurebrennstoffzelle (engl. *phosphoric acid fuel cell*, PAFC), die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (engl. *molten carbonate fuel cell*, MCFC), die alkalische Brennstoffzelle (engl. *alkaline fuel cell*, AFC) oder die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. *proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC) zur Energieerzeugung verwendet werden. In Abbildung 2 ist die Anzahl der Warensendungen (A) und der gelieferten Kapazitäten (B) seit 2016 angegeben.^[12] Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (*direct methanol fuel cell*, DMFC) ist eine Variante der PEMFC unter Verwendung von Methanol als Brennstoff.^[11]

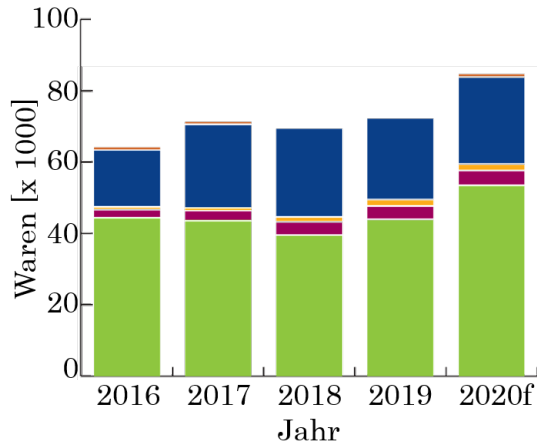
Die Energiedichten von Brennstoffen sind spezifische Werte, die sich aus ihrem Gewicht oder Volumen sowie der Molekularmasse und molaren Enthalpie ergeben. Die Energiedichten einiger Brennstoffe sind in Tabelle 1 aufgelistet.^[13–16]

Die Energiedichte von Methanol ist mit 4.8 kWh/l somit wesentlich höher als die einer Lithium-Batterie mit derzeit 0.7 kWh/l^[16] (siehe Abbildung 1), jedoch geringer als beispielsweise die

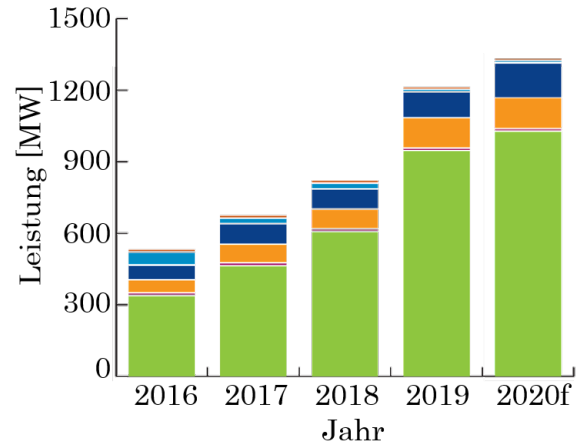
Tabelle 1: Auflistung einiger Brennstoffe mit ihren spezifischen volumetrischen (vol.) und gravimetrischen (gravi.) Energiedichten im Vergleich.

Brennstoff	vol. Energiedichte [kWhL ⁻¹]	gravi. Energiedichte [kWhkg ⁻¹]
Wasserstoff	0.18 @1000 psi und 25 °C ^[13]	33.3 ^[14]
Methanol	4.82 ^[13]	6.1 ^[13]
Ethanol	5.87 ^[15]	7.44 ^[15]
Diesel	9.8 ^[14]	11.8 - 11.9 ^[14]
Benzin	8.2 - 8.8 ^[14]	11.1 - 12.1 ^[14]
Propan	6.9 ^[14]	12.9 ^[14]
Lithium-Ionen-Batterie	0.25 - 0.7 ^[14,16]	0.1 - 0.2 ^[14]

A



B



■ AFC
 ■ MCFC
 ■ SOFC
 ■ PAFC
 ■ DMFC
 ■ PEMFC

Abbildung 2: Grafische Darstellung der Anzahl der Warensendungen (A) und der gelieferten Kapazitäten (B) von 2016 bis 2020. Die Daten sind aufgeschlüsselt in die jeweiligen Mengen an Festoxidbrennstoffzellen (SOFC, dunkel blau), Phosphorsäurebrennstoffzellen (PAFC, gelb), Schmelzkarbonatbrennstoffzellen (MCFC, hell blau), alkalische Brennstoffzellen (AFC, orange) oder Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (PEMFC, grün) sowie Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC, violett). Modifiziert nach *The Fuel Cell Industry Review 2020* von E4tech.^[12]

Energiedichte von Diesel.^[13,14,17] In die tatsächliche Energiedichte einer Brennstoffzelle spielen mehrere Faktoren rein, wie die Komponentenzusammensetzung und eine geringere Effizienz, sodass sich die reellen Energiedichten zwischen Brennstoffzellen und Batterien annähern.

4.1.1 Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl. *direct methanol fuel cell*, DMFC) ist eine Brennstoffzelle, die mit Methanol betrieben wird (siehe Abbildung 3). Das Forschungsgebiet der Brennstoffzelle hat seinen Ursprung um 1840 durch Schönbein^[10] und Grove^[9] und wurde 1951 durch K. Kordesch und A. Marko^[18] um das Gebiet der DMFC erweitert.

DMFCs können die chemische Energie in Methanol unter Freisetzung von Wasser und Kohlenstoffdioxid direkt in elektrische Energie umwandeln, die einem Verbraucher somit direkt zur Verfügung steht. Methanol besitzt hierbei einen großen Vorteil gegenüber Wasserstoff als Brennstoff, der in den schon weiter verbreiteten Wasserstoff-Brennstoffzellen eingesetzt wird. Durch seinen flüssigen Aggregatzustand bei Raumtemperatur ist eine einfachere und kostengünstigere Handhabung und Lagerung möglich. Zudem könnte die bestehende Kraftstoff-Infrastruktur mit nur geringen Veränderungen genutzt werden. Neben den genannten Vorteilen, besitzt das DMFC-System auch einige Hürden, wie beispielsweise eine geringere Effizienz und höhere Kostengestaltung, die einer Kommerzialisierung entgegenwirken.^[19]

Die Anschaffungskosten einer Brennstoffzelle sind momentan der entscheidende Faktor, sobald jedoch höhere Reichweiten benötigt werden, sind Brennstoffzellen günstiger als Batterien.^[20] Die berechneten Kosten pro Leistung betragen bei DMFCs sowie PEMFCs 200 \$/kW^[21] und werden zukünftig (2050) in Mittelklassen-Pkws unter Berücksichtigung der Anschaffungskosten bei etwa 20 Cent/Fahrzeugkilometer liegen.^[22] Derzeit liegt ein Elektrowagen je nach Model zwischen 3.627 (Nissan Leaf) und 7.748 €/Jahr (Tesla S75) und ein Wasserstoff-betriebenes Brennstoffzellenauto bei etwa 7.922 €/Jahr (Toyota Mirai) durch die noch zu hohen Anschaffungskosten und Kraftstoffkosten.^[20]

Als Einsatzgebiet wird die DMFC momentan vor allem für kleine portable Geräte konzipiert, wo ein geringes Gewicht und eine hohe elektrische Leistung im Vordergrund stehen. Die Firma SFC Energy AG (engl. *smart fuel cells*) aus Brunnthal bei München produziert seit 2003 kommerzielle DMFCs, beispielsweise Systeme für Wohnmobile zur mobilen und netzfernen Stromversorgung.^[23]

Die DMFC besteht aus den folgenden Komponenten: Membran (1), Katalysator (2), Gasdiffusionsschicht (engl. *gas diffusion layer*, GDL) (3), bipolare Platte und Elektrode (Kathode und Anode). Die inneren Bauteile (1-3) (siehe Abbildung 4) werden auch als Membran-Elektroden-Einheit (engl. *membrane electrode assembly*, MEA) bezeichnet und werden oft in der Herstellung zusammen heiß verpresst, um eine große Dichte, hohen inneren Kontakt und geringer Platzein-

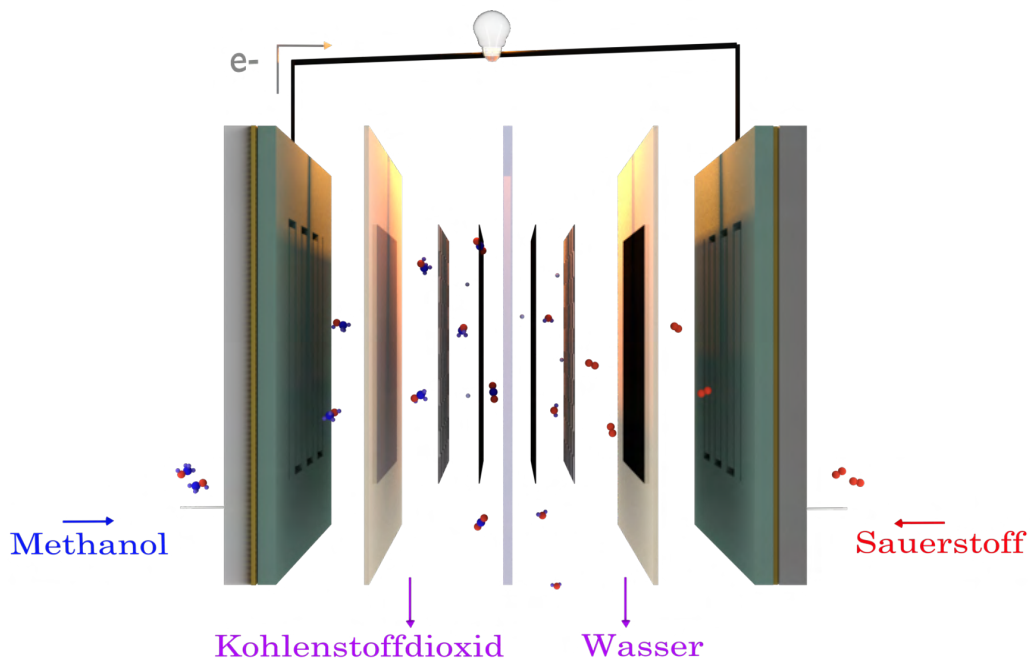


Abbildung 3: Schematische, aufgefächerte Darstellung einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl. *direct methanol fuel cell*, DMFC) mit den eingesetzten Edukten Methanol und Sauerstoff, sowie den Produkten Wasser und Kohlenstoffdioxid, die hier in verschiedenen Farben dargestellt sind.

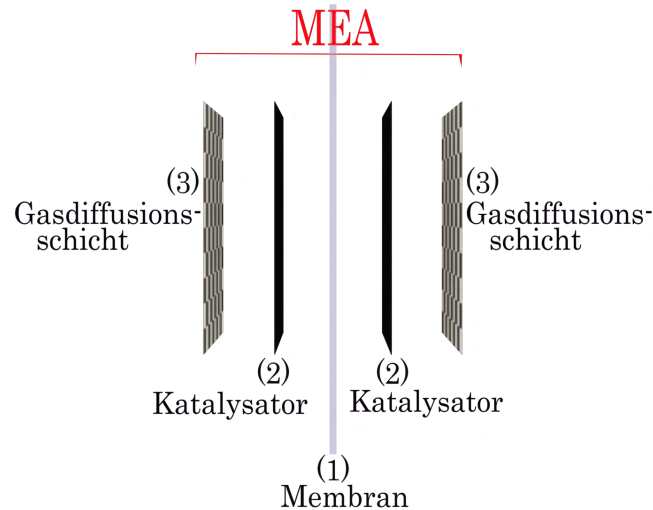


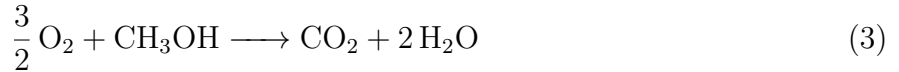
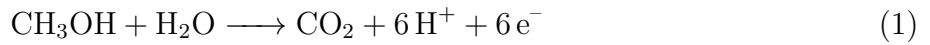
Abbildung 4: Schematische, aufgefächerte Darstellung der MEA einer DMFC bestehend aus einer Membran (1) und jeweils einer Katalysatorschicht (2) sowie einer Gasdiffusionsschicht (3) pro Seite.

nahme zu gewährleisten.

Die Reaktion findet am meist Platin-basierten Katalysator statt. Diese dünne Schicht wird gemischt mit einem Ionomer wie NafionTM von DuPont auf die GDL aufgesprüht. Die GDL dient zum Durchtritt des Brennstoffes und der Luftzufuhr der DMFC und besteht meist aus Graphitpapier oder einem porösem thermoplastgebundenen Kohlenstoffmaterial, beispielsweise von den Firmen Freudenberg oder Toray. Sie werden teilweise mit einer dünnen Polytetrafluorethylen-Schicht (PTFE) hydrophobiert und in einem weiteren Schritt mit einer mikroporösen Schicht (engl. *micro porous layer*, MPL) veredelt. Durch die MPL wird der Kontakt zwischen Katalysator und GDL erhöht, sowie eine bessere Haftung ermöglicht. Zudem wird teilweise diese dünne hydrophobe Schicht benötigt, damit das Wasser nicht aus der Zelle in die Gaszuleitungen austritt und somit das Ionomer austrocknet. Gleichzeitig muss dadurch mit Druck im System gearbeitet werden, damit es nicht zu Massentransport-Problemen kommt. Laut Schröder *et al.*^[24] ist es auf der Kathodenseite förderlich, eine hydrophobe GDL zu verwenden, um den Sauerstofftransport zu erleichtern. Weitere Anforderungen sind elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Elastizität im Pressvorgang. In der bipolaren Platte befinden sich feine Kanäle aus denen die Edukte durch die GDL in die Zelle diffundieren.^[17,25]

4.2 Katalyse in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

Die Methanol-Elektrooxidation ist eine langsame Reaktion mit einer Übertragung von sechs Elektronen (siehe Gleichungen 1-3). Die Zellspannung fällt wegen Polarisierungseffekten durch multiple Widerstände niedriger als die theoretisch möglichen 1.2 V aus.^[26] Die beiden geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren sind die Methanoloxidationsreaktion (MOR) und die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. *oxygen reduction reaction*, ORR).^[19,27] Die Anodenreaktion (siehe Gleichung 1) beschreibt die Umsetzung von Methanol mit Wasser in Kohlenstoffdioxid (MOR). An der Kathode hingegen wird Sauerstoff zu Wasser in der ORR umgesetzt (siehe Gleichung 2).^[27]



Die DMFC besitzt noch eine geringe Marktvertretung, obwohl sie bereits 1951 durch K. Kordesch und A. Marko^[18] eingeführt wurde und seither in der Wissenschaft erforscht und optimiert wird. Die geringe industrielle Nutzung liegt einerseits an den kostspieligen Bauteilen, andererseits an der noch zu geringen Leistung im Vergleich zu Wasserstoffbrennstoffzellen oder Batterien.^[28] Grund hierfür ist unter anderem das sogenannte Methanol-*crossover*, eine Diffusion von Methanol zur Kathode, dass das Gesamtpotential verringert.^[19,27,29] Neben dem gebildetem Mischpotential, reichert sich das Methanol durch eine unvollständige Oxidation an der Kathode im Wasser an und verschmutzt somit zusätzlich die Umwelt. Andere Problematiken sind Vergiftungen des Katalysators durch adsorbierte Intermediate im Reaktionsprozess. Es entsteht eine Vielzahl an Nebenprodukten, die die Wirksamkeit der Zelle beeinflussen.

Das theoretische Potential einer DMFC, das bei 1.22 V liegt, wird jedoch aufgrund der zuvor beschriebenen ablaufenden Störprozesse nicht erreicht. Die Leerlaufspannung, auch mit OCV abgekürzt (engl. *open circuit voltage*), liegt daher bei einem Mischpotential von 0.9 V. Dieses kann durch das kinetische Überpotential, ohmschen Spannungsabfall und Durchtritts- und Massentransportsverluste noch weiter absinken.^[30,31]

Die Unterdrückung des Methanol-*crossovers* kann durch passende Einstellung der Flussdichten und Optimierung der eingesetzten Polymere erzielt werden, während eine Erhöhung der Aktivität hinsichtlich der Reaktionskinetiken und -führung durch Veränderung des Katalysators erhalten wird.

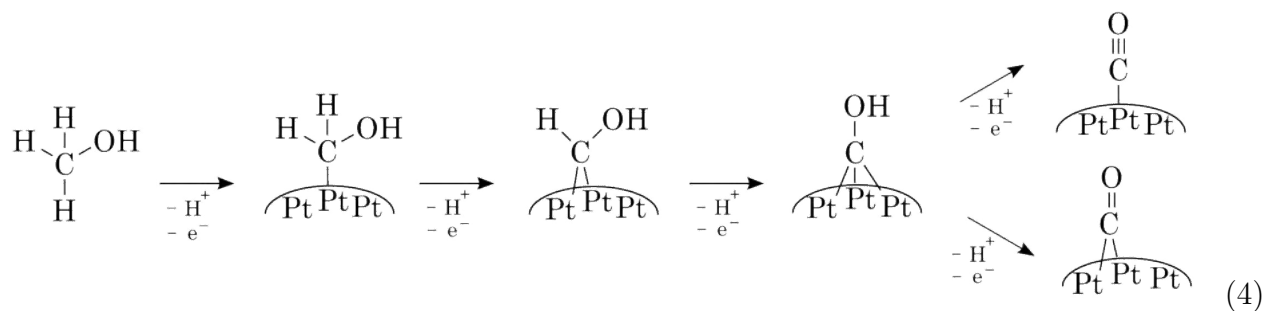
Neben den genannten Einflüssen schränken noch weitere Faktoren die Aktivität der DMFC ein, beispielsweise ist der Kontakt zwischen Katalysator und Trägermaterial ein entscheidender Bestandteil. Nur bei einem guten elektrischen Kontakt steht der Katalysator vollständig der

Reaktion zur Verfügung. Des Weiteren ist der Ionomeranteil der Katalysatorschicht, also die Menge an Polymer (z.B. Nafion™) zur Ionenleitung wichtig. Zwei weitere Faktoren sind das Herstellungsverfahren der Elektroden und die Brennstoffzu- und Wasserabfuhr. Der entstehende Druck in der Zelle kann unter anderem das Methanol-*crossover* unterstützen sowie unterdrücken. Bei zu geringem Brennstoffdruck kann jedoch die mögliche Leistung nicht erreicht werden.^[17]

Die Katalyse findet an der Anode sowie an der Kathode statt. Es erfolgt dabei eine Umsetzung von Methanol in der MOR an der Anodenseite und Sauerstoff in der ORR an der Kathodenseite. Während der Reaktion werden sechs Elektronen übertragen, dabei verläuft die Reaktion über Wasserstoffabspaltung, Chemisorption von Methanol-Zwischenprodukten, Umlagerung der adsorbierten Reste, Chemisorption von oxidierten Zwischenverbindungen und Oberflächenreaktionen vom Kohlenstoffmonoxid-Intermediat mit Hydroxyl-Gruppen zu Kohlenstoffdioxid.^[27] Demzufolge besitzen die Katalysatoren verschiedene Anforderungen durch die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen und -kinetiken, die durch spezielle Nanopartikel erzielt werden können. Im folgenden sind die Reaktionen beider Elektrodenseiten (MOR und ORR) näher aufgeführt und die Problematiken erläutert.

4.2.1 Methanoxidation (MOR)

Bei der MOR ist Platin hauptsächlich in zwei Reaktionsschritten an der Umsetzung beteiligt: in der Wasserstoffabspaltung und in der Chemisorption von oxidierten Zwischenverbindungen des Kohlenstoffmonoxids.^[27] Der genaue Reaktionsmechanismus nach Hogarth *et al.*^[32] ist in Gleichung 4 dargestellt, wobei Methanol mit Beteiligung von drei benachbarten Platinatomen unter schrittweiser Wasserstoffabspaltung zu einem Kohlenstoffmonoxid-Intermediat reagiert.

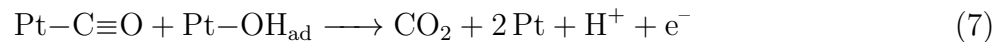
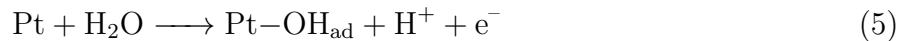


Es entstehen während der Oxidation mehrere Kohlenstoff-basierte Intermediate, die den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle einschränken. Die entstehende Kohlenstoffmonoxid-Verbindung kann linear oder verbrückt gebunden werden.^[27] Bei der linearen Verbindung spricht man von einer sogenannten CO-Vergiftung, da dieser Reaktionsschritt das Platin am längsten blockiert und damit weiterer Katalyse in dieser Zeit nicht zur Verfügung steht. Ob die Bindung mit Kohlenstoffmonoxid eine Vergiftung darstellt oder lediglich ein Intermediat der Reaktion ist, wird in der Forschung länger diskutiert. Leung *et al.*^[33] postulierte 1989 diese Existenz als Vergiftung, während beispielsweise Iwasita und Camara^[34] das CO als Intermediat deklarierte. Die

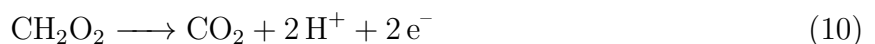
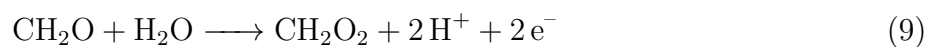
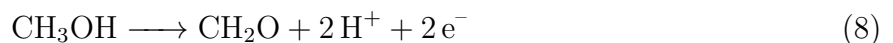
jüngsten Untersuchungen von Feliu *et al.*^[35] weisen Kohlenstoffmonoxid in Abhängigkeit des Potentials sowie der Facette an der das Molekül gebunden ist, beide Rollen zu.

Durch die Kombination von Platin mit Übergangsmetallen wie beispielsweise Nickel, Ruthenium und Osmium kann die elektronische Umgebung des Platins positiv verändert werden, auch als Liganden-Effekt bezeichnet. Somit verändert sich auch die Bindungsgeometrie und der Reaktionsmechanismus, wodurch Vergiftungen gemindert werden können. Additive Elemente zum klassischen Platin in Katalysatoren werden auch *Promoter* genannt. Es bestehen kontroverse Diskussionen zum Mechanismus und Effekt der *Promoters*, die genauer in Abschnitt 4.3.3 erläutert werden.

Das entstandene Kohlenstoffmonoxid-Intermediat am Platin reagiert im weiteren Verlauf mit benachbart-gebundenem Hydroxid (siehe Gleichung 5-7). Da erst bei hohen Potentialen von über 550 mV vs. RHE Hydroxid am Platin adsorbiert wird, kann nur eine späte Reaktion des linearen Kohlenmonoxid-Intermediats erfolgen. Die blockierten Platinatome stehen der Katalyse nicht zur Verfügung (Autoinhibierung).^[17] Insbesondere unter 450 mV vs. RHE findet eine starke Belegung mit Intermediaten wie Kohlenstoffmonoxid statt.^[26]



Durch Kombination mit einem *Promoter* wie beispielsweise Ruthenium, kann die Oxidation vom Kohlenstoff-Intermediat nach dem bifunktionalem Mechanismus beschleunigt werden. Liegt ein Ruthenium-Atom benachbart zur Platin-Kohlenstoffmonoxid-Verbindung vor, so kann diese Verbindung analog zur Ruthenium-Hydroxid-Verbindung umgesetzt werden. Ruthenium bildet jedoch im Gegensatz zum Platin schon bei geringen Potentialen Hydroxid-Radikale aus Wasser aus, sodass die Oberfläche schneller wieder entgiftet wird.^[17,36] Die Geschwindigkeit der Entgiftung ist dabei proportional abhängig von der Adsorption von Hydroxid-Radikalen am Ruthenium, welches direkt mit benachbartem Kohlenstoffmonoxid-Intermediaten reagiert.^[36] Die entstehenden Nebenprodukte bei der MOR sind zumeist Formaldehyd und Methansäure (siehe Gleichung 8-10 und Abbildung 5 links).^[11,27]



Es werden in der Literatur zahlreiche Reaktionsmechanismen vorgeschlagen. Eine Zusammenfassung der häufig diskutierten Reaktionen in saurer (mit schwarzen Reaktionspfeilen darge-

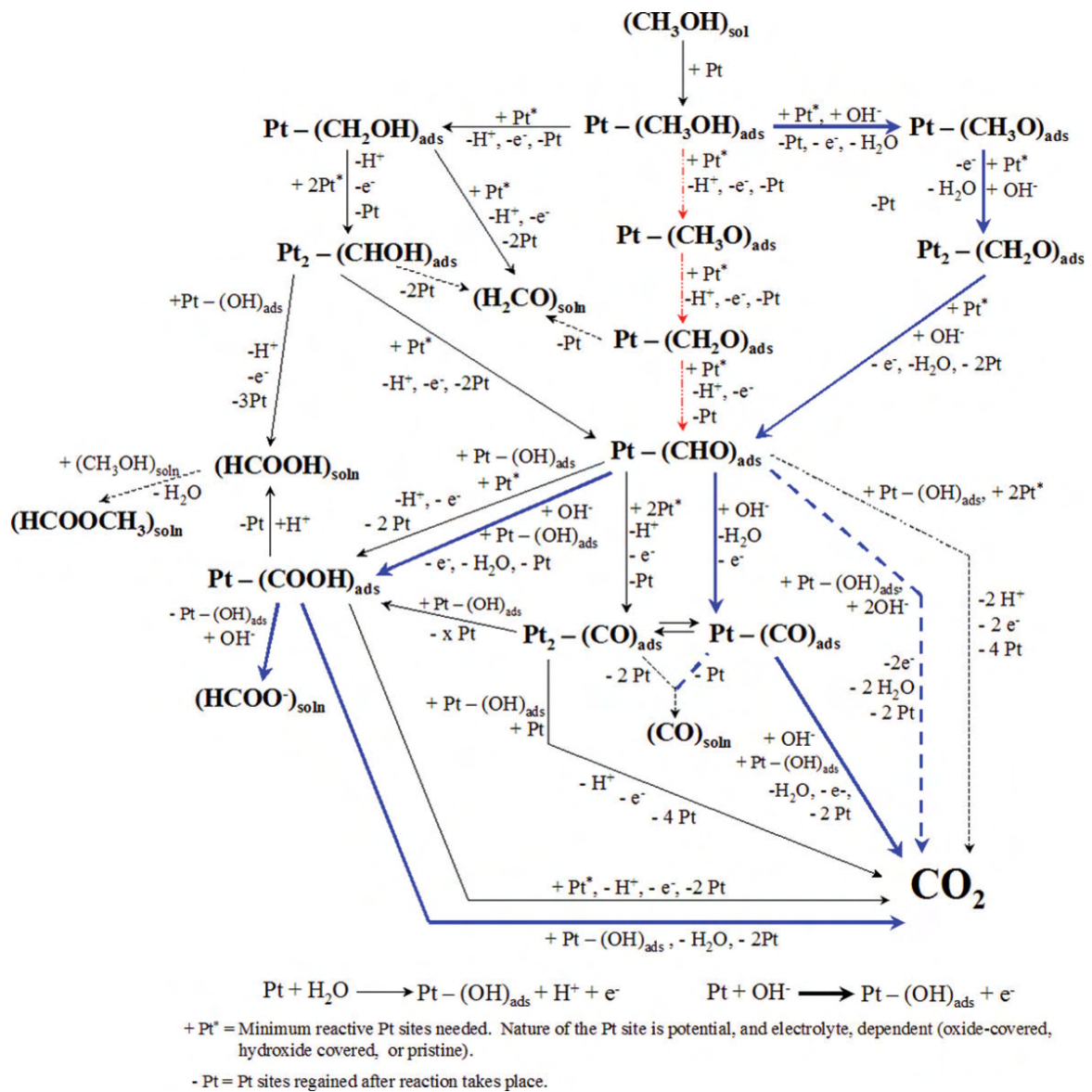
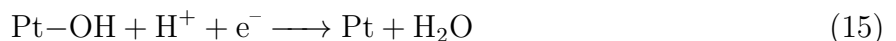
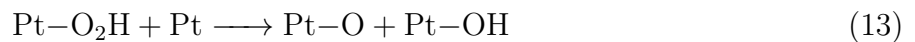


Abbildung 5: Zusammenfassung häufig diskutierter Reaktionsschritte bei der Oxidation von Methanol an der Anode. Die Reaktionen in saurem Milieu sind mit schwarzen und in alkalischer Umgebung mit blauen Reaktionspfeilen dargestellt. In gestrichelt sind Reaktionen dargestellt, die zwar in der Literatur beschrieben, jedoch unter Standardbedingungen in der Zelle nicht entstehen. Der rot dargestellte Reaktionsweg zeigt den Reaktionsmechanismus zur Dehydrogenierung, der über Ultrahochvakuum-Experimente bestätigt werden konnte. Die Abbildung wurde mit Bewilligung der *PCCP Owner Societies* übernommen von Cohen *et al.*^[11].

stellt) sowie alkalischer Umgebung (mit blauen Reaktionspfeilen dargestellt) gibt Cohen *et al.*^[11] (siehe Abbildung 5). In rot ist dabei der Reaktionsmechanismus der Methanoloxidation dargestellt, der über Ultrahochvakuumexperimente bestätigt werden konnte.^[11] In gestrichelt sind hingegen Reaktionen angegeben, die unter Standardbedingungen nicht oder kaum in der Zelle ablaufen.

4.2.2 Sauerstoffreduktion (ORR)

Die Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) findet im Gegensatz zur Methanol-Oxidationsreaktion (MOR) an der Kathode statt. Es handelt sich dabei um eine Reaktion vom Eduktgas Sauerstoff mit Wasserstoff zum Produkt Wasser unter Zuhilfenahme eines Katalysators, meist Platin. Die folgenden Reaktionsgleichungen zeigen eine vereinfachte Darstellung der Adsorption von Reaktionsedukten, -zwischenprodukten und -produkten an Platinatomen. Bei der ORR wird Sauerstoff zunächst am Platin adsorbiert (Gleichung 11), zu einem Peroxo-Intermediat reduziert (Gleichung 12), zu Platin-Hydroxid und Platinoxid umlagert (Gleichung 13), mit Wasserstoff ein Hydroxid gebildet (Gleichung 14) und weiter zu Wasser reduziert (Gleichung 15). Die Umlagerung vom Platin-Peroxo- zum Hydroxid- und Sauerstoff-Intermediat ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Für diese Umlagerung ist ein freies Platinatom in direkter Nachbarschaft nötig.^[37,38]



Ein anderer diskutierter Mechanismus verläuft zuerst über die Adsorption von Sauerstoff, worauf eine Trennung zu einem Sauerstoffatom pro Platinatom statt findet. Diese reagieren dann analog zum ersten Mechanismus mit Wasserstoff zu adsorbiertem Hydroxid. Welcher Mechanismus dominant vorhanden ist, ist von vielen Faktoren wie dem umgebenen Lösungsmittel sowie Zusammensetzung und Morphologie des Katalysators.^[37,38]

Laut Sha *et al.*^[38] ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt jedoch nicht die Dissoziation von Sauerstoff sondern die Bildung des Hydroxids in Gleichung 14, also die Reaktion mit Wasserstoff zu Hydroxid. Demnach gelingt das Peroxid über die hydrophobe Phase zum Katalysator, während die Protonen über die hydrophile wässrige Phase geleitet werden. Eine homogene und vielfach vorhandene Grenzfläche dieser Phasen ist somit unabdingbar. Zusätzlich benötigen Kathoden-Katalysatoren eine erhöhte Umsetzung der ORR, höhere Beladungsdichten und gleichzeitige Methanoltoleranz, da dieses durch Methanol *cross over* zur Kathode diffundiert.^[38]

4.2.3 Einflussfaktoren in der Katalyse

Die Edukte gehen wie in Abschnitt 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben über einen komplexen, katalytisch geführten Reaktionsverlauf in die Endprodukte über. Dabei besitzen die Oberflächenstruktur und -atome des Katalysators einen großen Einfluss auf die Reaktionskinetiken der Teilreaktionen. Wird von einem reinen Platinkatalysator ausgegangen, so können neben verschiedenen Morphologien beispielsweise auch poröse Oberflächen oder verschiedene Kristallstrukturen vorliegen. Katalyse ist eine oberflächensensitive Reaktion und ist demzufolge abhängig von der jeweilig vorliegenden Kristallfacette.^[39,40]

Die jeweiligen Reaktionskinetiken der Kristallfacetten wurden über Einkristall-Experimente ermittelt, wobei jede Teilreaktion spezifische Aktivierungsenergien und Reaktionszeiten aufweist.^[38] Die ORR-Aktivität der Facetten steigt laut der Veröffentlichung von Markovic *et al.* im Jahre 1996 in der Reihenfolge: Pt(100)<Pt(110)<Pt(111).^[41,42] Die erhöhte Aktivität ist auf das Gitter der Platinatome auf der (111)-Facette zurückzuführen. Die Platinatome liegen hier im geringsten interatomischen Abstand im Vergleich zu den anderen Facetten vor.^[27] Durch den *nearest neighbor*-Effekt wird die geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion beschleunigt. In Abhängigkeit des vorliegenden Mediums werden diese Facetten mehr oder weniger besetzt. Im Fall von Schwefelsäure blockiert das Sulfatanion beispielsweise die Pt(111)-Facette am stärksten ohne dabei den Reaktionsmechanismus zu ändern.^[39]

Katalysatoratome an Kanten und Ecken einer Facette besitzen die geringste Aktivität, da für die Reaktionen teilweise zwei oder drei benachbarte Atome benötigt werden. Kleine Partikel von etwa 10 Å besitzen fast nur Atome an Ecken und Kanten und sind daher nicht sehr aktiv. Die spezifische Aktivität steigt mit der Partikelgröße, da sich gleichzeitig die Größe der Facetten erhöht. Die Massenaktivität für die Sauerstoffreduktion erreicht beispielsweise ihr Maximum bei 3.5 nm großen Platinpartikeln in kuboktaedrischer Form.^[43]

Neben der Ausbildung von bestimmten Facetten in Abhängigkeit der Größe, kann die katalytische Aktivität wie bereits erwähnt durch die Kombination mit anderen Übergangsmetallen wie beispielsweise Ruthenium oder Nickel erhöht werden. Der genaue Mechanismus ist in Abschnitt 4.3.3 erläutert.

Während der Laufzeit des Stabilisators, verändert sich die vorliegende Struktur der Nanomaterialien. Durch Herauslösen von unedleren Elementen wie beispielsweise Nickel, auch *leaching* genannt, entsteht einerseits eine poröse Oberfläche, was zunächst eine Vergrößerung der für die Katalyse zur Verfügung stehenden Oberfläche bedeutet. Andererseits wird die katalytische Oberfläche nur noch vom aktiven Platin bedeckt. Jedoch wird je nach Partikelgröße und Grad des Lösens von Nickel, auch der favorisierte d-Band-Effekt verringert oder sogar eliminiert und somit die katalytische Aktivität minimiert.^[44–46]

Der genaue Mechanismus des *leachings* wurde von Tuaeve *et al.*^[44] mittels Rastertransmissi-

onselektronenmikroskopie (STEM) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) untersucht. Es findet demnach ein elektrochemisch induziertes Lösen von Nickel, primär von Nickel mit geringer Koordinationszahl statt. Dadurch sinkt der Nanopartikel-Durchmesser. Ein weiteres elektrochemisches Zyklisieren erreicht, dass das Partikel wieder an Größe zunimmt, indem die Atome sich im Gitter neu anordnen. Das zuvor vorhandene Nickel beeinflusste das Gitter hingehend zu kleineren Gitterabständen, während die Umordnung diese Abstände vergrößert. In Abhängigkeit der vorhandenen Verhältnisse entsteht so ein neues Legierungssystem (hoher Nickelanteil) oder ein Kern-Schale-System (geringer Nickelanteil).^[44] Nach Snyder *et al.*^[46] bestimmt auch die Partikelgröße die Morphologie dieser. Kleine Nanopartikel unter 10 nm verwandeln sich durch das *leaching* von Nickel zu Kern-Schale-Strukturen, während größere Nanopartikel mit mindestens 15 nm Durchmesser eine poröse Oberfläche erhalten.^[46]

Dem Problem des Auflösens kann entgegengewirkt werden, indem die Betriebstemperatur verringert und das azide Medium modifiziert wird.^[47] Es bestehen jedoch eine Vielzahl von Effekten die die Katalysatoren an der Anode oder Kathode unterliegen. In Abhängigkeit der jeweiligen benötigten Eigenschaften für die ORR oder MOR müssen effektive Katalysatoren demzufolge eine verbesserte Kinetik der (MOR), hohe ORR-Aktivität, eine Methanoltoleranz und eine höhere Langzeitstabilität besitzen.^[27]

4.3 Nanopartikel

Nanomaterialien, insbesondere Metall-Nanopartikel sind in den letzten Jahrzehnten stark in den Fokus der Forschung gesetzt worden. Durch ihr hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und ihren besonderen größenspezifischen Eigenschaften ergeben sich vielfältige Einsatzmöglichkeiten. Die besonderen Eigenschaften werden dabei maßgeblich durch den Quanten-Größeneffekt und das Quanten-Confinement der elektronischen Struktur hervorgebracht. Gold verändert beispielsweise durch die Oberflächen-Plasmonen-Resonanz seine Farbe.^[48–50]

Für Brennstoffzellen sind spezifisch katalysierende Materialien mit hoher Oberfläche von Interesse. Durch die große Oberfläche der Nanomaterialien kann einerseits eine vergrößerte Katalysatorfläche und andererseits ein geringerer Materialeinsatz bereitgestellt werden. Es ist gerade in Bezug auf die Kommerzialisierung der Brennstoffzellen essentiell, die teuren Edelmetalle wie Platin in möglichst geringer Menge zu verwenden, aber dabei die bestmögliche katalytische Aktivität zu erzielen.

4.3.1 Darstellung von Nanomaterialien

Zur Darstellung von Nanomaterialien stehen verschiedene Synthesemethoden zur Verfügung, die unter anderem in physikalische *top-down* und nasschemische *bottom-up*-Verfahren eingeteilt werden können. Eine mechanische Zerkleinerung von *bulk*-Material in nanometergroße Bruchteile ergibt zwar Partikel im Nanometerbereich, jedoch mit einer breiten Größenverteilung und inhomogener Form. Chemische Verfahren hingegen weisen eine bessere Form-Kontrolle und engere Größenverteilung bei jedoch geringen Produktmengen auf.^[51]

Zur nasschemischen Synthese von Nanopartikeln werden in erster Linie eine Ausgangsverbindung des Metalls, auch *Precursor* genannt, ein Lösungsmittel und ein Reduktionsmittel zur Freisetzung des Metalls benötigt. Zusätzlich eingesetzte Liganden stabilisieren das Nanopartikel und schützen es somit vor Agglomeration. Gerade im Bereich des kritischen Radius, welcher aufgrund der hohen Oberflächenenergie als instabil definiert wird, agglomerieren Nanopartikel, um ihre relative Oberfläche zu minimieren.

Veränderbare Parameter, die somit auch das Produkt beeinflussen können, sind demzufolge die Konzentration und Art an Metall-*Precursor*, Art- und Konzentration des Reduktionsmittels, Temperatur, sowie Menge und Art oder Kombination an Liganden.

Eine beschleunigte und kontrollierte Reaktion zu Nanopartikeln unter Einsatz einer niedrigeren Reaktionstemperatur kann über die Verwendung von Reduktionsmitteln erzielt werden. Gängige Reduktionsmittel sind Diole^[52–54], Borhydride^[55–58] bis Aminoboran-Verbindungen^[51,59,60]. Alkylamin-Boran-Komplexe wurden erstmals im Jahre 1957 von David Chamberlain und Wil-

liam Schechter^[61] als Reduktionsmittel eingesetzt. Die zu oxidierende funktionelle Gruppe stellte in dem Fall Ketone, Aldehyde oder Säurechlorid-Gruppen dar. Aminoborane besitzen vielfältige Vorteile gegenüber konventionellen Borhydrid-Verbindungen. Beispielsweise kann durch die kontrollierbarere Reduktionsrate eine geringere Partikelgrößenverteilung erreicht werden. Das variierbare Reduktionsvermögen durch Veränderung der anhängenden Substituenten am Amin kann zur selektiven Reduktion eingesetzt werden. Die Reduktionskraft nimmt beispielsweise mit Erhöhung der Alkyl-Substitution am Stickstoffatom ab, während sie bei Aryl-Aminen nur von der basischen Stärke des komplexierendenamins abhängt. Ein weiterer Vorteil ist die gute Löslichkeit in verschiedenen protischen und aprotischen Lösungsmitteln.^[51]

Als Reduktionsmittel wird in dieser Arbeit für die Nickel-Synthese TEAB, ein Aminboran mit Triethyl-Resten am Amin eingesetzt. Der Mechanismus der Aktivierung des Reduktionsmittels bei 90 °C und der Darstellung von Nickel-Kernen ist nicht eindeutig nachgewiesen. Nach Metin *et al.*^[60] zerfällt das Boran unter Freisetzung von Wasserstoff. Während bei Dimethylaminboran nach Ortal Lidor-Shalev und David Zitoun^[59] der *Precursor* über mehrere Zwischenstufen reduziert wird. Im Fall von Curran *et al.*^[62] wird aus dem Lewis-Säure-Lewis-Base Addukt Trialkylaminboran *in situ* Boran für die Reaktion zur Verfügung gestellt.

Die Reaktionskinetik läuft dabei langsamer ab als bei Borhydriden und ist optisch über einen Farbumschlag erkennbar. Die entstehenden Partikel weisen eine Standardabweichung von bis zu 5 % auf.^[51] Neben Palladium-^[63] und Gold-Nanopartikeln^[64,65] konnten auch Nickel-Nanopartikel mit einer Größe von 3.2 nm in Oleylamin und Ölsäure unter Verwendung von TEAB synthetisiert werden.^[60,66]

Über die Reaktionsführung kann des Weiteren auch die geometrische Form eingestellt werden. So lassen sich unter anderem sphärische Partikel, Stäbchen, Würfel, Oktaeder und Sterne, sowie konvexe, konkave, hohle oder poröse Strukturen eingestellt werden.^[42]

4.3.2 Synthese- und Wachstumsmechanismen

Der Verlauf der Synthese von Nanopartikeln wurde 1950 von LaMer und Dinegar anhand der Schwefel-Hydrosolbildung evaluiert, wonach die Nukleation und das Wachstum getrennt ablaufen müssen.^[67] Die Produktbildung wurde in drei Phasen eingeteilt. Das sogenannte LaMer-Diagramm in Abbildung 6 (A) ist eine Auftragung der Zeit gegen die Konzentration des Monomers in der Lösung. Als erstes steigt die Konzentration des reaktiven Monomers bis zur kritischen Monomer-Konzentration (Phase I). Dies findet beispielsweise durch Lösen der Komplexe, Reduktion oder Zersetzen der Vorstufe beziehungsweise des *Precursors* statt. Die vorliegende Sättigungskonzentration ist abhängig vom gewählten Lösungsmittel und eingesetzten Monomer. Bei Überschreiten der kritischen Konzentration (c_{min}) wird ein metastabiler Zustand erreicht und die Anreicherungsphase (I) geht in die Nukleationsphase über (II). In der zweiten Phase findet die Keimbildung, auch Nukleation genannt, basierend auf der thermodynamischen Instabilität dieser übersättigten Lösung statt (Phase II). Zunächst steigt die Monomer-

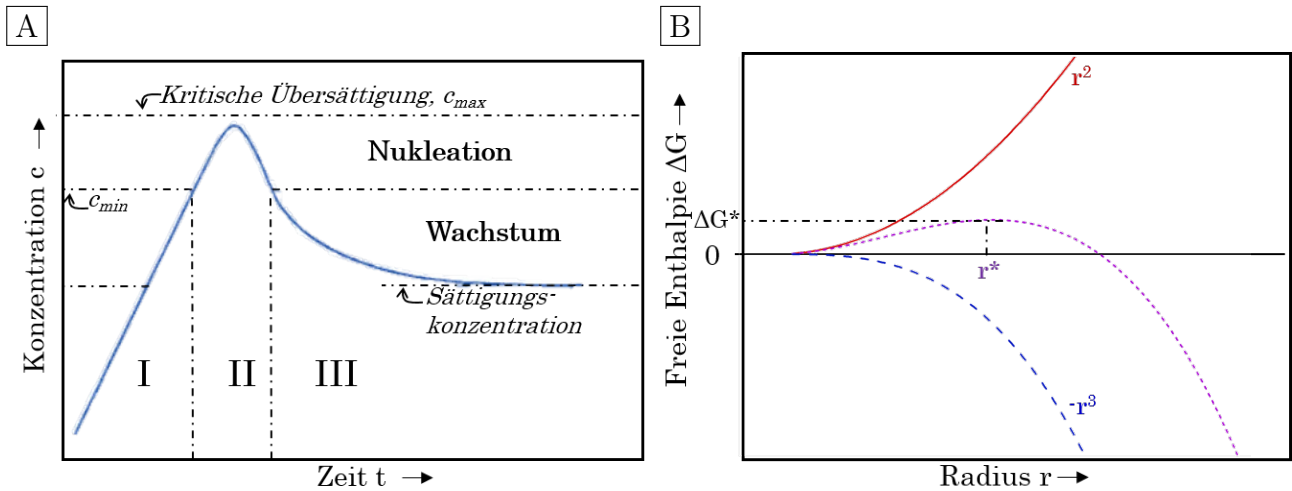


Abbildung 6: Schematische Darstellung des LaMer-Modells (A) und der Abhängigkeit der Partikelgröße von der freien Enthalpie (B). In (A) ist die Konzentration des Monomers als Funktion der Zeit dargestellt. Die Entstehung von Partikeln ist in drei Phasen, der Anreicherungs- (I), Nukleations- (II) und Wachstumsphase (III) unterteilt (Abbildung modifiziert nach LaMer und Dinigar^[67]). In (B) ist der Einfluss der Oberfläche (rot) und des Volumens (blau gestrichelt) auf die Gibbs-Energie ΔG (violett gepunktet) in Abhängigkeit des Radius (r) der gebildeten Keime dargestellt. Im Maximum der Gibbs-Energie-Funktion sind der kritische Radius r^* und die kritische Enthalpie ΔG^* markiert.

Konzentration trotz Keimbildung, da weiterhin Monomere freigesetzt werden, bis schließlich die Keimbildung und das -wachstum mehr Monomer verbrauchen als nachgebildet wird. Die Konzentration der Monomere sinkt folglich unter c_{min} und keine weiteren Keime werden gebildet. In der nachfolgenden dritten Phase, der Wachstumsphase, vergrößern sich die gebildeten Keime unter Verbrauch von Monomer (Phase III).^[67] Die benötigten Reaktanden für das Wachstum werden durch Diffusion in der Lösung zu den wachsenden Partikeln gebracht und dort mittels Reduktion in die Nanopartikel eingebaut. Je geringer die vorliegende Monomer-Konzentration desto langsamer verläuft diese Phase. In der Wachstumsphase darf diese Konzentration zudem nicht über die kritische Konzentration steigen, um eine erneute Nukleation und somit polydisperse Partikelgrößenverteilung zu vermeiden. Ein weiterer negativer Einfluss ist eine langsame Nukleation, also das lange Vorhandensein einer Konzentration über der kritischen Konzentration (c_{min}), sodass Nukleation und Wachstum gleichzeitig stattfinden, woraus ebenfalls eine polydisperse Verteilung resultiert.^[68]

Durch Verkürzung der Nukleations-Phase können in der anschließenden Wachstumsphase monodispersere Partikelsysteme erhalten werden, da das Wachstum der Keime gleichzeitig statt findet und alle Keime in gleicher Größe nach der zweiten Phase vorliegen. In Kombination mit einer langsamen Wachstumsgeschwindigkeit kann die kurze Nukleation vom Wachstum der Partikel getrennt werden, sodass ein monodisperses Partikelsystem entsteht. Ein schnelles Erreichen der kritischen Konzentration ist beispielsweise über die sogenannte *hot-injection*-Methode

umsetzbar. Dabei wird die Reaktionslösung auf eine hohe Temperatur erhitzt und der *Precursor* schlagartig in die heiße Lösung injiziert. Die Nukleation findet direkt nach Zugabe in kurzer Zeit statt, bis die Temperatur und Monomer-Konzentration unter einen kritischen Wert gesunken sind und nur das Wachstum der Partikel stattfindet. Die Nukleation reagiert dabei wesentlich sensibler auf Temperatur-Veränderungen als das Wachstum der Partikel.^[68,69]

Die klassische Nukleationstheorie ist von Gibbs in den 1870ern erhoben worden.^[70,71] Die Entstehung und das Wachstum der Partikel ist von der freien Enthalpie, also der Gibbs-Energie (ΔG), abhängig (siehe Abbildung 6 B). Die Keimbildung findet nicht direkt mit Überschreiten der Sättigungskonzentration statt, sondern erst bei c_{min} , da für die Keimbildung eine Energiebarriere überschritten werden muss. Im LaMer-Modell ist eine homogene Lösung ohne Staubkeime oder ähnliches vorhanden, die somit selbstständig in eine heterogene Lösung über gehen muss.^[67,72,73] Die benötigte Energie ist die sogenannte Gibbs-Energie.

Entstehende Keime besitzen eine geringere Energie pro Volumen als die Reaktionslösung. Dies kann auf ihre thermodynamische Stabilität zurückgeführt werden. Die Gibbs-Energie ist definiert als Summe aus dem Volumen- (ΔG_{Vol}) und dem Oberflächen-Term (ΔG_O) (siehe Gleichung 16). Mit steigender Oberfläche erhöht sich demzufolge auch die freie Energie der Partikel. Um die Oberflächenenergie möglichst zu minimieren, werden hauptsächlich sphärische Partikel ausgebildet.^[67,72]

$$\Delta G = \Delta G_{Vol} + \Delta G_O \quad (16)$$

Zur Berechnung der Oberflächenenergie der Partikel wird das Produkt des quadratischen Teilchenradius r , π und der Oberflächenspannung γ , also der freien Oberflächenenergie pro Flächeneinheit herangezogen (Gleichung 17).

$$\Delta G = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (17)$$

Der positive Oberflächen-Term ergibt als Addukt mit dem negativen Volumen-Term, bestehend aus dem Teilchenradius, π und der Differenz der freien Enthalpie der alten und neuen Phase ΔG_V , die Gibbs-Energie.^[72] Diese Differenz kann wie folgt weiter definiert werden:

$$\Delta G_V = -\frac{3k_B T \cdot \ln(S)}{V} \quad (18)$$

Damit das Teilchen entsteht, muss die neue Phase nicht thermodynamisch stabil, sondern lediglich stabiler als die Monomere in der Reaktionslösung sein. Die entstehende Differenz ΔG_V aus Gleichung 18 wird aus dem Produkt der Boltzmann-Konstante k_B , der vorherrschenden Temperatur T in der Reaktionslösung, dem Sättigungsgrad S und dem Quotienten des Volumens V der entstehenden Teilchen gebildet. Laut Gleichungen 16-18 und Abbildung 6 ist die Stabilität der entstehenden Partikel demzufolge von deren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis abhängig. Die kritische Gibbs-Energie (ΔG^*) ist das Maximum der Gibbs-Energie, was durch

die Summierung der Funktionen des Volumens und der Oberfläche, maßgeblich bestimmt durch r^2 und $-r^3$, entsteht (siehe Abbildung 6 B). Beträgt der Sättigungsgrad S , gebildet durch den Quotienten aus der Konzentration und der Löslichkeit des Monomers, einen Wert über eins, steigt die Funktion im Maximum r^* über null. Dieser Wert (ΔG^*) beschreibt die benötigte Aktivierungsenergie für die Nukleation. Die Berechnung der kritischen Energie und des zugehörigen Radius ist in Gleichung 19 und 20 definiert.^[74]

$$r^* = -\frac{2V\gamma}{3k_B T \cdot \ln(S)} \quad (19)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 V^2}{27[k_B T \cdot \ln(S)]} \quad (20)$$

Über die freie Gibbs-Energie kann mittels Ableitung und Nullsetzen der kritische Radius r^* bestimmt werden, der die minimal entstehende Keimgröße angibt. Erst ab dieser Größe ist die Bildung eines stabilen Keims ohne Zerfall in die Monomere möglich. Unterschreiten die gebildeten Keime hingegen diese Größe, ist es thermodynamisch günstiger, wieder in die Monomere zu zerfallen. Nur Keime mit größerem Radius als r^* wachsen in der dritten Phase nach LaMer zu Partikeln heran.^[73,74]

Im weiteren Verlauf des Wachstums sind verschiedene Mechanismen möglich. Einerseits kann die Größe durch Einbau des Monomers aus der Reaktionslösung nach LaMer erfolgen. Andererseits ist auch ein Wachstum über die Ostwald-Reifung oder Agglomeration im Verlauf der Reaktion möglich.

Die Agglomeration und das Wachsen einzelner Nukleationsteilchen kann nach Cantfort *et al.*^[75] in Konkurrenz zueinander stehen. Durch Agglomeration von Primärpartikeln entstehen Partikel im Mikrometer-Bereich. Dies ist neben der Reaktionsart, im Fall von Cantfort *et al.* beispielsweise die Hydrolyse zu Zirkonia-Partikeln, unter anderem auch von den eingesetzten Liganden und der Oberflächenladung abhängig. Eine Agglomeration kann auch bei Partikeln im Nanometerbereich ablaufen. So führt zum Beispiel die Zusammenlagerung von Platin-Partikeln zur Entstehung von Nano-Sternen^[76] oder *polypods*^[77].

Ostwald-Reifung tritt dann ein, wenn thermodynamisch ein Wachstum von Partikeln bevorzugt ist. Dabei lösen sich kleinere Partikel unter dem Wachstum größerer Partikel auf. Dies setzt voraus, dass sich die Atome wieder von den Partikeln lösen können, also die Reaktion reversibel ist, was nur bei geringen Gitterenergien der Fall ist. Nachgewiesen ist die Ostwald-Reifung bei Halbleiternanopartikeln, während bei Nanopartikeln basierend auf Metallen eine zu hohe Gitterenergie vorliegt.^[78]

Beim Wachstum über Anlagerung auf der Oberfläche der Nanopartikel ist der limitierende Faktor entweder die Diffusion oder die Reaktion der Monomere. Die Monomere werden an der Oberfläche verbraucht und neue diffundieren in diesen Bereich. Die Wachstumsrate kann nach

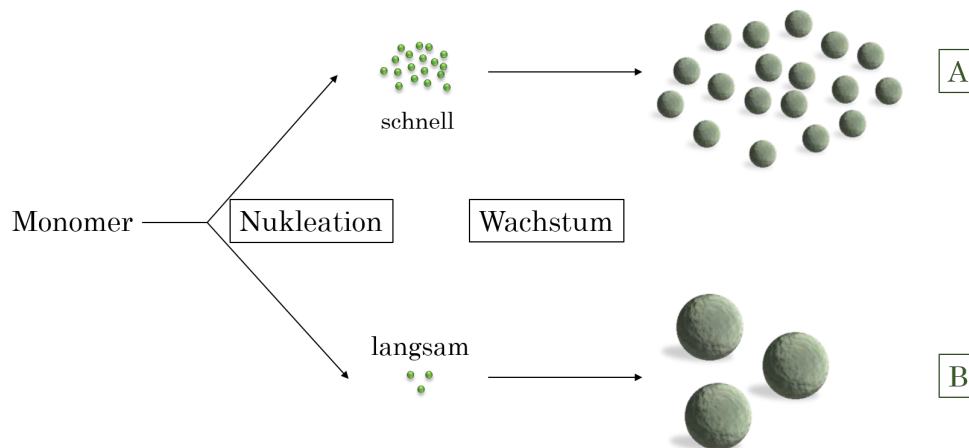


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Einflusses der Nukleationsgeschwindigkeit auf die Größe der entstehenden Nanopartikel. Eine schnelle Nukleation des Monomers erzielt viele Nukleationskeime, die zu kleinen Nanopartikeln wachsen (A). Hingegen sorgt eine langsame Nukleation für eine geringe Anzahl an Keimen, die mit der gleichen Menge an Monomer zu größeren Nanopartikeln wachsen (B). Modifiziert nach Shevchenko *et al.*^[78]

Gibbs-Thompson beschrieben werden, wenn die Diffusion den limitierenden Faktor darstellt. Weiteres Wachstum kann auch durch erneute Zugabe des Monomers erfolgen. Dabei darf die kritische Konzentration nicht überschritten werden, um Sekundär-Nukleation zu unterdrücken. Nach Heller *et al.*^[53] und Ahrens Dorf *et al.*^[52] ist zudem der Zeitpunkt der Monomerzugabe von Interesse, da neben einer polydispersen Verteilung sonst kein weiteres Wachstum erfolgt. Während des Verlaufes der Reaktion passiviert sich die Oberfläche der Nanopartikel, sodass diese der Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht.^[52,53]

Die resultierende Partikelgröße wird nicht nur durch die zugegebene Monomer-Menge in der Wachstumsphase sondern schon zu Beginn durch das Verhältnis von Nukleation zu Wachstum bestimmt (siehe Abbildung 7). Bei einer schnellen Reaktion werden in kurzer Zeit viele Keime gebildet, die folgend mit dem vorhandenen Monomer zu Partikeln wachsen. Es entstehen vergleichsweise viele kleine Partikel, im Gegenteil zu einer Nukleation, bei der die wenig entstandenen Keime zu größeren Partikeln wachsen. Dies ist nach Shevchenko *et al.*^[78] bei einer langsamen Nukleation der Fall, da auf die wenigen Keime die gleiche Menge an Monomer reagiert (siehe Abbildung 7). Das Verhältnis von Nukleation und Wachstum ist über mehrere Faktoren wie der Reaktionstemperatur und dem Sättigungsgrad beeinflussbar. Eine Erhöhung der Temperatur hat beispielsweise eine erhöhte Nukleationsrate zur Folge, sodass durch die höhere Anzahl an Keimen kleinere Partikel entstehen.

4.3.3 Bi- und multimetallische Strukturen

Neben zuvor beschriebenen monometallischen Nanopartikeln, kann auch eine Darstellung von Materialien bestehend aus verschiedenen Metallen erfolgen. Die Synthese erfolgt prinzipiell über den gleichen Mechanismus, jedoch muss berücksichtigt werden, dass eventuell unterschiedliche Reaktivitäten der Monomere und Größen der Metallatome vorliegen, die die Synthese beein-

flussen. Trotz dessen ist insbesondere bei der Darstellung von Katalysatoren ein bi- oder multimetallisches System von Interesse.

Eigenschaften:

Durch die Kombination des Katalysatormaterials Platin mit anderen Übergangsmetallen in Form von bi- oder multimetallischen Legierungspartikeln wie Ruthenium^[27,79,80], Cobalt^[81–83] oder Nickel^[81,83–85] kann die katalytische Aktivität noch weiter erhöht werden. Die bereits in Abschnitt 4.2 erwähnte Beeinflussung der Reaktionsmechanismen, wie den Reaktionszeiten und den Kohlenstoffmonoxid-Vergiftungsgrad, kann die Aktivität des Katalysators erhöhen. Durch die Kombination von verschiedenen Metallatomen wird die Bindungsgeometrie des Katalysators mit den Reaktanden (*structure effect*) und die Präsenz von bestimmten Facetten, den aktiven Seiten (*ensemble effect*), sowie die direkte Aktivität des Katalysators durch die Veränderung der d-Band-Struktur (*electronic effect*) beeinflusst.^[39] Abhängig vom hinzugefügten Metall liegt eine substitutionelle, interstitielle oder transformationelle Legierung vor.^[42] Die substitutionelle oder interstitielle Form verändert die Kristallstruktur des primären Metalls, hier Platin, nicht beziehungsweise kaum sondern beeinflusst diese nur über den *electronic effect* oder *structure effect*. Beim transformationellen Fall wird hingegen, durch die Einführung größerer Metallatome in das Gitter, die Kristallstruktur geweitet.

Die Gitterkonstanten einer Legierung verändern sich mit der jeweiligen Konzentration des Legierungsmetalle im Gemisch. Die lineare Veränderung spiegelt sich auch im XRD wieder und verursacht eine Verschiebung der Reflexe in Richtung des dominant vorliegenden Metalls, auch als VEGARDSche Regel bezeichnet. Die Netzebenenabstände werden bei höheren Anteilen eines größeren Atomes aufgeweitet und verursachen eine Verschiebung zu kleineren Winkeln in der Röntgenspektroskopie.^[86–88]

Die Daten von Röntgen-Absorptions Experimenten weisen auf eine starke Abhängigkeit der Oberflächenstruktur von Platin für die Sauerstoffreduktion hin. Die Adsorptionsstärke der Sauerstoff-Intermediate am Katalysator bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit und somit die Katalysegeschwindigkeit.^[89] Es werden für die Katalyse zwei bis drei benachbart vorliegende Platinatome benötigt (siehe Abschnitt 4.2, Gleichung 4, 13 und 14).

Aricò *et al.*^[27] führten drei Hypothesen an, nach welchen die *Promoter* den Katalysator beeinflussen. Zunächst können additive Elemente die elektrischen Eigenschaften verstärken oder als Redox-Intermediat agieren. Die elektronische Struktur des d-Bandes von Platin wird durch ein Additiv wie Ruthenium^[90] dahingehend beeinflusst, dass die Besetzung erniedrigt wird, was letztlich auch die Adsorption von Hydroxid- und Kohlenstoffmonoxid-Gruppen beeinflusst.^[17,90] Ein sterischer Effekt könnte positive Effekte auf die Oxidation ausüben.^[90,91] Eine andere Hypothese stellt die *Promoter* als blockierende Verbindung für die Kohlenstoffmonoxid-Vergiftung dar, sodass diese gehemmt wird.^[91]

Die bifunktionale Theorie beschreibt einen Mechanismus der Oxidationsverstärkung des Metha-

nols sowie des Vergiftungsintermediates. Durch die Adsorption von Sauerstoff- und Hydroxyl-Radikalen an den *Promotern* findet eine schnellere Reaktion des linearen Kohlenstoffmonoxids statt.^[36] Eine Kombination der bifunktionalen und elektronischen Theorie erklärt eine Erhöhung der Adsorption von Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche bei bereits geringen Potentialen und gleichzeitig eine Schwächung der Bindung zwischen Platin und Kohlenstoffmonoxid durch das additive Element.^[27]

Während sich bei der MOR Ruthenium-Platin-Legierungen als vielversprechende Materialien herausgestellt haben, ist für die ORR unter anderem eine Legierung aus Nickel und Platin favorisiert. Das kleinere Nickel-Atom verringert die Gitterkonstante in der *face-centered cubic* (fcc) Struktur, also verkürzt die *nearest neighbor* Abstände, bevorzugt für die ORR-Reaktionskinetik.^[27,89] Stamenkovic *et al.*^[84] erreichte somit eine Erhöhung der katalytischen Aktivität von einer Größenordnung durch Verwendung von Pt₃Ni(111) statt Pt(111), beziehungsweise fast zwei Größenordnungen im Vergleich zu kommerziellen Platin-Nanopartikeln. Die Abstände der oberflächlichen Atome sind essentiell für die Katalyse wie zum Beispiel bei den Reaktionsschritten mit Kohlenstoffmonoxid-Intermediaten unter Bindung an drei Platinatomen (siehe Abschnitt 4.2, Gleichung 4) oder der Reaktion vom adsorbiertem Wasser zu Platinoxid und -hydroxid unter Bindung an zwei Platinatomen (siehe Abschnitt 4.2, Gleichung 13). Für Cobalt und Chrom wurde als additives Legierungselement zudem eine Verbesserung der Ablösung des stark gebundenen Sauerstoff-Intermediats durch inter-atomare Elektronentransfere ermittelt. Somit verbessern diese Additive gleichzeitig die Sauerstoffreduktion, sowie die Methanol-Oxidation.^[92]

Neben einer Erhöhung der Katalyseleistung der Strukturen ist auch eine Verbesserung der Stabilität von Interesse. Wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, lösen sich unedlere Elemente wie Nickel durch ihr hohes Oxidationspotential über die Laufzeit des Katalysators aus den Strukturen. Einen möglichen Schutz bietet laut Kang *et al.*^[57,93] die Verwendung von Goldatomen. Während *Au-cluster* auf der Oberfläche der Katalysatoren eine erhöhte Stabilität, jedoch auch ein Blockieren der aktiven Zentrum hervorruft, kann der Einsatz von Au-Atomen in einer Zwischenschicht in den Nanopartikeln die benötigte Stabilität ohne Blockieren der Oberfläche gewährleisten. Diese Goldatome wandern während der Laufleistung aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenenergien der Elemente unter die Oberfläche der Katalysatoren, verbleiben laut Kang *et al.*^[57] unterhalb der obersten Atomlagen der Nanopartikel. Der Einfluss von Goldatomen auf die Langzeitstabilität in verschiedenen Katalysatorsystemen wird in dieser Arbeit weitergehend untersucht.

Darstellung:

Die Darstellung von Bi- und Multimetallischen Materialien erfolgt analog zu der Synthese von monometallischen Strukturen. Nach LaMer erfolgt eine Nukleation und ein anschließendes

Wachstum der Teilchen. Die Monomere verschiedener Metalle können sich in der Größe des Metallatoms, der Ladung, der Reaktionsgeschwindigkeit und in der gebildeten Kristallstruktur unterscheiden. Demzufolge ist eine Darstellung komplexer Natur. Ein reaktiveres Monomer A könnte beispielsweise schneller nukleieren, während das Monomer B nur auf die entstandenen Keime aufwächst, sodass ein Kern-Schale-System oder ein inhomogenes Legierungs-System entsteht. Zusätzlich ist diese Reaktion auch temperatursensibel, sodass die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich verläuft. Eine schnelle Reduktion beider Metalle, mit dem Präferieren des gleichen Gitters, ist somit für eine homogene Legierungsbildung zielführend.

Bei der Kombination zweier Metalle zu Legierungspartikeln können auch andere Darstellungsmethoden angewendet werden. Beispielsweise ist eine Legierungsbildung auch über die *galvanic replacement*-Methode^[94,95] möglich. Die Atome werden bei dieser Methode aufgrund von Standard-Reduktionspotentialen mit einem edleren Metall ersetzt. Es muss eine statistische Substitution vorhanden sein, um eine homogene Verteilung zu erhalten. Durch das Ersetzen von ganzen Atomlagen kann diese Methode auch zur Darstellung von Kern-Schale-Strukturen eingesetzt werden.^[96]

In dieser Arbeit sind monometallische Strukturen sowie die Synthese von bi-metallischen Schalen von Interesse. Die Eigenschaften und die Darstellung solcher Kern-Schale-Strukturen sind im folgenden Abschnitt näher erläutert.

4.3.4 Kern-Schale-Strukturen

Neben den Zielen die katalytische Aktivität weiter zu erhöhen und die Langzeitstabilität zu verbessern, ist auch die Reduzierung der verwendeten Platinmenge ein wichtiger Faktor, um die DMFC weiter kommerzialisieren zu können. Die hohe Preisgestaltung wird neben den noch zu geringen Produktionsmengen und den teuren Spezialkunststoffen wie beispielsweise NafionTM von DuPont zur Protonenübertragung auch durch den Katalysator bestimmt. Somit ist eine weitere Reduzierung des wertvollen Edelmetalls Platin bei gleichzeitiger Erhöhung der Aktivität ein Ziel dieser Forschung.

Ein Weg ist die Platinmenge über den Einsatz von Nanopartikeln zu reduzieren, die ein hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis besitzen und demzufolge mehr Platin an deren Oberfläche der Katalyse zur Verfügung steht. Da nur oberflächlich verfügbares Material katalytisch aktiv ist, kann der Preis noch weiter gesenkt werden, indem darunterliegende Atome aus anderen Materialien bestehen. In dieser Forschungsarbeit wurde beispielsweise kostengünstigeres Nickel als Kernmaterial verwendet.

Um nur die äußerste Schicht von Nanopartikeln aus dem katalytisch aktiven Material zu bilden, können Kern-Schale-Strukturen eingesetzt werden. Es bestehen vielfältige Synthesemethoden zur Darstellung der äußeren Schale, wie beispielsweise mittels physikalischer oder chemischer

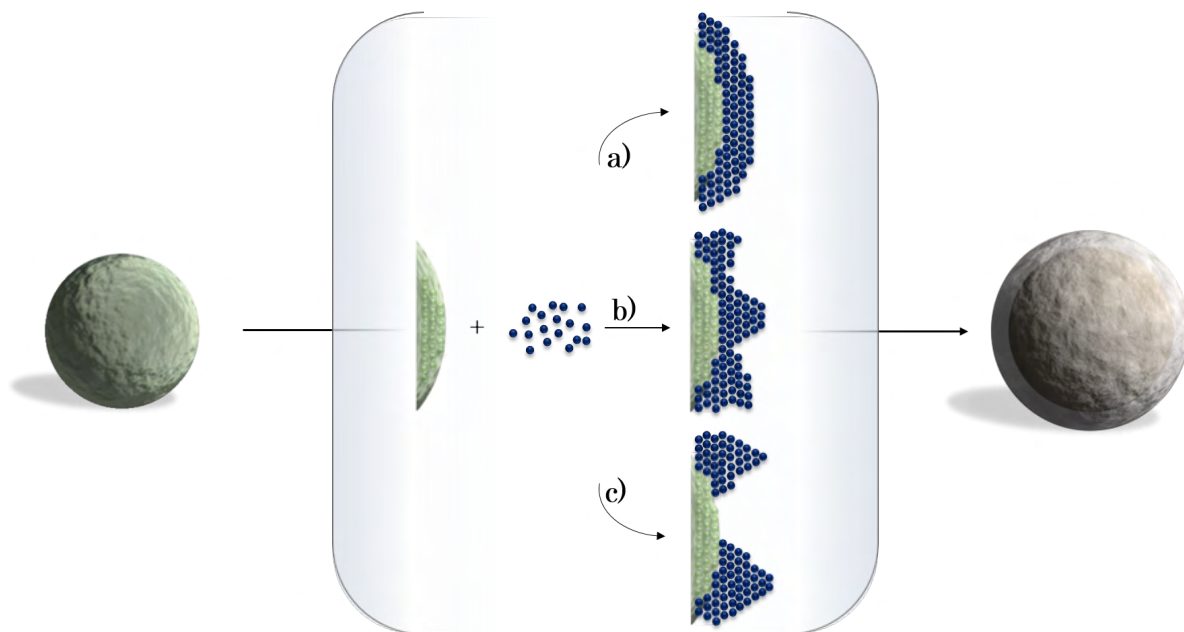


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Wachstumsmodelle von Kern-Schale-Partikeln. Die Schale, bestehend aus einem anderen Metall als der Kern, kann auf verschiedene Arten (a-c) aufwachsen. Bei a) ist das *layer-by-layer*-Wachstum, bei b) das *3D-island*-Wachstum und bei c) ein gemischter Mechanismus nach Stranski-Krstanov *et al.* dargestellt.

Gasphasenabscheidung (PVD und CVD) oder als Atomlagenabscheidung (ALD). Ein anderer Ansatz ist das nasschemische Verfahren, wozu auch die in dieser Forschung gewählte Methode gehört. Durch das sogenannte *galvanic replacement*, das teilweise auch für Legierungsbildung verwendet wird, werden in vorhandenen Nanopartikeln Atomlagen aufgrund von Standard-Reduktionspotentialen mit einem edleren Metall ersetzt. Eine andere Variante ist das Reduzieren einer Metall-Ausgangsverbindung, wodurch sich die Metallatome auf der Oberfläche der Kernpartikel ablagern.

Die in Abschnitt 4.3 erwähnten Einflüsse der *structure, ensemble und electronic effects* wirken auch im Kern-Schale-System. Wird als Kernmaterial ein größeres Element wie beispielsweise Gold oder Silber verwendet, entsteht Tension, also Zugspannung im Gitter des Platins. Bei kleineren Elementen wie Cobalt oder Nickel hingegen wirkt eine Druckspannung auf das Platin-Gitter, was Interdiffusion im Material unterbinden kann.^[42]

Die Synthese von einem zweiten Metall auf bereits existierende monometallische Partikel birgt andere Herausforderungen als eine Legierungsbildung. Primär ist das Wachstum auf bereits existierende Flächen thermodynamisch günstiger als eine homogene Nukleation, was auf die höhere Energiebarriere zurückzuführen ist. Die benötigte Energie für ein Wachstum auf eine existierende Kristallfläche ist von der Oberflächen- und Grenzflächenenergie aber auch von der Gitterenergie, die durch die entstehende Spannung aufgrund der verschiedenen Atomradien zustande kommt, abhängig.

Andere Methoden zur Darstellung von Kern-Schale-Partikeln sind beispielsweise die Unterpotentialabscheidung und elektrochemische Entlegierungsmethoden. Nach Zhang *et al.*^[97,98] wird eine Kupfer-Opferschicht verwendet, um unter Austausch mit Platin dünne Schichten zu erzielen. Das darunter liegende Kernmaterial (Nickel, Cobalt oder Palladium)^[97,98] bleibt dabei erhalten. Dies kann aufgrund der Redoxpotentiale durchgeführt werden. Das unedlere Kupfer wird in einer Bimetallkorrosion auch *galvanic replacement* genannt vom edleren Platin ersetzt. So können dünne Platin-Schichten dargestellt werden.

Ein anderer Ansatz nach Peng *et al.*^[99] ist ein Herauslösen einer Metallsorte aus der Oberfläche der Partikel, sodass eine reine Platin-Schicht entsteht. Im Fall von Peng *et al.*^[99] wird Silber in Silberplatin-Nanopartikeln elektrochemisch durch die Differenz der Redoxpotentiale entfernt.

Die Art und Weise, wie die Schalen durch Aufwachsen entstehen, kann auf verschiedene Mechanismen zurückgeführt werden, wie dem *layer-by-layer*-Wachstum auch Frank-van-der-Merwe^[100–103] (siehe Abbildung 8 a), dem 3D-*island*-Wachstum auch Volmer-Weber^[104] (siehe Abbildung 8 b) oder einem gemischten Mechanismus auch Stranski-Krasnanov^[105] (siehe Abbildung 8 c). Wie die zweite Atomsorte auf eine Oberfläche einer anderen Atomsorte aufwächst ist dabei abhängig von den freien Energien, wie der Energie der Grenzfläche zwischen Lösung und Substrat, zwischen Lösung und neuer erzeugter Oberfläche und zwischen Substrat und neuer erzeugter Oberfläche. Die Reaktion wird neben der Thermodynamik jedoch auch durch die Kinetik beeinflusst, sodass andere Produkte entstehen können als theoretisch ermittelt.^[100–105]

Das Wachstum ist zusätzlich von der Gitterfehlpassung, dem sogenannten *mismatch* der Atomgitter zueinander abhängig. Je nach Größenunterschied, also verschiedenen Gitterkonstanten, bilden sich unterschiedlich starke Gitterspannungen aus. Ist der Unterschied zueinander zu groß, findet keine Schalenbildung statt.

Für ein *layer-by-layer*-Wachstum ist nach Bauer und van der Merwe^[103] ein geringer Gitterunterschied zwischen den Metalloberflächen nötig, während bei einem leichten Unterschied der Stranski-Krasnanov und bei großem Unterschied der Volmer-Weber-Mechanismus einsetzt. Der Volmer-Weber-Mechanismus zeichnet sich durch eine Oberflächenbeweglichkeit der Atome aus, sodass zur Erniedrigung der Oberflächenenergie Inseln ausgebildet werden. Die Übergänge sind jedoch fließend und des Weiteren auch von der Beschichtungsmethode abhängig. So kann bei dem gemischten Mechanismus durch die hohe Gitterspannung auch eine Interkalation der Atome oder die Entstehung von *Culstern* statt finden.^[42,106] Ein weiteres Wachstum der Schale lässt die Mechanismen ineinander über gehen. Ab einer höheren Anzahl an aufgewachsenen Netzebenen ist kaum ein morphologischer Unterschied zwischen den unterschiedlich gewachsenen Schalen aus Abbildung 8 vorhanden. Die Inseln wachsen bei erhöhter Schalendicke zu einer homogenen Schicht zusammen. Somit ist insbesondere bei dünnen Schalen, beziehungsweise Zwischenschichten der Mechanismus von Interesse.

4.4 Ionomer und Kohlenstoffsubstrat

MEAs werden auf zwei verschiedene Weisen produziert. Die Katalysatoren werden zur besseren Oberflächenverfügbarkeit und guten elektrischen Übertragung entweder auf ein Substrat (engl. *catalyst coated substrate*, CCS) oder auf eine Membran (engl. *catalyst coated membrane*, CCM) geträgert. Das leitfähige Substrat dient dabei nur als Gerüst und trägt nicht zur Katalyse an sich bei. Die im Prozess abgegebenen und aufgenommenen Elektronen werden über das Substrat geleitet, während das Polymer (meist NafionTM von DuPont) zur Ionen-Leitung dient. Andere Anforderungen an das Substrat sind neben einer hohen Langlebigkeit und chemischen Inertheit, auch ein geringes Gewicht, eine große Oberfläche und eine gute Separierung der Katalysatorpartikel bei hohen Belegungsdichten. Somit kann das Potential des Katalysators voll ausgenutzt werden.

Meist wird Kohlenstoff als Trägermaterial verwendet, da es die genannten Bedingungen erfüllt. Die erhältlichen Morphologien von Kohlenstoff können vielfältig ausfallen – von Graphit-basierten, über amorph bis hin zum Komposit-Material. Über die Porosität, die Kristallstruktur und Additive kann das Substrat an die Anforderungen angepasst werden.

Die Katalysator-Kohlenstoff-Hybridmaterialien müssen eine dünne Schicht in der MEA darstellen, um Verluste in der Proton-Diffusion sowie im Stofftransport der Edukte, Reaktionszwischenprodukte und Produkte zu verringern. Die Verluste können zusätzlich mit einem entstehenden Überpotential oder einer Polarisierung der Elektrode einhergehen. Demzufolge werden bei Brennstoffzellen höhere Beladungsdichten als bei herkömmlichen Katalysatoren angestrebt. Gleichzeitig wird zusätzlich durch die Zugabe von Ionomeren in die Katalysatorfarbe die Protonen-Leitung zum Katalysator stark verbessert.^[107]

Es bestehen verschiedene Mechanismen, die die Aktivität des Katalysators über eine längere Betriebsdauer reduzieren (siehe Abbildung 9).^[108] Beispielsweise findet, wie in Abschnitt 4.2

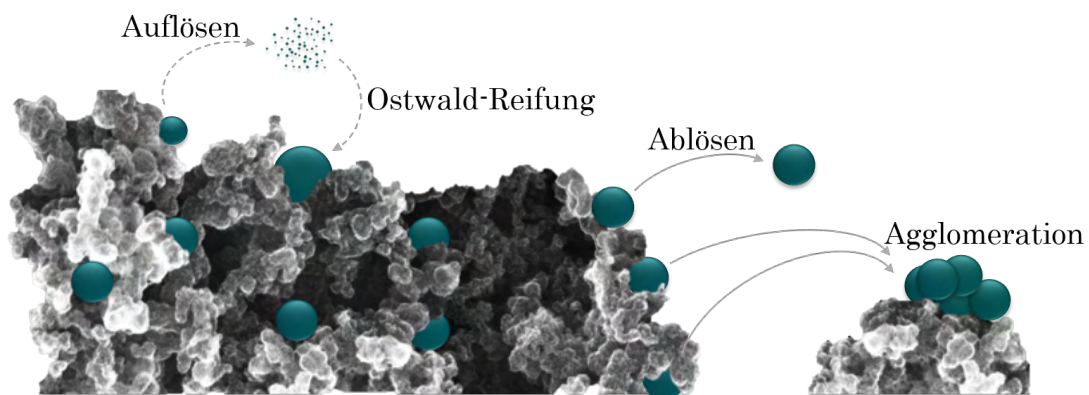


Abbildung 9: Schematische Darstellung der verschiedenen Degradationsmechanismen in Katalysatorfarben. Die Katalysatorpartikel auf Kohlenstoff lösen sich einerseits ab, lösen sich teilweise auf und wachsen an anderen Stellen wieder auf (Ostwaldreifung) oder agglomerieren andererseits unter Minimierung der Oberfläche.

bereits beschrieben, ein Herauslösen von Nickel bei Legierungs- und Kern-Schale-Partikeln unter Langzeitbelastung statt. Dadurch verliert ein Katalysator in Abhängigkeit der Partikelgröße und -zusammensetzung einerseits die favorisierte elektronische Beeinflussung des d-Bandes von Platin und zerfällt. Andererseits können poröse aktivitätserhöhende Oberflächen entstehen.^[44–46] Des Weiteren findet, wie in Abbildung 9 dargestellt, eine elektrochemische Ostwald-Reifung statt, die dafür sorgt, dass sich kleine Partikel auflösen und dabei zum Wachstum größerer Partikel beitragen. Somit steht weniger aktive Oberfläche der Katalysereaktion zur Verfügung.

Ist keine gute Haftung am Substrat vorhanden, kann sich ein Partikel auch ablösen und wäre somit nicht elektrisch angebunden. Durch eine Wanderung des Katalysators auf der Oberfläche des Kohlenstoffes finden Agglomerationen statt, die die Oberfläche ebenfalls minimieren.^[108]

4.4.1 Carbon black

Amorphe Kohlenstoffe werden in größerem Maßstab als Industrieruß, auch als *carbon black* bezeichnet, hergestellt. Die Ruße bestehen aus sogenannten Primärpartikeln sphär-ähnlicher Form im Nanometerbereich, die zu Agglomeraten koaleszieren. Je nach Edukt und Darstellung variieren deren Eigenschaften wie Partikelgröße, -verteilung und Dichte.^[107] Anders als der Ausdruck "amorpher" Kohlenstoff suggeriert, handelt es sich bei den Primärpartikeln von *carbon black* um para-kristalline Materialien. Die Schichten liegen in graphenartiger Struktur vor, wobei jeder Kristallit als turbostratische Schicht ohne 3D-Fernordnung mit unterschiedlichen Schichtabständen vorliegt.^[109]

Außer der dadurch vorhandenen guten elektrischen Leitfähigkeit muss sich das Material auch gut verarbeiten lassen. Obwohl Kohlenstoff ein hydrophobes Material ist, sollte während der sogenannten Tintenherstellung dieser nicht zu stark verklumpen und somit eine gleichmäßige Verteilung durch Rakeln oder Sprühen verhindern.

Das in dieser Arbeit verwendete und kommerziell erhältliche Produkt Vulcan® XC 72R ist ein Kohlenstoffmaterial mit hoher Porosität und einer Dichte von 1.7-1.9 g/cm³ und einer spezifischen Oberfläche 254 m²/g.^[110,111] Dieses Trägermaterial weist trotz hydrophobem Kohlenstoff eine gute Dispergierbarkeit in Wasser-Alkohol-Lösungen auf. Durch die hohe Oberfläche können sich die Katalysatorpartikel homogen verteilen und werden trotz hoher Belegung voneinander separiert. Dadurch wird eine Agglomeration der Partikel während des Katalyseprozesses durch die in Abschnitt 4.2 beschriebenen Alterungen verhindert.

Werden höhere Temperaturen in der Zelle eingesetzt, weist *carbon black* Degradation und Massenverluste auf. Der Kohlenstoff wird elektrochemisch oxidiert, was zusätzlich durch die katalytische Wirkung von Platin beschleunigt wird. Eine Erhöhung der Temperatur sowie auch eine Erhöhung der Platinbeladung bewirken eine verstärkte Oxidation.^[112,113] Diese Problematik besteht durch die katalytische Wirkung schon bei den verwendeten Betriebstemperaturen zwischen 60 und 130 °C^[17] bei DMFCs.

4.4.2 Kohlenstoffnanoröhren

Eine Alternative zu den klassischen, Graphen-basierten Substraten sind Kohlenstoffnanoröhren (CNTs). Die Röhren mit einem Durchmesser im Nanometerbereich und Längen bis hin zum makroskopischen Bereich bestehen aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und großen Oberfläche. Die Graphen-ähnlichen Lagen sind dabei zu Röhren gerollt und können als ein- oder mehrwändige Versionen, sogenannten *single* oder *multi wall carbon nanotubes* (SWCNT und MWCNT) vorliegen. Eine SWCNT kann als Graphen-Lage mit einer Wanddicke genau eines Kohlenstoffatoms beschrieben werden.

Wie in Abbildung 10 dargestellt, können die Kohlenstoffnanoröhren unterschiedliche interne Strukturen aufweisen. Abhängig von der Ausrichtung der Graphen-Struktur zur vertikalen Aufrollrichtung wird zwischen der Zick-Zack, der *arm-chair* und der chiralen Struktur unterschieden. In Abbildung 10 a) sind beispielhaft eine (5,5)-*arm-chair* (A) und eine (10,0) Zick-Zack-Struktur (B) dargestellt. Wie in Abbildung 10 b) schematisch dargestellt, wird zur weiteren Definition der Chiralität das Indexpaar (n, m) verwendet. Aus der jeweiligen Struktur lassen sich auch unterschiedliche elektronische Eigenschaften vorhersagen.

Wie in Graphen sind in der sp^2 -hybridisierten Bindung von den CNTs drei Elektronen eingebunden, sodass das vierte freie Elektron eine π -Bindung ausbilden kann. Das mobile Elektron sorgt somit für eine hohe elektrische Leitfähigkeit des Materials.^[107] Neben der sehr guten elek-

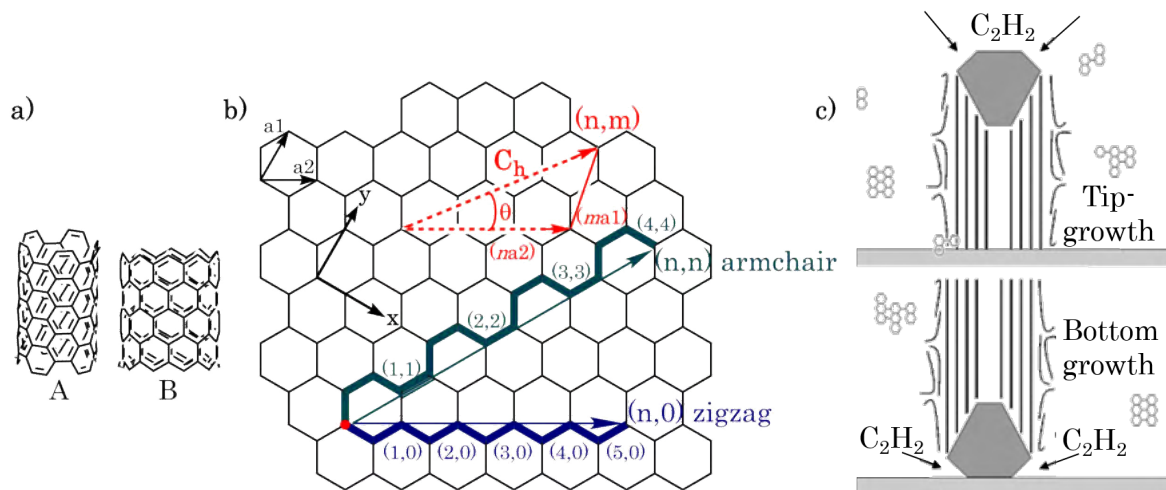


Abbildung 10: Darstellung der Struktur von Kohlenstoffnanoröhren bestehend aus Graphen-ähnlichen Lagen, die zu geschlossenen Röhren zusammen gerollt sind (a). Dabei sind je nachdem wie die Graphen-Struktur zur Aufrollrichtung steht, verschiedene Strukturen möglich. Im Beispiel a) handelt es sich um eine (5,5)-Armchair (A) und um eine (10,0) Zick-Zack-Struktur (B). Die Struktur entsteht durch die unterschiedlichen Aufrollrichtungen (b): die Zick-Zack, *arm-chair* oder chirale Struktur. Das Wachstum von CNTs kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen (c). Die CNTs können aus dem Substrat mittels *bottom growth* wachsen oder mit dem Katalysatorpartikel herauswachsend beschrieben werden, auch als *tip growth* bezeichnet. Abbildung c) modifiziert nach Klinke *et al.*^[114]

trischen Leitfähigkeit besitzt das Material auch gute thermische und mechanische Eigenschaften sowie eine hohe Stabilität in basischen und sauren Medien.

Die Herstellung von CNTs kann auf unterschiedliche Weisen durchgeführt werden. Unter erhöhter Temperatur und unter Zugabe einer Kohlenstoffquelle wachsen CNTs aus den mit Kohlenstoff gesättigten Katalysator heraus. Gängige Methoden sind beispielsweise neben der CVD-Methode^[114] auch die Entladung im Lichtbogen^[115] oder mittels eines Hochenergie-Lasers.^[116] Zunächst reichert sich bei der Hochtemperatursynthese Kohlenstoff im Katalysatorpartikel an bis die Sättigungskonzentration erreicht ist.^[114] Der Kohlenstoff segregiert daraufhin endotherm zu einer unreaktiveren Facette der Partikel. Die Bildung der hybridisierten Struktur über Diffusion von Kohlenstoff im Partikel wird durch den entstehenden Dichtegradienten angetrieben.^[117] Anschließend wächst die sp^2 -hybridisierte Struktur der CNTs, aus dem Katalysator heraus. Die dafür benötigte Temperatur liegt bei 800 °C, wobei die Kohlenstoffquelle Acetylen in seine Bestandteile zerfällt oder durch Verwendung von Katalysatoren reduziert wird. Ab einer Reaktionstemperatur von 500 °C und verstärkt ab 620 °C sind erste CNTs bei Verwendung von Eisen als Katalysator sichtbar.^[118] Bei der Verwendung von Katalysatoren für die CNT-Synthese sind, wie in Abbildung 10 C) gezeigt, zwei verschiedene Wachstumsmechanismen möglich: das *bottom growth* und das *tip growth* Wachstum.^[114,117] Der Mechanismus ist dabei unter anderem abhängig von der Festigkeit des Katalysators. Bei starker Bindung an das Substrat findet ausschließlich ein *bottom growth* Wachstum statt. Als Katalysator kann das Substrat fungieren oder ein aufgebracht Material wie Eisennitrat^[114] verwendet werden.

Die Größe der synthetisierten CNTs ist abhängig von der Größe der Katalysatorpartikel, aus denen die Nanoröhren nach Übersättigung herauswachsen, sowie der Edukt-Konzentration und Reaktionstemperatur.^[114,118-121] Durch Variation des Partikeldurchmessers kann demnach der CNT-Durchmesser variiert werden. Dies ist bis zu einer reduzierten Größe von 0.7 nm im Durchmesser möglich, welches die geringstmögliche Größe darstellt. Bei kleineren Katalysatorpartikeln werden trotzdem 0.7 nm große CNTs mit jedoch einer erhöhten Dichte an Defekten synthetisiert. Der Versuch der kontrollierten Synthese ist dabei schon seit Jahren nicht aus dem Fokus der CNT-Forschung gerückt.

Es gibt viele Faktoren, die die Synthese beeinflussen. Neben dem Katalysator und der Temperatur haben auch die Eduktkonzentration und -spezies Einfluss auf das entstehende Produkt. Während der Synthese entsteht amorpher Kohlenstoff als Nebenprodukt, der sich auf den Oberflächen absetzt. Dadurch entsteht eine Vergiftung des Katalysators während der Synthese und das Wachstum der Nanoröhren wird somit begrenzt. Dieser Mechanismus kann durch den Einsatz von Wasser unterdrückt werden. Wasser fungiert in diesem Zusammenhang als schwaches Oxidationsmittel auf der Oberfläche des Katalysators und verlängert somit dessen Lebensdauer. Bei zu hohem Wasser-Einsatz können jedoch Defekte an den CNTs entstehen und somit die Wachstumsrate reduziert werden.^[122,123]

4.4.3 Ionomer

Das Ionomer wird in der DMFC benötigt, um Protonen durch die Zelle zu leiten. Die Protonen entstehen während der Reaktion von Methanol (MOR) zu Kohlenstoffdioxid über mehrere Zwischenschritte (siehe Abschnitt 4.2). Die Wasserstoffionen diffundieren von der Anode zur Kathode und reagieren mit Sauerstoff zu Wasser. Neben diesen Ionen werden jedoch auch Methanol und Wasser aufgrund ihrer polaren Gruppen von der Anode zur Kathode geleitet. Das Methanol *crossover* bewirkt ein unerwünschtes Mischpotential in der Brennstoffzelle. Demzufolge werden Ionomere gesucht, die eine gute Leitfähigkeit für Protonen aufweisen ohne dabei ein *crossover* zuzulassen.^[19,27,29]

Das häufig verwendete Ionomer NafionTM von DuPont basiert auf dem Polymer Teflon mit zusätzlichen Sulfonatgruppen (siehe Abbildung 11). Diese teuren Polymerelektrolyte sind platzsparend und leiten keine Elektronen. Das Polymer darf für eine gute Ionenleitung nicht austrocknen und wird einerseits durch das im Brennstoff enthaltene Wasser und andererseits durch das kathodisch entstehende Wasser befeuchtet.^[17]

Nafion besitzt eine hohe ionische Leitfähigkeit aufgrund der polaren Sulfonatgruppen. Diese ermöglichen jedoch auch die Diffusion von Methanol, was ebenfalls polar ist.^[27] Die Rate der Permeation kann nach Thomas *et al.*^[124] um 50 % oder mehr minimiert werden, indem die Methanol-Konzentration in der Zelle herabgesenkt wird. Zusätzlich kann die Brennstoffnutzung auf 80-90 % durch eine Erhöhung der Stromdichte der Zelle gesteigert werden.^[124]

Trotz dessen werden alternative Polymere mit einer geringen Methanolpermeabilität (weniger als 10^{-6} mol/(min·cm²)) bei gleichzeitig hoher Protonenleitfähigkeit ($5 \cdot 10^{-2}$ Ω⁻¹cm⁻¹) gesucht. Ionomere wie sulfonierte Poly(etheretherketone) und Poly(ethersulfone) weisen gute mechanische und protonenleitfähige Eigenschaften auf, derzeit sind die Langzeitstabilitäten allerdings noch zu gering. Durch den Einsatz von teilweise heißem Methanol löst es sich insbesondere durch die Sulfonatgruppen auf. Eine zusätzliche Vernetzung (*crosslinking*) könnte dem entgegenwirken und über den Grad der Vernetzung zudem die Methanol-Permeation gesteuert werden.^[27,125]

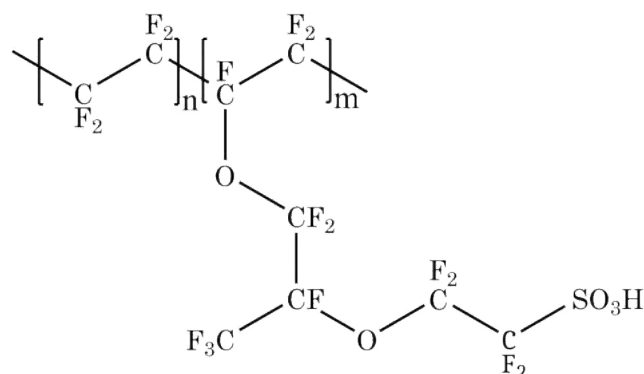


Abbildung 11: Darstellung der Struktur des Ionomers NafionTM von DuPont, ein perfluoriertes Copolymer mit einer ionisch leitenden Sulfonatgruppe.

5 Zielstellung

Ziel dieser Dissertation war die Synthese und Charakterisierung von Kern-Schale-Schale-Nanopartikel (engl. *core-shell-shell-nanoparticles*, CSSN) mit Partikeldurchmessern von 3 - 20 nm, dafür wurden insbesondere Gold- und Palladium-basierte Nickelplatin-Systeme untersucht. Als Basis dienten Nickel-Kerne, die mit Gold oder Palladium beschichtet und anschließend mit einer Nickelplatin-Legierung verschalt wurden. Die äußere Verschalung mit Nickelplatin dient als katalytisch aktive Oberfläche der Nanomaterialien (Abbildung 12).

Die sphärischen CSSN wurden auf Basis einer dreistufigen nasschemischen Batch-Synthese nach Kang *et al.*^[57,93] synthetisiert, die in dieser Arbeit modifiziert wurde.

Die CSSN sollten auf ihre Tauglichkeit als Katalysator für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (engl. *direct methanol fuel cells*, DMFCs) mittels Cyclovoltammetrie (CV) überprüft werden. Dies erfolgte auf Basis des Kohlenstoffsubstrates Vulcan® XC 72R als Trägermaterial. Des Weiteren wurde auch das Trägermaterial variiert, indem alternativ Kohlenstoffnanoröhren (engl. *carbon nanotubes*, CNTs) verwendet wurden, die im Reaktor mittels chemischer Gasphasendeposition (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) hergestellt wurden. Die CNTs wurden dann ebenfalls mit Nickelplatin-Legierungspartikel beschichtet und als Katalysatormaterial evaluiert. Für die Analytik wurde die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Charakterisierung der Produkte bezüglich der Morphologie und Partikelgrößenverteilung herangezogen. Es wurde des Weiteren auch die Röntgendiffraktometrie (engl. *x-ray diffraction*, XRD) und die energie-dispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) zur Untersuchung der Kristallstrukturen und Elementverteilungen herangezogen.

Die Tinten aus Kohlenstoff und CSSN konnten nach thermogravimetrischen Analysen (TGA) hergestellt und mittels Rasterelektronenmikroskopie (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) vor und nach den elektrochemischen Untersuchungen charakterisiert werden.

Des Weiteren sollten aus Kern-Schale-Schale-Partikeln und Kohlenstoff als Trägermaterial bestehende Katalysator-tinten sowie aus Legierungspartikel auf CNTs bestehende Katalysatormaterialien hergestellt werden und in einer DMFC getestet werden.

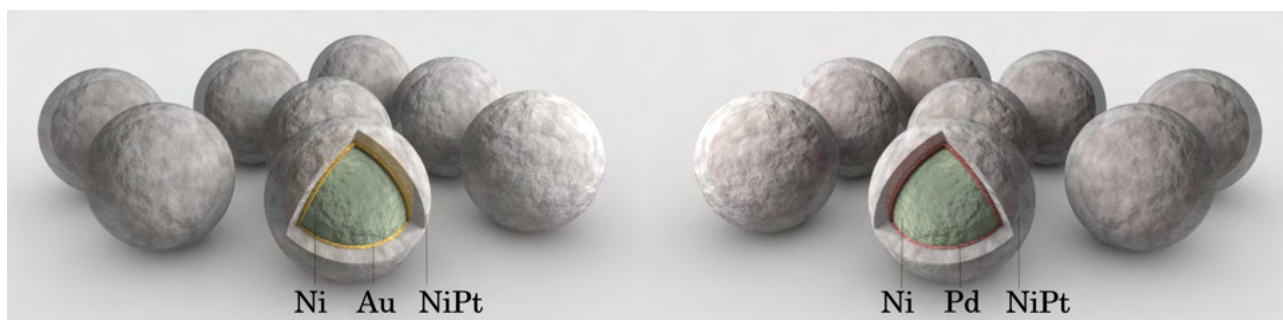


Abbildung 12: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit hergestellten Katalysatormaterialien: CSSN mit einer Gold-Zwischenschicht und einem Aufbau aus Ni/Au/NiPt (links) sowie einer Palladium-Zwischenschicht und einem Aufbau aus Ni/Pd/NiPt (rechts) zur Darstellung und Charakterisierung von Katalysatoren für DMFCs.

6 Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Teil des Projektes wurden Nickel/Gold/Nickelplatin- (Allgemeine Arbeitsanweisung siehe Abschnitt 7.3.1), Nickel/Palladium/Nickelplatin- (Allgemeine Arbeitsanweisung siehe Abschnitt 7.3.2) und Nickel/Palladiumgold/Nickelplatin-Kern-Schale-Schale-Partikel (Allgemeine Arbeitsanweisung siehe Abschnitt 7.3.3) in einer modifizierten Synthese basierend auf der Vorschrift von Kang *et al.*^[93] hergestellt.

Die Produkte wurden folgend mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) charakterisiert und verglichen (siehe Abschnitte 6.1, 6.2 und 6.4). Des Weiteren wurden die im ersten Teil hergestellten Katalysatoren unter Verwendung von *Carbon black* als Trägermaterial mit NafionTM als Ionenleiter versehen und auf ihre elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) mittels Cyclovoltammetrie (CV) in Abhängigkeit der Schalendicke und elementaren Zusammensetzung untersucht. In einem Degradationsexperiment über 1000 Stunden wurde die Langzeitstabilität exemplarisch für Gold-basierte Nanopartikel untersucht (siehe Abschnitt 6.3.1).

Im zweiten Teil des Projektes wurden Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) mittels Gasphasenabscheidung (CVD) auf Edelmetallgittern aufgewachsen (Allgemeine Arbeitsanweisung siehe Abschnitt 7.3.6). Es folgte eine Untersuchung der Belegung und Homogenität der CVD-Beschichtung mittels Rasterelektronenmikroskopie (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) in Abschnitt 6.5. Anschließend wurden hierarchische Hybridmaterialien aus Nickelplatin-Legierungspartikeln auf Gittergewachsenen CNTs dargestellt (Allgemeine Arbeitsanweisung siehe Abschnitt 7.3.7). Die Trägerung wurde mittels SEM und energiespezifischer Rückstreuelektronen (EsB) charakterisiert und mit NafionTM als Ionenleiter auf die elektrochemischen Eigenschaften anhand von CV-Messungen untersucht (siehe Abschnitt 6.5).

6.1 Darstellung von Nickel/Gold/Nickelplatin-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln

Die Darstellung der Nickel/Gold/Nickelplatin-Kern-Schale-Schale-Nanopartikel (CSSN) erfolgte auf Basis einer modifizierten Literaturvorschrift von Kang *et al.*^[93] (siehe Allgemeine Arbeitsanweisung 7.3.1). Die Synthese besteht dabei aus drei Teilsynthesen, wobei die ersten beiden, die Synthese von Nickel-Kernen und der Gold-Zwischenschicht, direkt nacheinander ohne Reinigung durchgeführt wurden. Die dabei entstehenden Ni-, Ni/Au- und Ni/Au/NiPt-Materialien wurden anschließend charakterisiert, die Synthese des Nickel-Kerns optimiert, die Goldschicht variiert und verschiedene Elementverhältnisse in der Außenschale eruiert.

6.1.1 Charakterisierung

Die bei der Standardsynthese (siehe Allgemeine Arbeitsanweisung 7.3.1) entstehenden Ni-Kerne, Ni/Au-Kern-Schale und Ni/Au/NiPt-CSSN sind exemplarisch in Abbildung 13 dargestellt. Die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme A zeigt das Produkt der Nickel-Kern-Synthese. Bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C, Oleylamin als Lösungsmittel und Triethylaminboran TEAB als Reduktionsmittel können Partikel mit einem Durchmesser von 3 nm synthetisiert werden. Bei nachfolgender Gold-Schalensynthese entstehen Produkte, wie exemplarisch in Abbildung 13 B dargestellt. Teilweise entstehen größere Partikel, was auf die Zugabe von Gold zurückzuführen ist. Durch Verwendung dieser Produkte in der Nickelplatin-Schalensynthese entstehen je nach Synthesebedingung CSSN-Strukturen mit 5 bis 15 nm Durchmesser (Abbildung 13 C und D).

Die erhaltenen Produkte wurden mittels TEM auf ihren Durchmesser, Oberflächenbeschaffenheit und Morphologie untersucht. Der Durchmesser wurde mittels der Software *ImageJ* über die durchschnittliche Kreisfläche von >200 Partikeln ermittelt. Die Histogramme eines exemplarischen Ni/Au/NiPt-CSSN-Produktes und dessen Ni/Au-Zwischenproduktes sind im Anhang (Abschnitt 7.3.7, Abbildung 59) hinterlegt.

Die synthetisierten CSSN wurden mittels EDX und AAS auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die umgesetzte Menge ist einerseits für die Überprüfung einer erfolgreichen Synthese von Interesse und andererseits für die elektrochemische Untersuchung nötig. Die Aktivität, die *electrochemically active surface area* (ECSA) wird in Oberfläche pro Masse Platin bestimmt. Die theoretische Zusammensetzung bei 19.8 μmol , also 0.5 Monolagen, beträgt 73 a% Nickel, 3 a% Gold und 23 a% Platin.

In Abbildung 14 sind exemplarische TEM-Aufnahmen vom *mapping* der einzelnen Elemente von den Ni/Au/NiPt-CSSN dargestellt. In grün ist Nickel, in blau ist Platin und in violett ist

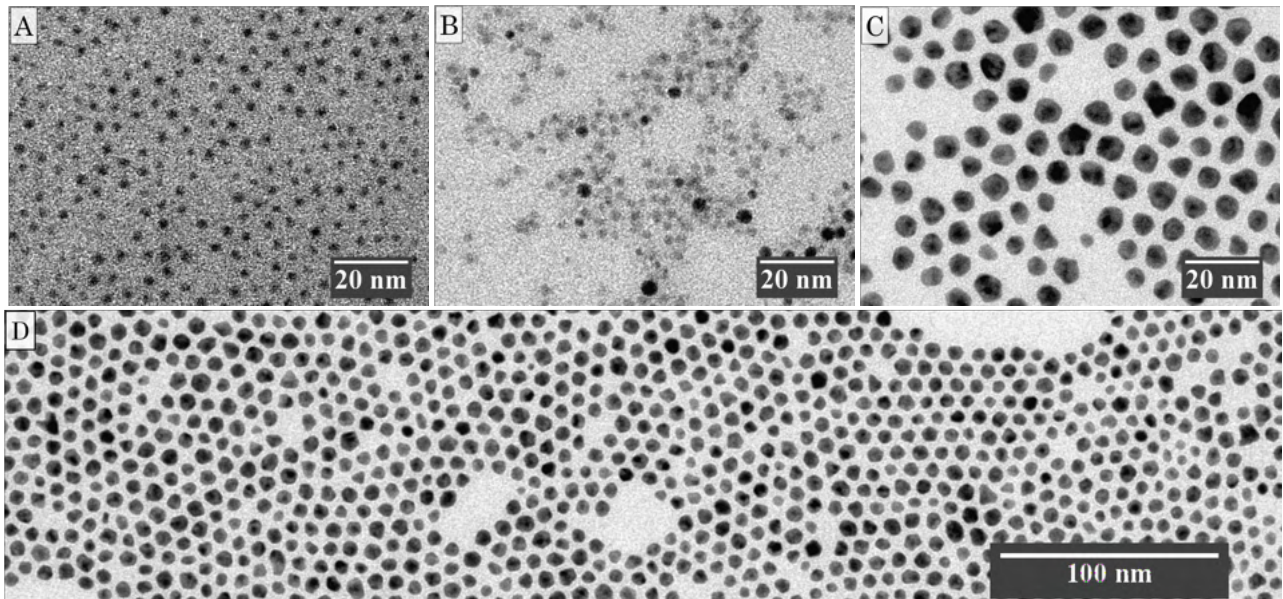


Abbildung 13: Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Nickel-Kerne (A), Nickel/Gold-Kern-Schale-Nanopartikel (B) und Nickel/Gold/Nickelplatin-CSSN (C und D).

Gold hinterlegt. Nickel ist in der Aufnahme in fast allen Partikeln vorhanden, jedoch sind zwei Nanopartikel auf der linken Seite der *high resolution* transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme erkennbar, die wenig Nickel aber Platin und Gold enthalten. Bei den gezeigten Nanopartikeln ist in der Mitte Gold und in einem etwas größeren Radius Nickel, mit Verringerung der Konzentration außen, jedoch nicht in der Mitte vorhanden. Platin besitzen alle gezeigten Partikel. Die größeren in der Mitte der Abbildung weisen zudem eine Verringerung der Platinintensität im Kern der Partikel auf. Dies deutet auf eine Kern-Schale-Struktur oder zumindest auf eine erhöhte Konzentration von Platin im Außenbereich hin. Ob ein Nickel-Kern oder eine Nickel-Gold-Legierung vorhanden ist, kann somit nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die beschriebenen Partikel ohne Nickel könnten sich durch Homonukleation von Gold gebildet haben. Die Goldatome der Partikel besitzen einen ähnlichen Atomradius wie Platin und weisen somit einen Unterschied von 14 % zur Nickelatomgröße auf, sodass ein Wachstum von Platin bevorzugt auf Gold abläuft. Dieser Atomradien-Unterschied ist nach den Hume-Rothery-Regeln^[126] im kritischen Bereich. Ein Aufwachsen von Nickel auf Ni/Au-Kern-Schale oder NiAu-Legierungspartikeln, die beide als $Fm\bar{3}m$ im kubisch flächenzentrierten Gitter (*face centered cubic*, fcc) vorliegen, ist hingegen nicht gemindert, da die Kristallstruktur von Nickel durch Gold etwas vergrößert wird, jedoch keine reine Gold-Packung vorhanden ist.

Die Homonukleation von Gold beeinflusst auch die Zusammensetzung aller CSSN, da Platin und Gold für deren Wachstum nicht mehr zur Verfügung stehen. Demzufolge ist eine Unterdrückung der Homonukleation für eine homogene CSSN-Synthese essentiell. Eine Homonukleation erfolgt wie in Abschnitt 4.3.2 näher erläutert, wenn die Konzentration an Gold überhalb der kritischen Nukleationskonzentration steigt. In Abschnitt 6.1.3 ist eine Variation der Goldmenge und der

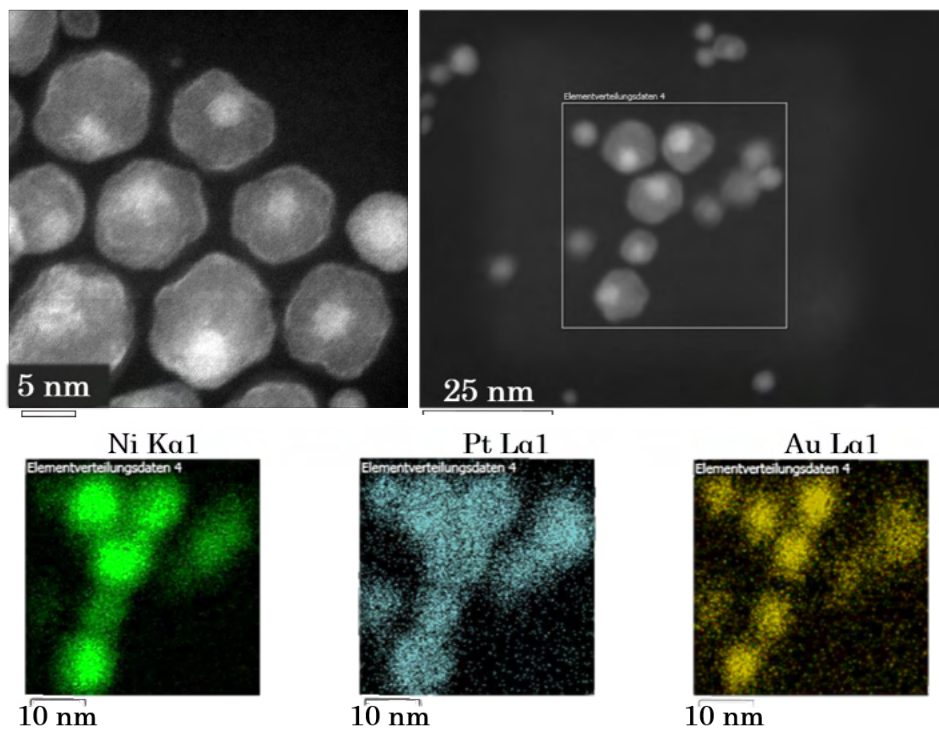


Abbildung 14: Exemplarische *high-resolution* transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Ni/Au/NiPt-CSSN nach der Standardsynthese (oben) und die graphische Darstellung der orts aufgelösten Intensitäten der Elemente mittels *EDX-mapping* im STEM (unten). Das *mapping* weist eine höhere Goldkonzentration im Zentrum und Platin im Außenbereich der Partikel auf. Dies deutet auf einen erfolgreichen Einbau der Elemente ohne Aussage über abgeschlossene Kern-Schale-Strukturen hin.

Einfluss dessen auf die Struktur und Aktivität der CSSN näher beschrieben.

Die Struktur der Partikel hat auch einen direkten Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren. Die Oberfläche der CSSN ist die katalytisch aktive Fläche für die Reaktionen, aber wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben, besitzen auch die darunterliegenden Atomlagen einen Effekt auf die Platinatome. Durch eine Legierung mit Nickel wird die d-Band-Struktur verändert und gleichzeitig ist eine andere Gitterstruktur als bei reinem Platin vorhanden. Die kleineren Nickelatome bilden ein Gitter mit einem geringeren Gitterparameter von 3.52 \AA , während dieser bei Platin 3.92 \AA beträgt. Es bildet sich eine Gitterspannung, ein sogenannter *strain* auf die Struktur aus, der die Atomabstände des Platins verringert. Es ergibt sich eine veränderte Reaktionskinetik, bei der die Reaktion beschleunigt und eine Vergiftung mit linearem Kohlenstoffmonoxid verringert wird (siehe Abschnitte 4.2 und 4.3.3).

Die katalytische Oberfläche wird in der Cyclovoltammetrie (CV) mittels Deckschicht-Untersuchungen in Schwefelsäure, also der Adsorption und Desorption von Wasserstoff an Platin, untersucht. Die Sorption erfolgt dabei an den Facetten der Nanopartikel unterschiedlich stark. Wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, sind je nach Reaktion verschiedene Gitter-Facetten geeig-

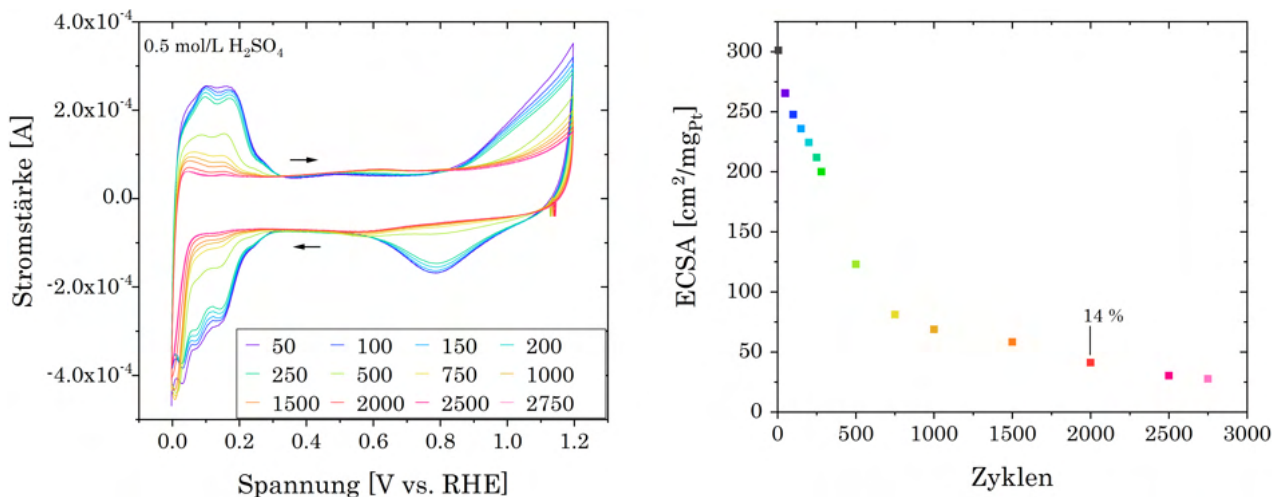


Abbildung 15: Auftragung der elektrischen Spannung gegen die Stromstärke bis 2750 Zyklen links und Darstellung der Aktivität (ECSA) gegen die Zyklenzahl rechts. Gezeigt ist ein exemplarisches Deckschichtdiagramm einer Katalysatorlösung aus 20 w% synthetisierten Ni/Au/NiPt-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln auf Vulcan® XC72 mit Nafion™. Die Messung erfolgte bei 100 mV/s in Stickstoff-gesättigter Schwefelsäure (0.5 mol/L), wobei die schwarzen Pfeile die Laufrichtung anzeigen. Dargestellt sind ausgewählte Deckschichten bis 2750 Zyklen (links) und die Abnahme der Aktivität in selbiger Farbe (rechts). Der verwendete Katalysator wurde nach der Allgemeinen Arbeitsanweisung aus Abschnitt 7.3.4 synthetisiert.

net. Sichtbar sind diese auch im Deckschichtdiagramm von Ni/Au/NiPt, welches exemplarisch in Abbildung 15 links gezeigt ist.

In dem in Abbildung 15 links dargestellten Deckschichtdiagramm ist das Verhalten der Ni/Au/NiPt-CSSN-Partikel bei elektrochemischer Untersuchung in schwefelsaurer Lösung dargestellt. Für diese Untersuchung ist zuvor eine Verarbeitung als Katalysatorlösung nötig. Dazu wird eine spezifische Menge an CSSN mit amorphem Kohlenstoff und Nafion™ vermischt und mittels Zugabe von Ethanol bei 4 °C homogen auf dem Kohlenstoff abgeschieden (siehe Allgemeine Arbeitsanweisung in Abschnitt 7.3.4). Nur eine homogene Verteilung ermöglicht eine vollständige Verfügbarkeit der Oberfläche der Katalysatoren. Die Oberflächenfacetten sind für die Aktivität der Partikel verantwortlich und im Diagramm zwischen 0 und 0.3 V durch die Adsorption und Desorption von Wasserstoff sichtbar. Wie von Clavilier *et al.*^[127,128] beschrieben, sind die Facetten Pt(110), Pt(100) und Pt(111) durch ihre unterschiedlichen Redox-Potentiale und Intensitäten als Peaks erkennbar. Im danach folgenden Bereich zwischen 0.3 V und 0.7 V ist die entstehende Doppelschicht als Helmholtz-Stern-Schicht ermittelbar. Mit Erhöhung der Spannung wird im Sauerstoffbereich ab 0.7 V Platinhydroxid und später Platinoxid gebildet, was eine Erhöhung der Stromstärke zur Folge hat. Bei weiterer Erhöhung würde Sauerstoff entstehen. Auf dem Rückweg der CV werden die entstandenen Spezies reduziert, wie beispielsweise der Platinoxid-Reduktionspeak bei 400 mV zeigt. Bei niedrigeren Spannungen (0.3 - 0 V) wird Wasserstoff je nach Facette bei spezifischen Spannungen adsorbiert, sodass Intensitätsminima

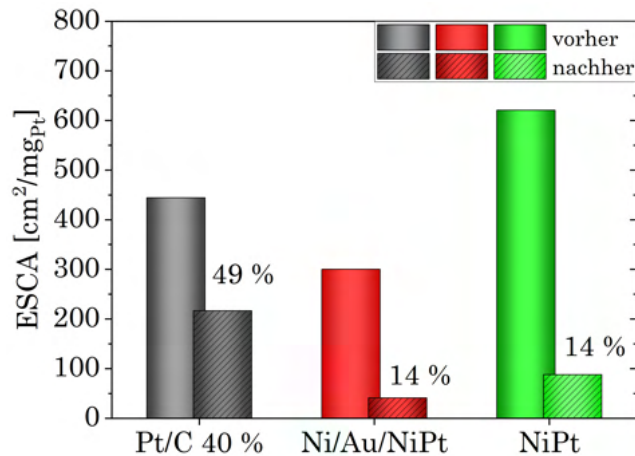


Abbildung 16: Auftragung der katalytischen Aktivität (ECSA) von Pt (schwarz), Ni/Au/NiPt (rot) und Ni/Pt (grün) auf Kohlenstoff im Vergleich. Gezeigt ist das Maximum der ECSA der Proben und die Abnahme der Aktivität nach 2000 Zyklen (gestreift und in selbiger Farbe). Die Abnahme ist zusätzlich prozentual über der Säule nach 2000 Zyklen angegeben.

entstehen. Die aktive Oberfläche wird durch Integration der Adsorption und Desorption von Wasserstoff bei niedrigen Spannungen unter Abzug der vorhandenen Doppelschicht detektiert, wie in Abschnitt 7.1 beschrieben.

Die Auftragung der ermittelten ECSA der Deckschichten gegen die Zyklenzahl ist in Abbildung 15 rechts dargestellt. Die höchste Aktivität besitzt der Katalysator am Anfang der Untersuchung. Anschließend nimmt diese sukzessive ab, bis sie in einen leicht abfallenden Sättigungsbereich übergeht. Es liegen verschiedene Degradationsprozesse bei Katalysatoren vor (siehe Abschnitt 4.4), wie der dominierende Effekt des Auflösens von Nickel aus den Nanomaterialien. Dadurch verliert der Katalysator den verbessernden d-Band-Effekt der Kombination von Nickel mit Platin und die Aktivität sinkt. Ein Vergleich der Ni/Au/NiPt-CSSN mit NiPt-Legierungspartikeln, vom Kooperationspartner Fraunhofer CAN zur Verfügung gestellt, ergibt eine analoge Reduzierung der Aktivität auf 14 %. Nach 250 Zyklen ist die Nickelkonzentration schon um das Zehnfache gesunken und nach 2500 Zyklen ist kein Nickel mehr in den Partikeln nachweisbar (siehe Abbildung 60 im Anhang). Die maximale Aktivität der Ni/Au/NiPt liegt jedoch mit etwa $300 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ bei der Hälfte im Vergleich zu den Legierungspartikeln (siehe Abbildung 16). Eventuell liegt hier eine Beeinträchtigung der katalytischen Oberfläche durch Goldatome vor.

Eine Analyse von kommerziellen amorphen Kohlenstoff von Alfa Aesar, der mit Platin-Nanopartikeln beladenen ist (Pt/C), ergibt eine mittlere Aktivität von $445 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ und somit einen geringeren Wert als die Legierungspartikel, jedoch höher als die Ni/Au/NiPt-Katalysatoren aus

der Standardsynthese (siehe Abbildung 16 und Abbildung 61 im Anhang). Die Verringerung der katalytischen Aktivität über 2000 Zyklen beträgt bei Platinpartikeln durchschnittlich 49 %, da kein Nickel oxidiert werden kann. Die Degradation wird daher durch die anderen Prozesse dominiert. Die Oberfläche der Pt-NP wird maßgeblich durch Aggregation minimiert (siehe Abbildung 61 unten, im Anhang). Trotz der hohen Beladung ist eine gute Separation der Partikel vorhanden, sodass $6.2 \text{ nm} \pm 50 \%$ große Aggregate erhalten wurden.

Der Prozess der Agglomeration von Nanopartikeln ist neben der Nickelauflösung auch bei Ni/Au/NiPt-CSSN detektierbar und ergibt eine Verringerung der katalytischen Oberfläche. Diese Zusammenlagerung ist auch in raster- und transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen erkennbar (siehe Abbildung 63 im Anhang). Da auch schon vor der Untersuchung Agglomerate vorhanden waren, beeinflusst die Tintenherstellung stark die katalytisch aktive Oberfläche.

Die Aktivität ($301 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$) sowie die Langzeitstabilität (14 %) der gezeigten Ni/Au/NiPt-Probe weisen niedrige Werte auf. Neben der sichtbaren Aggregation der Partikel während der elektrochemischen Analyse und dem Verlust von Nickel durch die Oxidation, weisen des Weiteren die in Abbildung 14 und 15 gezeigten Partikel einen zu großen Durchmesser auf. Bei einer vorhandenen Partikelgröße von durchschnittlich 7 nm entsteht beim Einsatz von vier Mal so viel Schalenedukten oder einer Verschalung von lediglich nur $1/4$ der entstandenen Nickelpartikel in der folgenden Synthese.

6.1.2 Optimierung der Nickel-Kern-Synthese

Der Nickelumsatz ist ein zentrales Element in der Darstellung der CSSN. Je geringer der Umsatz ist, desto größer sind die entstehenden CSSN und die Abstände der Elementschichten zueinander. Es bestehen mehrere Faktoren, die die Synthese beeinflussen. Neben der Reaktionstemperatur, der Komplexbildung und der Reduktionsmittelmenge ist auch die Qualität des Lösungsmittels von Interesse. Ein geringer Umsatz konnte unter anderem auf restliches Wasser in der Reaktionslösung zurückgeführt werden.

Um den Einfluss von Wasser auf die Synthese zu ermitteln, wurden verschiedene Konditionierungszeiten angewendet. Des Weiteren wurde versucht den Umsatz zu erhöhen, indem neben einer wasserfreien Reaktionslösung auch die Menge des Reduktionsmittels und die Reaktionstemperatur variiert wurde.

Variation der Konditionierung:

Es wurde der Einfluss der restlichen Wassermenge untersucht. Die nicht umgesetzte Nickelmenge wurde mittels AAS bestimmt. Dazu wurden die Nickelgehalte der Reaktionslösungen vor der Reaktion mit Goldtrichlorid analysiert und prozentual die reagierte Nickelmasse, also der Umsatz, angegeben. Die Durchführung der Analyse ist in Abschnitt 7.1 näher erläutert.

Wurde die Reaktion nicht konditioniert, erfolgte auch keine Umsetzung zu Nanopartikeln. Das Wasser reagiert vollständig mit dem Reduktionsmittel TEAB und keine Partikel konnten nachgewiesen werden.

Eine Verlängerung des Trocknungsprozesses um 50 % und anschließender Reaktionstemperatur

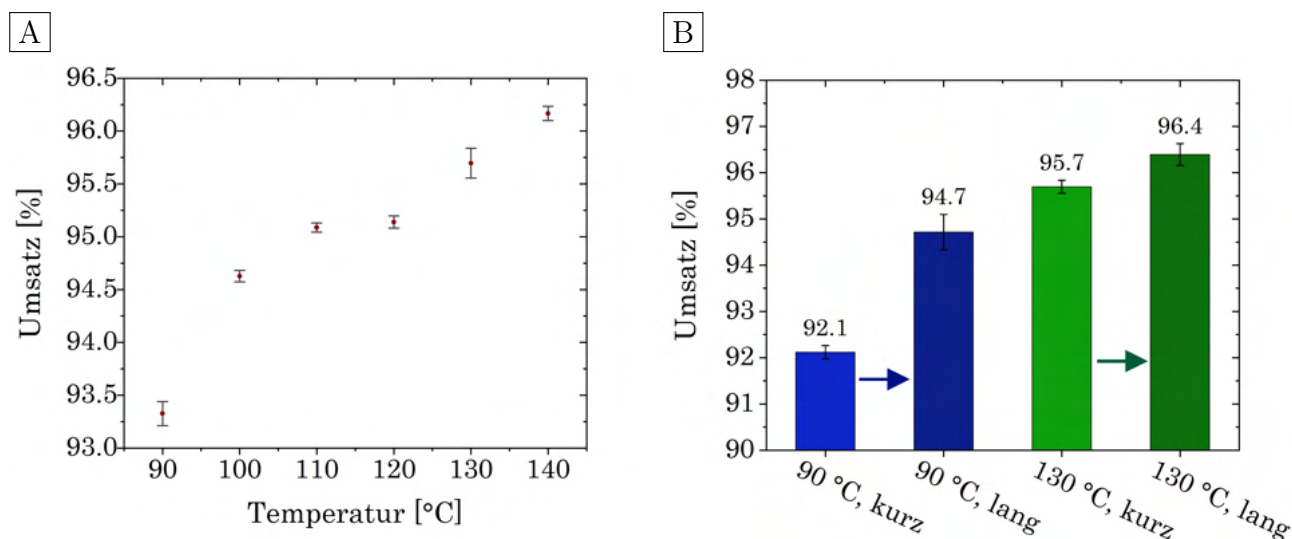


Abbildung 17: Auftragung des Nickelumsatzes gegen die Reaktionstemperatur von 90 und 140 °C (A) sowie der Umsatz gegen die Konditionierungszeit jeweils bei 90 °C in blau und bei 130 °C in grün dargestellt (B). Je höher die eingesetzte Reaktionstemperatur und je wasserfreier die Reaktionslösung desto höher der Umsatz.

Tabelle 2: Mittels AAS ermittelte Menge und daraus resultierende Umsätze von Nickel und Gold nach der Nickel und der Nickel/Gold-Kern-Schale-Synthese.

	Nickel-Kern-Synthese		Nickel/Gold-Synthese	
	überschüssiges Edukt	Umsatz	überschüssiges Edukt	Umsatz
	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Nickel	0.785	94.7 ± 0.4	3.2	78.1 ± 0.2
Gold			< 0.07	> 97.7
			eingesetztes Gold = 3.0 mg	

bei 90 °C ergab hingegen eine Erhöhung des Umsatzes um 1.3 % auf 94.7 % (siehe Abbildung 17 B). Der gleiche Trend ist auch mit einer verlängerten Konditionierungszeit bei der Reaktionstemperatur von 130 °C, in grün dargestellt, erkennbar. Die Optimierung ist in dem Fall, aber geringer als bei dem in blau dargestellten Umsatz bei 90 °C. Gleichzeitig hat nicht nur die Verlängerung der Konditionierung einen Einfluss sondern auch die Temperatur der Synthese. Eine Erhöhung der Temperatur um 50 °C, also von 90 auf 140 °C, ergab eine Verbesserung des Umsatzes von 92.1 % auf 96.2 % (siehe Abbildung 17 A).

Die Umsätze in Abbildung 17 B weisen Werte bis zu 96.4 % auf. Bei Untersuchungen der Reaktionslösung nach der Reaktion bei 50 °C im direkten Anschluss an die Nickel-Synthese, sind höhere Nickelwerte detektierbar (siehe Tabelle 2). Der Umsatz wird durch Zugabe von Gold um 16.6 % verringert. Die wieder aufgelöste Nickelmenge von 3.2 mg (54.5 µmol) ist größer als die eingesetzte Goldmenge (15.2 µmol). Die Synthese ist so ausgelegt, dass überschüssiges TEAB die zugeführten Goldionen auf der Oberfläche des Nickels zu einer Schale reduziert. Ist die vorhandene Reduktionsmittel-Menge zu gering, findet ein anderer Prozess statt. Die edleren Goldionen oxidieren in einem *galvanic replacement* Prozess das unedlere Nickel aus der Oberfläche der Kerne, während das Gold gleichzeitig reduziert wird. Dieser Platzwechsel-Mechanismus, auch Bimetallkorrosion genannt, wird in der Forschung und Industrie auch gezielt angewendet, um ohne Reduktionsmittel und effektiv eine dünne Beschichtung herzustellen (siehe Abschnitt 4.3.3 und 4.3.4). Um das eingesetzte Gold(III) zu reduzieren, sind drei Elektronen nötig. In welcher Elektronenkonfiguration Nickel aus der Schale gelöst wird, also ob es ein Elektron oder mehrere abgibt, kann nicht nachgewiesen werden. Neben dem positiven Verschaltungseffekt des Mechanismus, verändert dieser durch die Auflösung von Nickel auch die Verhältnisse der Elemente zueinander und die Struktur der Partikel.

In folgendem Abschnitt sind der Einfluss der Reduktionsmittelmenge auf die Kern-Schale-Schale-Partikel sowie die Umsätze der Synthese aufgezeigt.

Variation des Reduktionsmittels:

Als Reduktionsmittel wird in der Nickel-Synthese TEAB, ein Aminboran mit Triethyl-Resten am Amin, eingesetzt. Alkylamin-Boran-Komplexe wurden erstmals 1957 von David Chamberlain und William Schechter^[61] als Reduktionsmittel eingesetzt. Das Reduktionsmittel Triethylaminboran, welches laut Kalidindi *et al.*^[51] oberflächennahe Ionen reduziert, besitzt eine einstellbare Reduktionsrate über die anhängenden Liganden. Nähere Eigenschaften sind in Abschnitt 4.3.1 beschrieben.

Die untersuchten Verhältnisse von Nickel zu TEAB betragen zwischen 1:10 und 1:40 (siehe Abbildung 18). Durch die Erhöhung der Reduktionsmittelmenge von 2.6 mmol auf 5.2 mmol konnte der Nickelumsatz, untersucht vor der Goldzugabe, von 94.3 % auf 97.3 % erhöht werden. Die Erhöhung der TEAB-Menge geht nicht direkt mit einer verbesserten Synthese einher. Primär reduziert TEAB den Nickel-*Precursor* zu Nickel-Kernen. Das überschüssige Reduktionsmittel verbleibt in der Syntheselösung. Die Reaktionstemperatur wird reduziert und der Gold-*Precursor* nach Zugabe reduziert, sodass theoretisch eine Goldschicht auf den Nickel-Kernen entsteht. In Abbildung 18 A sind transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Ni/Au/NiPt-CSSN, synthetisiert mit verschiedenen Reduktionsmittelmengen (B), dargestellt. Es entstehen nur bis zu einem maximalen Verhältnis von 1:30 (Ni:TEAB) sphärische Partikel. Darüber hinaus führt das Reduktionsmittel zur Homonukleation von Gold, wie im Falle von 1:35 und 1:40, was auf Grund der ähnlichen Atomradien ein Aufwachsen von Platin auf die Gold-Kerne verursacht. Durch den hohen Platingehalt entstehen im letzten Syntheseschritt unterschiedliche Partikelformen. Die beispielsweise entstehenden sternförmigen Strukturen bilden sich bei höherer Platinkonzentration durch Aggregation von Platin-*seeds*.^[129] Je höher der Reduktionsmittelanteil, desto mehr kleinere Goldpartikel entstehen, sodass letztlich wie in Abbildung 18 A bei einem Nickel:TEAB-Verhältnis von 1:40, das zugesetzte Platin zu kleinen sternförmigen Dendriten dargestellt wird, wie bereits bei Gold-Platin-Materialien^[130] nachgewiesen.

Eine Erhöhung der Reduktionsmittelmenge kann somit den Umsatz des Nickels erhöhen, aber auch ein Wachstum zu anderen Formen und Zusammensetzungen mit Goldes ergeben. Wird die Synthese dementsprechend weiter geführt und Nickelplatin aufgewachsen, ergeben sich wie in Abbildung 18 A rechts gezeigte Partikelformen. In Tabelle 3 sind der Nickelumsatz nach der Gold-Synthese und die daraus resultierenden Elementverteilungen zusammengefasst. Durch Erhöhung der Reduktionsmittelmenge steigt der Umsatz bis auf 98.9 % bei einem Einsatzverhältnis von 1:30 (6.6 mmol TEAB). Gleichzeitig besitzen Synthesen mit 1:25 den höchsten Nickelgehalt der Proben. Wird der Reduktionsmittelgehalt in den Synthesen weiter gesteigert, so sinken der Umsatz und der Nickelgehalt in den CSSN (siehe Tabelle 3). Dies liegt an der verstärkten Homonukleation des Goldes und anschließender vorrangig stattfindender Platin-Verschaltung. Es könnten aber auch weitere Nebenprozesse durch den hohen TEAB-Gehalt

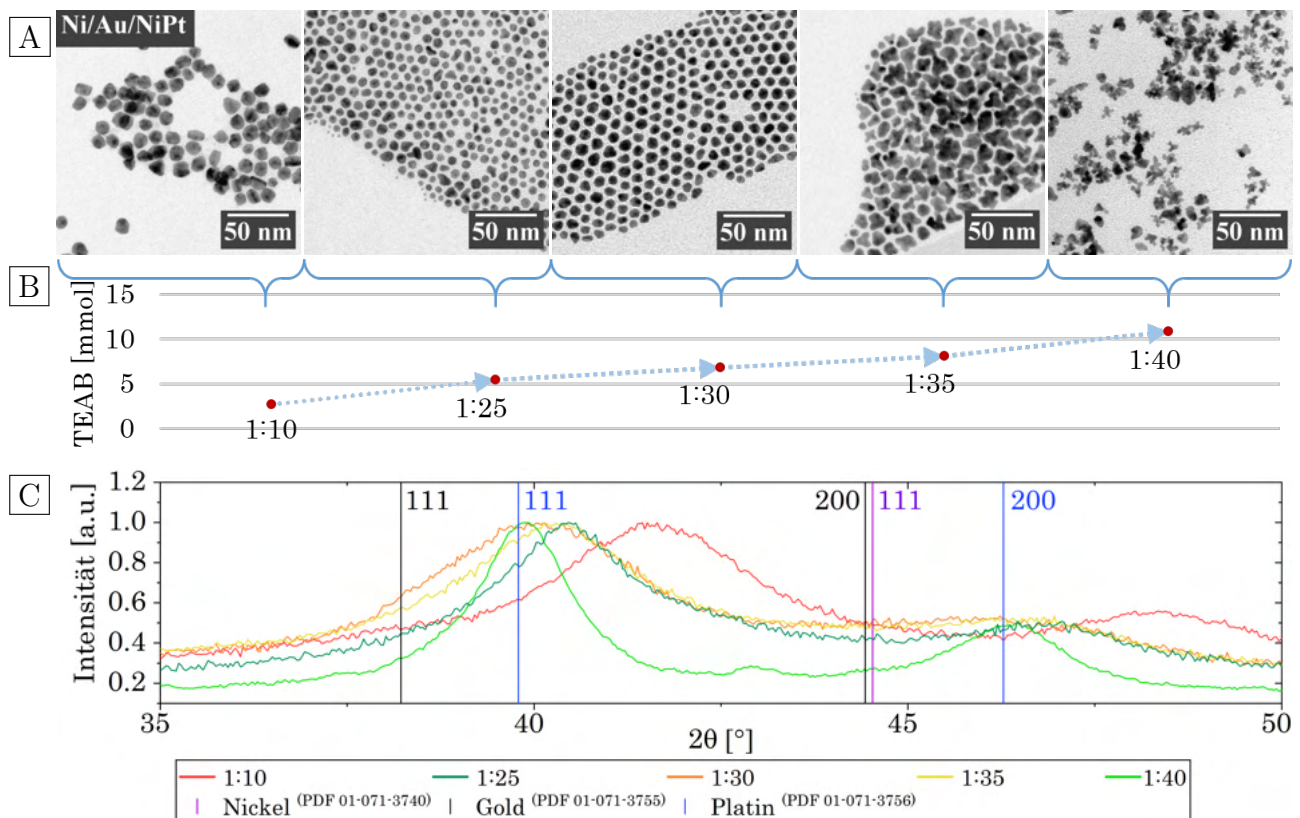


Abbildung 18: Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Nickel/Gold/Nickelplatin-CSSN synthetisiert mit 2.6, 5.2, 6.6, 7.9 und 10.5 mmol Reduktionsmittel TEAB (A von links nach rechts), Auftragung der zugehörigen Reduktionsmittel-Konzentrationen beziehungsweise Verhältnis von Nickel zu TEAB unterhalb der jeweiligen TEM-Aufnahmen (B) und Röntgendiffraktogramme der gezeigten Katalysatoren in verschiedenen Farben dargestellt (C). Im Diffraktogramm sind Referenzdaten von reinem Nickel (PDF 01-071-3740, violett), Gold (PDF 01-071-3755, schwarz) und Platin (PDF 01-071-3756, blau) mit den Reflexen 111 und 200 abgebildet.

stattfinden. Einerseits könnte sich Nickel beim Aufarbeiten der Partikel wegen des fehlenden Goldschutzes auflösen. Andererseits könnten kleinere Nickelpartikel entstanden sein, die durch die Reinigungsprozesse im weiteren Syntheseverlauf abgetrennt werden und somit den geringen Nickelgehalt in den CSSN verursachen. Bei der Reinigung durch Zentrifugation werden mittels Zentrifugalkraft die Nanopartikel als Niederschlag von der flüssigen Phase abgetrennt, wobei diese Kraft von der Masse, also der Größe und Zusammensetzung der Partikel, abhängt. Kleine Nickel-Nanopartikel oder Nickeloxide sind leichter als Gold-basierte Produkte und werden je nach aufgewendeter Energie weniger und gar nicht abgetrennt.

In Abbildung 18 C sind des weiteren auch die Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Ni/Au/NiPt-Materialien sowie Referenz-Diffraktogramme von Nickel (PDF 01-071-3740, violett), Gold (PDF 01-071-3755, schwarz) und Platin (PDF 01-071-3756, blau) dargestellt. Das Diffraktogramm ist im x-Achsenbereich von 35 - 50° abgebildet und zeigt Referenzdaten von kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitter. Die Reflexe müssen für das spezifische Gitter die gleichen

Tabelle 3: Mittels AAS ermittelter Umsatz von Nickel nach der Ni/Au-Kern-Schale-Synthese (Umsatz n. Au) mit unterschiedlichen Reduktionsmittel-Mengen, angegeben als Stoffmenge und Verhältnis von Reduktionsmittel zu Nickel (TEAB:Ni) sowie die elementare Zusammensetzung des letztlichen Produktes, der Ni/Au/NiPt-CSSN.

Ni:TEAB	TEAB [mmol]	Umsatz n. Au [%]	Zusammensetzung		
			Ni [a%]	Pt [a%]	Au [a%]
1:10	2.6	69.7 ± 2.3	67.2 ± 1.2	29.5 ± 1.4	3.3 ± 0.3
1:25	5.2	97.0 ± 0.2	73.5 ± 4.2	23.6 ± 4.0	2.9 ± 0.2
1:30	6.6	98.9 ± 0.3	65.3 ± 2.8	26.5 ± 1.9	8.2 ± 1.3
1:35	7.9	86.2 ± 0.1	48.8 ± 7.7	49.3 ± 8.2	1.9 ± 0.6
1:40	10.5	33.7 ± 0.2	25.0 ± 3.4	73.9 ± 2.6	1.1 ± 0.8

Reflexwinkel wie die Referenzdaten aufweisen, was hier nicht der Fall ist. Eine Verschiebung geht mit einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Atomabstände einher. Durch Vermischung zweier Atomsorten, also Bildung einer Legierung, wird das Gitter verändert, sodass sich die Reflexe verschieben. Nach der Vegard'schen Regel ist die entstehende Verschiebung durch eine Legierung linear.

Bei den exemplarisch dargestellten Ni/Au/NiPt-CSSN-Materialien handelt es sich um Legierungen (siehe Abbildung 18 C). Lediglich das Produkt der Synthese mit einem Reduktionsmittel-Einsatz in einem Verhältnis von 1:40 (10.5 mmol) weist Reflexe nahe von denen des Platingitters auf. Im Hinblick auf die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen und der elementaranalytischen Zusammensetzung dieses Katalysators stimmt dieser Nachweis mit dem hohen Platingehalt überein. Die sternförmigen Partikel weisen schließlich ein gleichmäßiges Gitter mit einer geringeren Halbwertsbreite des 111 Reflexes, folglich größere Partikel, auf. Eine Berechnung der durchschnittlichen Partikelgröße über einen Lorentz-Fit ergibt für die Katalysatoren bei einem Ni:TEAB-Verhältnis von 1:40 einen Wert von 7.9 nm für den Durchmesser. Bei 1:10 und 1:35 beträgt der Durchmesser der Kristallite 3.8 nm und bei dem Syntheseprodukt mit einem Ni:TEAB-Einsatz von 1:30 3.0 nm. Die berechneten geringeren Werte indizieren dabei entweder ein System aus mehreren Kristalliten oder eine Kern-Schale-Struktur der Materialien, da es sich bei den gezeigten Katalysatoren um größere Partikel handelt (siehe Abbildung 18). Eine Messung der Reflexe von CSSN-Materialien mit unterschiedlichen Teilstrukturen kann wie in diesem Fall auch zu einer Überlagerung der einzelnen Reflexe führen. Die Reflexe der Legierung und der Elemente von Nickel, Gold und Platin liegen zu nahe beieinander. Es können daher nur die Phasenverschiebungen der unterschiedlichen Katalysatoren betrachtet werden, ohne eine genaue Aussage über die Zusammensetzung und Größe treffen zu können. Eine Identifizierung über die Untersuchung des Kern-Schale-Zwischenproduktes aus Ni/Au kann auch

keinen Aufschluss über die Ni/Au-Strukturen bieten, da diese nur wenig kristallin und mit einer großen Reflexverbreiterung durch die kleine Partikelgröße einhergehen. Ein exemplarisches Diffraktogramm ist im Anhang in Abbildung 62 dargestellt. Es ist jedoch aufgrund der geringen Kristallinität von einer Reflexbildung durch die äußere Schale, also Nickelplatin, auszugehen.

Die Reflexe der Produkte synthetisiert mit Nickel-Reduktionsmittel-Verhältnissen von 1:30 und 1:35 liegen bei 40.1 und 40.2° und deuten auf eine Legierung von Nickel mit Platin oder Nickel mit Gold hin. Eine Gold-Legierung ist in diesem Zusammenhang möglich, jedoch besitzen diese Strukturen vor der Verschalung mit Nickelplatin eine geringe Kristallinität wie in Abbildung 62 im Anhang dargestellt. Bei höherem Reduktionsmitteleinsatz können jedoch vermehrt Goldpartikel entstehen. Die Reflexe der Außenschale der Produkte überdecken wahrscheinlich die darunter liegenden Reflexe der Ni/Au Kern-Schale-Partikel und summieren sich somit zu den in Abbildung 18 C gezeigten Reflexen. Relativ zu den Reflexen der Synthesen aus 1:30, 1:35 und 1:40 (Nickel:Reduktionsmittel) besitzen die Produkte der 1:10-Synthese eine Verschiebung der Reflexe zu höheren Winkeln. Dies kann auf eine höhere Nickelkonzentration in der vorliegenden Legierung zurückgeführt werden. Dies stimmt mit den in Tabelle 3 zusammengefassten Daten zur elementaren Zusammensetzung überein. Diese Probe besitzt mit 73.5 ± 4.2 a% auch den höchsten Nickelgehalt.

Die Aktivität der Partikel ist abhängig von der Zusammensetzung der Katalysatoren. Die ECSA steigt bei Erhöhung des Verhältnisses von 1:10 auf 1:25 (Nickel:TEAB) auf $470 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ und stellt dabei das Optimum der Untersuchungsreihe dar. Ein weiteres Optimum der Aktivität stellen die Nanopartikel hergestellt mit $10.5 \text{ mmol TEAB (1:40)}$ und einer Aktivität von $400 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ dar. Dies liegt an der großen Oberfläche der Dendrite, die trotz des Nickel-Defizits eine hohe Aktivität, aber eine geringere Langzeitstabilität von 30% nach 2000 Zyklen aufweisen.

In Abbildung 19 sind zwei verschiedene Zyklen der Deckschichtdiagramme vom Katalysator, synthetisiert mit einem Nickel-zu-Reduktionsmittel-Verhältnis von 1:35, dargestellt. Der $1000.$ und $2500.$ Zyklus, gezeigt im Spannungsbereich 0 bis 0.45 V , weist in diesem Bereich die Adsorption und Desorption von Wasserstoff auf. Je nach Facette des Katalysatorpartikels findet die Sorption bei spezifischen Spannungen statt. In Abbildung 19 ist eine Verschiebung der Peaks, also der Spannung bei der die Sorption an den spezifischen Facetten statt finden, mit blauen Pfeilen markiert. Dies spricht für einen Umbau der Nanopartikel auf atomarer Ebene, was zu einer Veränderung an den Facetten entweder durch den Austausch von Platin durch andere Elemente oder eine Veränderung der Partikelmorphologie führt. Die Atome der Katalysator-Nanopartikel wandern beispielsweise durch Platztausch-Mechanismen während der elektrochemischen Untersuchung innerhalb der Partikel, sodass sich die Anordnung auf der Oberfläche verändert. Somit verschiebt sich die Spannung der Sorption an den Facetten. Das kann wie in diesem Fall auch eine Erhöhung der Aktivität verursachen, da beispielsweise ein besseres

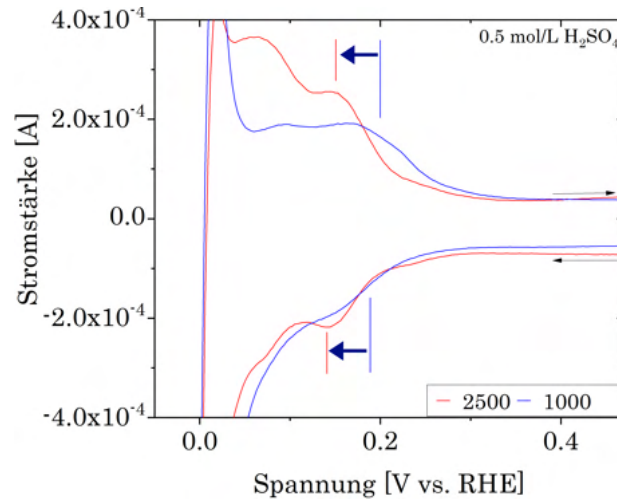


Abbildung 19: Untersuchung der Veränderung der Deckschichten über den Zyklusverlauf. Auftragung der elektrischen Spannung gegen die Stromstärke der Zyklen 1000 und 2500 vom Katalysator, welcher mit 7.9 mmol TEAB synthetisiert wurde, im Vergleich. Gezeigt ist ein exemplarisches Deckschichtdiagramm einer Katalysatorfarbe aus 20 w% synthetisierten Ni/Au/NiPt-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln auf Vulcan® XC72 mit Nafion™. Die Messung erfolgte bei 100 mV/s in Stickstoff-gesättigter Schwefelsäure (0.5 mol/L). Die Laufrichtung der Messung ist durch die schwarzen Pfeile gekennzeichnet.

Verhältnis der Elemente zueinander vorhanden ist oder eine Erhöhung der Oberfläche durch eine leichte Porosität stattfindet. Möglich ist beispielsweise eine Erhöhung der Oberfläche durch das Herauslösen von Nickel aus den Partikeln, sodass die Oberfläche erhöht wird. Dieser Effekt kehrt sich um, sobald so viel Nickel aus den Partikeln gelöst wurde, dass der favorisierte aktivitätserhöhende d-Band-Effekt ausbleibt. Ein Platztausch-Mechanismus, sodass Gold unter die Oberfläche dringt, wurde auch bei Kang *et al.*^[93] detektiert, was im Einklang mit dem Segregationsverhalten von Goldatomen durch seine geringere Oberflächenenergie im Vergleich zu Nickel und Platin steht.^[131]

Die Optimierung der Synthese auf eine Reduktionsmittelmenge von 5.2 mmol bis 6.6 mmol, also einem Verhältnis von 1:25 bis 1:30 (Nickel:TEAB) ergaben Partikel mit einer sphärischen Form und elementaren Zusammensetzungen mit einem hohen Nickelgehalt, nahe der theoretischen Werte (78 a% Ni). Des Weiteren zeigen die Aktivität und Langzeitstabilität der Nanopartikel höhere Werte als Materialien, bei denen weniger oder mehr Reduktionsmittel eingesetzt wurde. Die Untersuchung des Einflusses des Nickelgehaltes auf die ECSA der Katalysatoren ist im nächsten Abschnitt näher erläutert.

Variation des Nickelanteils:

Der Einfluss des Umsatzes des Nickels in der Kern-Synthese bestimmt die Anzahl der Partikel und somit auch die Anzahl der Atomlagen in den darauffolgenden Schalensynthesen. Auch der Umsatz des Nickel-*Precursors* in der äußeren Schalensynthese beeinflusst die Eigenschaften der Partikel maßgeblich. Nur bei Kombination von Nickel mit Platin wird die Aktivität der Partikel durch den d-Band-Effekt und den *strain*-Effekt erhöht (siehe Abschnitt 4.2.3). Wie durch Untersuchungen der Synthese mit unterschiedlicher Menge an verwendeten Reduktionsmittel geschlossen, ergibt eine Homonukleation des Goldes zudem eine Verschiebung von Wachstum zu Nukleation und letztlich Einflüsse auf die Partikelmorphologie.

Der Nickelgehalt ist somit ein zentrales Element in der Synthese der Katalysatoren. In Abbildung 20 ist der Zusammenhang zwischen der elementaren Zusammensetzung der CSSN und deren Aktivität dargestellt. Der Nickelanteil wurde dabei mittels EDX wie auch mittels AAS bestimmt. Mit höherem atomaren Nickelanteil ist eine tendenziell höhere Aktivität der Katalysatoren detektierbar. Die höchste mittlere katalytische Aktivität wurde unter Verwendung von 81 a% Nickel mit $1054\text{cm}^2/\text{cm}_{\text{Pt}}$ erzielt. Die optimale Zusammensetzung könnte somit aus einem hohen Nickelanteil mit einem geringen Goldanteil bestehen. Inwiefern eine höhere Nickelmenge die Aktivität verbessert, konnte nicht nachgewiesen werden. Der Nickelanteil ergibt sich nicht nur durch die Kerne sondern auch durch das eingebaute Nickel in der äußeren Schale. Es könnte sich durch einen höheren Nickelumsatz um mehr Partikel und damit insgesamt kleinere Partikel handeln, da die gleiche Menge an Gold und Nickelplatin auf die Kerne aufwachsen. Somit entsteht relativ gesehen mehr Oberfläche und gleichzeitig ist ein bestimmter Atomlagenabstand zwischen der äußersten katalytisch aktiven Platinschicht und der Goldschicht vorhanden. Dieser beträgt vier Atomlagen zwischen der Goldschicht und der äußersten Platinlage, berechnet aus einer Zusammensetzung von 75 % Nickel, 21 % Platin und 4 % Gold, einem Partikeldurchmesser von 4.8 nm und einem Nickelumsatz von 95 % laut AAS.

In diesem Zusammenhang wurden nicht nur die resultierende Zusammensetzung aus der Allgemeinen Arbeitsanweisung (Abschnitt 7.3.1), sondern noch weitere Verhältnisse eingesetzt und untersucht, wie in Abbildung 20 dargestellt. Bei den höchsten ECSA-Werten handelt es sich um die Produkte bestehend aus höchsten Nickelanteilen im Vergleich zu den anderen Katalysatoren. Mit dem Einsatz einer größeren *Precursor*-Menge konnten 60 % höhere Nickelanteile erzielt werden. Die Langzeitstabilität folgt dabei keinem eindeutigen Trend. Da nach Kang *et al.*^[93] eine höhere Goldmenge die Stabilität erhöht, ist ein Trend nur bei einer gleichmäßigen Variation auf das Gold bezogen nachvollziehbar. Im Gegensatz dazu variieren in Abbildung 20 neben der Goldmenge auch die Partikelgrößen, sodass die Atomlagenabstände zwischen Gold und Platin inkonsistent vorliegen. Eine geringe Goldmenge allein ergibt demnach keine hohe katalytische Aktivität. Nur die Kombination von wenig Gold und viel Nickel, wie in Abbildung 20 ganz rechts, weist eine ECSA bis zu $1000\text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ auf.

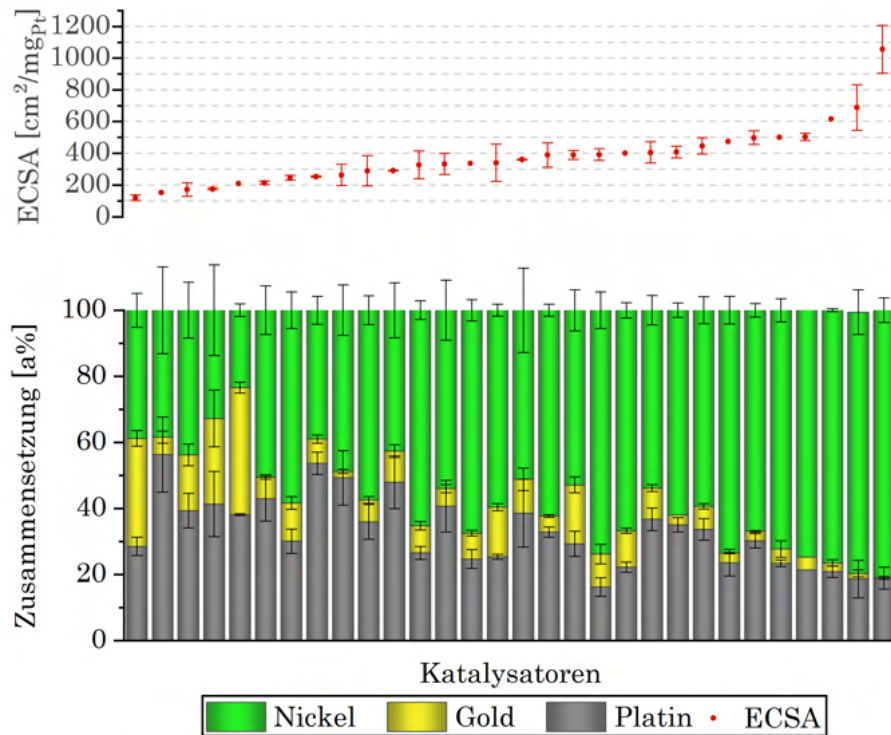


Abbildung 20: Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung der Produkte auf die katalytische Aktivität. Auftragung der elementaren Zusammensetzung (a%) der CSSN und darüber die zugehörige ECSA (rot) der dargestellten Katalysatoren. Die Zusammensetzung der CSSN aus Nickel (grün), Gold (gelb) und Platin (grau) wurde mittels AAS und ICP-OES oder EDX bestimmt. Mit steigendem Nickelanteil erhöht sich tendenziell auch die Aktivität der Katalysatoren.

Im Vergleich zum dargestellten Katalysator aus der cyclovoltammetrischen Abbildung 19 ist bei den CSSN mit hohem Nickelgehalt keine Verschiebung der Peaks im Deckschichtdiagramm sichtbar. Das bedeutet, dass wahrscheinlich kein Umbau der Nanopartikel und somit kein Umbau der Facetten stattgefunden hat. Ein Umbau kann auch eine erhöhte Aktivität ergeben. Beispielsweise durch Erzeugung größerer Facetten oder Platztausch von Fremdatomen sowie Erhöhung des Platingehalts an der Oberfläche. Ein Umbau kann auch die Auflösung von Nickel durch Oxidationsprozesse beschreiben. Die detektierten prozentualen Nickelgehalte deuten in diesem Fall auf eine Auflösung hin, jedoch deutlich geringer als in der zuvor erwähnten Standardprobe. Nach 5000 Zyklen sind noch durchschnittlich 3 a% Nickel vorhanden. Da die Verhältnisse von Platin zu Gold noch mit den Ursprungswerten der CSSN übereinstimmen, handelte es sich hier nicht um eine parallel ablaufende Platinauflösung. Es wäre allerdings denkbar, dass sich sowohl Platin als auch Gold gleichermaßen auflösen.

Die Langzeitstabilität der Katalysatoren mit hohem Nickelgehalt weist im Vergleich zur Standardsynthese (14 %) mit 67 % einen hohen Werte auf. Dies kann einerseits am fehlenden Umbau, aber andererseits auch an anderen Faktoren liegen. Die Degradationsprozesse (siehe Abschnitt 4.4) können verschiedene Ausmaße annehmen. Ein Ablösen der Partikel vom Sub-

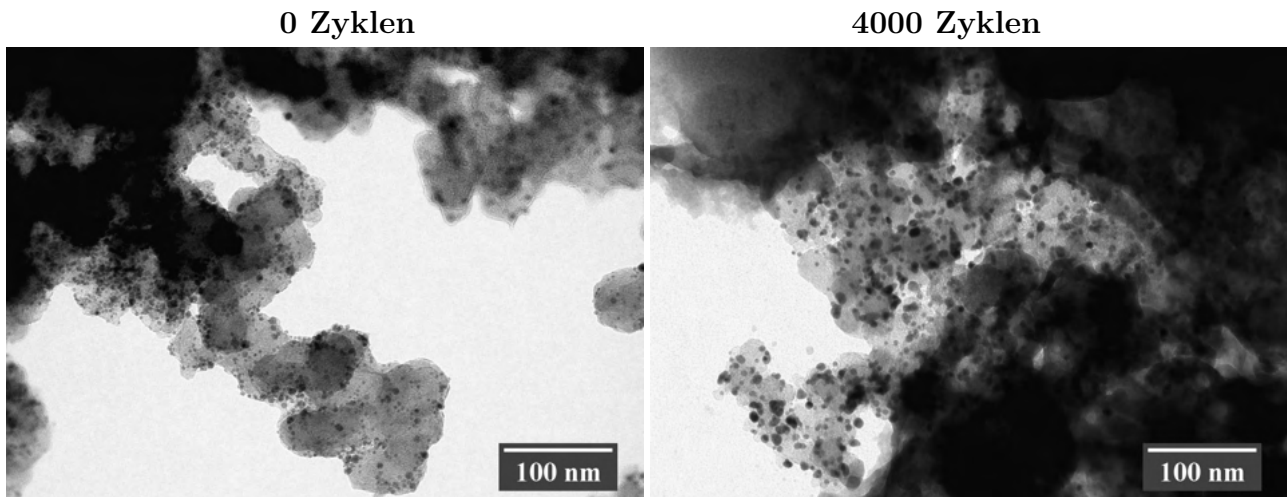


Abbildung 21: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Veränderung einer Ni/Au/NiPt-Katalysator-Tinte mit erhöhtem Goldanteil vor (links) und nach elektrochemischer Untersuchung (rechts). Dargestellt sind die Auswirkungen nach 4000 Zyklen Deckschichtuntersuchungen mittels Cyclovoltammetrie.

strat bedeutet beispielsweise auch eine verminderte Katalyse. Auch in diesem Fall wird teilweise Nickel aufgelöst, was zu einer Verminderung der Stabilität führt. Ein weiterer dominanter Effekt ist die Aggregation von Nanopartikeln auf der Oberfläche des Substrates, was zu einer Verringerung der Oberfläche führt.

Insgesamt weisen die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen nach elektrochemischer Untersuchung der Katalysatoren mit erhöhtem Nickelgehalt (siehe Abbildung 21) einen geringeren Grad an Aggregation auf als beispielsweise die Standardsynthese (siehe Abbildung 63 im Anhang) oder Produkte mit erhöhtem Goldgehalt (siehe Abbildung 64 im Anhang). Die Aufnahmen der Katalysator-Tinte mit hohem Nickelanteil weisen eine homogenere Verteilung mit vergleichsweise kleineren Aggregaten von 7-10 nm auf. Dies kann neben dem geringeren Partikeldurchmesser (5.3 nm) der Katalysatoren und somit besseren Einpassung in den amorphen Kohlenstoff auch an einer allgemein homogenen Verteilung der Partikel auf dem Substrat liegen. Direkt nebeneinander vorliegende Nanopartikel tendieren schneller zur Aggregation als homogen dispergierte. Wird die Verteilung mit den kommerziellen Platin-Katalysatoren verglichen ist dort eine homogenere Verteilung, eine deutlichere Separation und somit eine erhöhte Bereitstellung der Pt-Partikeloberfläche vorhanden, sodass diese trotz fehlenden Nickels hohe Werte von $450 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ für die ECSA und 49 % für die Langzeitstabilität aufweisen (siehe Abbildung 16).

Die dargestellten Ni/Au/NiPt-CSSN mit höherer Nickelkonzentration wurden auch mittels Röntgendiffraktometrie auf ihre Kristallstruktur untersucht. Abbildung 22 zeigt ein exemplarisches XRD des Katalysators mit höchster eingesetzter Nickelmenge (0.44 mmol). Die Reflexe 111 und 200 der Referenzdaten von Nickel (PDF 01-071-3740, violett), Platin (PDF 01-071-3756, blau) und Gold (PDF 01-071-3755, schwarz) sind ebenfalls dargestellt. Keine der gezeigten

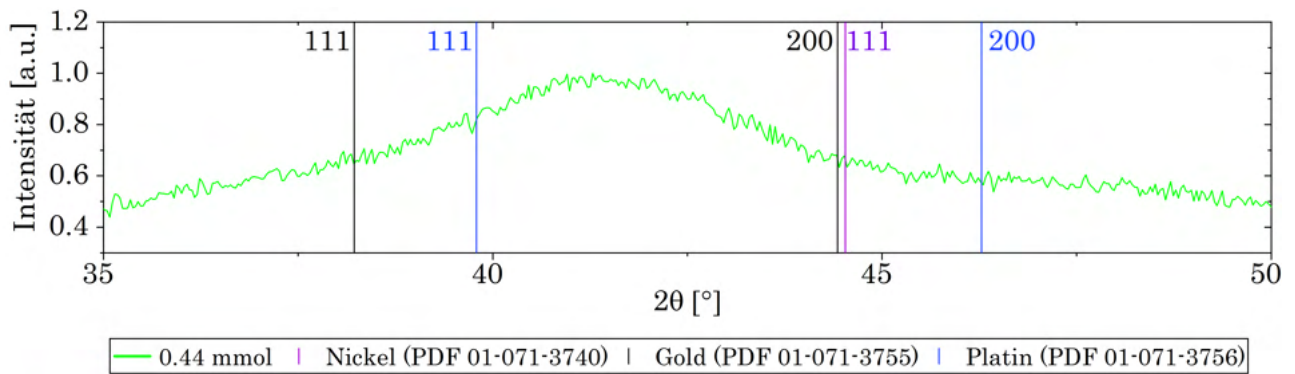


Abbildung 22: Exemplarisches Röntgendiffraktogramm der gezeigten Katalysatoren mit höherem Nickeleinsatz, in diesem Beispiel 0.44 mmol. Im Diffraktogramm sind ebenfalls Referenzdaten von reinem Nickel (PDF 01-071-3740, violett), Gold (PDF 01-071-3755, schwarz) und Platin (PDF 01-071-3756, blau) mit den Reflexen 111 und 200 abgebildet.

Referenzdaten stimmt explizit mit den Reflexen des gezeigten Katalysators überein. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Legierung aus Nickel und Gold oder Nickel und Platin. Eine Analyse des Reflexes mittels eines Lorentz-Fits und der Scherrer-Gleichung ergibt eine Kristallitgröße von 2.5 ± 0.2 nm. Kern-Schale-Strukturen können nicht mit dieser Fit-Methode analysiert werden, da eine Berechnung sphärisch vorliegende Nanopartikel benötigt. Ein Schale ist auf diese Weise nicht berechenbar. Zudem liegen die Reflexe der Kern- und Schalenstruktur übereinander und können aufgrund der großen Halbwertsbreite nicht aufgeschlüsselt werden. Die laut TEM durchschnittlich $7.3 \text{ nm} \pm 18 \%$ großen CSSN können daher nicht eindeutig auf Kristallitgrößen festgesetzt werden.

Eine relative Betrachtung erlaubt daher lediglich eine Analyse der Verschiebung der Reflexe der Katalysatoren im Vergleich. Die Lage des Reflexes liegt bei ähnlichen Winkeln, wie es bereits für die CSSN mit einem Nickel:TEAB-Verhältnis von 1:10 in diesem Abschnitt gezeigt wurde (aus Abbildung 18), wobei hier eine größere Halbwertsbreite beobachtet werden kann.

Im folgenden Abschnitt ist der Einfluss der Gold-Zwischenschicht bei möglichst gleichen Bedingungen näher untersucht worden.

6.1.3 Variation der Goldschicht

Die Variation der Goldschichtdicke kann den Einfluss des Goldes auf die Langzeitstabilität und Aktivität der Partikel aufzeigen. Laut Kang *et al.*^[93] erhöht Gold die Langzeitstabilität durch Verringerung des Oxidationspotentials der Partikel (siehe Abschnitt 4.3.3). Somit soll das Herauslösen von Nickel in der Brennstoffzelle unterbunden werden. Der Einsatz von 28 a% Gold in den Nanopartikeln weist demnach noch eine Restaktivität von über 95 % vom maximalen Wert bei 0.95 V nach 10 00 Zyklen auf.^[93]

In einem Experiment wurde die 3-fache beziehungsweise 5-fache Menge an Gold injiziert und in einem weiteren Experiment jeweils sukzessive zugegeben. In Abbildung 23 sind zwei Diagramme und mehrere transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Produkte dargestellt. Der Zusammenhang zwischen der Zugabeart des Goldes in der Synthese ist in A-C dargestellt. Aus der langsameren Zugabe resultiert eine geringere Goldmenge in den CSSN, die jedoch nicht einen verringerten Einbau, sondern ein verringertes Auflösen des Nickels indiziert (siehe Abbildung 23 A). Dieser Vorgang ist bei der 3-fachen sowie auch bei der 5-fachen Goldmenge vorhanden. Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (siehe Abbildung 23 B) der sukzessiven Zugabe zeigen im Fall von der dreifachen Menge eine bimodale Verteilung ähnlich zur Injektion, jedoch mit höheren Nickelanteilen und Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 9 nm und 4.5 nm. Eventuell ist durch die schrittweise Zugabe ein erhöhtes Wachstum auf bereits mit Gold versetzten Partikeln erfolgt. Bei höherem Goldeinsatz sind weniger große Partikel detektierbar.

Da wie zuvor beschrieben Gold durch Bimetallkorrosion Nickel auflöst, verändert sich die Zusammensetzung nicht in linearem Maße. Bei erhöhtem Einsatz von Gold findet durch die Injektions-Zugabe ein erhöhter galvanischer Austausch von Nickel durch Gold statt. Das edlere Gold besitzt ein höheres Normalpotential, sodass Nickel oxidiert wird. Infolgedessen ist weniger Nickel in den CSSN und mehr in der Reaktionslösung vorhanden (siehe Abbildung 23 A). Die schnelle Freigabe an Goldatomen kann nicht durch das vorhandene Reduktionsmittel vor dem Austausch reduziert werden. Gleichzeitig kommt es wahrscheinlich zu einer Konkurrenzreaktion im Gold-Syntheseschritt. Eine Nukleation der Goldionen zu Goldpartikeln liefert im nächsten Syntheseschritt eine Gold/Platin-Kern-Schale-Struktur, da Platin aufgrund der geringen Atomgrößen-Differenz bevorzugt auf Gold statt Nickel aufwächst. In der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme B mit dreifacher und sechsfacher Goldmenge zugegeben als Injektion sind daher einzelne deutlich größere Partikel mit einem Durchmesser von 20 nm vorhanden, während die kleineren Partikel eventuell wegen der fehlenden *Precursor*-Menge sowie auch durch den Austausch von Nickel mit Gold in einer Größenordnung um 5 nm vorliegen. Die Nukleation kann durch Verringerung der Goldmenge unterhalb der kritischen Nukleationskonzentration unterdrückt werden. Daher wurde Gold folgend sukzessive zugegeben, um Homonukleation zu unterdrücken und gegebenenfalls den Austausch zu verhindern.

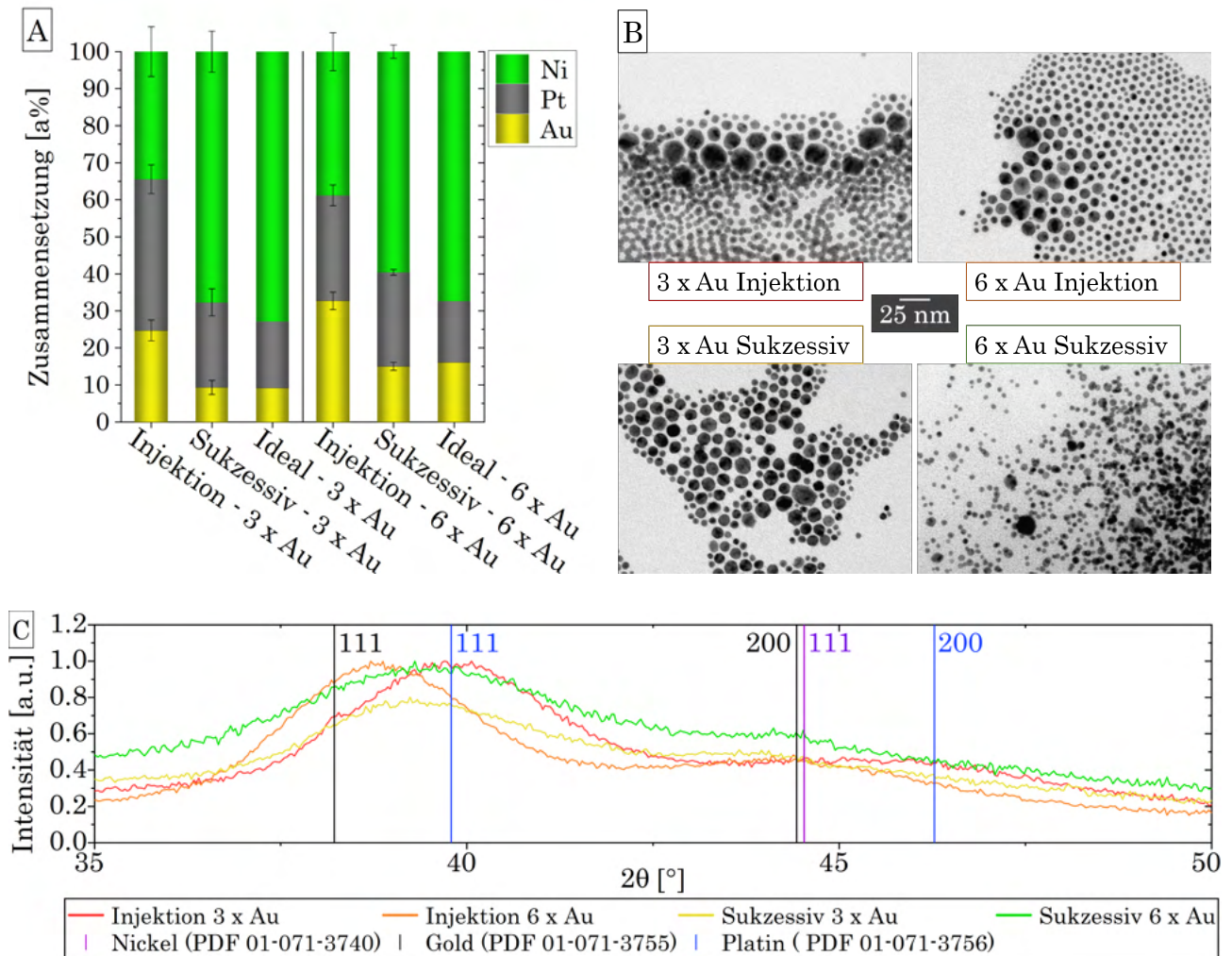


Abbildung 23: Untersuchung des Einflusses der Goldzugabe und -menge auf die entstehenden Produkte. (A) Auftragung der elementaren atomaren Zusammensetzung aus Nickel (grün), Platin (grau) und Gold (gelb) der CSSN mit unterschiedlicher Zugabeart und -menge. Die Zusammensetzung der CSSN aus Nickel (grün), Gold (gelb) und Platin (grau) wurde mittels AAS, ICP-OES und EDX bestimmt. (B) Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Ni/Au/NiPt-CSSN synthetisiert mit dreifacher und sechsfacher Goldmenge unter Durchführung einer Injektion beziehungsweise sukzessiver Zugabe. (C) Röntgendiffraktogramme der gezeigten Katalysatoren in verschiedenen Farben dargestellt. Im Diffraktogramm sind Referenzdaten von reinem Nickel (PDF 01-071-3740, violett), Gold (PDF 01-071-3755, schwarz) und Platin (PDF 01-071-3756, blau) mit den Reflexen 111 und 200 abgebildet.

Das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 23 zeigt die Reflexe zwischen 35 und $50^\circ 2\theta$ der CSSN mit verschiedenen Goldanteilen und -zugaben. Zusätzlich sind die 111- und 200-Referenzdaten von Gold (PDF 01-071-3755, schwarz) , Nickel (PDF 01-071-3740, violett) und Platin (PDF 01-071-3756, blau) hinterlegt. Die Kristallstruktur ist bei allen kubisch flächenzentriert (engl. *face centered cubic*, fcc) mit der Raumgruppe Fm3m. Die Diffraktogramme der Proben können dabei nicht eindeutig einem Element zugeordnet werden. Es handelt sich um eine Legierung, die nach der Vegard'schen Regel eine Verschiebung der Reflexe je nach Verhältnis der Elemente zueinander verursacht. Es ist bei den Nanopartikeln theoretisch mit einer Legierung zwischen Nickel und Platin in der Außenschale zu rechnen, aber es könnte auch eine Goldnickel-Legierung durch die Bimetallkorrosion vorhanden sein. Insgesamt zeigen die CSSN eine stärkere Verschiebung zum Gold-Reflex als die untersuchten Materialien in Abbildung 18. Die Position der Reflexe deutet in diesem Fall auf eine Legierung mit Goldanteil hin. Die stärkste Näherung zum 111 Gold-Reflex besitzt der Katalysator synthetisiert mittels Injektion der 6-fachen Menge an Gold, während eine Injektion der dreifachen Goldmenge eine geringere Gold-Verschiebung aufweist. Dies stimmt also mit dem Einsatz von Gold in verschiedenen Mengen überein. Bei höherem Einsatz wird eine Legierung mit höherem Goldanteil ausgebildet. Die Syntheseprodukte mit sukzessiver Zugabe besitzen beide Reflexe im gleichen Winkel (39.4°), was für ein gleiches Verhältnis im Übergangsbereich von Nickel zu Gold spricht. Eine Erhöhung der Goldmenge bei sukzessiver Zugabe ergibt demnach keine Veränderung in dem Nickel-zu-Gold-Verhältnis der Legierung.

Eine Erhöhung der Goldmenge geht jedoch nicht mit einer Erhöhung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) einher (siehe Abbildung 24 B). Die Erhöhung von 2 a% Au auf 36 a% zeigt eine linear verlaufende Reduzierung der Aktivität. Mit der höheren Goldmenge verändern sich auch die Abstände auf atomarer Ebene zwischen dem Nickel-Kern und der Goldschicht zur äußeren katalytisch aktiven Oberfläche jedes Partikels.

Eine Vergrößerung der Goldschale könnte den Wachstumsmechanismus vom sogenannten *wetting layer* zu einem anderen Mechanismus, wie dem 3D-*island*-Wachstum^[104] oder dem gemischten Mechanismus Stranski-Krasnanov^[105], verschieben (siehe Abschnitt 4.3.4). Beim Aufwachsen von wenigen Atomlagen setzt sich Gold nach dem Prinzip des *wetting layers* ab und verändert das umliegende Gitter kaum. Bei weiterem Aufwachsen zu mehreren Lagen verändert Gold das Gitter, sodass die Spannung im Gitter erhöht wird. Dies beeinflusst auch die darauf wachsende äußere Nickelplatin-Schicht und verringert somit deren Aktivität. Gold besitzt mit 4.08 \AA eine größere Gitterkonstante als Platin (3.92 \AA) und Nickel (3.52 \AA). Eine andere Erklärung wäre ein Wandern der Goldatome an die Oberfläche der Katalysatoren, sodass eine Blockierung der aktiven Zentren stattfindet.

Nach Kang *et al.* schützt das Gold abhängig von der Menge in höherem Maße vor dem Verlust von Nickel und somit der Stabilität der katalytisch aktiven Oberfläche (ECSA). Der Einfluss ist

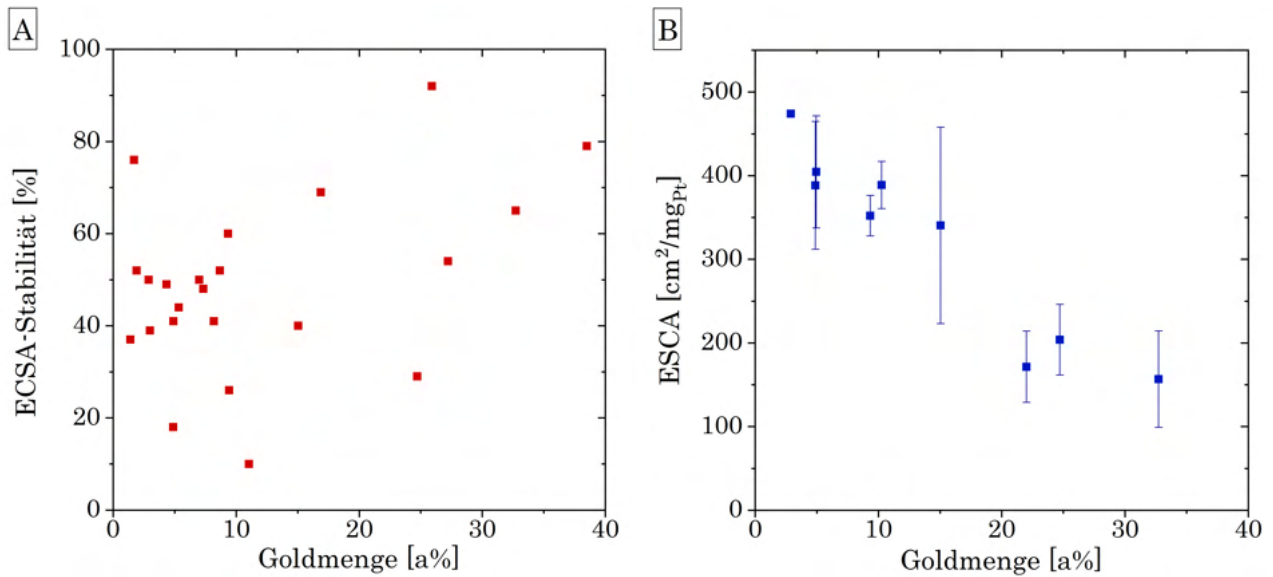


Abbildung 24: Untersuchung der Stabilität und maximalen Aktivität der Ni/Au/NiPt-Katalysatoren in Abhängigkeit des Goldeinsatzes. (A) Auftragung der prozentualen Stabilität der ECSA der Katalysatoren 2000 Zyklen nach dem Maximum gegen die eingesetzte Goldmenge. (B) Darstellung des Zusammenhanges zwischen der injizierten Goldmenge gegen die maximale elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) der Katalysatoren. Je höher die eingesetzte Goldmenge, desto geringer ist die resultierende Aktivität.

in Abbildung 24 A grafisch dargestellt. Gezeigt wird die prozentuale restliche ECSA nach 2000 untersuchten cyclovoltammetrischen Zyklen in Abhängigkeit von der Goldmenge. Es ist jedoch kein Zusammenhang sichtbar. Die Stabilität der katalytischen Oberfläche über die Zeit ist nicht Goldmengen-spezifisch. Die beschriebene Verminderung der Nickelauflösung durch Gold wirkt sich in diesem Fall nicht auf die ECSA-Stabilität aus.

Einen Einfluss auf den Nickelgehalt kann mittels EDX-Messungen nach der elektrochemischen Langzeituntersuchung ermittelt werden. Theoretisch sollte mit erhöhtem Goldgehalt demnach der Nickelanteil in den Nanopartikeln weniger stark sinken. Dies konnte jedoch nicht detektiert werden. Eine Erhöhung des Goldanteils von 3 a% auf 25 a% ergibt einen nach elektrochemischer Analyse von 2750 Zyklen vorhandenen Nickelgehalt von 5 a% in beiden Fällen.

Es handelt sich somit nicht um eine Abhängigkeit von der Goldmenge bei der Stabilisierung. Werden die Zusammensetzungen jedoch mit Nickelplatin-Legierungspartikeln verglichen, weisen diese nach 2750 Zyklen kein Nickel mehr auf, sodass es sich um eine Gold-basierte Stabilisierung im Allgemeinen handeln muss. Der Verlust von Nickel lässt in diesem Zusammenhang nur auf eine geringe Stabilisierung der CSSN durch Gold schließen. Die Stabilität ist im Vergleich zu den Legierungspartikeln erhöht, jedoch konnte keine Langzeitstabilität wie von Kang *et al.*^[93] beschrieben nachgewiesen werden. Die Oxidationsempfindlichkeit könnte somit nicht von der eingesetzten Goldmenge abhängen, sondern es handelt sich um eine Erniedrigung des Potentials über das gesamte Partikel.

Wie in Abschnitt 4.4 näher erläutert, bestehen neben der Oxidation von Nickel mehrere Degradations-Prozesse während der elektrochemischen Analyse der Katalysatoren. Es sind weitere Faktoren wie die Agglomeration und/oder die Ablösung von Katalysatorpartikeln, das Auflösen des Kohlenstoffsubstrates sowie des Platins und Oswald-Prozesse vorhanden. Durch Ablösen der CSSN stehen diese aufgrund der fehlenden elektrischen Leitung der Katalyse nicht mehr zur Verfügung. Die abgelösten Partikel können sich je nach Analyse-Aufbau an anderen Stellen wieder ablagern und somit zu Agglomerationen führen. Auch ohne Ablösen, also durch Wandern der Partikel auf der Oberfläche des Substrates oder zuvor im Produktions-Prozess, können sich Aggregate bilden. Durch die Zusammenlagerung wird die elektrochemische Oberfläche des Katalysators reduziert. Eine solche Zusammenlagerung ist auch in den transmissionselektronenmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Katalysatoren sichtbar. An Stellen mit einer hohen Dichte an Partikeln findet eine verstärkte Agglomeration als in weniger dichten Bereichen statt. Dies lässt entweder auf eine Wanderung der Partikel auf dem Substrat oder auf eine Diffusion von gelöstem Platin schließen (siehe Abbildung 64 im Anhang). Eine weitere Verringerung der katalytischen Oberfläche geht mit dem Verlust von Platin oder dem Kohlenstoffsubstrat einher, da auf dem Substrat abgelagerte Partikel mit dem Substrat abgetrennt werden.

Die Zusammensetzung der Katalysatoren nach der elektrochemischen Analyse kann Aufschluss über den Verlust von Nickel aber auch Platin und Gold geben, wie bereits weiter oben beschrieben. Löst sich neben Nickel auch Platin ab, würde sich das Verhältnis von Gold zu Platin verändern. Die untersuchten Katalysatoren wiesen einen verringerten Nickelgehalt, jedoch eine Veränderung des Verhältnisses von Gold zu Platin unter 5 a%, auf. Somit ist entweder kein Platinverlust oder ein gleichmäßiger Verlust von Platin und Gold, wie beispielsweise durch komplettes Ablösen der Nanopartikel, vorhanden.

Die weiteren Untersuchungen der elektrochemischen Cyclovoltammetrie, neben der katalytischen Oberfläche (ECSA) in Abbildung 24, zeigen die Veränderung des Katalysators während der Analyse. In Abbildung 25 sind die Deckschichten mit den spezifischen Peaks zwischen 0 und 0.3 V dargestellt. Beim Vergleich des 2000. und 2800. Zyklus ist zu sehen, dass eine Verschiebung der zwei vorhandenen Peaks bei 0.09 und 0.16 V (2000. Zyklus) zu einem Peak bei 0.13 V (2800. Zyklus) stattfindet. Es findet somit eine Veränderung der Oberfläche der Partikel, also der katalytischen Aktivität, statt. Dies kann, wie bereits in Abschnitt 6.1.2 beschrieben, beispielsweise durch Auflösungsmechanismen oder durch einen Umbau der Facetten entstehen. Durch die Auflösung von Nickel aus den obersten Atomlagen der CSSN findet teilweise zuerst eine Erhöhung der katalytischen Aktivität statt, da entweder ein idealeres Verhältnis von Nickel zu Platin vorliegt oder durch die Entstehung einer porösen Oberfläche eine größere katalytische Fläche zur Verfügung steht. Sobald zu viel Nickel aus der Oberfläche oxidiert wurde, dreht sich dieser Effekt aufgrund des fehlenden d-Band-Effektes um, wie in Abbildung 25 sichtbar.

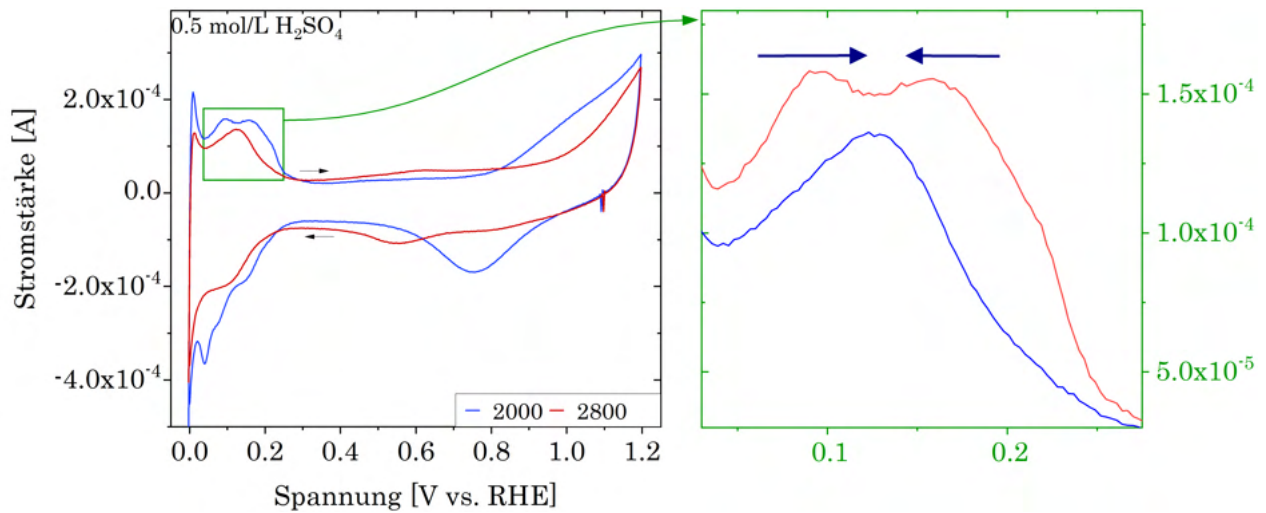


Abbildung 25: Auftragung der elektrischen Spannung gegen die Stromstärke der Zyklen 2000 und 2800 eines Ni/Au/NiPt-Katalysators mit erhöhtem Goldeinsatz im Vergleich. Der Katalysator wurde synthetisiert mittels Injektion der dreifachen Menge an Gold. Gezeigt ist ein exemplarisches Deckschichtdiagramm einer Katalysator-tinte aus 20 w% synthetisierten Ni/Au/NiPt-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln auf Vulcan® XC72 mit Nafion™. Die Messung erfolgte bei 100 mV/s in Stickstoff-gesättigter Schwefelsäure (0.5 mol/L), wobei die schwarzen Pfeile die Laufrichtung anzeigen. Es ist eine Verschiebung der Peaks zwischen 0 und 0.3 V beim Vergleich des 2000. mit dem 2800. Zyklus zu erkennen.

Ein anderer Effekt ist die Segregation von Gold an die Oberfläche der Katalysator-Partikel wie von Kang *et al.*^[93] beschrieben. Die Oberflächenenergie von Gold liegt unterhalb der von Nickel und Platin, sodass Gold an die Oberfläche segregiert und die katalytische Oberfläche sowie den d-Band-Effekt verringert.^[131]

6.1.4 Fazit

Die Darstellung von Nickel/Gold/Nickelplatin-CSSN konnte erfolgreich in diesem Projekt durchgeführt werden. Die erhaltenen Produkte aus der Standardsynthese wiesen eine ECSA von $390 \pm 36 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ auf. Die Synthese weist eine Sensitivität für Wasser auf, die neben dem Nickel auch das Reduktionsmittel beeinflusst. Eine Erhöhung der Konditionierungszeit und des Reduktionsmittel-Einsatzes auf eine optimale Konzentration von 5.4-6.8 mmol (1:25 bis 1:30 Nickel:TEAB) kann demnach die Ausbeuten der Darstellung erhöhen. Durch die zusätzliche Erhöhung der eingesetzten Nickelmenge auf 0.506 mmol konnte die Aktivität weiter erhöht werden. Die maximale katalytische Aktivität wurde unter Verwendung von 81 a% Nickel mit $1054 \text{ cm}^2/\text{cm}_{\text{Pt}}$ erzielt. Neben der Nickelmenge beeinflusst auch die Goldmenge die katalytische Aktivität der CSSN. Die Variation der Goldschichtdicke ergab eine negative Abhängigkeit zur Aktivität, das heißt je höher der Goldeinsatz desto geringer die resultierende ECSA. Durch die erhöhte Goldmenge verändern sich wahrscheinlich auch die Abstände und die Spannung im Gitter, was sich unter anderem auf die Atomlagenabstände zur Nickelplatin-Außenschale auswirkt. Eine andere Möglichkeit ist eine Wanderung von Goldatomen an die Oberfläche der Nanopartikel, sodass die aktive Oberfläche verringert wird.

Die Langzeitstabilität folgt keinem eindeutigen Trend, da sich verschiedene Degradationsprozesse überlagern. Die Goldschicht vermindert nur im geringen Maße eine Auflösung des Nickels, unabhängig von der eingesetzten Goldkonzentration. Die letztliche Nickelkonzentration nach Cyclovoltammetrie betrug 3-5 a%. Aggregation und Oswald-Reifung sind die dominierenden Effekte während der Analyse, sodass die katalytische Oberfläche vermindert wird.

Im Vergleich zu Nickelplatin-Legierungspartikeln ist jedoch eine Stabilisierung vorhanden, da bei diesen Materialien nach 2500 Zyklen kein Nickel mehr vorhanden ist und in dem Zuge die katalytische Aktivität innerhalb von 2000 Zyklen auf 14 % des Maximalwertes sinkt. Ni/Au/NiPt-CSSN-Partikel mit hohem Nickelgehalt weisen hingegen noch eine prozentuale Stabilität der ECSA von 67 % nach 2000 Zyklen auf. Eine optimale Zusammensetzung weist somit einen hohen Nickel- und geringen Goldgehalt, also viele Nickel-Kerne mit einer dünnen Gold-Zwischenschicht, auf.

6.2 Darstellung von Nickel/Palladium/Nickelplatin-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln

Die Synthese der Nickel/Palladium/Nickelplatin-CSSN erfolgte nach der modifizierten Literaturvorschrift von Kang *et al.*^[93] (siehe Abschnitt 7.3.2, Allgemeine Arbeitsanweisung). Die Darstellung erfolgte analog zu der Gold-basierten Synthese, jedoch mit Palladiumdichlorid oder -acetylacetonat als *Precursor*. In der drei-schrittigen Synthese wird zuerst ein Nickel-Kern hergestellt, darauf dann eine Palladium-Zwischenschicht sowie eine Nickelplatin-Außenschale aufgewachsen.

Palladium besitzt gegenüber Gold den Vorteil, dass es die katalytische Aktivität weiter erhöht. Durch Herabsetzung der Energiebarriere des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes wird die MOR beschleunigt und durch die vorhandenen adsorbierten Hydroxide eine Vergiftung mit Kohlenstoffmonoxid verringert. Somit könnte durch Einbringung einer Palladiumschicht die Aktivität noch weiter gesteigert werden.^[132]

Die bei der Darstellung nach der Allgemeinen Arbeitsanweisung entstehenden Nickel-, Nickel/Palladium- und Nickel/Palladium/Nickelplatin-Materialien sind im Folgenden charakterisiert.

6.2.1 Charakterisierung

In Abbildung 26 sind exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Zwischenprodukte Ni-Kern (links) und Ni/Pd-Kern-Schale-Partikel (Mitte) und des Produktes Ni/Pd/NiPt-CSSN (rechts) dargestellt. Analog zur Gold-basierten Synthese entstehen im ersten Syntheseschritt Nickel-Kerne mit einem Durchmesser von 3 nm. Die Darstellung der Palladium-Zwischenschicht erfolgt bei 50 °C und bei höheren Mengen an *Precursor* als sukzessive Zugabe. Im letzten Schritt wird nach Reinigung der Ni/Pd-Partikel eine NiPt-Schicht bei 200 °C mit Nickel(II)-acetat Tetrahydrat und Platin(II)-acetylacetonat als Edukte aufgewachsen. Es entstehen im Beispiel der in Abbildung 26 dargestellten Partikel Ni/Pd/NiPt-CSSN mit einem Durchmesser von $4.5 \text{ nm} \pm 33\%$ und einer Zusammensetzung von $76 \pm 1 \text{ a\%}$ Nickel, $26 \pm 2 \text{ a\%}$ Platin und $7 \pm 1 \text{ a\%}$ Palladium.

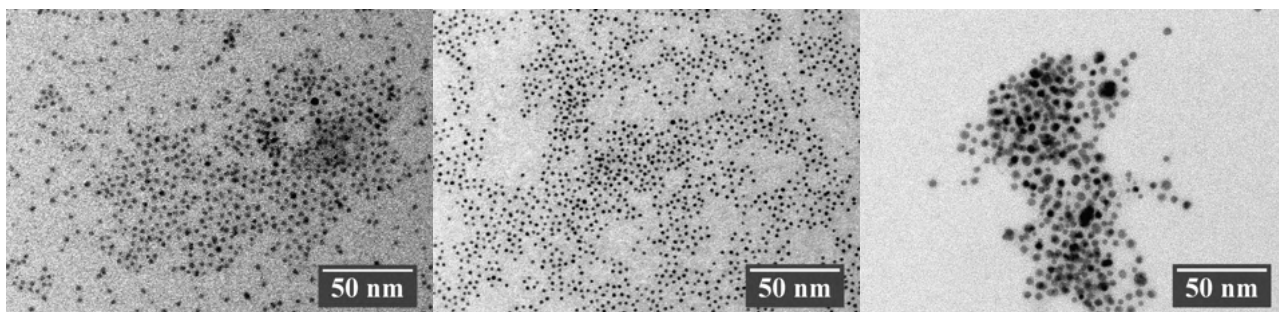


Abbildung 26: Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Nickel-Kerne (links), Nickel/Palladium-Kern-Schale-Nanopartikel (Mitte) und Nickel/Palladium/Nickelplatin-CSSN (rechts).

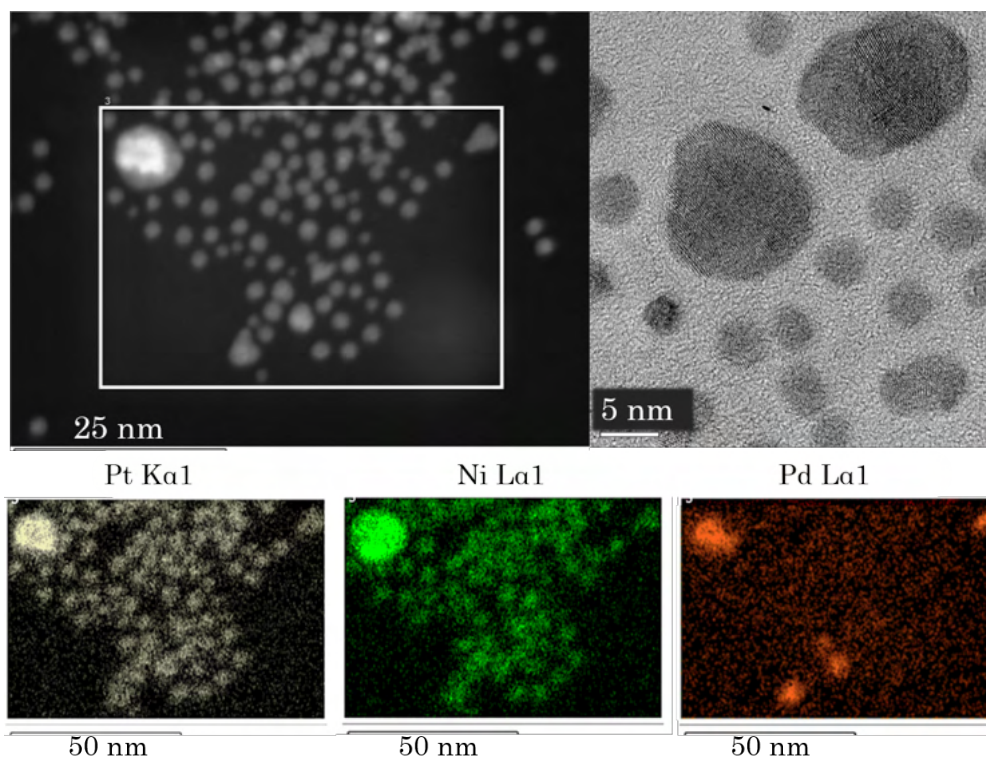


Abbildung 27: Exemplarische *high-resolution* transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Ni/Pd/NiPt-CSSN (oben) und die graphische Darstellung der orts aufgelösten Intensitäten der Elemente mittels *EDX-mapping* im STEM (unten). Das *mapping* weist eine höhere Palladiumkonzentration im Zentrum und Platin im Außenbereich der Partikel auf. Dies deutet auf einen erfolgreichen Einbau der Elemente ohne nähere Aussage über abgeschlossene Kern-Schale- oder Legierungs-Strukturen hin. Die Synthese erfolgte nach der Allgemeinen Arbeitsanweisung aus Abschnitt 7.3.2.

Die erhaltenen Produkte wurden mittels TEM auf ihren Durchmesser, Oberflächenbeschaffenheit und Morphologie untersucht. Der Durchmesser wurde mittels der Software *ImageJ* über die Kreisfläche von >200 Partikeln ermittelt. Die elementare Zusammensetzung der Katalysatoren wird einerseits mittels EDX im Rasterelektronenmikroskop und andererseits mittels AAS im Graphitrohr für Nickel und Platin und mittels ICP-OES für Palladium untersucht. Neben der Zusammensetzung der Produkte ist auch der Umsatz und damit die Konzentrationen der nicht-reagierten Edukte im Reaktionsgemisch von Interesse. Diese werden mittels AAS und ICP-OES im Überstand beim Reinigungsprozess detektiert (siehe Abschnitt 7.3.2, Allgemeine Arbeitsanweisung). Die daraus gewonnenen Ergebnisse geben Aufschluss über den Reaktionsverlauf und in Kombination mit den transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen kann die Atomlagendicke von Palladium berechnet werden. Im Fall der in Abbildung 26 gezeigten Probe beträgt diese bei 21.1 μmol Palladium 0.95 Atomlagen. Die Berechnung der Atomlagen erfolgte anhand der mittleren Partikelgröße und der Gitterebenenabstände in den drei Richtungen (100), (110) und (111). Es wurde dabei angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von den Flächenrichtungen gleich groß ist.

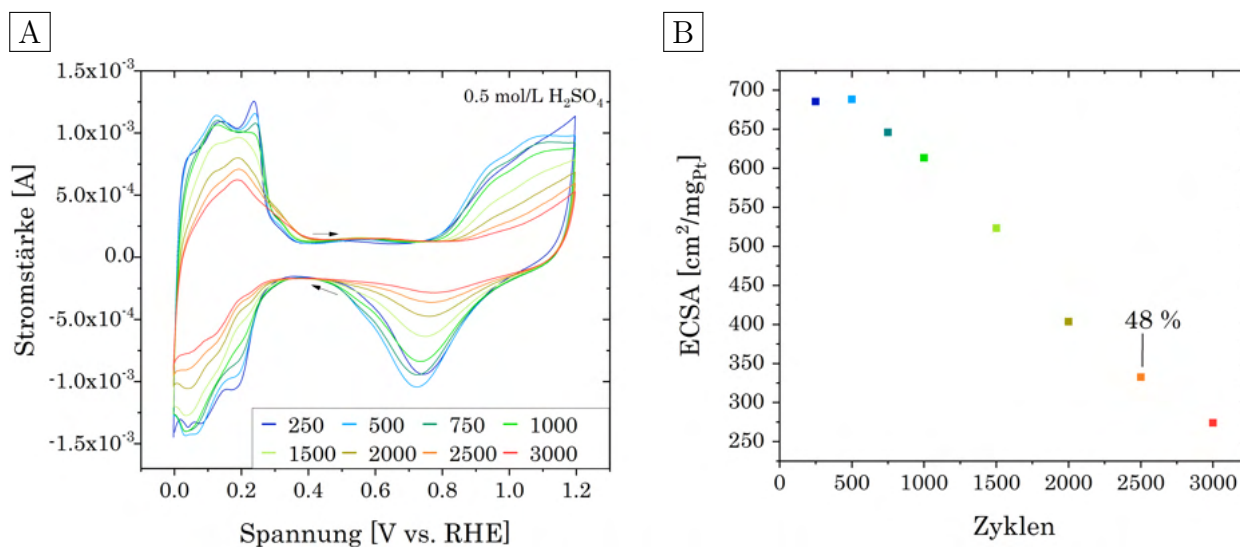


Abbildung 28: Untersuchung der Deckschichtdiagramme und zugehörige katalytische Aktivität über den Zyklusverlauf. Auftragung der elektrischen Spannung gegen die Stromstärke bis 3000 Zyklen (A) und Darstellung der Aktivität (ECSA in Fläche pro Platinmenge) gegen die Zyklenzahl eines exemplarischen Palladium-basierten Katalysators (B). Gezeigt ist ein exemplarisches Deckschichtdiagramm einer Katalysatorfarbe aus 20 w% synthetisiertem Ni/Pd/NiPt-CSSN auf Vulcan® XC72 mit Nafion™. Die Messung erfolgte bei 100 mV/s in Stickstoff-gesättigter Schwefelsäure (0.5 mol/L), wobei die schwarzen Pfeile die Laufrichtung anzeigen. Dargestellt sind ausgewählte Deckschichten bis 3000 Zyklen (A) und die Abnahme der Aktivität in selbiger Farbe (B).

In Abbildung 27 sind *high resolution* transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen und *mappings* eines weiteren exemplarischen Palladium-basierten Produktes dargestellt. Die Partikel weisen mit Durchmessern von wenigen $10.6 \text{ nm} \pm 17 \%$ großen und überwiegend $6.7 \text{ nm} \pm 3 \%$ kleinen Partikeln eine bimodale Verteilung auf. Die Partikel mit einer Größe von 6.7 nm sind kleiner und besitzen eine engere Größenverteilung als die vergleichbaren Gold-basierten Nanopartikel. Die Aufnahmen zeigen Partikel mit einem hohen Platin- und Nickelgehalt. Durch die geringe Größe der Nanopartikel ist kein eindeutiges Kern-Schale-System nachweisbar. Es könnte sich somit entweder um eine Legierung oder ein Kern-Schale-System mit Legierungsanteil handeln. Im 10 nm großen Partikel des *mappings* ist eindeutig Palladium vorhanden, während die kleinen Partikel einen zu geringen Wert enthalten, um eindeutig Palladium zu detektieren. In den Partikel-Bereichen ist ein höherer Palladiumwert als der Untergrund erkennbar, jedoch zu gering um ihn bei der Konzentration eindeutig nachzuweisen. Die Palladiumkonzentration beträgt bei der dargestellten exemplarischen Probe 6 a% laut EDX.

Die katalytische Aktivität wurde in elektrochemischen Untersuchungen mittels cyclovoltametrischen Deckschicht-Analysen in Schwefelsäure ermittelt (genaue Methode siehe Abschnitt 7.1). Ein exemplarisches Deckschicht-Diagramm ist in Abbildung 28 dargestellt. Es sind dabei Deckschichten mit Angabe des jeweils spezifischen Zyklus (A) und der Verlauf der ECSA gegen die Zykusanzahl gezeigt (B). Die Angabe der Aktivität erfolgt bezogen auf die vorhandene Platin-

menge in den CSSN.

Ein Zyklus beinhaltet dabei die elektrochemische Untersuchung des Materials von 0 bis 1.2 V und die Aufnahme der Stromstärke zur Charakterisierung der Reaktionen. Analog zu den Gold-basierten Materialien wird im ersten Spannungsbereich von 0 bis 0.3 V die Adsorption und Desorption von Wasserstoff an dem Katalysator analysiert. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Facetten werden drei Peaks ausgebildet. Die Integration der Sorptions-Stromstärke unter Abzug der Doppelschicht ergibt die ECSA, die bezogen auf die eingesetzte Platinmenge und den jeweiligen Zyklus in Abbildung 28 B dargestellt ist. Der Verlauf zeigt ein Maximum bei 500 Zyklen mit $688 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ und folgend eine abnehmende katalytische Aktivität. Die Langzeitstabilität wird über die prozentuale Abnahme der ECSA vom Maximum zum 2000. danach folgenden Zyklus angegeben und beträgt in diesem Fall 48 %.

Der Einfluss der Palladiummenge auf die Aktivität und Stabilität der CSSN ist im folgenden Abschnitt näher erläutert.

6.2.2 Variation des Palladiumgehalts

Um den Einfluss der Palladiummenge auf die Aktivität und Langzeitstabilität der CSSN zu untersuchen, wurde die Zwischenschale zwischen einer unvollständigen Monolage mit 0.75 und 3 Atomlagen variiert.

Die Erstellung der Katalysator-Tinten erfolgte, wie in Abschnitt 7.3.4 beschrieben. Es wurde Vulcan® XC 72 als Kohlenstoffträger verwendet und mit CSSN bei 4 °C und Ethanol als Fällungsmittel geträgert. Die Konzentration der anorganischen Partikel im Vergleich zu Kohlenstoff betrug 10 w%.

Die eingesetzten Konzentrationen betragen 17, 22, 48 und 73 μmol Palladiumdichlorid. In Abbildung 29 A sind exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von den Nanopartikel-Produkten mit unterschiedlichen Palladiumkonzentrationen abgebildet. Unter den Aufnahmen (B) sind die für den gezeigten Katalysator spezifisch eingesetzten Palladiummengen als Grafik dargestellt. In rot sind die theoretischen Atomlagen der Produkte angegeben. Als Grundlage für die Berechnung diente dabei der mittlere Durchmesser der CSSN, die detektierten Atomprozent der Elemente und unter Einbeziehung einer Mittelung die Atomlagendichten über die Facetten (111), (100) und (200). Die berechneten Werte liegen zwischen 0.75 und 3 Atomlagen Palladium auf dem Nickel-Kern. Der Wert 0.75 gibt dabei die Vollständigkeit der ausgebildeten Monolage statt der Schichtdicke wieder.

Die Produkte der Synthesen zeigen ähnliche Nanopartikelformen unabhängig von der eingesetzten Palladiumkonzentration (siehe Abbildung 29 A). Die durchschnittlichen Partikelgrößen betragen bei den Produkten 7-12 μm und damit mehr als der theoretisch berechnete Durchmesser und im Vergleich zu den Gold-basierten Katalysatoren eine leichte Facettierung. Diese Formen ähneln dabei Ikosaedren, wie von Wang *et al.*^[133] beschrieben. Bei hohen Palladiummengen sind zunehmend unspärliche Partikelmorphologien vorhanden wie beispielsweise ellipsoide

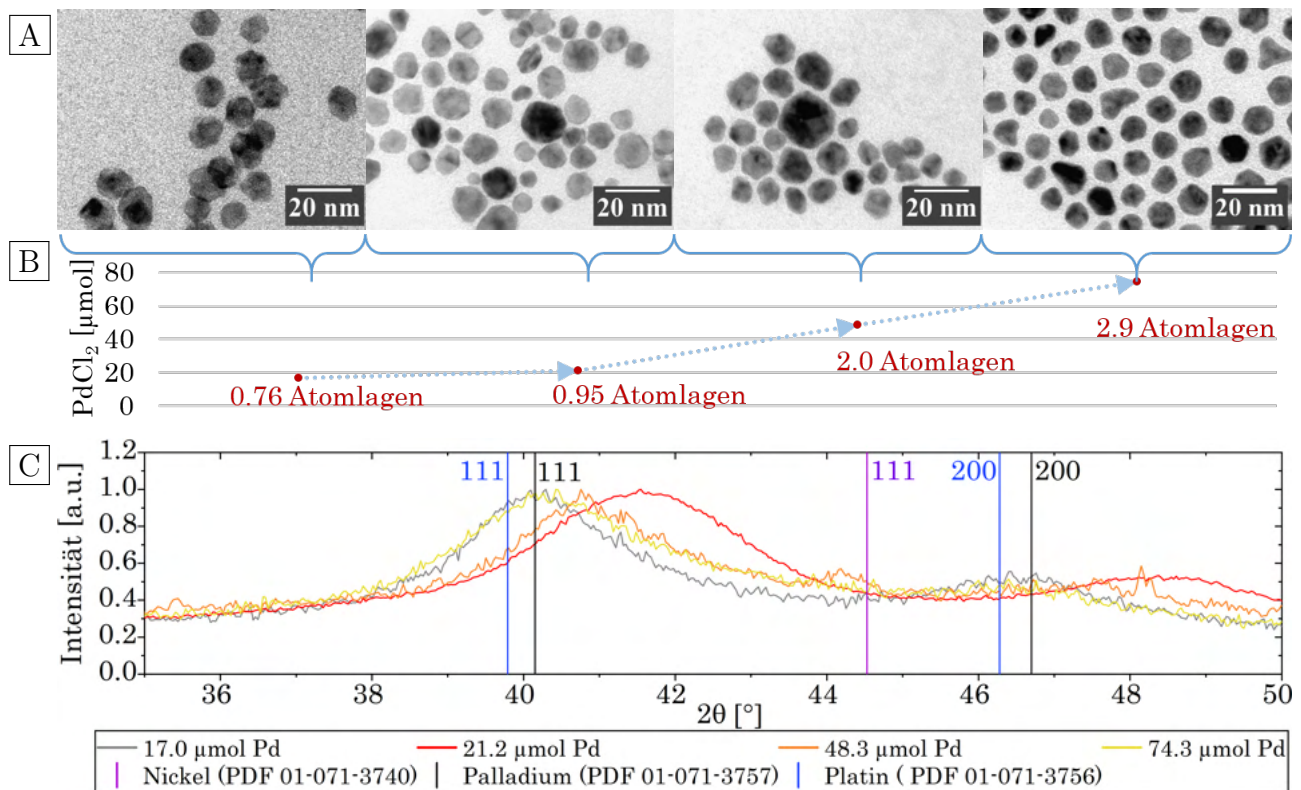


Abbildung 29: Untersuchung der synthetisierten Ni/Pd/NiPt-CSSN mit verschiedenen Palladiumkonzentrationen von 17 bis 73 μmol . In A sind exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Produkte mit unterschiedlichen Palladiumeinsätzen dargestellt. Die eingesetzte Konzentration von Palladium in den CSSN-Produkten (B) ist unter der dazugehörigen TEM-Aufnahme unter Angabe der theoretisch ausgebildeten Atomlagendicke von Palladium in den Nanopartikeln aufgetragen. Ausgegangen wurde dabei von einer monodispersen Größenverteilung. Ausschnitt aus exemplarischen Röntgendiffraktogrammen der gezeigten Katalysatoren mit unterschiedlichen Palladiumkonzentrationen in verschiedenen Farben dargestellt (C). Im Diffraktogramm sind Referenzdaten von reinem Nickel (PDF 01-071-3740, violett), Palladium (PDF 01-071-3757, schwarz) und Platin (PDF 01-071-3756, blau) mit den Reflexen 111 und 200 abgebildet.

oder pyramidale Formen.

Die mittels Röntgendiffraktometrie untersuchte Kristallstruktur ist in Abbildung 29 C dargestellt. Der Ausschnitt der Diffraktogramme von 35 bis 50° zeigt die 111 und 200 Reflexe der synthetisierten Materialien in grau, rot, orange und gelb sowie die Referenzwerte von Nickel (PDF 01-071-3740, violett), Palladium (PDF 01-071-3757, schwarz) und Platin (PDF 01-071-3756, blau). Die Reflexe der CSSN synthetisiert mit 17.0 und 74.3 μmol Palladiumchlorid weisen jeweils einen Reflex bei 40.2° und 46.4° auf, der nahe des Palladium- und Platin-Referenzwertes liegt. Es handelt sich somit entweder um eine Platinnickel-Legierung mit hohem Platinanteil, einer Palladium-Nickel oder sogar Palladium-Platin-Nickel-Legierung. Ein exemplarisches XRD eines Ni/Pd-Zwischenproduktes ist in Abbildung 65 im Anhang dargestellt. Das Zwischenprodukt weist eine hohe Reflexverbreiterung aufgrund der geringen Partikelgröße von 3-4 nm und

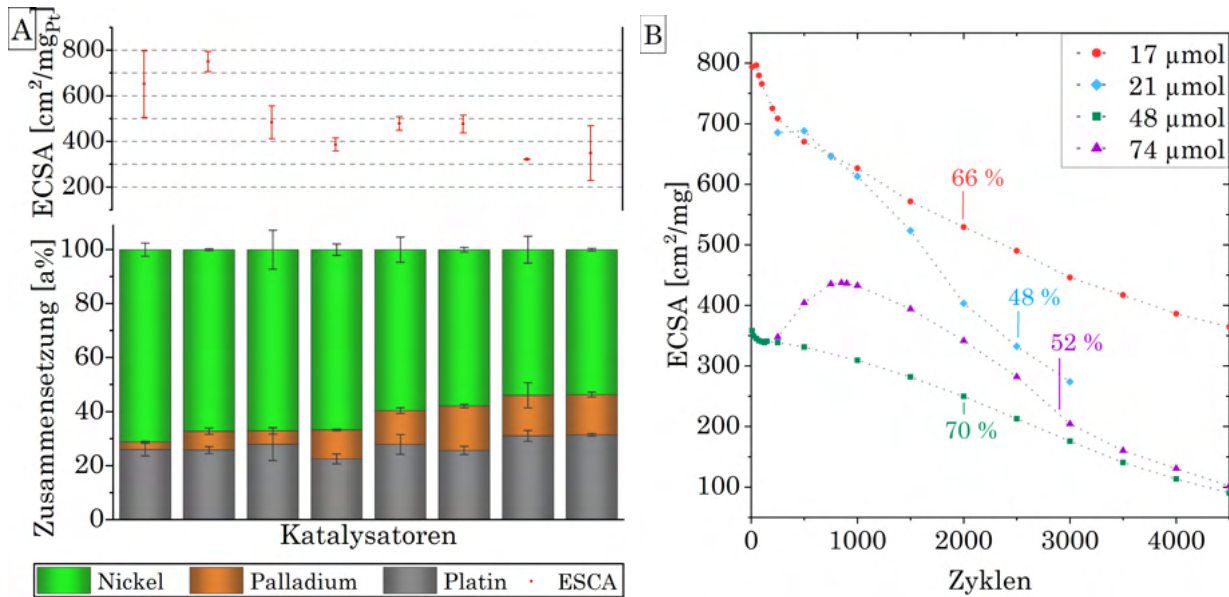


Abbildung 30: Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Zusammensetzung der Ni/Pd/NiPt-Katalysatoren und der katalytischen Aktivität und Stabilität. (A) Auftragung der atomaren Zusammensetzung der CSSN aus Nickel (grün), Platin (grau) und Palladium (orange) und deren jeweilige ECSA. Die Zusammensetzung der CSSN wurde mittels AAS, ICP-OES und EDX bestimmt. (B) Darstellung des Verlaufs der ECSA gegen die Zyklus-Anzahl der Katalysatoren unterschiedlicher Palladiummenge mit Angabe der prozentualen Aktivität bei 2000 Zyklen nach dem Maximum. Die Verbindungslinien dienen nur zur Übersichtlichkeit und zeigen nicht den Verlauf der Daten an. Je höher die eingesetzte Palladiummenge desto geringer die Aktivität.

des Weiteren eine geringe Kristallinität des Nickels auf. Es ist daher beim Endprodukt unter der Voraussetzung, dass während der Synthese kein Umbau stattfand, von einer Nickelplatin-Legierung auszugehen. Bei den Produkten mit 21.2 µmol Palladium sind die 111- und 200-Reflexe zu höheren Winkeln verschoben. Mit Werten von 41.6° und 48.5° ist wahrscheinlich ein höherer Nickelgehalt im Produkt vorhanden, da dies die Netzebenenabstände verringert. Auch die Verwendung von 48.3 µmol weist eine Verschiebung zu größeren Winkeln auf, was auf einen etwas niedrigeren Nickelgehalt als bei den Produkten mit 21.2 µmol schließen lässt. Dies steht im Einklang mit den detektierten elementaren Zusammensetzungen der Katalysatoren.

Durch Variation der Palladiummenge ist ein Effekt auf die ECSA analog zu den Gold-basierten Materialien detektierbar (siehe Abbildung 30). In Abbildung 30 A ist der Einfluss der Zusammensetzung auf die katalytische Aktivität, sortiert nach der eingesetzten Palladiummenge, dargestellt. In grün ist Nickel, in orange Palladium und in grau Platin abgebildet. Mit Erhöhung des Palladiumanteils sowie Abnahme des Nickelanteils sind niedrigere ECSA detektierbar. Analog zur Untersuchung des Einflusses vom Nickelanteil in Abschnitt 6.1.2 (siehe Abbildung 20) können hier mit einem erhöhten Nickelanteil höhere katalytische Aktivitäten erreicht werden. Die maximale Aktivität der untersuchten Katalysatoren betrug 800 cm²/mg_{Pt} für Partikel mit

einem Durchmesser von $8 \text{ nm} \pm 14 \%$ bestehend aus $71 \pm 2 \text{ a\%}$ Nickel, $26 \pm 2 \text{ a\%}$ Platin und $3 \pm 1 \text{ a\%}$ Palladium.

Gold hat laut Kang *et al.*^[93] einen stabilisierenden Effekt auf die Nanopartikel und verhindert das Herauslösen von Nickel. Dieser Effekt wurde auch bei Palladium nachgewiesen. In Abbildung 30 B sind die Langzeitstabilitäten exemplarischer Katalysatoren basierend auf Palladium dargestellt. Die Stabilität wird aus der maximalen ECSA der Probe und 2000 Zyklen nach dem Maximum ermittelt und als prozentualer Restwert angegeben. Die gestrichelten Verbindungslinien dienen dabei nur zur Übersichtlichkeit der Verläufe und stellen nicht den Verlauf der Daten dar. Alle untersuchten Aktivitäten nach 2000 Zyklen liegen zwischen 48 und 80 %. Die höchste prozentuale Stabilität besitzt dabei der dargestellte Katalysator, welcher unter Verwendung von $73 \text{ } \mu\text{mol}$ Palladiumchlorid synthetisiert wurde. Der durchschnittliche Wert für die prozentuale Stabilität dieser Katalysatoren ($73 \text{ } \mu\text{mol PdCl}_2$) beträgt 74 % und stellt damit die langzeitstabilste Materialprobe dar.

Neben der Aktivität zu verschiedenen Zeitpunkten wird auch der Nickelgehalt und der Agglomerationsgrad in den Katalysatoren nach der elektrochemischen Analyse mittels EDX, TEM und SEM mit EsB-Detektor bestimmt. Laut den elementaranalytischen Untersuchungen gibt es jedoch keinen direkten Zusammenhang zwischen einer Erhöhung der Langzeitstabilität und der eingesetzten Palladiummenge. Die Element-Zusammensetzungen, die zu Beginn der Charakterisierung jeweils unterschiedliche Palladiumkonzentrationen aufwiesen, zeigen nach einer elektrochemischen Untersuchung von 4500 Zyklen (siehe Tabelle 4) unabhängig von der Palladiummenge niedrige Nickelgehalte von 2-4 a%. Als Referenz wurden Nickelplatin-Legierungspartikel untersucht, welche vom Fraunhofer CAN zur Verfügung gestellt wurden. Nach 2750 Zyklen konnte in diesen 3 nm großen Katalysatoren bereits kein Nickel mehr detektiert werden. Bei

Tabelle 4: Auflistung der detektierten prozentualen Massenanteile an Nickel und Platin in den Katalysatoren mit verschiedenen Palladiumkonzentrationen jeweils vor und nach elektrochemischer Langzeit-Analyse, detektiert mittels EDX.

Palladium [μmol]	Zyklen	Nickel [a%]	Palladium [a%]	Platin [a%]
17	0	71 ± 2	3 ± 1	26 ± 2
	4500	3 ± 1	12 ± 1	85 ± 1
48	0	60 ± 5	12 ± 1	28 ± 4
	4500	2 ± 1	12 ± 1	86 ± 1
73	0	58 ± 1	16 ± 1	26 ± 2
	4500	4 ± 1	21 ± 3	79 ± 3

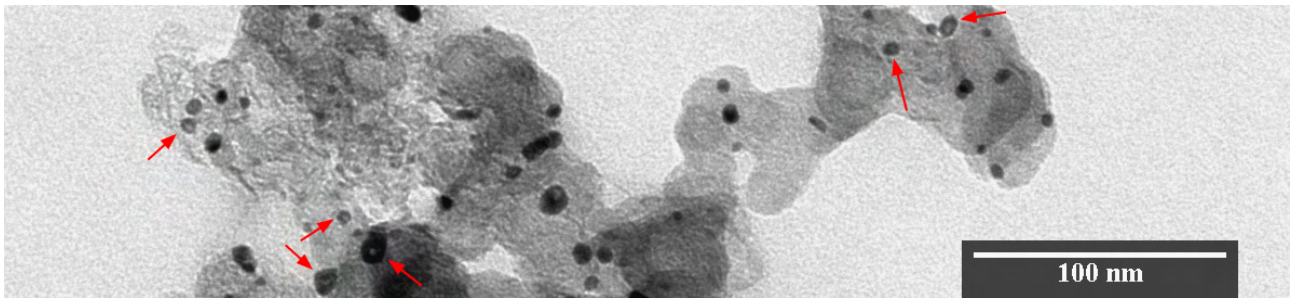


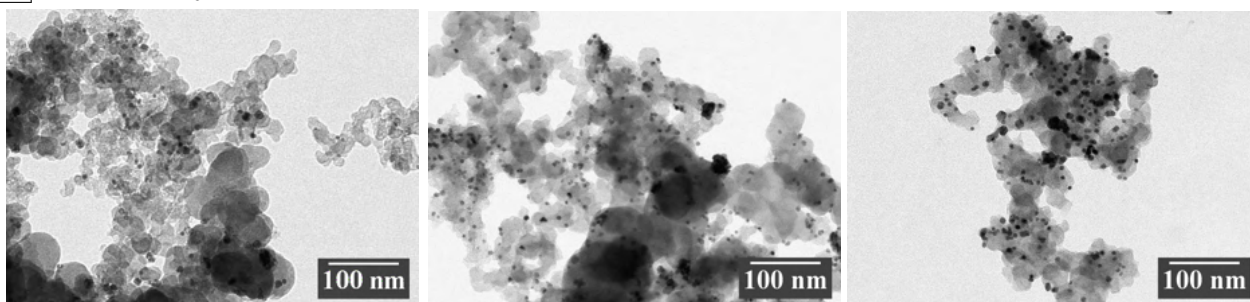
Abbildung 31: Untersuchung der Struktur der Ni/Pd/NiPt-Katalysatoren nach elektrochemischer Analyse. Es ist eine exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Ni/Pd/NiPt-Katalysatorpartikeln mit einer Palladiumkonzentrationen von 73.9 μmol nach der cyclovoltammetrischen Untersuchung (CV) von 4500 Zyklen dargestellt. Die entstandenen *hollow particles* sind mit roten Pfeilen markiert.

Palladium-basierten Partikeln löst sich weniger Nickel während der cyclovoltammetrischen Untersuchung aus den CSSN als es bei NiPt-Legierungspartikeln der Fall ist, sodass nach 4500 Zyklen etwa 3 a% Nickel enthalten sind. Im Gegensatz zu Gold (in Abschnitt 6.1.3 beschrieben) ist dieser Effekt jedoch schwächer und könnte daher eventuell nicht auf die verminderte Oxidationsempfindlichkeit analog zu Gold zurückgeführt werden, sondern auf eine sterische Hinderung des Platztausch-Effektes.

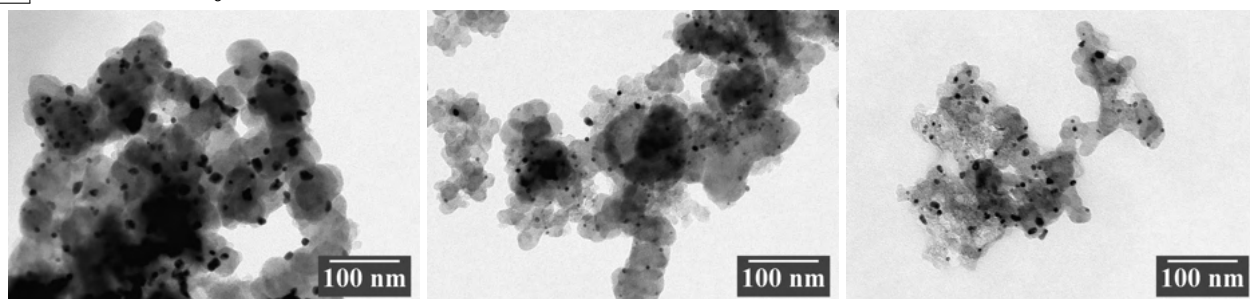
Die Partikel weisen nach der elektrochemischen Untersuchung Veränderungen auf. Die Katalysatoren wurden nach der Charakterisierung mittels Cyclovoltammetrie (CV) auf ihre Struktur, Zusammensetzung und die Verteilung der Partikel auf dem Kohlenstoff untersucht. Durch die unterschiedlichen Degradationen, wie in Abschnitt 4.4 näher erläutert, verändert sich das Aussehen der Katalysatoren. Teilweise überdecken sich die Degradations-Vorgänge im Katalysator.

Ein wichtiger Faktor ist das Auflösen der Partikel durch Oxidationserscheinungen. Nickel, welches Platin durch einen d-Band-Effekt und den *strain*-Effekt katalytisch aktiver macht, wird aus dem Partikel durch Platzwechselmechanismen herausgelöst. Einerseits verringert dies die Aktivität durch den fehlenden d-Band-Effekt, andererseits wird das Partikel instabil durch die entstehenden Defekte und/oder durch Entstehung eines *hollow-spheres*. Durch Auflösung von Nickel findet bei Gold-basierten Katalysatoren eine Aggregation der degradierten Nanopartikel sowie eine verstärkte Oswald-Reifung statt. Bei Palladium ist lediglich der zweite Effekt detektierbar. Wie zuvor beschrieben, findet eine verringerte Oxidation von Nickel im Vergleich zu Legierungspartikeln durch Palladium statt. Diese sterische Hinderung bewirkt auch eine Stabilisierung der Partikelstrukturen, sodass nach Nickeloxidation teilweise *hollow spheres* gebildet werden (siehe Abbildung 31). Je höher der Palladiumgehalt desto mehr *hollow particles* können entstehen. Solche hohlen Nanopartikel weisen eine große Oberfläche durch die zusätzliche Porosität auf und könnten damit der Verringerung der Aktivität durch die Oxidation von Nickel entgegenwirken.

A vor der Cyclovoltammetrie



B nach der Cyclovoltammetrie



C

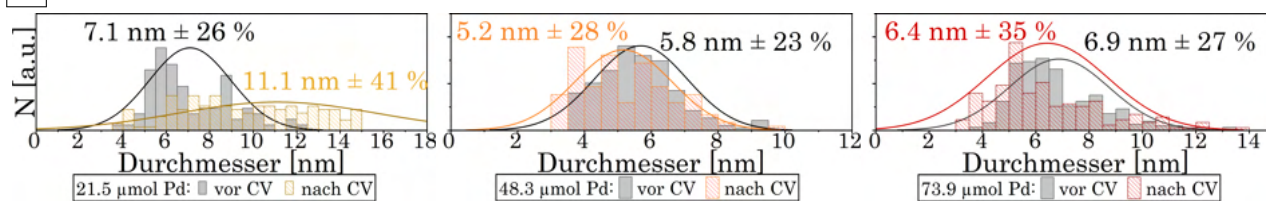


Abbildung 32: Untersuchung der Struktur der Ni/Pd/NiPt-Katalysatoren nach elektrochemischer Analyse in Abhängigkeit der Palladiumkonzentration. Es sind exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Katalysatortinten für verschiedene Palladiumkonzentrationen von 21,5, 48,3 und 73,9 μmol (v. l. n. r.) vor (A) und nach (B) der cyclovoltammetrischen Untersuchung (CV) von 4500 Zyklen dargestellt. (C) Größenverteilungen der Nanopartikel in den Katalysatoren mit unterschiedlicher Palladiummenge mit Angabe des mittleren Partikeldurchmessers vor und nach der CV.

In Abbildung 32 sind TEM-Aufnahmen von CSSN mit 21,5 (links), 48,3 (Mitte) und 73,9 μmol (rechts) Palladium vor (A) und nach 4500 Zyklen (B) dargestellt. Es sind dabei einerseits hohle sowie auch geschlossene Strukturen parallel detektierbar. Die Partikelgrößenverteilungen sowie der mittlere Partikeldurchmesser wurden vor und nach der elektrochemischen Untersuchung ermittelt. Bei geringen Palladiumwerten von beispielsweise 21,5 μmol (Abbildung 32 links) liegt eine Vergrößerung des Durchmessers durch die Cyclovoltammetrie von 7,1 nm ± 26 % auf 11,1 nm ± 41 % vor. Es findet eine geringere Stabilisierung im Vergleich zu höheren Palladiumgehalten statt. Diese Partikel erfahren durch die Oxidation und das Herauslösen von Nickel hingegen keine Oswaldreifung oder Aggregation sondern ein Schrumpfen. Je höher der Palladiumgehalt, desto höher scheint tendenziell auch die Langzeitstabilität der Materialien und liegt für 48 μmol Palladiumchlorid bei 71 % und für 74 μmol bei 72 %. Da die Langzeitstabilität und die maximale Aktivität demnach entgegengesetzte Trends aufweisen, ist in dieser Form nur ein

Kompromiss zwischen diesen Eigenschaften möglich.

Im Vergleich zu den Gold-basierten Katalysatoren fällt noch ein weiterer Aspekt auf. Neben der verringerten Nickelmenge kann auch Platin aufgelöst werden, was bei den Gold-basierten Partikeln an dem Verhältnis von Gold zu Platin detektiert wird. Bei Palladium findet im Gegensatz zu Gold eine leichte Verringerung des Palladiumgehaltes statt. Durch die elektrochemische Untersuchung der Katalysatoren löst sich Palladium aus den Partikeln. Dieser Prozess erhöht sich mit der eingesetzten Palladiummenge. Bei 17 μmol Palladiumeinsatz ist diese unter Berücksichtigung des Nickelverlustes nach 4500 Zyklen noch vorhanden, während bei 73 μmol Palladiumeinsatz nach 4500 Zyklen 45 % Verlust an Palladium vorliegen.

Grund hierfür könnte eine favorisierte Zusammensetzung einer Platin-Palladium-Legierung sein. Durch das Herauslösen des Nickels findet auch eine Interkalation von Palladium in das Platinalgitter statt. Bei Überschreiten des stabilsten Verhältnisses löst sich Palladium aus den Nanopartikeln. Beschrieben werden könnte dies analog zu Temperaturuntersuchungen mit der freien Mischungsenthalpie. Die genaue Zusammensetzung zwischen Palladium und Platin ist anhand der elementaren prozentualen Verhältnisse nicht detektierbar, da es sich eventuell nicht um eine homogene Legierung von Platin und Palladium im gesamten Partikel sondern nur um eine Legierung in bestimmten Bereichen der Nanopartikel handelt. Der Platiningehalt in der Legierung ist demzufolge wahrscheinlich niedriger, als aus der prozentualen Zusammensetzung hervorgeht.

Weitere Degradationsprozesse sind beispielsweise das Ablösen der Partikel vom Kohlenstoffsubstrat, sodass diese der Katalyse aufgrund der fehlenden elektrischen Leitung nicht mehr zur Verfügung stehen oder sich an anderer Stelle wieder absetzen. Die Partikel können auch über das Substrat wandern, da keine Verankerung vorhanden ist. Die Zusammensetzung der Katalysatoren indizieren nur Oxidationserscheinungen und erklären damit die verringerte Aktivität, jedoch nicht die unterschiedlichen Stabilitäten einer einzigen Materialprobe. Die Langzeitaktivitäten einer Materialprobe variieren bis zu 25 %. Dabei handelt es sich eventuell um die Prozesse des Ablösens ganzer Katalysatorpartikel oder um einen unterschiedlichen Grad der Agglomeration dieser auf der Oberfläche. Auch das Auflösen von Kohlenstoff und somit einer fehlenden Leitfähigkeit der Partikel darauf, kann zu einer niedrigeren Aktivität führen. Daher werden trotz der gleichen CSSN unterschiedliche Langzeitaktivitäten erhalten.

Da auch Platin aus den Partikeln herausgelöst werden kann, ist nur eine relative Analyse der Element-Abnahmen möglich. Innerhalb der Katalysatorschicht auf der Elektrode liegt eine inhomogene Partikelverteilung vor. Bei Aggregaten sind noch geringere Nickelgehalte als in vereinzelt vorliegenden Katalysatorpartikeln vorhanden. Dies kann an einer verringerten Platinauflösung in den Aggregaten zustandekommen. Das innenliegende Platin auf der Oberfläche der Nanopartikel liegt geschützt vor, während Nickel durch den Platzwechsel-Mechanismus oxidiert werden kann. Eine andere Erklärung ist eine Agglomeration von bereits oxidierten Nickel-freien Partikeln. Durch das Herauslösen von Nickel werden die Partikel destabilisiert

und eine Wanderung auf der Oberfläche vereinfacht. Durch Agglomeration der Nanopartikel reduzieren sie die katalytische Oberfläche weiterhin. Zusätzlich kann der Kohlenstoff, als Trägersubstrat der Partikel korrodieren, worauf sich darauf befindliche Nanopartikel ablösen. Da die CSSN-Chargen nicht aus einer idealen monodispersen Partikelverteilung mit homogener Zusammensetzung bestehen, finden diese Prozesse in unterschiedlichen Ausprägungen und Geschwindigkeiten an den jeweiligen Partikeln statt.

6.2.3 Erhöhung des Nickelanteils

Analog zu der Gold-basierten Synthese wurde auch in der Ni/Pd/NiPt-CSSN-Synthese eine größere Nickelmenge eingesetzt, um eine Erhöhung der ECSA zu erzielen. Die eingesetzte Menge betrug mit 0.51 mmol doppelt so viel wie in der Allgemeinen Arbeitsanweisung aus Abschnitt 7.3.2 beziehungsweise 7.3.1 beschrieben. Letztlich werden durch den höhere Edukteinsatz CSSN erhalten, welche exemplarisch in Abbildung 33 A gezeigt sind. Der mittlere Durchmesser beträgt in diesem Fall $7.8 \text{ nm} \pm 9 \%$ und die Zusammensetzung 77 a% Nickel, 20 a% Platin und 3 a% Palladium. Die theoretische Palladium-schichtdicke beträgt in diesem Fall 1.5 Atomlagen, berechnet aus der elementaren Zusammensetzung, der Größe sowie der Gitterebenenabstände in den drei Raumrichtungen.

In Abbildung 33 A sind zwei TEM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Die Aufnahmen repräsentieren die Morphologie der synthetisierten Produkte mit erhöhtem Nickelanteil. Zu sehen ist eine homogene sphärische Partikel-Morphologie, mit einer Partikelgröße im gleichen Bereich wie die Produkte der Synthesen der zuvor gezeigten Palladium-basierten Synthesen, aber engerer Größenverteilung (siehe Abschnitte 6.2.2 und 6.2.1).

Nach den Untersuchungen zur Ermittlung der optimalen Palladiumkonzentration hat sich des Weiteren ein niedriger Palladiumgehalt als aktivitätssteigernd und ein hoher für eine erhöhte Integritäts-erhaltung herausgestellt (siehe Abschnitt 6.2.2). Eine Verringerung der Konzentration kann in diesem Zusammenhang auch über eine Erhöhung der Nickelkonzentration erfolgen.

Das in Abbildung 33 B gezeigte Röntgendiffraktogramm zeigt einen Ausschnitt der gemessenen Intensität zwischen 35 und 50° . Bei 41.6° und sehr schwach bei 48.1° sind zwei Reflexe des Synthese-Produktes vorhanden. Die Reflexbreite wird neben der Geräteverbreiterung hauptsächlich durch die Anzahl an Netzebenen verursacht. In blau (Platin), schwarz (Palladium) und lila (Nickel) sind jeweils die Referenzreflexe abgebildet. Der erste Reflex wird durch die (111) und der zweite durch die (200) Netzebenen ausgebildet. Aufgrund der Durchmischung der Elemente in den Phasen zu Legierungen verschieben sich die Reflexe nach der Vegard'schen Regel in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Demzufolge ergeben sich die Positionen der gemessenen Reflexe aus den veränderten Netzebenenabständen durch die Legierung von Palladium und/oder Platin mit Nickel. Aufgrund der ähnlichen Winkel von Platin und Palladium ist keine genaue Identifizierung möglich. Über das Ausschlussverfahren kann jedoch angenom-

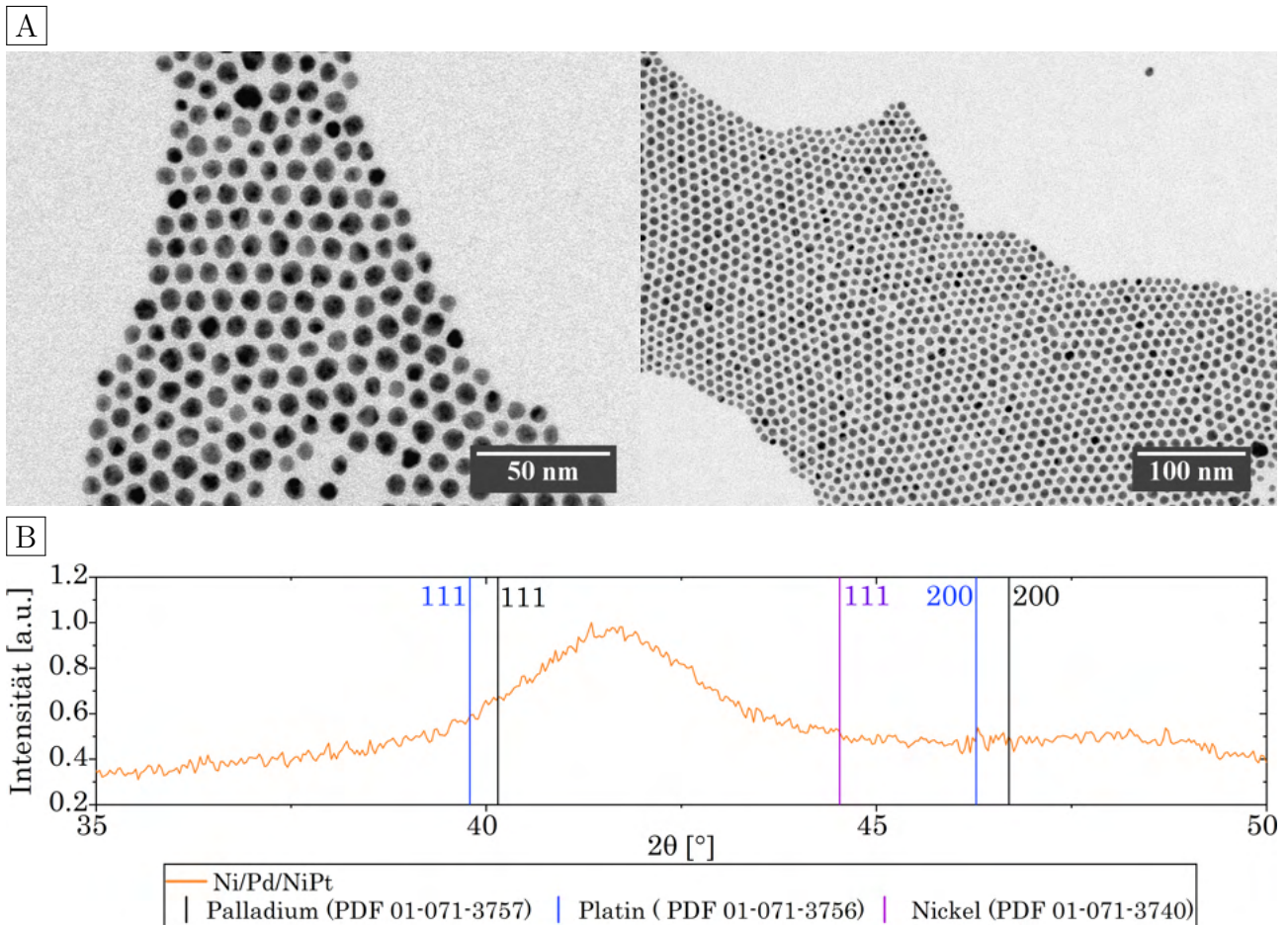


Abbildung 33: Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Ni/Pd/NiPt-CSSN mit doppeltem Nickeleinsatz in der Kernsynthese in verschiedenen Vergrößerungen (A) und Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm des gezeigten Katalysators mit erhöhter Nickelkonzentration (B). Im Diffraktogramm sind Referenzdaten von reinem Nickel (PDF 01-071-3740, violett), Palladium (PDF 01-071-3757, schwarz) und Platin (PDF 01-071-3756, blau) mit den Reflexen 111 und 200 abgebildet.

men werden, dass es sich primär um eine Reflexbildung durch die äußere Schale aus Nickel und Platin handelt, da das Zwischenprodukt aufgrund der hohen Reflexverbreiterung sowie der geringen Kristallinität der Edukte nur ein geringes Signal gibt. Ein Vergleich der Röntgendiffraktogramme vom Ni/Pd-Zwischenprodukt und dem Ni/Pd/NiPt-Produkt ist in Abbildung 65 im Anhang dargestellt.

Die hergestellten Produkte wurden mit Vulcan® XC 72 R zu Tinten verarbeitet, wie in Abschnitt 7.3.4 beschrieben. Das Produkt wurde mittels Cyclovoltammetrie in Schwefelsäure und unter Analyse der Deckschichtdiagramme auf ihre katalytische Aktivität pro eingesetzter Platinmenge untersucht. Ein exemplarisches Deckschichtdiagramm einer Katalysatorprobe mit höherem Nickeleinsatz (A) und der Verlauf der katalytischen Aktivität (ECSA) über die Zyklenzahl (B) sind in Abbildung 34 dargestellt. Die maximal erreichte ECSA beträgt in diesem Fall

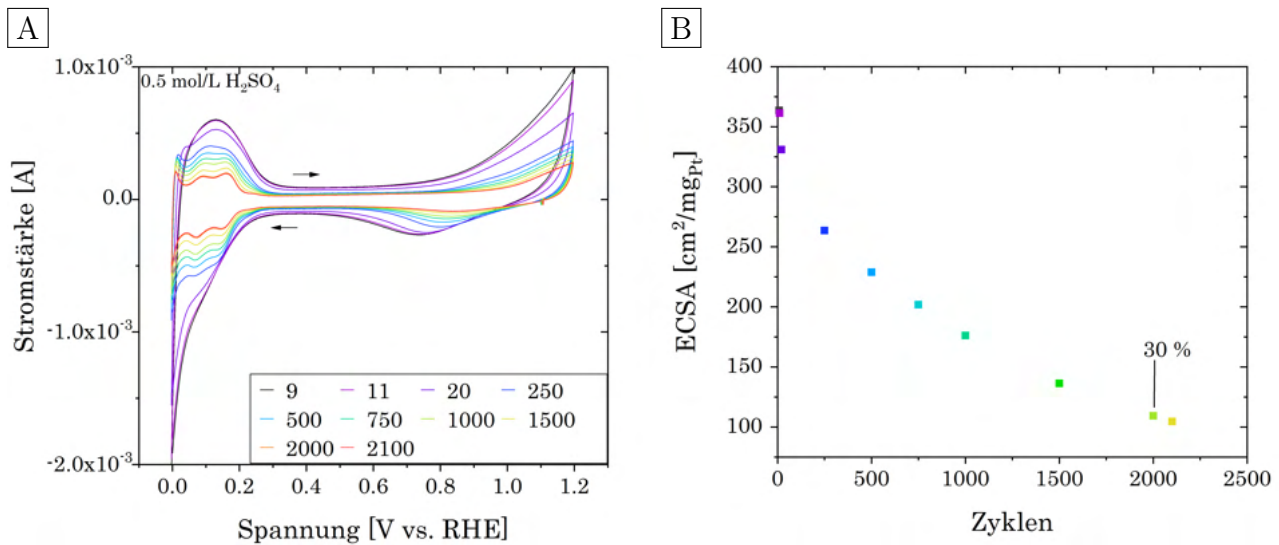


Abbildung 34: Untersuchung des Einflusses der erhöhten Nickelmenge auf die katalytische Aktivität, Langzeitstabilität und Struktur der CSSN nach Analyse. Es sind eine Auftragung der elektrischen Spannung gegen die Stromstärke bis 2100 Zyklen (A) und die Darstellung der katalytischen Aktivität (ECSA in Fläche pro Platinmenge) gegen die Zyklenzahl für einen exemplarischen Palladium-basierten Katalysator mit erhöhtem Nickeleinsatz gezeigt (B). Dargestellt ist ein exemplarisches Deckschichtdiagramm einer Katalysatorortinte aus 20 w% synthetisierten Ni/Pd/NiPt-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln auf Vulcan® XC72 mit Nafion™. Die Messung erfolgte bei 100 mV/s in Stickstoffgesättigter Schwefelsäure (0.5 mol/L), wobei die schwarzen Pfeile die Laufrichtung anzeigen. Abgebildet sind ausgewählte Deckschichtdiagramme bis 2100 Zyklen und die Abnahme der Aktivität in selbiger Farbe. Die restliche prozentuale Aktivität 2000 Zyklen nach dem ECSA-Maximum beträgt 30 %.

363 cm²/mg_{Pt}. Die prozentuale Stabilität, also die restliche Aktivität 2000 Zyklen nach der maximalen Aktivität, beträgt 30 %. Sowohl die Langzeitstabilität als auch die katalytische Aktivität fallen somit geringer aus als bei Katalysatoren mit einem geringeren Nickelanteil, wo die Aktivitäten Werte bis zu 800 cm²/mg_{Pt} erreichten. Der eingesetzte Palladiumanteil beträgt in beiden Fällen 3 a% und der Nickelanteil wurde im Vergleich zur Synthese aus Abschnitt 6.2.2 von 71 a% auf 77 a% erhöht. Ein erhöhter Nickeleinsatz bringt in diesem Zusammenhang somit keine verbesserte Aktivität wie bei Gold-basierten Katalysatoren, sondern führt sogar zu einer Reduzierung um 55 %. Das gleiche gilt auch für die prozentuale Stabilität die bei Synthesen mit niedrigerem Nickeleinsatz zwischen 48 und 70 % liegt. Eventuell ist durch den vergleichsweise niedrigeren Palladiumanteil bezogen auf Nickel ein geringerer Stabilisierungseffekt sowie eine zu geringe Platinmenge für eine vollständige Bedeckung der Oberfläche vorhanden.

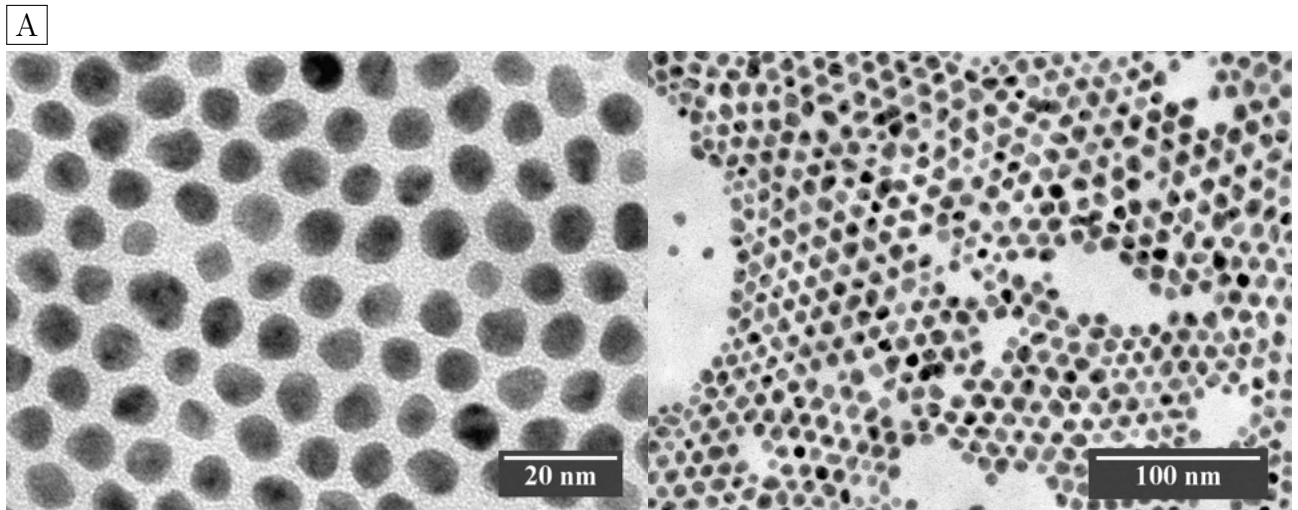
6.2.4 Scale-up

Die zuvor beschriebene *Batch*-Synthese wurde in einem *Scale-up* auf die fünffache Menge vergrößert. Eine Erhöhung der Katalysator-Menge erlaubt eine Untersuchung im größeren Umfang wie beispielsweise Leistungstests in auf *Stacks* basierenden Messständen. Vorige Untersuchungen wurden mit vergleichsweise Kleinstmengen von 4 mg CSSN bzw. mit letztlich 5-20 µg Ni/Pd/NiPt-Katalysatorpartikeln auf der Elektrode durchgeführt.

Die vergrößerte Synthese wurde nach der modifizierten Standardsynthese mit erhöhter Nickelmenge (2.5 mmol) und einem Nickel-zu-Reduktionsmittel-Verhältnis von 1:25 durchgeführt. Somit wurde ein Reaktionsvolumen von 50 mL und eine produzierte Menge von bis zu 385 mg Nanopartikeln pro Synthese erreicht, was einer Ausbeute von 90 % entspricht.

Zwei exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen sind in Abbildung 35 A dargestellt. Die abgebildeten Ni/Pd/NiPt-CSSN besitzen einen mittleren Durchmesser von $8.5 \text{ nm} \pm 11 \%$ und eine elementare Zusammensetzung von 73 a% Nickel, 22 a% Platin und 4 a% Palladium, ermittelt über AAS und ICP-OES. Die Standardabweichung sowie der mittlere Durchmesser betragen damit vergleichbare Werte, wie die in kleineren *Batch*-Verfahren hergestellten CSSN-Produkte aus den Abschnitten 6.2.2 und 6.2.3. Die Zusammensetzung von drei exemplarischen Reproduktionen im 5-fachem Maßstab sind in Abbildung 35 B tabellarisiert und die zugehörigen XRDs darunter (C) im Bereich 35 bis 50° in verschiedenen Farben dargestellt. Die Ermittlung der Zusammensetzung erfolgte für Nickel und Platin über AAS und im Falle von Palladium über ICP-OES. Die Werte von Nickel betragen zwischen 77 und 80 a% und liegen somit im gleichen Bereich wie die entstandenen Katalysatorpartikel aus der kleinen Synthesevorschrift mit mehr Nickel aus Abbildung 35. Folglich müsste nach dem in Abschnitt 6.2.2 gezeigten Trend die katalytische Aktivität durch den hohen Nickelgehalt und die geringe Palladiumkonzentration über $700 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ liegen.

Die abgebildeten Röntgendiffraktogramme der CSSN zeigen im Bereich zwischen 35 und 50° zwei Reflexe (siehe Abbildung 35 C). Die Maxima liegen bei 41 und 48° und stellen den 111 und 200 Reflex der Materialien dar. Als Referenz sind die Reflexe von Nickel (PDF 01-071-3740, violett), Palladium (PDF 01-071-3757, schwarz) und Platin (PDF 01-071-3756, blau) angegeben. Die Verschiebung zu den untersuchten CSSN entsteht durch die Bildung einer Legierung von Platin oder Palladium mit Nickel, sodass eine Verkleinerung der Netzebenenabstände durch das kleinere Nickelatom zustande kommt. Die Synthese konnte trotz des *Scale-ups* mit gleichbleibender elementarer Zusammensetzung und Kristallstruktur reproduzierbar durchgeführt werden.



B

Zusammensetzung laut AAS			
	Ni [a%]	Pd [a%]	Pt [a%]
Bsp. 1	77	3	20
Bsp. 2	80	4	16
Bsp. 3	77	4	19

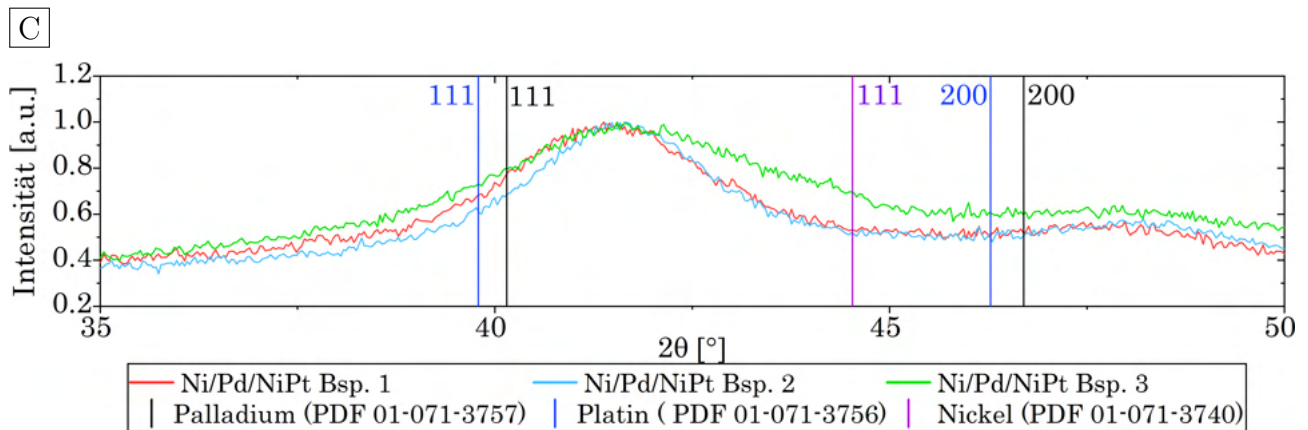


Abbildung 35: Untersuchung der synthetisierten Ni/Pd/NiPt-CSSN aus *Scale-up*-Synthesen mit fünffacher Menge. In A sind exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen, die ermittelten Konzentrationen der Elemente der CSSN-Produkte verschiedener Synthesen sind darunter tabellarisiert (B) und ein Ausschnitt aus mehreren exemplarischen Röntgendiffraktogrammen (C) des gezeigten Katalysators und gezeigter Reproduktionen mit erhöhter Nickelkonzentration und fünffachem Ansatz in verschiedenen Farben dargestellt. Im Diffraktogramm sind Referenzdaten von reinem Nickel (PDF 01-071-3740, violett), Palladium (PDF 01-071-3757, schwarz) und Platin (PDF 01-071-3756, blau) mit den Reflexen 111 und 200 abgebildet.

6.2.5 Fazit

Die Darstellung von Nickel/Palladium/Nickelplatin-CSSN konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die Modifizierung der Gold-basierten Synthese aus Abschnitt 6.1 basierend auf der Synthese nach Kang *et al.*^[93] diente als Vorlage für die hier durchgeführte Variation der Palladiumkonzentration. Analog zu der Gold-basierten Synthese wurde bei höheren Palladiummengen eine sukzessive Zugabe durchgeführt, sodass eine Untersuchung des Einflusses von Palladium durchgeführt werden konnte. Die Vergrößerung der Palladium-Zwischenschicht ergab eine Erniedrigung der katalytischen Aktivität analog zu der Gold-basierten Synthese. Die erhaltenen katalytischen Aktivitäten lagen bei bis zu $796 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ mit Langzeitstabilitäten bis zu 80 %. Dabei ist die Langzeitstabilität von der Palladiummenge in den CSSN abhängig. Bei höheren Palladiumkonzentrationen ab $48 \text{ } \mu\text{mol}$ blieb die intakte Partikelmorphologie über die Untersuchungszeit erhalten. Die Palladiumatome wirken als Gerüst der Partikel, sodass weniger Aggregation im Vergleich zu geringeren Palladiumkonzentrationen oder Gold-basierten Systemen detektierbar war. Die Oxidation von Nickel konnte durch eine Erhöhung der Palladiummenge nicht erniedrigt werden. Die ermittelte Palladiumkonzentration nach 4500 Zyklen beträgt 3-4 a%. Durch den Erhalt der Struktur konnte trotz Nickeloxidation daher eine Stabilität der katalytischen Aktivität von bis zu 80 % von der maximalen ECSA erzielt werden.

Wie zuvor beschrieben, ist der Nickelgehalt nach der Deckschicht-Untersuchung vom Palladiumgehalt unabhängig, jedoch höher als bei den untersuchten NiPt-Legierungspartikeln und im gleichen Bereich wie der vergleichbare Wert von Gold-basierten Partikeln (3-5 a% Ni). Es kann somit mit Palladium nicht nur eine geringfügige Stabilisierung des Nickels, sondern auch eine Erhaltung der Partikelmorphologie erzielt werden. Dies führt primär durch Unterdrückung von Aggregationsprozessen zu höheren Langzeitstabilitäten im Vergleich zu Ni/Au/NiPt-CSSN, NiPt-Legierungs- und Pt-Nanopartikeln.

Neben der Optimierung der Synthese konnte ein *Scale-up* auf das fünffache Volumen erfolgreich erzielt werden. Die untersuchten Produkte wiesen reproduzierbare Ergebnisse und einen mittleren Durchmesser von $8.5 \text{ nm} \pm 11\%$ auf.

6.3 Elektrochemische Untersuchung von MEAs

6.3.1 Elektrochemische Langzeituntersuchung

Im Zuge dieses Projektes wurden Ni/Au/NiPt-CSSN hergestellt und in einem Alterungsexperiment in Zusammenarbeit mit Dr. Andreas Glösen und Ali Karaca von der Abteilung IEK-3 beziehungsweise IEK-14 des Forschungszentrums Jülich im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten HiKAB-Projektes untersucht. Die dafür synthetisierten Partikel wurden nach der modifizierten Standardsynthese der Allgemeinen Arbeitsanweisung aus Abschnitt 7.3.1 mit einem Verhältnis von Nickel-zu-TEAB von 1:25 hergestellt und besitzen eine elementare Zusammensetzung von 65 % Nickel, 5 % Gold und 30 % Platin. Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen befinden sich in Abbildung 66 im Anhang.

Die dargestellten Partikel wurden mit Vulcan® XC72 nach der Allgemeinen Arbeitsanweisung aus Abschnitt 7.3.4, jedoch in größerem Maßstab, bis zum 8. Punkt des Ablaufs zu Katalysator-Tinten verarbeitet. In Kooperation mit Ali Karaca und Dr. Andreas Glösen vom Forschungszentrum Jülich wurde im Rahmen des HiKAB-Projektes der vorgefertigte Katalysator mit Nafion™ 117, Wasser und Isopropanol versetzt und mittels eines Rotor-Stator-Dispergiergeräts (ULTRATURRAX®) und anschließend mittels Ultraschall homogenisiert. Die genaue Allgemeine Arbeitsanweisung der weitergehenden Verarbeitung zu Membran-Elektroden-Einheiten (engl. *membrane electrode assembly*, MEA) ist in Abschnitt 7.3.5 näher beschrieben. Dabei wurde das Verhältnis von Ionomer-zu-Kohlenstoff (I/C) zwischen 0.5 und 0.7 variiert und die Belegung auf 0.7 oder 2.1 mg/cm² eingestellt.

Die fertige MEA wurde in den Zellstand eingebaut und zunächst für eine Stunde bei 70 °C mit Methanol versetzt und im Einfahrprogramm fünf Kennlinienphasen mit je drei Kennlinienmessungen durchgeführt. Zwischen den Kennlinienphasen wurde die Zelle für zwei Stunden auf etwa 30 °C abgekühlt und anschließend wieder für eine Stunde stromlos auf 70 °C aufgeheizt. Die MEAs wurden für 1000 h untersucht und periodisch Kennlinien aufgenommen. Das Alterungsexperiment ist in Abbildung 36 dargestellt. In dem Dauerversuch wurde eine Stromdichte von 100 mA/cm² für 100 h gehalten (siehe Abbildung 36 A) und dann drei Kennlinien gemessen (siehe Abbildung 36 B). Die Messung erfolgte unter Einsatz von 0.75 M Methanol und einem trockenen Luftstrom mit einem Volumenstrom von 36.9 mL/(cm²·min) bei der Kennlinien-Analyse und 15 mL/(cm²·min) beim Dauerversuch (Luftstöchiometrie, Lambda 8). Bei Zelle 1 handelt es sich um 2.1 mg/cm² und I/C = 0.6, bei Zelle 2 um 0.7 mg/cm² und I/C = 0.5 sowie bei Zelle 3 um 0.7 mg/cm² und I/C = 0.6.

Die erhaltenen Spannungskennlinien bei spezifischer Stromdichte (20, 100 und 200 mA/cm²) sind in Abbildung 36 B dargestellt. Die gestrichelten Linien bei der Daueruntersuchung sowie bei den Kennlinien dienen dabei nur der Übersichtlichkeit und repräsentieren nicht den genauen Verlauf der Daten. Anschließend wurde der Dauerversuch wieder 100 h mit dem erhöhten Vo-

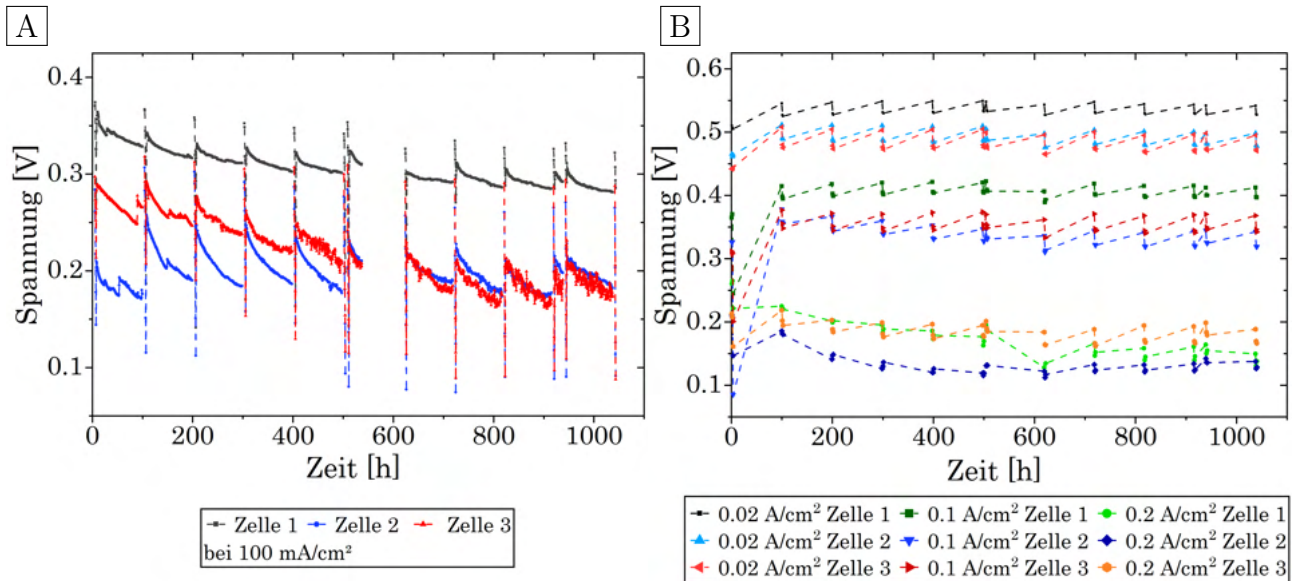


Abbildung 36: Untersuchung des Alterungsexperiments von Ni/Au/NiPt-CSSN auf Vulcan® mit Nafion™ und TGP-H-120. Es sind die Zellspannungen im Degradationstest gegen die Zeit bei 100 mA/cm^2 und $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (A) und die Entwicklung der Kennlinien über die Untersuchungsdauer von 1000 h (B) dargestellt. Zelle 1 besitzt eine Belegung von 2.1 mg/cm^2 und ein Verhältnis von Ionomer-zu-Kohlenstoff (I/C) von 0.6, bei Zelle 2 von 0.7 mg/cm^2 und $\text{I/C} = 0.5$ sowie bei Zelle 3 von 0.7 mg/cm^2 und $\text{I/C} = 0.6$.

lumenstrom fortgesetzt und dann analog eine Kennlinien-Untersuchung bei $15 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ durchgeführt. Dieses Prozedere erfolgte bis 1000 h des Dauerversuchs.

Zwischen 530 bis 620 h der durchgeführten Untersuchung fehlen Daten durch einen technischen Defekt. Die Zellen wurden jedoch in der gesamten Zeit dieser Analyse weiterhin belastet.

Beim durchgeführten Degradationstest ist abhängig von der Zelle eine geringe Abnahme der Spannung, also eine geringe Degradation, detektierbar. Diese Untersuchung, der Verlauf der Zellspannung, ist über einen Zeitraum von 1000 h in Abbildung 36 (A) für Zelle 1 (schwarz, 2.1 mg/cm^2 und $\text{I/C} = 0.6$), für Zelle 2 (blau, 0.7 mg/cm^2 und $\text{I/C} = 0.5$) und für Zelle 3 (rot, 0.7 mg/cm^2 und $\text{I/C} = 0.6$) dargestellt. Die Zellen wurden bei einer Stromdichte von 0.1 A/cm^2 betrieben. Die Zellspannung sinkt in allen Zellen mit fortschreitender Betriebszeit, insbesondere im Falle von Zelle 3. Während der Degradationsgrad bei Zelle 1 bei $50 \text{ } \mu\text{V/h}$ liegt, weist Zelle 3 einen Wert von $70 \text{ } \mu\text{V/h}$ auf. Demnach besitzt die Zelle 1 mit höchster Belegung auch eine höhere Spannung.

Die Entwicklung der Kennlinien ist in Abbildung 36 B abgebildet. Es sind die gemessenen Zellspannungen bei 0.02 , 0.1 und 0.2 A/cm^2 der jeweiligen Zellen während der Kennlinienanalyse im 1000 Stunden-Versuch aufgetragen. In den ersten 100 h findet zunächst eine Erhöhung der Zellspannung statt, die über die Zeit von 1000 Betriebsstunden in den Zellen 1-3 bei 0.02 und

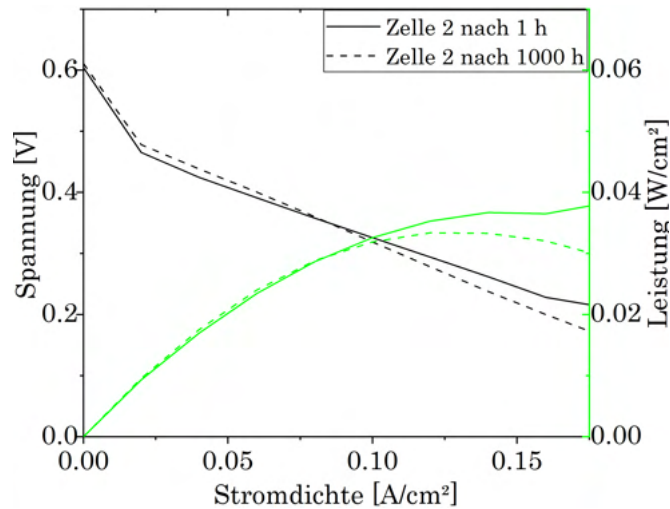


Abbildung 37: Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie und die zugehörige Leistung der zweiten Zelle vor und nach der Daueruntersuchung von 1000 h. Die hergestellte MEA besteht aus Ni/Au/NiPt-CSSN als Katalysator auf Vulcan® versetzt mit Nafion™ und gepresst beziehungsweise gesprüht auf TGP-H-120.

0.1 A/cm² konstant vorliegt. Bei höheren Stromdichten ist ein Verlust von 30 (orange) - 70 mV (hellgrün) detektierbar. Die Spannung von 0.02 A/cm² liegt dabei hinter dem Aktivierungsverlust der Strom-Spannungs-Kennlinie. Infolge des Innenwiderstandes sinken die Zellspannungen um 320 mV bei dem Wechsel der Stromstärke von 0.02 auf 0.2 A/cm² (siehe Abbildung 36 B). Es sind somit im Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien der Zellen kaum Alterungsprozesse detektierbar. Dies ist auch in Abbildung 37 zu erkennen. Die Strom-Spannungslinien vor (durchgängige Linie) und nach der Daueruntersuchung (gestrichelte Linie) sind mit der zugehörigen Leistung in grün aufgetragen. Am Anfang der Messung bei geringen Stromdichten ist eine hohe Spannung vorhanden, die aufgrund von Aktivierungsverlusten mit geringer Änderung der Stromdichte stark absinkt. Dieser Verlauf ist charakteristisch für Brennstoffzellen. Im weiteren Verlauf gehen die Daten in einen linearen Bereich mit geringerer Steigung über. Dieser Bereich wird vom Innenwiderstand, also Ohm'schen Verlusten, dominiert und auch Betriebsbereich genannt, da dieser Bereich für den Betrieb der Zelle genutzt werden kann. Eine geringe Steigung ist dabei von Nöten, um bei unterschiedlicher Belastung eine vergleichsweise konstante Spannung zu liefern, um eventuelle Verbraucher zu versorgen.

Nach erfolgter Dauerbelastung von 1000 h regeneriert sich die Zelle im Ruhezustand, sodass wieder die selbe Klemmspannung von 0.62 V erreicht wird. Der Verlauf der Kennlinie weist trotz 1000-stündiger Dauerbelastung die gleichen Charakteristika wie die erste Messung auf. Die Langzeituntersuchung zeigt somit im Gegensatz zur Langzeituntersuchung mittels Cyclovoltammetrie eine hohe Langzeitstabilität der Materialien. Die CV übt einen höheren Stress auf die Katalysatoren aus, sodass Degradationsprozesse früher einsetzen.

Dies ist auch in der Elementaranalyse sichtbar. In Tabelle 5 sind die Massenanteile von Nickel,

Tabelle 5: Auflistung der detektierten prozentualen Massenanteile an Nickel und Platin in den Katalysatoren vor Analyse, nach der Einfahrphase (66 h) und nach weiterer Analyse von 1000 h als Daueruntersuchung, detektiert mittels EDX. Es wurden dafür zwei Zellen nach unterschiedlichen Betriebszeiten untersucht. Die Belegung beträgt jeweils 2.1 mg/cm² und ein I/C-Verhältnis von 0.5 (66 h) beziehungsweise 0.6 (+1000 h).

	Ni	Au	Pt
	[a%]	[a%]	[a%]
0 h	62 ± 2	3 ± 1	35 ± 2
66 h	21 ± 2	1 ± 1	78 ± 2
1000 h	18 ± 2	1 ± 1	81 ± 2

Platin und Gold nach 0 h, 66 h (Zeit des Einfahrprogramms) und weiteren 1000 h Daueruntersuchung aufgelistet. Den höchsten Massenverlust besitzt der Katalysator am Anfang, sodass nach 66 Stunden der Nickelgehalt von 65 a% auf 21 a% sinkt. Folglich steigt der Plattingehalt prozentual an. Neben Nickel verringert sich auch der Goldanteil in den Katalysatoren. Zwischen dem Einfahrprogramm und weiteren 1000 h sinkt der Nickelgehalt in geringerem Maße von 21 a% auf 18 a%, wobei dieser Verlust im Bereich der Standardabweichung liegt. Es findet somit nur am Anfang der Analyse eine Nickelauflösung statt, danach sind keine weiteren Veränderungen vorhanden. Diese fortlaufende Stabilität ist auch in der Beibehaltung der Spannung in Abbildung 36 sichtbar.

Im Vergleich zu Legierungspartikeln, die nach einer Langzeitanalyse von 1000 h kein Nickel mehr enthalten, besitzen die Ni/Au/NiPt-CSSN eine höhere Stabilisierung des Nickels und somit auch der Langzeitstabilität der Katalysatoren. Das durchgeführte Alterungsexperiment ist in Bezug auf die Degradation der Katalysatoren nicht mit den Langzeituntersuchungen mittels CV (Deckschichtuntersuchung) vergleichbar. Die Degradation und somit die katalytische Aktivität wird während der CV wesentlich stärker vorangetrieben als im letztlichen Betrieb. Ob diese Mechanismen nur verstärkt werden, aber dabei gleich verlaufen, müsste noch weiter verifiziert werden. So könnte eine beschleunigte Untersuchung der Stabilität von Katalysatoren mit einer Übertragbarkeit auf reelle Systeme erfolgen.

6.3.2 Untersuchung von Gold- und Palladium-basierten Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln als Katalysator in DMFCs

Die synthetisierten Ni/Au/NiPt-CSSN wurden neben einer Daueruntersuchung auch auf ihre Leistung in einem produktnahen DMFC-System untersucht. Eine analoge Untersuchung wurde mit Palladium-basierten CSSN durchgeführt. Die dafür synthetisierten Partikel mit einer Palladium- sowie Gold-Zwischenschicht wurden mit einer *Scale-up*-Methode synthetisiert, wie in Abschnitt 6.2.4 näher definiert. Die Synthese basiert auf der modifizierten Standardsynthese der Allgemeinen Arbeitsanweisung aus Abschnitt 7.3.1 mit einem Verhältnis von Nickel-zu-TEAB von 1:25 und unter Verwendung eines erhöhten Nickelanteils von 2.3 mmol. Die Darstellung der Katalysatoren erfolgte in Zusammenarbeit mit Elena Felgenhauer an der Universität Hamburg. Die elementare Zusammensetzung der Katalysatoren aus Nickel, Gold bzw. Palladium und Platin, hergestellt in einer Synthese mit fünffacher-Menge, sind in den Tabellen 8 und 9 im Anhang zusammengefasst. Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Produkte sind in Abbildung 67 im Anhang dargestellt.

Es wurden in diesem Zusammenhang Ni/Au/NiPt-CSSN mit einem mittleren Durchmesser aller Chargen von 5.6 ± 1.8 nm hergestellt. Die synthetisierte anorganische Masse betrug 2.6 g. Die zugehörigen Elementverteilungen wurden im Fall von Gold und Platin mittels Graphitrohr-AAS und im Fall von Nickel mittels Flammen-AAS detektiert und sind in Tabelle 8 im Anhang aufgelistet. Die Werte weisen geringe Standardabweichungen von 0.9 a% bei Platin, 1.1 a% bei Nickel sowie eine Abweichung von 0.4 a% bei Gold auf.

Die Darstellung der Ni/Pd/NiPt-CSSN erfolgte analog zu den Gold-basierten Katalysatoren. Der mittlere Durchmesser der Palladium-basierten Produkte beträgt 8.1 ± 1.3 nm. Es wurden 2.6 g anorganische Masse in diesem Verfahren dargestellt. Die jeweiligen Chargen wurden elementaranalytisch mittels AAS und ICP-OES untersucht und in Tabelle 9 im Anhang zusammengefasst. Die mittlere Elementverteilung mitsamt Abweichung beträgt 75.5 ± 2.3 a% Nickel, 20.6 ± 2.2 a% Platin und 3.9 ± 0.4 a% Palladium. Es sind somit reproduzierbare Synthesen der Ni/Au/NiPt- sowie Ni/Pd/NiPt-CSSN mit hohem Nickelanteil, geringer Partikelgröße und einem fünffachen Reaktionsansatz erfolgreich durchgeführt worden.

Aus den dargestellten Ni/Au/NiPt- und Ni/Pd/NiPt-Produkten wurden MEAs, wie im vorigen Abschnitt beschrieben (siehe Abschnitt 6.3.1), in Kooperation mit Dr. Andreas Glösen von der Abteilung IEK-14 des Forschungszentrums Jülich im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten HiKAB-Projektes hergestellt. Dies erfolgte mittels einer Ultraschall-Sprühmethode unter Verwendung von TGP-H-60 von Toray als Gasdiffusionsschicht (engl. *gas diffusion layer*, GDL) und dem geträgerten Nanopartikel-Kohlenstoff-Katalysator aus dieser Arbeit.

Eine Untersuchung der so hergestellten MEAs in einem produktnahen DMFC-System erfolgte bei der SFC Energy AG im Rahmen des HiKAB-Projektes. Die eingesetzte Konzentration der Nanopartikel betrug 25 w% bezogen auf den eingesetzten amorphen Kohlenstoff Vulcan XC 72R und einem Ionomer-zu-Kohlenstoff-Verhältnis von 0.5 sowie einer Konzentration von 1.6 mg/cm² Katalysator pro Fläche. Die Messtemperatur betrug 75 °C und das Lambda an der Kathode $\lambda \geq 4$ sowie an der Anode $\lambda \approx 6$.

Exemplarische Strom-Spannungs- sowie die zugehörigen Strom-Leistungs-Kurven (grün) der Gold- und Palladium-basierten Katalysatoren sind in Abbildung 38 A und B dargestellt. Es handelt sich in der Abbildung um eine Verbindung spezifischer Daten bei 0, 0.2 und 0.8 A/cm² bzw. 1.2 A/cm², sodass die Linien nur den Trend und nicht den genauen Verlauf der Daten darstellen. Die gestrichelte Linie zeigt den Mittelwert der mit diesem Katalysator hergestellten MEAs, während die durchgezogene Linie einen exemplarischen Verlauf einer MEA des Katalysators darstellt. Die Abweichungen vom Mittelwert der gezeigten exemplarischen Daten von den Ni/Au/NiPt-Katalysatoren sind mit 6 % und bei Ni/Pd/NiPt mit 4 % gering. Es handelt sich somit um eine gute Reproduzierbarkeit dieser MEAs. Die maximale Ruhespannungsabweichung beträgt 18 %, was auf die Reproduzierbarkeit der hergestellten Katalysatoren im *batch*-Verfahren zurückzuführen ist.

Neben den Kern-Schale-Katalysatoren wurden auch NiPt-Legierungspartikel vom Fraunhofer CAN unter analogen Bedingungen untersucht. Exemplarische Ergebnisse der Kennlinien-Analyse dieser Katalysatoren sind in Abbildung 38 C gezeigt. Die Legierungspartikel weisen im Vergleich zu den CSSN höhere Ruhespannungen von 800 mV statt 680 mV (Ni/Au/NiPt) beziehungsweise 732 mV (Ni/Pd/NiPt) und einen geringeren Spannungsabfall auf. Daher konnte die Messung auch bei höheren Stromdichten durchgeführt werden. Die drei diskutierten Materialien weisen demzufolge unterschiedliche Leistungen auf. Während die maximale Leistung bei den NiPt-Legierungspartikeln bei etwa 100 mW/cm² liegt, erreichen die Ni/Au/NiPt-CSSN aufgrund der geringen Spannung in dieser Analyse nicht das Maximum. Bei einer Stromstärke von 80 mA/cm² erreicht das Au-Kern-Schale-System einen Leistungswert von 27 mW/cm² und das Pd-Kern-Schale-System von 28 mW/cm², während die Legierungspartikel schon bei einer Leistung von 40 mW/cm² liegen.

Die untersuchten Ni/Au/NiPt- und Ni/Pd/NiPt-CSSN-Katalysatoren besitzen somit eine zu geringe Leistung im Messbereich, um für den Betrieb verwendet werden zu können. Nichtsdestotrotz wurden CSSN erfolgreich in erhöhter Menge reproduzierbar hergestellt und erstmals in produktnahen DMFC-Systemen eingesetzt. Eine Verbesserung der Kern-Schale-Struktur im *Scale-up* könnte höhere ECSAs wie bei den in Abschnitt 6.1 und 6.2 diskutierten Modifizierungen erzielen. Eine optimierte MEA-Darstellung beispielsweise durch Untersuchung der idealen Verhältnisse könnte zusätzlich eine höhere Leistung aus den bestehenden Katalysatoren hervorbringen.

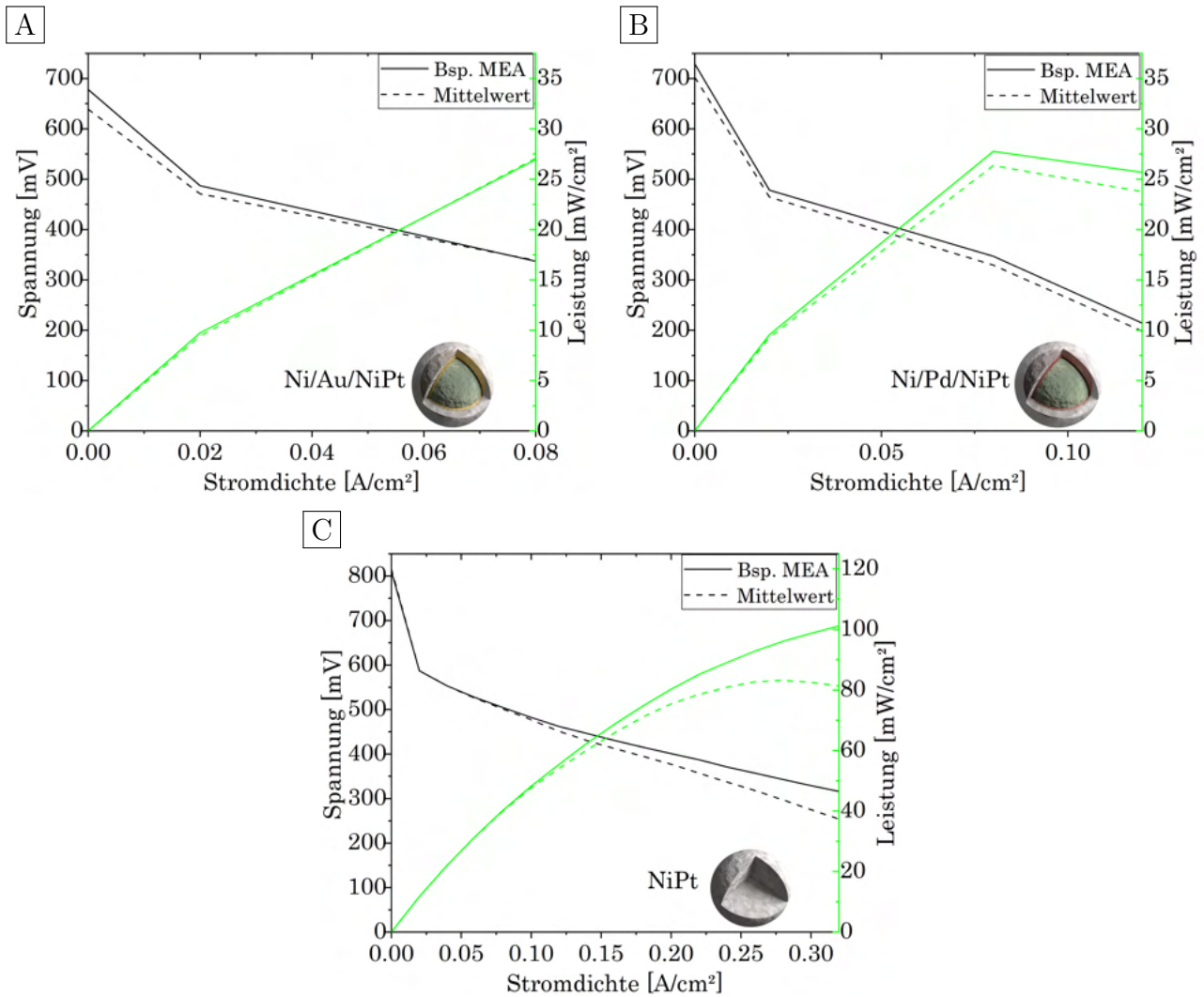


Abbildung 38: Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien und die zugehörigen Leistungen der MEAs in einem kompletten DMFC-System. Die hergestellten MEAs bestehen aus Ni/Au/NiPt-CSSN (A), Ni/Pd/NiPt-CSSN (B) und NiPt-Legierungspartikeln (C) als Katalysator auf Vulcan® versetzt mit Nafion™ und gesprüht auf TGP-H-60. Die Darstellung der MEAs erfolgte in Kooperation mit Dr. Andreas Glüsen vom Forschungszentrum Jülich und die Messung beim Kooperationspartner SFC Energy AG im Rahmen des HiKAB-Projektes.

6.4 Darstellung von Nickel/Palladiumgold/Nickelplatin-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln

Neben den Gold- und Palladium-basierten CSSN-Strukturen sind auch Palladiumgold-basierte CSSN zum Einsatz als Katalysatoren möglich. Durch Kombination beider Elemente in einem Katalysator-System könnten beide positiven Effekte in den neuen CSSN zusammengeführt werden. Der Einsatz von Gold liefert eine Erhöhung der Stabilität der Katalysatoren im Vergleich zu Nickelplatin-Legierungspartikeln und Palladium bewirkt eine Erhöhung der Aktivität der katalytischen Oberfläche. Bei geringem Einsatz von Gold ist die Aktivitätserhöhung eventuell nicht gehemmt, wie in Abschnitt 6.1.3 beschrieben. Die Verwendung von Palladium kann, wie in Abschnitt 6.2.2 erläutert, die Aktivität auf Werte bis zu $800 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ erhöhen.

Die Darstellung erfolgt nach Angabe der Allgemeinen Arbeitsanweisung aus Abschnitt 7.3.3. Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines Ni/PdAu/NiPt-Katalysators und des dazu gehörenden Ni/PdAu-Zwischenproduktes sind in Abbildung 39 dargestellt. Die gezeigten Ni/PdAu/NiPt-Katalysator-Partikel weisen einen mittleren Durchmesser von $7.7 \pm 8 \text{ nm}$ mit einer Zusammensetzung von $69 \pm 1 \text{ \%}$ Nickel, $25 \pm 1 \text{ \%}$ Platin, $4 \pm 1 \text{ \%}$ Palladium und $2 \pm 1 \text{ \%}$ Gold auf. Die entstandene Partikelgröße und -Verteilung sind mit den in Abschnitt 6.1 und 6.2 erläuterten Materialien vergleichbar.

In Abbildung 40 ist ein exemplarisches Röntgendiffraktogramm von einer Ni/PdAu/NiPt-Kern-Schale-Schale Struktur dargestellt. Es sind dabei zwei Reflexe im gezeigte Bereich zwischen 35° und 50° vorhanden, die bei 41° und 47° liegen. Damit stimmen diese nicht mit einem der gezeigten Referenz-Diffraktogramme von Platin (PDF 01-071-3756, blau), Nickel (PDF 01-071-3740, violett), Palladium (PDF 01-071-3757, türkis) oder Gold (PDF 01-071-3755, schwarz) überein.

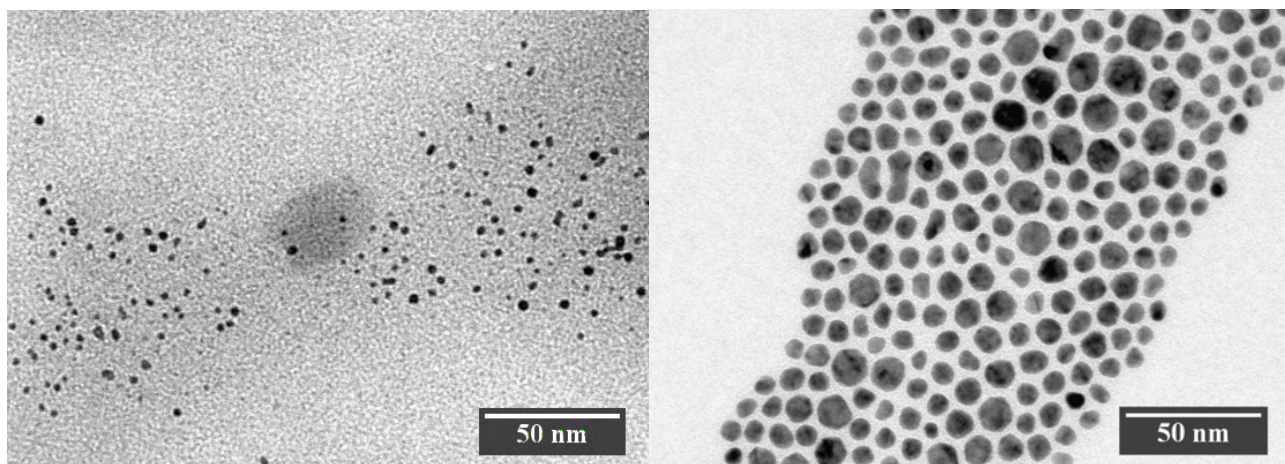


Abbildung 39: Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Nickel/Palladiumgold-Kern-Schale-Nanopartikel (links) und Nickel/Palladiumgold/Nickelplatin-CSSN (rechts).

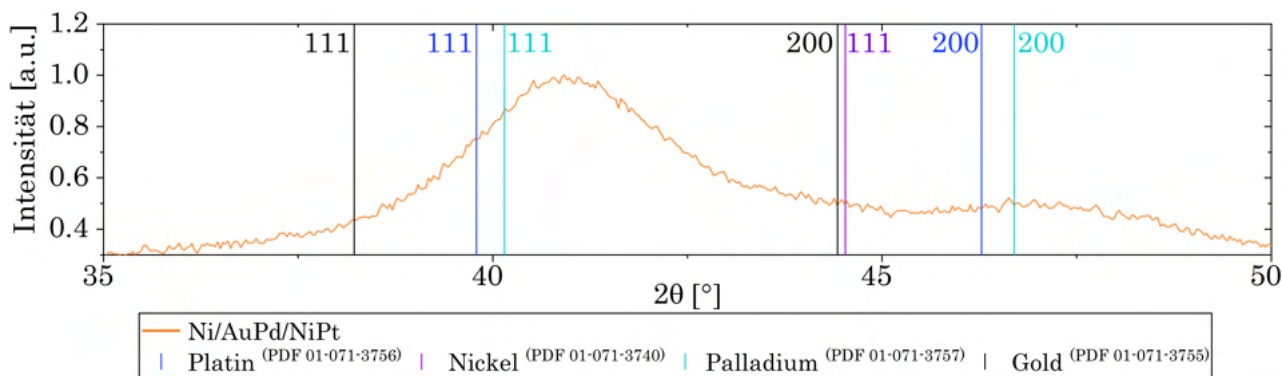


Abbildung 40: Exemplarisches Röntgendiffraktogramm der Ni/PdAu/NiPt-Katalysatoren mit Palladiumgold-Zwischenschale. Im Diffraktogramm sind Referenzdaten von reinem Nickel (PDF 01-071-3740, violett), Gold (PDF 01-071-3755, schwarz), Palladium (PDF 01-071-3757, türkis) und Platin (PDF 01-071-3756, blau) mit den Reflexen 111 und 200 abgebildet.

Es handelt sich bei der gebildeten Struktur wahrscheinlich um eine Legierung aus den angegebenen Elementen, wodurch eine Verschiebung nach der Vegard'schen Regel stattfindet. Aufgrund der Verschiebung der Reflexe in Richtung größerer Winkel, also kleinerer Netzebenenabstände, handelt es sich um eine Legierung mit Nickel. Eine Unterscheidung von Kern und Schale ist mittels XRD nicht möglich. Die vorhandenen Reflexe werden aufgrund der ähnlichen Winkel und der breiten Halbwertsbreiten voneinander überdeckt.

Die synthetisierten Katalysator-CSSN, welche auf einer Palladiumgold-Zwischenschicht basieren, wurden cyclovoltammetrisch auf ihre katalytische Aktivität (ECSA) und Langzeitstabilität untersucht. Dazu wurden die CSSN zuvor gereinigt und mittels Temperatur-, Fällungs- und Durchmischungsverfahren auf amorphen Kohlenstoff geladen (siehe Allgemeine Arbeitsanweisung in Abschnitt 7.3.4). Die katalytische Aktivität wird in elektrochemischen Untersuchungen mittels cyclovoltammetrischen Deckschicht-Analysen in 0.5 molarer Schwefelsäure ermittelt (für Details siehe Abschnitt 7.1).

In Abbildung 41 sind exemplarische Deckschichtdiagramme (A) und die Auftragung der Stabilität (B), also der restlichen ECSA nach 2000 CV-Zyklen, der in Abbildung 39 dargestellten Partikel zusammengefasst. Es sind spezifische Zyklen der Deckschicht-Analyse in unterschiedlichen Farben dargestellt. Ein Zyklus besteht aus einem Hin- und Rücklauf mit einer Spannungsvariation von 0 bis 1.2 V und zurück. Die Peaks im Spannungsbereich von 0.05 bis 0.4 V geben die Wasserstoff-Sorptionseigenschaften des Katalysators an. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Facetten werden hier drei charakteristische Peaks detektiert. Die ermittelte durchschnittliche ECSA des Katalysators beträgt im Maximum $382 \pm 56 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ und in diesem Fall (Abbildung 41 B) $325 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ bei 500 Zyklen und sinkt im weiteren Verlauf auf $70 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ nach 5000 Zyklen.

Das Diagramm A zeigt die zugehörige katalytische Aktivität pro Platinmenge der ausgewähl-

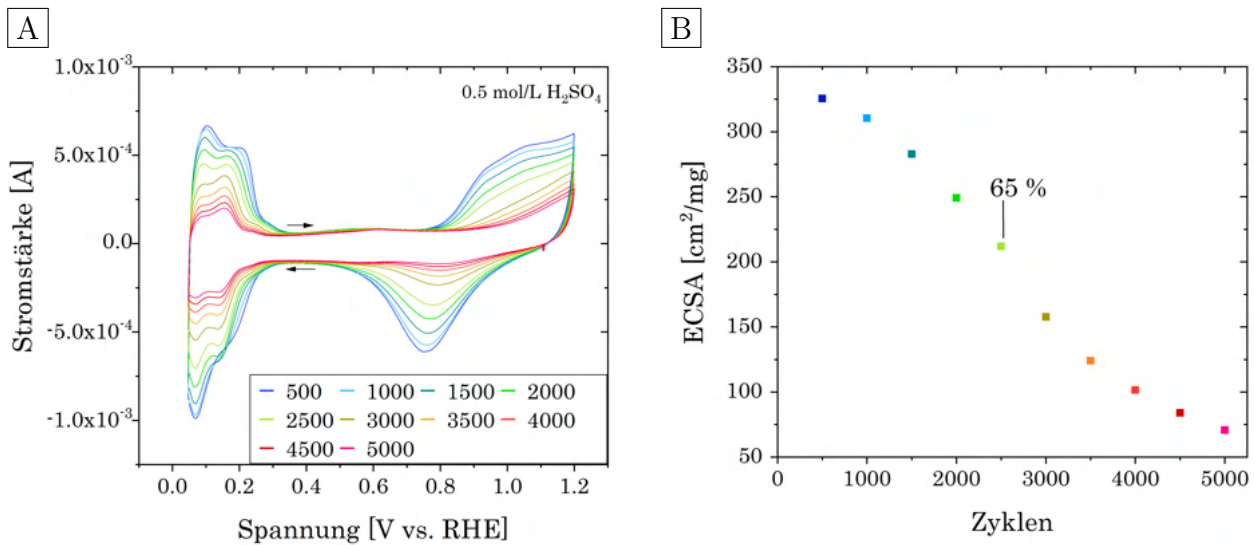


Abbildung 41: Untersuchung der Deckschichtdiagramme und zugehöriger katalytischer Aktivitäten von Ni/PdAu/NiPt-Katalysatorpartikel über den Zyklusverlauf. Auftragung der elektrischen Spannung gegen die Stromstärke bis 5000 Zyklen (A) und Darstellung der Aktivität (ECSA in Fläche pro Platinmenge) gegen die Zyklenzahl (B) eines exemplarischen Palladiumgold-basierten Katalysators mit der prozentualen Aktivität 2000 Zyklen nach dem Maximum. Gezeigt ist ein exemplarisches Deckschichtdiagramm einer Katalysatortinte aus 20 w% synthetisierten Ni/PdAu/NiPt-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln auf Vulcan® XC72 mit Nafion™. Die Messung erfolgte bei 100 mV/s in Stickstoff-gesättigter Schwefelsäure (0.5 mol/L), wobei die schwarzen Pfeile die Laufrichtung anzeigen. Dargestellt sind ausgewählte Deckschichten bis 5000 Zyklen und die Abnahme der Aktivität in selbiger Farbe.

ten Zyklen und somit die Abnahme der Aktivität über die Zeit mit der jeweiligen spezifischen Farbdarstellung. Die Stabilität ist mit der prozentualen Aktivität 2000 Zyklen nach dem Maximum angegeben und beträgt bei diesem exemplarischen Katalysator 65 % und im Durchschnitt 56 %.

Die Abnahme der Stabilität wird durch Degradationsprozesse im Katalysator verursacht (für Details siehe Abschnitt 4.4). Die prozentuale Angabe der Stabilität nach einem festgelegten Abstand gibt somit den Fortschritt der summierten Degradation an. Die Abnahme der Nickelmenge in den CSSN, was ein Problem für die Aktivität und Stabilität darstellt, wurde mittels EDX im SEM untersucht und beträgt 15 % restliches Nickel nach 5000 Zyklen. Durch das Herauslösen von Nickel aus der Schale der Nanopartikel wird der favorisierte d-Band-Effekt vermindert und neben Aggregaten können zusätzlich *hollow* Strukturen wie in Abbildung 42 A (rechts) entstehen. Ein geringfügiges Herauslösen kann durch die entstehende Porosität bei gleichzeitigem d-Band-Einfluss von dem restlichen Nickelgehalt eine Erhöhung der Katalyserate bedingen. Analog zu den Palladium-basierten Katalysatoren aus Abschnitt 6.2 erfolgt eine Stabilisierung der Partikel-Morphologie trotz Nickelverlust. Die Stabilität der Palladiumgold-Katalysatoren 2000 Zyklen nach dem Maximum beträgt mit durchschnittlich 56 % einen um 10 % höheren Wert als rein Gold-basierte Katalysatoren gleicher Elementarverhältnisse. Dies ist

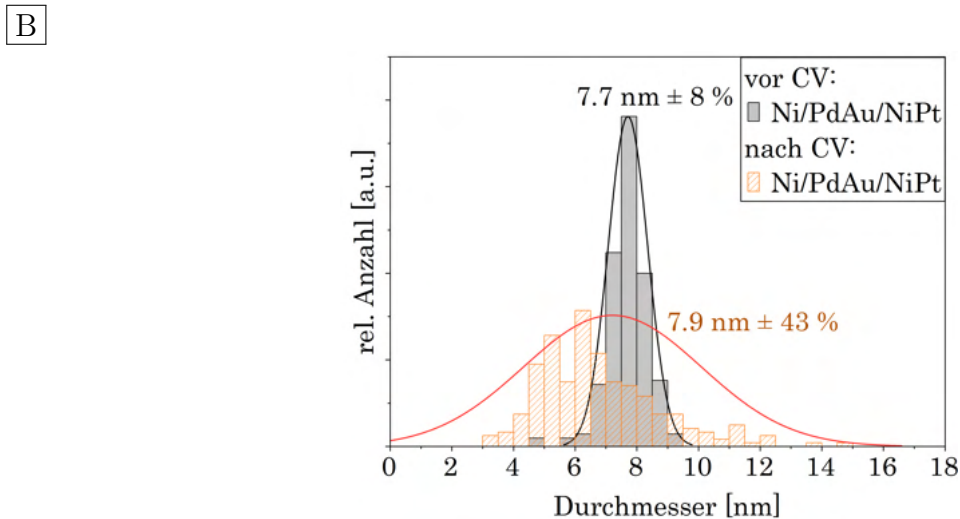
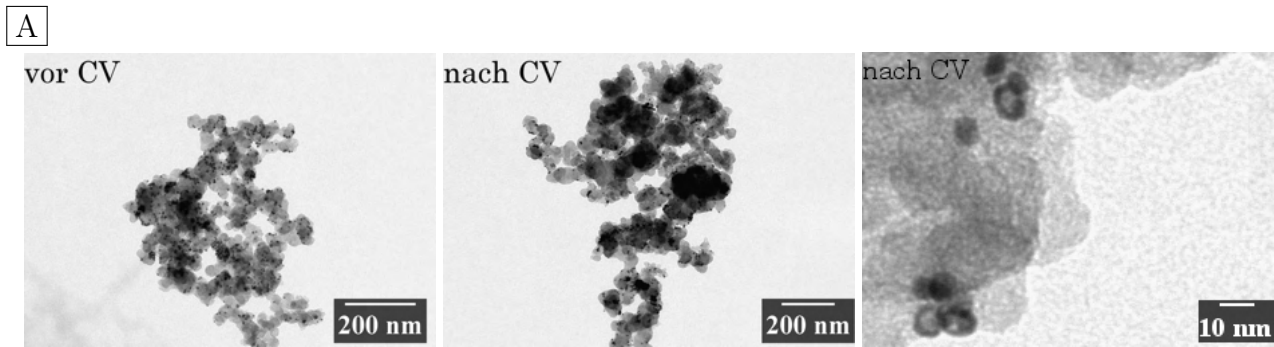


Abbildung 42: Untersuchung der Struktur der Ni/PdAu/NiPt-Katalysatoren nach elektrochemischer Analyse. Es sind exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Katalysatorortinten (A) vor und nach der cyclovoltammetrischen Untersuchung (CV) von 5000 Zyklen in verschiedenen Vergrößerungen und die Größenverteilungen der Nanopartikel in den Katalysatoren (B) mit Angabe der mittleren Partikelgröße vor (grau) und nach der CV (orange) dargestellt.

auch im Nickelgehalt ersichtlich. Nach 5000 Zyklen besitzt das Material noch 15 % Nickel, während rein Gold-basierte Materialien nur noch bei 4 % (nach 4000 Zyklen), Palladium-basierte lediglich bei 3 % (nach 4500 Zyklen) und Nickelplatin-Legierungspartikel bei 0 % (2750 Zyklen) liegen. Es wurde somit weniger Nickel aus den CSSN gelöst. Eine Agglomeration der Partikel, die eine weitere Verminderung der aktiven Oberfläche verursacht, wurde analog zu den Gold- und Palladium-basierten Materialien nachgewiesen (siehe Abbildung 42 und Abbildung 68 im Anhang). Dies ist auch im Histogramm in Abbildung 42 (C) erkennbar. Nach elektrochemischer Deckschicht-Untersuchung von 5000 Zyklen in 0.5 molarer Schwefelsäure sind einerseits kleinere Partikel mit einem mittleren Durchmesser von $6.3 \text{ nm} \pm 21 \%$ vorhanden, die eventuell durch Nickeloxidation geschrumpft sind. Andererseits sind auch Aggregate mit einer mittleren Größe von $10.7 \text{ nm} \pm 37 \%$ detektierbar, sodass im Mittel eine Partikelgröße von 6.4 nm vorhanden ist (siehe Abbildung 42, C).

Durch die Kombination mit Gold soll nach Kang *et al.*^[93] die Oxidation von Nickel durch

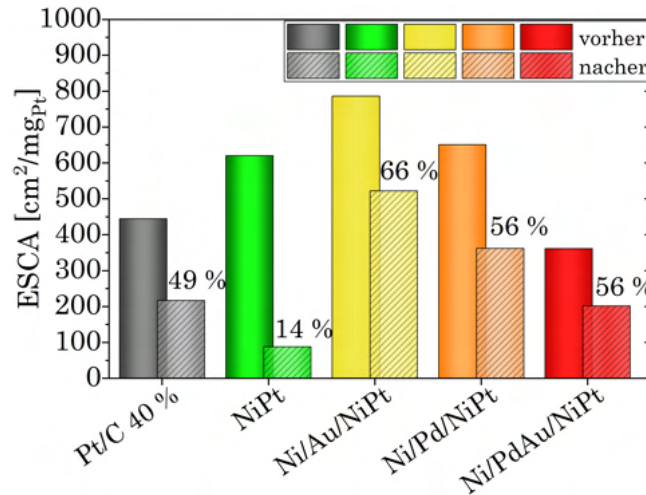


Abbildung 43: Auftragung der katalytischen Aktivität (ECSA) von Pt (schwarz), Ni/Au/NiPt (gelb), Ni/Pd/NiPt (orange), Ni/PdAu/NiPt (rot) und Ni/Pt (grün) auf Kohlenstoff im Vergleich. Gezeigt ist das Maximum der ECSA der Proben und die Abnahme der Aktivität 2000 Zyklen nach dem Maximum in gestreifter und selbiger Farbe. Die Abnahme ist zusätzlich prozentual über der Säule angegeben.

Platztauschmechanismen unterdrückt werden. Wie in Abschnitt 6.1 dargestellt, wurde durch eine Vergrößerung der Gold-Zwischenschale eine niedrigere katalytische Aktivität der CSSN detektiert. Die Kombination von Palladium und Gold als Zwischenschale verspricht hingegen eine Stabilisierung von Nickel bei gleichzeitiger Erhöhung der Aktivität. Die katalytische Aktivität liegt bei vergleichbarer Zusammensetzung ohne Palladium bei $390 \pm 70 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$, was im gleichen Bereich vom mittleren Wert von Ni/PdAu/NiPt liegt. Im Vergleich zu allen untersuchten Katalysatoren (siehe Abbildung 43), besitzen somit CSSN mit einer Palladiumgold-Zwischenschale, weder die höchsten Aktivitäten noch die höchste ECSA-Stabilität, jedoch den höchsten detektierbaren Nickelgehalt nach elektrochemischer Untersuchung.

Gezeigt sind in Abbildung 43 die reproduzierten mittleren katalytischen Aktivitäten der Katalysatoren der jeweiligen Untersuchungsreihe. Es wurden einige Modifikationen in der Synthese und deren Edukt-Verhältnissen durchgeführt. Bei Palladiumgold-basierten CSSN könnte analog zu den Optimierungen der Palladium- und Gold-basierten Synthese noch weitere Variationen durchgeführt werden. Die höchste Aktivität und Langzeitstabilität weisen Ni/Au/NiPt-CSSN mit einer mittleren katalytischen Aktivität von $790 \pm 150 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ und einer Stabilität 66 % auf während der maximale mittlere Wert einer Ni/Au/NiPt-Einzelprobe $1050 \pm 150 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ beträgt (siehe Abschnitt 6.1.2).

6.5 Darstellung von Kohlenstoffnanoröhren auf Edelmetallgittern und hierarchische Kompositmaterialien

Im Rahmen des Projektes wurden alternative Trägermaterialien getestet. Als interessante Alternative zu *carbon black* (CB) könnten Kohlenstoffnanoröhren (engl. *carbon nanotubes*, CNTs) verwendet werden. Diese besitzen eine gute elektrische Leitfähigkeit, eine gute chemische Stabilität und eine große Oberfläche, was für Substrate essentiell ist. Das Trägermaterial, welches selber nicht katalytisch aktiv ist, soll die Katalysatorpartikel bestmöglich aufnehmen, ohne deren Aktivität zu verringern. Eine hohe Oberfläche und gute Separation der Partikel führt zu einer verringerten Agglomeration der Katalysatoren. Durch eine gute elektrische Leitfähigkeit können elektrische Prozesse in der Brennstoffzelle ohne hohe Widerstände erfolgen.

In dem hier beschriebenen Fall wurden Kohlenstoffnanoröhren auf einem Gitter gewachsen und nicht als freie CNTs verwendet. Demzufolge besitzen sie eine feste Verankerung und somit eine höhere Stabilität und Leitfähigkeit. Es wurden 25 x 25 mm große Flächen eines 325iger Edelmetallgitters (Typ 304, Alfa Aesar) mit einer Drahtdicke von 0.0356 mm, gewebt im *twilled wave*-Verfahren, verwendet. Die Zusammensetzung beträgt 70 w% Eisen, 19 w% Chrom und 11 w% Nickel. Die freie Fläche des Gitters beträgt 29.7 %.

6.5.1 Charakterisierung der dargestellten Kohlenstoffnanoröhren

Die Synthese von CNTs erfolgte in einem chemischen Gasphasen abscheidungs-Reaktor bei 700-850 °C auf Basis von Acetylen (siehe Allgemeine Arbeitsanweisung in Abschnitt 7.3.6). Die CNTs wachsen durch Übersättigung von Kohlenstoff aus dem Edelmetallgitter raus (für Details siehe Abschnitt 4.4.2). Die Katalyse des Wachstums der CNTs erfolgte durch das vorhandene Eisen im Edelmetallgitter. In diesem Prozess wird zunächst das Gitter bei 800 °C für 15 min oxidiert (siehe Abbildung 44 links), da für die Katalyse ein aktiviertes Material benötigt wird. Dabei ist eine optische Veränderung der Gitteroberfläche von grau zu braun sichtbar. Durch die Oxidation wird die Oberfläche rau und es entstehen sogenannte *grains*, die in Abbildung 44 (mittig) in der SEM-Aufnahme dargestellt sind. Diese *grains* bilden die Katalysatorpartikel des Edelmetallgitters. Abhängig von der Größe der entstandenen Partikel lässt sich der Durchmesser der CNTs einstellen.^[119-121]

Zunächst wird das Gitter nach der Oxidation in den Reaktor gebracht und beschwert, um einen optimalen Wärmeübergang zu gewährleisten. Im Vakuum werden bei beispielsweise 775 °C erst 5 mbar Wasser und dann 30 mbar Acetylen zugegeben (siehe Allgemeine Arbeitsanweisung in Abschnitt 7.3.6). Das Acetylen zersetzt sich zunächst und reichert sich bis zur Sättigung im Katalysatorpartikel an. Die CNTs wachsen entweder im *top-growth* oder *bottom-growth* Mechanismus aus dem Katalysator heraus (siehe Abschnitt 4.4.2).^[114,117] Die Kohlenstoffnanotubes entstehen wie in Abbildung 44 rechts im Ausschnitt und Abbildung 45 A dargestellt.

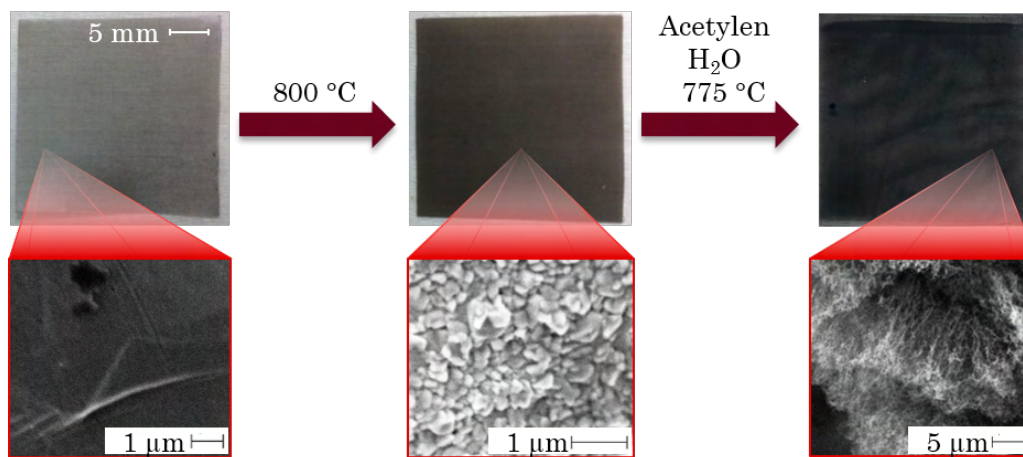


Abbildung 44: Darstellung des Herstellungsprozesses durch exemplarische fotografische Aufnahmen eines Edelmetallgitters vor der Synthese (links), nach dem Aktivierungsprozess bei 800 °C (Mitte) und des Edelmetall-CNT-Produktes aus dem CVD-Reaktor unter Verwendung von 5 mbar Wasser und 30 mbar Acetylen bei 775 °C (rechts). In den Vergrößerungen sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche des Gitters abgebildet.

Die entstandenen Kohlenstoffnanoröhren sind exemplarisch auch in Abbildung 45 als SEM (A) und TEM-Aufnahmen (B) dargestellt. In den SEM-Aufnahmen ist eine dichte Belegung des Gitters mit CNTs sichtbar. Die Freiflächen zwischen den Drähten werden von den Röhren verringert. Vom bewachsenen Edelmetall-Substrat wurden anschließend mit einer Mikroschere CNTs entfernt und diese mittels Dispersion auf ein TEM-Grid übertragen. Somit konnten die unterschiedlichen Durchmesser der CNTs zwischen 10 und 100 nm im TEM detektiert werden. Es handelt sich um mehrwändige Kohlenstoffnanoröhren (engl. *multi wall carbon nanotubes*, MWCNTs) mit einem mittleren Außen- und Innendurchmesser von 28 nm beziehungsweise 11 nm. Größere CNTs, wie in Abbildung 45 B rechts dargestellt, könnten durch einzelne große Katalysatorpartikel entstehen, da bei der Oxidation eine breite Verteilung von Partikeln gebildet wird. Für die Verwendung als Substrat für Katalysatorpartikel ist eine breite Verteilung nicht von Vor- oder Nachteil. Ausschlaggebend ist lediglich eine zugängliche Struktur mit guter Haftung der CNTs am Gitter.

Die Synthese der CNTs auf Edelmetallgittern ist abhängig von verschiedenen Faktoren wie der zugeführten Wassermenge und neben dem Edukt auch abhängig von der Temperatur während der Herstellung (siehe Abschnitt 4.4.2). Das zugeführte Wasser unterdrückt eine Vergiftung des Katalysators.^[122] Während der Synthese entsteht neben CNTs auch amorpher Kohlenstoff als Nebenprodukt, welcher sich auf der Oberfläche der Katalysatoren absetzt und diese somit blockiert. Dies kann durch Wasserzugabe verhindert werden. Der Unterschied zwischen einer geminderten Vergiftung der Oberfläche während einer Synthese durch Zugabe von Wasser und einer vergifteten Oberfläche ist in Abbildung 69 im Anhang dargestellt.

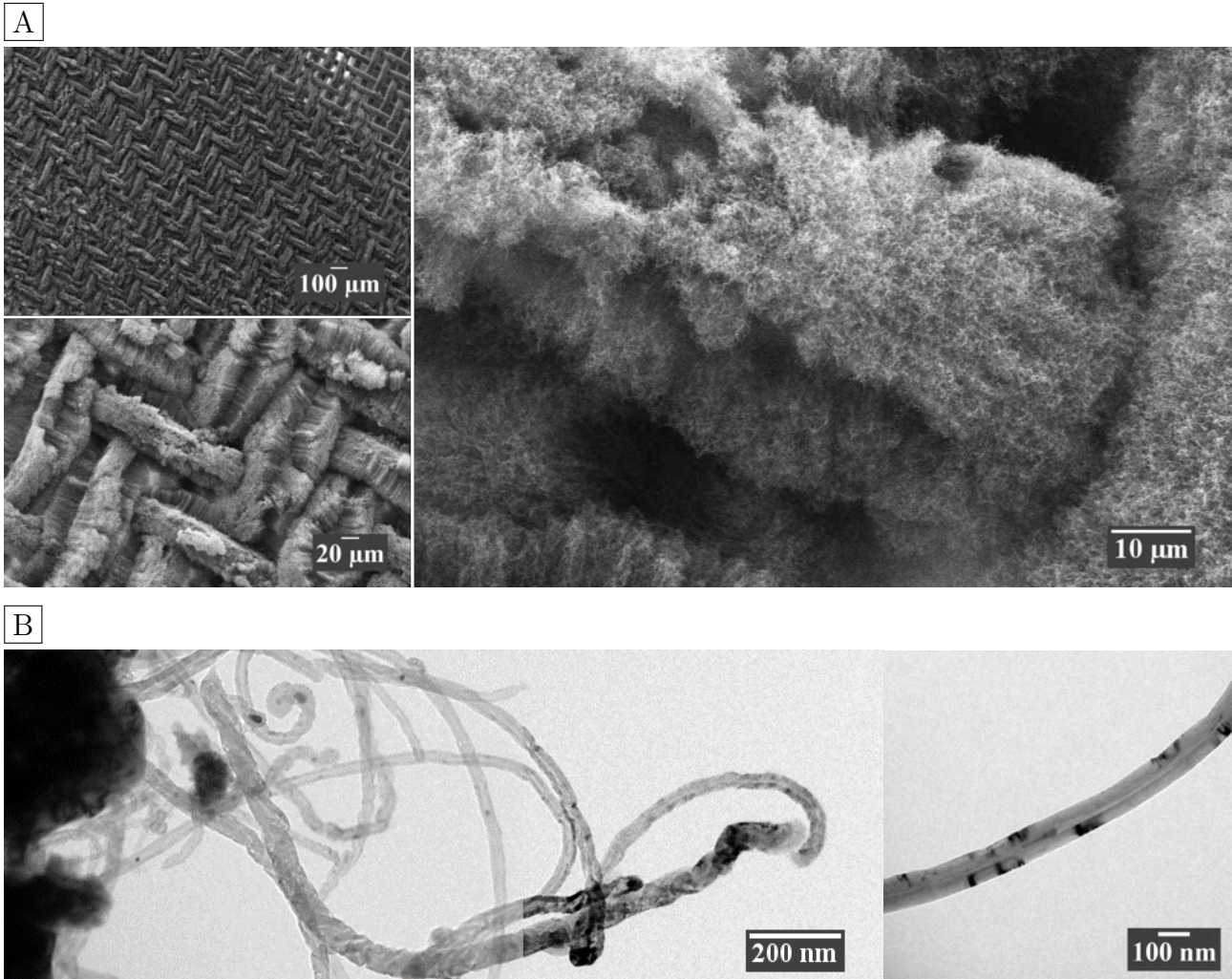


Abbildung 45: Exemplarische rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines hergestellten CNT-Gitters bei verschiedenen Vergrößerungen (A) und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (B) von abgetrennten Kohlenstoffnanoröhren einer Standardsynthese hergestellt bei 800 °C und unter Verwendung von 5 mbar Wasser und 30 mbar Acetylen bei verschiedenen Vergrößerungen.

Zusätzlich ergibt sich ein unvollständiges Wachstum der Kohlenstoffnanoröhren durch eine zu niedrige Temperatur, wie in Abbildung 46 dargestellt. Untersucht wurden Reaktionstemperaturen von 710 bis 850 °C. Ist die Temperatur zu niedrig, wachsen keine CNTs auf das Gitter auf. Wird jedoch die Temperatur auf 710 °C erhöht, so bilden sich zuerst an den Kontaktstellen zwischen Gitter und Heizplatte Kohlenstoffnanoröhren, da diese die höchste Temperatur aufweisen. Insbesondere bei der Fotografie von 710 °C in Abbildung 46 ist die Kontaktfläche durch das Beschwerungsmaterial, welches konvex vorliegt, in der Mitte am höchsten. Steigt die Temperatur über das Optimum hinaus, dann ist der gegenteilige Fall vorhanden. An den kontakt-fernen Stellen des Gitters bilden sich CNTs, da an diesen Stellen noch eine optimale Wachstumstemperatur vorhanden ist. Dies ist ab einer Temperatur von 785 °C deutlich zu sehen. Zu den Außenseiten des Gitters hin sind die meisten Stellen mit CNTs bedeckt, wäh-

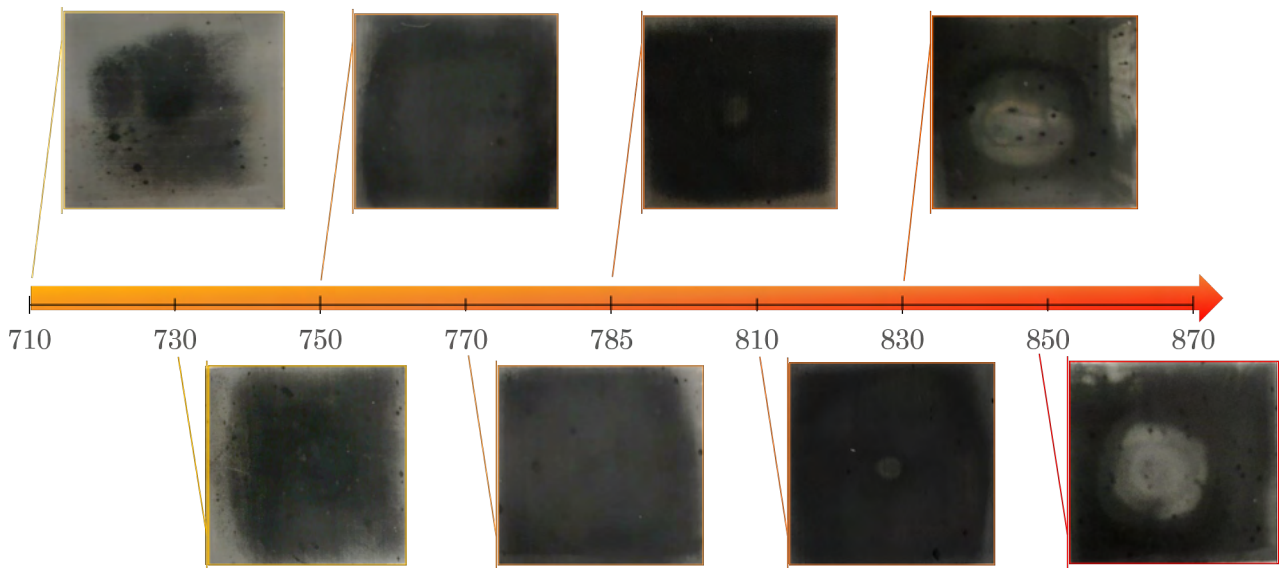


Abbildung 46: Darstellung der Kohlenstoffnanoröhren-Produkte aus der Synthese bei verschiedenen Temperaturen von 710 bis 850 °C (von links nach rechts) unter Verwendung von 5 mbar Wasser und 25 mbar Acetylen. Zu jeder untersuchten Temperatur sind fotografische Aufnahmen der Oberfläche des Gitters abgebildet.

rend sich in der Mitte CNT-freie Bereiche ausbilden. Unter 770 °C liegt insgesamt noch ein zu geringes Wachstum im Vergleich zu höheren Temperaturen vor, welches sowohl in den SEM-Aufnahmen als auch in optisch dunkleren Ausprägungen in den Fotografien (Abbildung 46) sichtbar ist. Die optimale Temperatur liegt demzufolge zwischen 785-810 °C.

Die optimale Temperatur des Heizelementes ermöglicht demzufolge eine homogene Synthese von CNTs auf Edelmetallgittern. Dazu ist jedoch, wie in Abbildung 46 sichtbar, ein guter Wärmeaustausch zwischen Gitter und Heizelement nötig. Das Beschweren des Gitters mit Blei reicht nicht aus, um eine vollständige Belegung zu erreichen. Wie unter anderem in Abbildung 46 anhand des inhomogenen Wachstums sichtbar, hebt sich das Gitter teilweise trotzdem vom Heizelement ab.

In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Beschwerungsmaterialien getestet. Anforderungen sind neben einer Hochtemperaturstabilität bis mindestens 800 °C und chemischer Inertheit auch eine geringe Kohlenstoffsättigung im Material. Dadurch wird ein möglichst geringer Verlust an Kohlenstoff durch Sättigung in der Beschwerung erreicht und ein Wachstum von amorphem Kohlenstoff oder gar CNTs aus diesem Material vermieden. Untersucht wurden Blei, Al-23 Keramik, Silizium-Wafer, Kohlenstoff (*glassy carbon*, GC) und Quarz als Beschwerung der Gitter. Blei, welches auch für die Untersuchungen von Abbildung 46 verwendet wurde, ist bereits stark mit Kohlenstoff gesättigt, weist aber eine unebene Struktur auf, welche durch den amorphen Kohlenstoff hervorgerufen wird. Neue Blei-Materialien würden in den ersten Synthesen den Großteil des Kohlenstoffes adsorbieren. Auch die Al-23 Keramik wies eine zu große mögliche Anreicherung mit Kohlenstoff auf, sodass bei den ersten Versuchen keine CNTs auf dem Gitter entstanden sind und sich dafür die Keramik schwarz färbte. Durch wiederholte Exposition des-

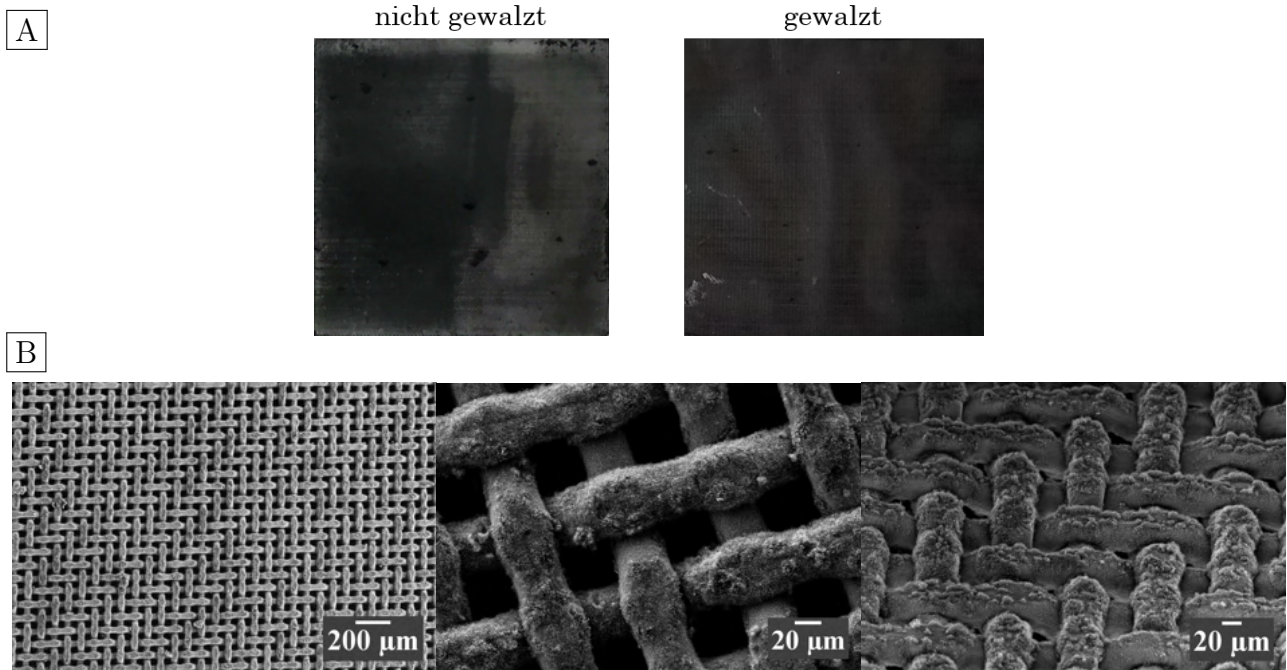


Abbildung 47: Untersuchung des Einflusses einer Glättung der Edelmetallgitter auf die Bildung der CNTs. Es sind exemplarische fotografische Aufnahmen zweier Edelmetallgitter-CNT-Produkte (A) ohne Glättung (links) und mit Glättung (rechts) sowie die zugehörigen exemplarischen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (B) der gewalzten Materialprobe in verschiedenen Vergrößerungen und Winkeln dargestellt. Die Darstellung der Produkte erfolgte unter Verwendung von 5 mbar Wasser und 30 mbar Acetylen bei 787 °C und die Glättung wurde vor der Synthese mit Hilfe einer Walze durchgeführt.

sen im Reaktor, könnte eine maximale Sättigung erreicht werden und folgend die Keramik als Beschwerung verwendet werden, jedoch stellt das Material keinen Vorteil gegenüber Blei dar. Die Verwendung von Silizium ergab eine optische Veränderung des Materials sowie eine Kontamination des Gitters mit Silizium und wurde folgend nicht weiter untersucht. Die Verwendung von GC konnte nicht untersucht werden, da das Substrat eine zu glatte Oberfläche aufwies und somit keine Haftung zum Gitter vorhanden war. Letztlich ergab die Verwendung von Quarz reproduzierbare Ergebnisse. Durch Polierung des Quarzglases nach einer CNT-Darstellung im Reaktor konnte eine stetig glatte Oberfläche erzeugt werden. Die so synthetisierten CNT-Gitter wiesen eine geringere Inhomogenität auf, jedoch reichte das Gewicht der Beschwerung nicht, um tiefere Unebenheiten des Gitters auszugleichen. Durch zusätzliche Beschwerung des Quarzglases mit Blei wurde das Wachstum der CNTs verringert. Dies könnte eventuell auf Diffusionsprobleme von Acetylen zur Mitte des Gitters hervorgerufen worden sein. Eine reine Erhöhung des Gewichtes ist demzufolge nicht zielführend.

Um eine ideale Beschichtung zu erzielen, ist eine gleichmäßige Wärmeübertragung über das ganze Gittersubstrat nötig. Dazu müssen die Gitter zuvor geglättet werden. Zunächst erfolgte eine Glättung durch Einspannen zwischen zwei Metallplatten in einem Schraubstock. Diese Methode erzielte jedoch keine vollständige Glättung von Unebenheiten des Edelmetallsubstrats. Es wurde daher als Alternative eine Blechwalze (Blue Premium der Firma zu Jeddelloh) ver-

wendet. Auch hier wurden zwei Metallplatten als Außenschalung beim Walzvorgang verwendet. Die durch die Glättung erbrachte Kontaktfläche zum Heizelement erzielte die in Abbildung 47 exemplarisch dargestellten fotografischen (A) und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (B).

Das exemplarisch dargestellte CNT-Gitter weist nur noch wenige nicht bewachsene Stellen auf. Es ist insgesamt ein homogeneres Wachstum über das gesamte Gitter hinweg vorhanden, erkennbar an der Graufärbung des Materials. Bei den SEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 47 B) ist links eine Übersicht über das Gitter gezeigt, welches nach der Glättung nur geringe Veränderungen in der Struktur durch Verbiegungen aufweist. Die in der mittleren Aufnahme gezeigte Webstruktur ist auch nach dem Walzen vorhanden, weist jedoch geringe Quetschungen der oberflächlichen Drähte auf. Wie in der rechten SEM-Aufnahme mit verändertem Winkel ersichtlich, liegt trotz der Quetschung eine hohe Belegung der Gitteroberfläche mit CNTs vor.

6.5.2 Darstellung von hierarchischen Hybridmaterialien aus Kohlenstoffnanoröhren und Nanopartikeln

Die Katalysatorpartikel werden für die Brennstoffzelle auf Kohlenstoff abgelagert und mit dem ionenleitfähigen NafionTM beschichtet. Daher muss das Substrat einige Eigenschaften aufweisen, wie eine gute Leitfähigkeit, eine ausreichende Stabilität und eine gute Dispersion der Partikel auf dem Substrat. Wie in Abschnitt 4.4 erläutert, finden verschiedene Degradationsprozesse in der Elektrode statt. Um die Stabilität des Katalysators zu verbessern, wird einerseits an der Verbesserung der Langzeitstabilität der Partikel und andererseits an der Verbesserung des Substrates geforscht.

Das Substrat dient als Trägergerüst und muss demnach die Katalysatorpartikel für eine optimale Oberflächenausnutzung vor Agglomeration schützen und eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen. Kohlenstoffnanoröhren besitzen eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine große Oberfläche. Sie eignen sich daher gut als Trägersubstrat für Katalysatoren und könnten *carbon black* (CB) ersetzen. Der große Vorteil gegenüber kommerziell erhältlichen CNTs ist die direkte Verbindung zum Edstahlgitter.

Es wurden Nickelplatin-Legierungspartikel zur Trägerung verwendet, da diese Katalysatoren ein gut erforschtes Material darstellen. Die Aktivität und Verhaltensweisen können somit gut mit denen von herkömmlichen CB verglichen werden. Die dazu verwendeten Nanopartikel wurden in einer Kooperation mit dem Fraunhofer CAN zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um Katalysatoren mit einer Zusammensetzung aus 15 a% Nickel und 85 a% Platin und einem Durchmesser von 2 nm. Die Verfahrensweise der Belegung der CNTs mit Nickelplatin Legierungsnanopartikeln ist in Abschnitt 7.3.7 näher erläutert.

Die Parameter bei der Belegung mit Nanopartikeln wurden variiert und konnten bei 4 °C und Partikel-Überschuss erfolgreich optimiert werden. Exemplarische rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sind in Abbildung 48 dargestellt, welche mit einem EsB-Detektor aufge-

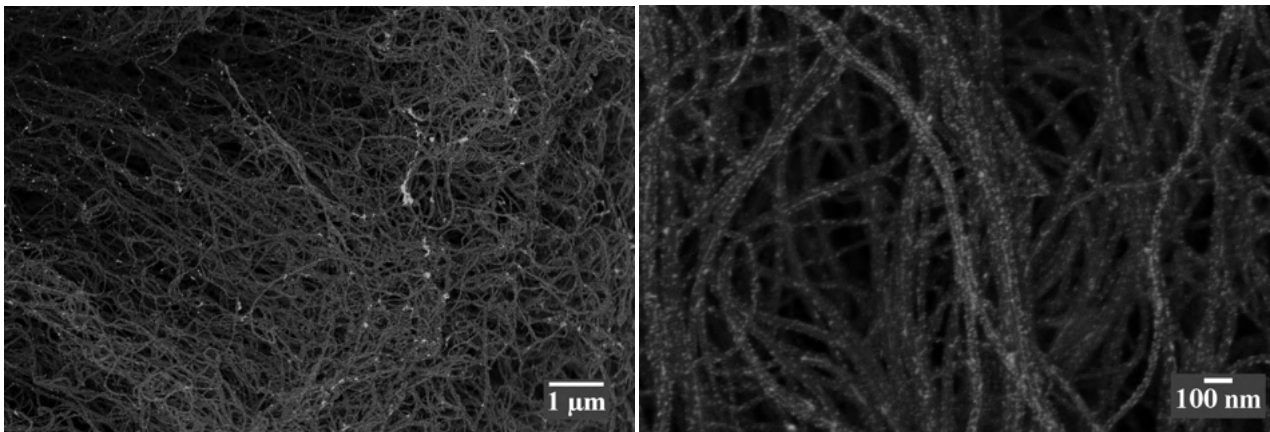


Abbildung 48: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines hergestellten CNT-Gitters, welches mit Nickelplatin-Legierungspartikeln belegt ist. Die beiden verschiedenen Vergrößerungen wurden mittels eines EsB-Detektors aufgenommen.

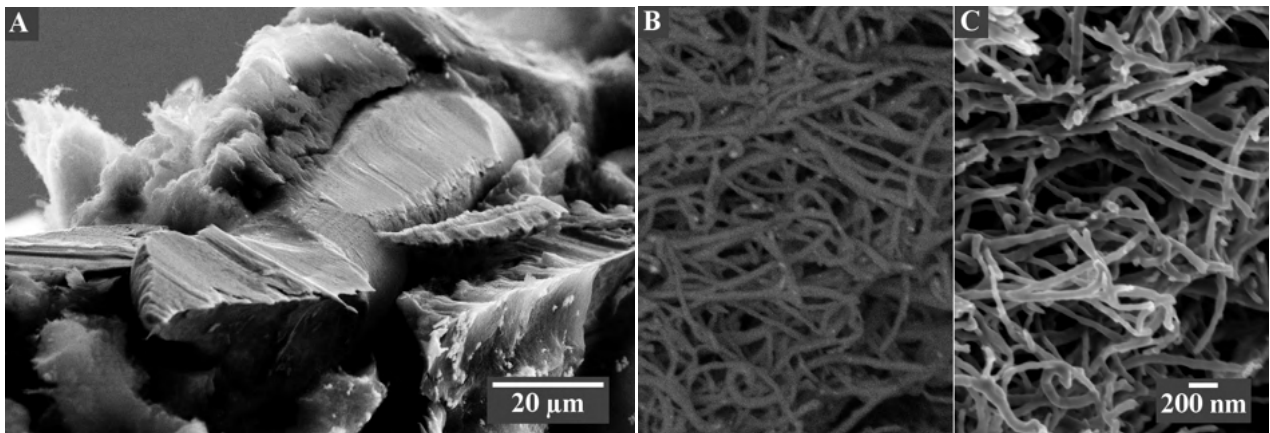


Abbildung 49: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines aufgeschnittenen CNT-Gitters, welches mit Nickelplatin-Legierungspartikeln belegt ist. Die verschiedenen Vergrößerungen (A und C) wurden mittels eines EsB-Detektors (B) aufgenommen. In der EsB-Aufnahme sind keine Nanopartikel in der Schnittfläche sichtbar.

nommen wurden. Die Nickelplatin-Nanopartikel liegen auf der Oberfläche der CNTs homogen verteilt vor. Dies ist in Abbildung 48 anhand der hellen Bereiche sichtbar, die durch die höheren Kernladungszahlen von Platin und Gold in dem EsB-Detektor im Gegensatz zum Kohlenstoff hervorgehoben werden.

Wird das Edstahlgitter geteilt, kann die Belegung auf den Kohlenstoffnanoröhren untersucht werden. In den Abbildungen 48 und 49 B ist die Belegung mittels EsB-Detektor als helle Bereiche aufgrund der höheren Kernladungszahl des Platins im Vergleich zu Kohlenstoff sichtbar. Es ist eine homogene Belegung vorhanden, wobei die Partikel teilweise etwas agglomeriert vorliegen. Durch einen Schnitt durch das Gitter ist erkennbar, dass eine Belegung nur auf der Oberfläche stattgefunden hat. Die Schnittkante ist in Abbildung 49 A gezeigt und wurde mittels eines InLens-Detektors aufgenommen.

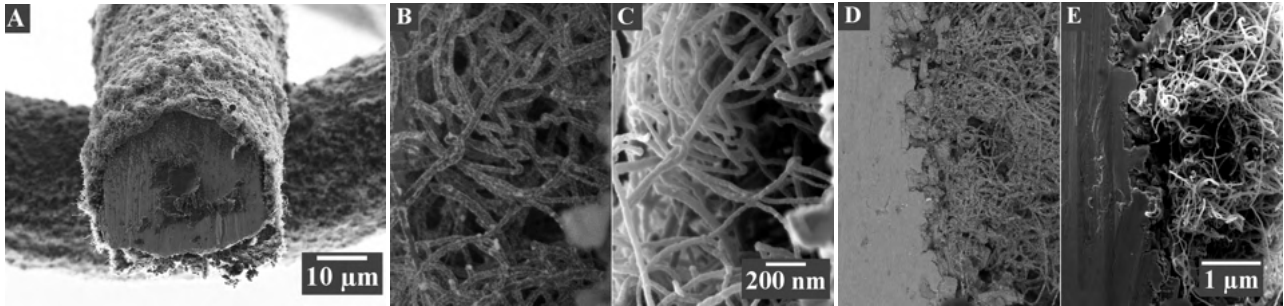


Abbildung 50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines aufgeschnittenen CNT-Gitters mit modifizierter Belegung mit Nickelplatin-Legierungspartikeln bei verschiedenen Vergrößerungen (A, C und E) und mit einem EsB-Detektor aufgenommen (B und D). In den EsB-Aufnahmen sind die Legierungspartikel anhand des Kontrastes auch in der Schnittfläche sichtbar.

Bei dem Trägerungsprozess lagern sich die Nanopartikel auf der Oberfläche der Nanoröhren ab, wobei sich die Partikel nicht auf die innenliegenden Oberflächen der CNTs verteilen. Das liegt vor allem an der hohen Dichte der in Abbildung 49 gezeigten Nanoröhren. Der Prozess der Trägerung muss mit einer erhöhten Bewegung der CNTs einhergehen, um eine Diffusion der Nanopartikel auch in die schwerer erreichbaren Oberflächen des CNT-Gitters zu gewährleisten. Jedoch lösen sich die CNTs im Ultraschall ab, sodass dieser Trägerungsprozess nicht verwendbar ist.

Unter Rühren und mit Verwendung kürzerer CNTs konnte jedoch eine Trägerung bis zum Boden des Gitters generiert werden. In Abbildung 50 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schnittstelle eines exemplarischen NP-CNT-Gitter-Kompositmaterials gezeigt. In Abbildung 50 A, C und E sind die Aufnahmen mit einem InLens-Detektor erstellt worden, während B und D die Beladung mittels EsB-Detektor zeigen. Es ist eine gleichmäßige Belegung auf der gesamten CNT-Oberfläche sichtbar. Des Weiteren sind nur wenige Agglomerate der Partikel vorhanden. Es konnte somit erfolgreich eine homogene Belegung von auf einem Edelmetallgitter gewachsenen CNTs erfolgen.

Die Menge an Legierungspartikeln auf dem Edelmetallgitter wurde mittels AAS bestimmt und beträgt 3 % im Vergleich zum Kohlenstoff.

6.5.3 Elektrochemische Eigenschaften

Die Synthese der hierarchischen Hybridmaterialien aus Abschnitt 6.5.2, bestehend aus mit NiPt-NP beladenen CNTs auf Edelstahlgittern, diente der Darstellung von MEA-Materialien. CNTs werden als alternatives Substratmaterial zu *carbon black* (CB) aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit, Stabilität und großen Oberfläche eingesetzt. Dazu wurden in Abschnitt 6.5.1 CNTs aus Edelstahlgittern herausgewachsen und charakterisiert. Die CNTs weisen daher eine feste Verankerung zum leitfähigen Gitter auf, sodass ein geordnetes System mit erhöhter Stabilität entsteht. Die Größe der Edelstahlgitter (Typ 304) betrug 25 mm x 25 mm, welche im *twilled wave*-Verfahren gewebt wurden und aus 325iger Edelstahl bestehen (siehe Abschnitt 7.3.6).

Weitergehend wurde das Substratmaterial, bestehend aus 25 mg CNTs, mit NiPt-Legierungspartikeln versetzt, die vom Kooperationspartner Fraunhofer CAN zur Verfügung gestellt wurden (siehe Abschnitt 6.5.2). Dazu wurde die Trägerung variiert, um einen hohen Grad an Bedeckung und eine homogene Verteilung der Katalysatorpartikel auf den CNTs zu erreichen. Weiterhin wurden die mit 3 % NiPt-NP, bezogen auf die Kohlenstoffmenge, geträgerten CNT-Gitter unterschiedlich behandelt. In Zelle 1 wurde das CNT-Edelstahlgitter nach der Trägerung mit den NiPt-Legierungspartikeln bei 120 °C unter Vakuum von Liganden und organischen Resten befreit, während in Zelle 2 und 3 keine Temperaturbehandlung stattgefunden hat.

Die so erhaltenen Materialien wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Andreas Glüsen von der Abteilung IEK-14 des Forschungszentrums Jülich im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten HiKAB-Projektes untersucht. Dazu erfolgte der Zusatz von Nafion™ als Ionenleiter und TGP-H-120 von Toray als Gasdiffusionsschichten (GDLs), um die hierarchischen Materialien als MEAs einsetzen zu können.

Bei der MEA-Herstellung der ersten und zweiten Zelle wurden die mit NiPt-NP geträgerten CNT-Gitter in einer Nafion™-Lösung (15 %ig) eingelegt, während bei der dritten Zelle das NiPt-NP-CNT-Gitter mit 4 mg/cm² Nafion™ durch Ultraschallsprühen aufgetragen wurde. Danach erfolgte die Auflage der GDL und eine Heiß-Verpressung der Ionomer-versetzten Gitter-Hybridmaterialien mit der Gegenelektrode bei 130 °C und 0.5 kN/cm² für 3 min.

Von den dargestellten Materialien wurden Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen, um ihre Innenwiderstände und die Leistungen ermitteln zu können (siehe Abbildung 51). Die Messungen der Kennlinien erfolgten unter Verwendung von 0.5 molarem Methanol mit einer Durchflussrate von 0.22 mL/cm²min. Die Messtemperatur betrug 70 °C und der Luftstrom 37 mL/cm²min. Die Ruhespannungen der drei Zellen liegen zwischen 530 und 550 mV und nehmen somit geringere Werte im Vergleich zu den MEAs aus CSSN auf amorphem Kohlenstoff mit 600 mV an (siehe Abschnitt 6.3). Durch Aktivierungsverluste sinken folgend die Spannungen mit steigender Stromdichte stark und gehen dann in einen linearen Bereich über, der durch den Innenwiderstand geprägt wird und den Betriebsbereich darstellt. Letztlich zeigen die abgebildeten Kennlinien nur Werte bis zu einer Stromdichte von 80 mA/cm², da die erhaltenen Spannungen

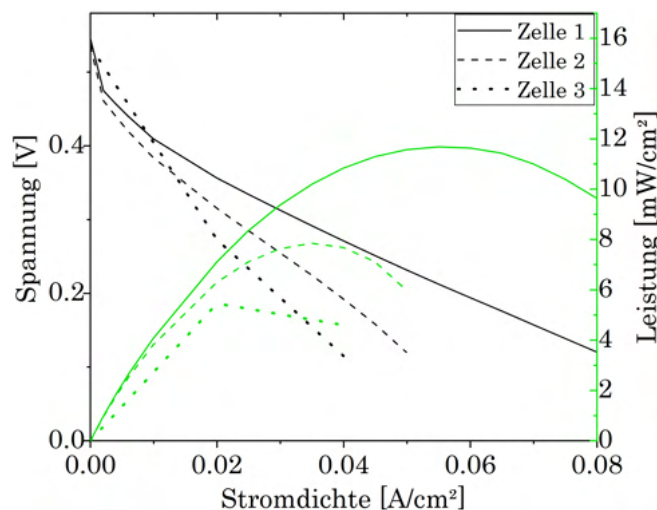


Abbildung 51: Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien (schwarz) und die zugehörigen Leistungen von NiPt-NP-CNT-Edelstahlgitter-Hybridmaterialien (grün). Die hergestellten MEAs bestehen aus NiPt-Legierungspartikeln als Katalysator auf CNTs, die auf Edelstahlgeräten gewachsen wurden. Zelle 1 (durchgängige Linie) wurde geheizt und in Nafion™ eingelegt, Zelle 2 (gestrichelte Linie) wurde nicht geheizt und in Nafion™ eingelegt und Zelle 3 (gepunktete Linie) wurde nicht geheizt und mit Nafion™ besprüht.

zu gering waren, um eine weiterführende Messung durchzuführen. Der Verlauf der Kennlinie zeigt, im Vergleich zu den in Abschnitt 6.3.1 gezeigten MEAs, eine hohe negative Steigung. Die Zellen 2 und 3 besitzen dabei die höchsten Spannungsabfälle mit 64 % und 79 % bis 40 mA/cm^2 . Beide MEAs wurden unter Verwendung von nicht geheizten NiPt-NP-CNT-Gittern hergestellt. Zwischen den beiden MEAs liegt zudem ein Unterschied bei der Behandlung mit dem Ionomer vor. Ein Besprühen mit Nafion™ (Zelle 3) weist somit im Vergleich zu einem Einlegevorgang (Zelle 2) eine geringere Belegung der Oberfläche und somit einen erhöhten Widerstand auf.

Zusätzlich wurde bei den MEAs der Einfluss des Heizverfahrens vor der MEA-Herstellung evaluiert. Das geheizte Gitter-Hybridmaterial wurde in Zelle 1 eingebaut, dessen Ruhespannung 550 mV beträgt und die einen Spannungsabfall von 50 % innerhalb von 40 mA/cm^2 aufweist. Auch bei dieser Zelle wurde das Einlegeverfahren mit Nafion™ angewendet. Die hergestellte MEA besitzt demzufolge die geringsten Innenwiderstände, da das Fehlen der blockierenden Liganden zu einer höheren Leitfähigkeit führt. Die daraus berechneten Leistungskurven unterstützen diese Aussage. In Zelle 1 wird die höchste Leistung von 11.7 mW/cm^2 erreicht. Im Fall von Zelle 2 und 3 reichte die Ligandenentfernung während der Messung anscheinend nicht aus, um die Oberfläche gänzlich von der Organik zu befreien, sodass geringere Leistungen von 8 und 5.5 mW/cm^2 erreicht wurden.

Somit konnte in diesem Zusammenhang eine Leistung von bis zu 11.7 mW/cm^2 , unter dem Einsatz von 3 % NiPt-Legierungspartikeln bezogen auf die Kohlenstoffmenge, erreicht werden. Eine Vergrößerung der CNT-Oberfläche und eine Erhöhung der eingesetzten Katalysatormenge könnte höhere Leistungen erzielen. Dazu sind weitere Optimierungen der CNT-Synthese nötig. Zusätzlich ist eine Untersuchung der Langzeitstabilität des Hybridmaterials für eine Anwendung in DMFCs von Interesse.

6.5.4 Fazit

Ziel dieses Teilprojektes war die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren auf einem Edelstahlgitter. Durch die Variation der Synthesebedingungen wie der Temperatur, Wassergehalt und Acetylenmenge konnten die Einflüsse der Faktoren bestimmt und somit eine optimale Einstellung der Reaktionsparameter auf 785 - 810 °C, 5 mbar Wasser und 25 - 30 mbar Acetylen vorgenommen werden. Eine weitere Optimierung erfolgte in der Beschwerung der Edelstahlgitter im CVD-Reaktor und der Glättung der Substrate. Es konnte somit erfolgreich eine modifizierte Darstellung von CNTs gewachsen auf Edelstahlgittern erreicht werden. Diese Strukturen wiesen eine homogene Verteilung über das gesamte Gitter auf.

Die hergestellten CNT-Edelstahlgitter wurden als Substrat für Katalysatorpartikel, in diesem Fall NiPt-Legierungspartikel, verwendet. Die hohe Oberfläche und gute elektrische Leitfähigkeit ermöglichen den Einsatz als Trägermaterial in elektrochemischen Katalysatorprozessen. Es konnte erfolgreich eine Belegung der CNT-Oberfläche mit Nanopartikeln durch Optimierung des Trägerungsprozesses durchgeführt werden. Durch weitere Untersuchungen konnte eine unvollständige Belegung zwischen den Nanoröhren detektiert und diese gesteigert werden. Die Optimierung erfolgte über eine Verkürzung der hergestellten CNTs durch Verringerung der Reaktionstemperatur auf 785 °C und verkürzter Reaktionszeit von 20 min, sowie einer verbesserten Durchmischung während der Trägerung durch Verwendung eines Vortexmischers. Dies ergab eine Beladung mit Katalysator bis zu den Ansetzen der CNTs.

Die hierarchischen Katalysator-Hybridmaterialien aus 3 % NiPt-Legierungspartikeln und CNT-Edelstahlgittern wurden auf ihre Eignung zum Einsatz in elektrochemischen Prozessen untersucht. Die dargestellten MEAs wurden in Kooperation mit Dr. Andreas Glösen von der Abteilung IEK-14 des Forschungszentrums Jülich im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten HiKAB-Projektes weiter verarbeitet und untersucht. Es konnten in diesem Zusammenhang erfolgreich MEAs hergestellt und ihre Strom-Spannungs-Kennlinien und Leistungen analysiert werden. Die hierarchischen Materialien wiesen dabei Ruhespannungen von bis zu 550 mV und eine maximale Leistung von 11.7 mW/cm² auf. Die höchsten Werte wurden mit einer MEA erreicht, die nach der Belegung mit NiPt-Legierungspartikeln bei 120 °C und im Vakuum temperiert wurde, sodass organische Reste von der Oberfläche entfernt wurden. Zusätzlich wurde das Hybridmaterial mittels eines Einlegeverfahrens mit dem Ionomer versetzt, sodass eine höhere Leitfähigkeit, also ein geringerer Widerstand, als mittels des Sprühverfahrens detektiert wurde. Die gemessenen Zellen besitzen noch zu geringe Werte, um in realen Systemen eingesetzt werden zu können. Eine Erhöhung der Katalysatorpartikel sowie eine Erhöhung der CNT-Länge könnten höhere Spannungen erzielen. Auch bei der Herstellung der MEAs sind weitere Optimierungen möglich. Zusätzlich kann eine Untersuchung auf die Langzeitstabilität der hierarchischen Materialien Auskunft über die Eignung des Systems für DMFCs bieten.

7 Experimententeil

7.1 Analytische Methoden

Zur Charakterisierung der synthetisierten Gold- und Palladium-basierten CSSN, deren Katalysatortinten und der hergestellten CNTs und deren Hybridmaterialien aus Nickelplatin-Legierungspartikeln und CNTs wurden verschiedene analytische Methoden verwendet. Die verwendeten Messgeräte, Einstellungen und Messbedingungen sind im Folgenden aufgeführt.

Am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) JEM-1011 der Firma JEOL wurden die Untersuchungen der Morphologie, Oberflächenbeschaffenheit und mittels Kontrastgebung der Schalenbeschaffenheit der Partikel durchgeführt. Dabei wurde eine Spannung von 100 kV und eine Stromstärke von 70-80 nA verwendet. Die Partikelgrößenverteilungen wurden anhand der TEM-Aufnahmen unter Zuhilfenahme der Software ImageJ ausgewertet. Durch Größenbestimmung von 100 bis 300 Nanopartikeln mit der *Threshold*-Funktion und anschließender automatischer Analyse wurden die Größen der Partikel bestimmt.

Die Elementanalysen mittels EDX erfolgten einerseits am SEM Gemini LEO 1550 der Firma Zeiss sowie am TEM CM 300 der Firma Philips. Im TEM wurde eine Spannung von 200 kV und eine Stromstärke von 1 nA und am SEM eine Spannung von 20 kV und eine Stromstärke von 1.78 nA eingestellt.

Andererseits wurde die Elementverteilung und -konzentration der Katalysatoren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) untersucht. Dazu wurde die Probe zuvor bei 80 °C in 1.3 mL Königswasser über mehrere Tage gelöst und mit demin. Wasser auf 20 mL aufgefüllt. Die Untersuchung von Nickel erfolgte im Flammen-AAS, die Analysen von Gold und Platin erfolgten mittels Graphitrohr-AAS und Palladium mittels ICP-OES.

Die Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray diffraction*, XRD) wurde verwendet, um die Materialien auf ihre Kristallstruktur und Kristallitgröße zu untersuchen. Dazu wurde einerseits ein Philips X'Pert PRO MPD Diffraktometer verwendet. Das Gerät der Firma Philips wurde in der Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung (45 kV, 40 mA) betrieben. Die Kristallitgröße wurde anschließend über einen Pseudo-Voigt-Fit aus der Halbwertsbreite (FWHM) des intensitätsstärksten Reflexes mittels der Scherrer-Gleichung berechnet.

Mittels Thermogravimetrie (TGA) wurden die Materialien auf ihre organischen und anorganischen Massenanteile und Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Als Gerät wurde ein TGA 209 F1 Iris der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH verwendet. Die Messung erfolgte mit einer Heizrate von 20 K/min unter Stickstoffstrom bis 610 °C, 10 min Haltezeit und anschließend 20 min Sauerstoffzufuhr bei 610 °C. Die Auswertung der Massenanteile wurde mit der Software

Proteus[®] durchgeführt.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) wurden die Katalysator-tinten auf ihre Homogenität bezüglich Partikelverteilung, Agglomerationsgrad der Partikel und Suspensionsgrad des Kohlenstoffes untersucht. Als Mikroskop wurden ein EVO-MA 10 und ein GEMINI LEO 1550 der Firma Zeiss verwendet. Die Messung erfolgte beim GEMINI LEO 1550 mit dem InLens-Detektor und mit dem energiespezifischen Rückstreuielektronen-Detektor (engl. *energy selective backscattered*, EsB-Detektor) bei 2 kV. Das EVO-MA 10 wurde bei 10 kV und 1.70 nA verwendet.

Anhand der Cyclovoltammetrie (CV) wurden elektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Die Deckschicht-Analyse wurde in Stickstoff-gesättigter 0.5 molarer Schwefelsäure von 0 bis 1.2 V (vs. RHE) mit einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s, einer Spannungsstufe (E_{step}) von 3 mV und eine Stromstärkenbegrenzung (*current range*, CR) bis 1 mA durchgeführt. Die Zyklenzahl betrug je nach Untersuchung zwischen 250 und 6000 Zyklen. Das zu untersuchende Material wurde zuvor zu einer Tinte verarbeitet und davon anschließend 12.5 μ L auf die polierte *glassy carbon* Elektrode aufgebracht (detaillierte Arbeitsanweisung siehe Abschnitt 7.3.4) und unter Rotation gleichmäßig getrocknet.

Die auf die Elektrode aufgebrachte Katalysator-tinte wurde vor der CV-Messung mindestens 30 min mit demin. Wasser quellen gelassen und anschließend in einen 3-Elektroden Messaufbau eingebaut. Dazu wurden neben der Messelektrode eine gesättigte Kalomelektrode (engl. *saturated calomel electrode*, SCE) der Firma AMEL S.r.l. und eine Platin-Gegenelektrode eingebaut. Die Schwefelsäure wurde dazu zuvor mittels Gaszufuhr mit Stickstoff gesättigt. Als Messpotentiometer wurde ein IVIUM Stat der Firma Ivium Technologies verwendet und mittels der Software IVIUM Soft die Daten aufgezeichnet. Die Messung erfolgte nicht unter Rotation und unter Stickstoffatmosphäre.

Die Auswertung der Daten erfolgte in Origin@Lab. Es wurden die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA), die maximale Stromstärke, die Position und Veränderung der Peaks^[127,128] betrachtet. Zur Analyse der ECSA wurde die Fläche des Deckschichtdiagramms von -0.194 V bis 0.14 V unter Abzug der Doppelschicht integriert. Die gemittelte Fläche aus Adsorption und Desorption von Wasserstoff unter Berücksichtigung der Scangeschwindigkeit von 100 mV/s ergibt die Belegung des Katalysators ($Q_{H,m}$). Diese wird folgend mit der spezifischen Belegungsdichte von Wasserstoff ($Q_{H,theo} = 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) und der eingesetzten Platinmenge (m_{Pt}) verrechnet, sodass die elektrochemisch aktive Oberfläche bestimmt werden kann (siehe Gleichung 21).^[134]

$$ECSA = \frac{Q_{H,m}}{m_{Pt} \cdot Q_{H,theo}} \quad (21)$$

7.2 Verwendete Chemikalien

In der folgenden Tabelle ist die Zusammenfassung der verwendeten Chemikalien für die im darauffolgenden Abschnitt 7.3 gezeigten Allgemeinen Arbeitsanweisungen und im Abschnitt 7.1 erläuterten analytischen Methoden aufgelistet. Zusätzlich sind die Reinheiten und Hersteller angegeben.

Tabelle 6: Auflistung der verwendeten Chemikalien unter Angabe der Konzentrationen und Hersteller bzw. Lieferanten.

Aceton	99.8 % von VWR chemicals
Acetylen	99.0 Vol.% in Aceton gelöst von Westfalen
Dibenzylether	98 % von Alfa Aesar
1,2-Dichlorbenzol	99 % von Sigma-Aldrich
Diphenylether	99 % von Sigma-Aldrich
Ethanol	99.8 % von VWR chemicals
Gold(III)-chlorid	99.99 % mit min. 64.4 % Gold von Alfa Aesar
1,2-Hexadecandiol	>98 % von TCI Deutschland GmbH
Isopropanol	99.7 % von VWR
Methanol	99.5 % von Sigma-Aldrich
Nafion TM 117	5 % in Methanol von Sigma-Aldrich
Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat	98 % von Alfa Aesar
Nickel(II)-2,4-pentandionat	95 % von aber GmbH
Oleylamin	70 % von Sigma-Aldrich
Ölsäure	90 % von Sigma-Aldrich
Palladium(II)-chlorid	99 % von Sigma-Aldrich
Platin(II)-acetylacetonat	98 % von aber GmbH
Schwefelsäure (0.5 mol/L)	TitriPUR® Reag. Ph. Eur. von VWR chemicals
Toluol	99.85 % von Acros Organics
Triethylaminboran-Komplex	97 % von Sigma-Aldrich
Vulcan® XC 72R	von Cabot Corporation

7.3 Synthesen

Es wurden Palladium- und Gold-basierte CSSN (siehe Abschnitt 4.3.4) in einem dreistufigen Batch-Verfahren synthetisiert und mit Kohlenstoff zu Katalysatortinten verarbeitet. Die Allgemeinen Synthesevorschriften und Einwaagen sind im Folgenden aufgeführt.

Die Darstellung der Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) erfolgte in einem CVD-Reaktor auf Edelmetallgittern. Die Herstellung der CNTs und CNT-Nanopartikel-Katalysatoren sind in den Abschnitten 7.3.6 und 7.3.7 aufgeführt.

7.3.1 Darstellung von Ni/Au/NiPt-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln

Die Darstellung der Ni/Au/NiPt-CSSN erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift von Kang *et al.*^[57,93]. Die Synthese besteht dabei aus drei Teilsynthesen (siehe Abbildung 52). Die ersten beiden erfolgen ohne Reinigung zwischen den Teilschritten. Nach der Gold und vor der Nickelplatin-Synthese erfolgte eine Abtrennung des Produktes von den Edukten der Synthese. Diese CSSN wurden dann im dritten Synthese-Teil vorgelegt. Anders als die Synthese nach Kang *et al.*^[57,93] wurde folgend ein Triethylaminboran-Komplex (TEAB) anstatt Tetraethylammoniumborohydrid als Reduktionsmittel der Nickel-Synthese verwendet und Hexadecandiol anstatt Tetradecandiol in der Nickelplatin-Schalensynthese.

Die im Folgenden beschriebene Standardsynthese wurde zur Untersuchung der Einflüsse bezüglich der Nickel-Menge (63-130 mg, 0.25-0.51 mmol), der Reaktionstemperatur des Nickel- sowie des Gold-Syntheseschrittes (90-140 °C bzw. 30-60 °C), der Konditionierungszeit (0-12 h), der Reduktionsmittelmenge (0.4-1.6 mL, 2.6-11 mmol) und des Gold-Einsatzes (3-36 mg, 10-120 µmol) variiert.

Allgemeine Arbeitsanweisung zur Synthese der Nickel-Kerne:

Der *Precursor* Nickel(II)-acetylacetonat (65 mg, 0.25 mmol) wurde bei 60 °C unter Rühren (1000 rpm) in 10 mL Oleylamin gelöst. Es wurden 0.3 mL Ölsäure (0.8 mmol) zu der blauen Lösung hinzugegeben und mittels eines alternierenden Wechsels von Vakuum und Stickstoff konditioniert. Die Lösung wurde für 3 h auf 110 °C unter Rühren (1000 rpm) erhitzt, um restliches Wasser zu entfernen. Es wurde eine grüne Lösung erhalten, die schließlich auf 90 °C unter Stickstoffzufuhr abgekühlt wurde. Mit Zugabe von 0.8 mL Triethylaminboran (TEAB, 5.2 mmol) wurde die Reaktion gestartet. Nach 1 min war eine Gasentwicklung zu vernehmen und die Farbe der Reaktionslösung veränderte sich von blau zu schwarz innerhalb von 3 min. Die Reaktion wurde nach 20 min durch Temperaturabsenkung auf 50 °C mittels Eiskühlung abgebrochen.

Allgemeine Arbeitsanweisung zur Synthese der Gold-Zwischenschicht:

Das Produkt der Nickel-Synthese wurde ohne Reinigung bei 50 °C und 1000 rpm unter Stickstoffzufuhr gerührt. Gold(III)-chlorid (6 mg, 0.02 mmol) wurde in 0.5 mL Oleylamin (1.4 mmol) und 0.5 mL Dibenzylether (2.6 mmol) mittels Ultraschall gelöst. Die orange Lösung wurde langsam in die Nickel-Suspension gegeben und diese dann für 8-16 h unter Stickstoffzufuhr bei 50 °C und 1000 rpm gerührt. Die Reaktionslösung wurde abgekühlt, mit 40 mL Ethanol gefällt und bei einer Zentrifugalbeschleunigung von 10 000 g zentrifugiert. Der Überstand wurde anschließend verworfen.

Allgemeine Arbeitsanweisung zur Synthese der Nickelplatin-Schale:

Der Rückstand der Nickel-Gold-Synthese wurde in 10 mL Diphenylether suspendiert und unter Stickstoffzufuhr bei 60 °C und 1000 rpm gerührt. Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat (83 mg, 0.33 mmol) und 40 mg 1,2-Hexadecandiol (HDD, 0.15 mmol) wurden in der Suspension bei 80 °C gelöst. Dazu wurden 0.2 mL Oleylamin (0.4 mmol) und 0.2 mL Ölsäure (0.6 mmol) zur Suspension hinzugefügt.

Die Reaktions-Suspension wurde unter Vakuum auf 110 °C erhitzt und mit einem alternierenden Wechsel von Vakuum und Stickstoff 1 h konditioniert. Platin(II)-acetylacetonat (65 mg, 0.16 mmol) wurde dann in 0.74 mL o-Dichlorbenzol (6.6 mmol) gegeben und mittels Ultraschall behandelt. Anschließend wurde die Temperatur der Reaktionssuspension unter Stickstoffzufuhr mit 20 K/min auf 200 °C erhitzt und die zuvor erhitzte Platin-Lösung hinzugegeben. Die Temperatur wurde unter Stickstoffzufuhr für 30 min bei 1000 rpm gehalten.

Die Reaktion wurde mittels Eiskühlung unterbrochen und 40 mL Aceton zur Fällung der Partikel hinzugegeben. Zunächst wurde bei einer Zentrifugalbeschleunigung von 10 000 g zentrifugiert, die überstehende Lösung dekantiert und anschließend in Toluol suspendiert. Dieser Waschvorgang wurde mit Aceton als Fällungsmittel zwei Mal bei einer relativen Zentrifugalbeschleunigung von 10 000 g wiederholt.

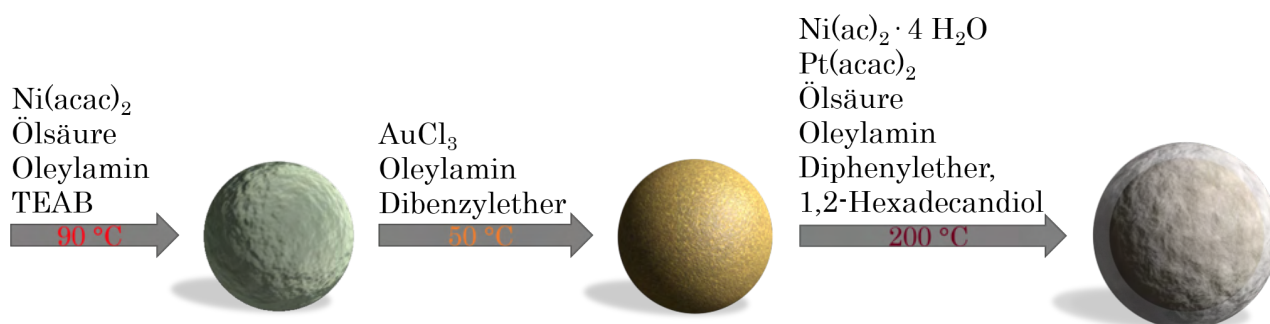


Abbildung 52: Schematischer Ablauf der dreiteiligen Synthese von Ni/Au/NiPt-CSSN.

7.3.2 Darstellung von Ni/Pd/NiPt-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln

Die modifizierte Darstellung der Ni/Pd/NiPt-CSSN basiert auf der Ni/Au/NiPt-Literaturvorschrift von Kang *et al.*^[57,93]. Die Synthese besteht auch hier aus drei Teilsynthesen. Die ersten beiden erfolgten ohne Reinigung zwischen den Teilschritten (siehe Abbildung 53). Zwischen der Palladium- und der Nickelplatin-Synthese erfolgte eine Abtrennung der synthetisierten Partikel von den Edukten der Synthesen. Diese Kern-Schale-Partikel wurden dann im dritten Syntheseteil vorgelegt.

Die Nickel-Kerne wurden analog zur Gold-basierten CSSN-Synthese hergestellt und anschließend mit Palladium beschichtet (siehe nachfolgende Allgemeine Arbeitsanweisung). Die NiPt-Schalen-Darstellung sowie die Reinigung erfolgten auch hier analog zur Gold-basierten Synthese. Die im Folgenden beschriebene Standardsynthese wurde zur Untersuchung der Einflüsse bezüglich des *Precursors* (Palladiumdichlorid, Palladiumacetylacetonat), der Reaktionstemperatur (25-70 °C) und des Palladium-Einsatzes (3-24 mg, 17-74 µmol) variiert. Des Weiteren erfolgte ein *Scale-up* unter Verwendung der 5-fachen Menge der in den Arbeitsanweisungen beschriebenen Chemikalien (siehe Abschnitt 7.3.1 für die Nickel-Kern- und Nickelplatin-Schalensynthese) mit Ausnahme von 2.5 mmol Nickelacetylacetonat und 26.2 mmol Triethylaminboran.

Allgemeine Arbeitsanweisung zur Synthese der Palladium-Zwischenschicht:

Das Produkt der Nickel-Synthese wurde ohne Reinigung bei 50 °C und 1000 rpm unter Stickstoffzufuhr gerührt. Palladium(II)-chlorid (6 mg, 0.02 mmol) wurde in 0.5 mL Oleylamin (1.4 mmol) und 0.5 mL Dibenzylether (2.6 mmol) mittels Ultraschall gelöst. In die Nickel-Suspension wurde langsam die farblose Lösung gegeben und für 8-16 h unter Stickstoffzufuhr bei 50 °C und 1000 rpm gerührt. Die Reaktionslösung wurde abgekühlt, mit 40 mL Ethanol gefällt und bei einer Zentrifugalbeschleunigung von 10 000 g zentrifugiert. Der Überstand wurde anschließend verworfen.

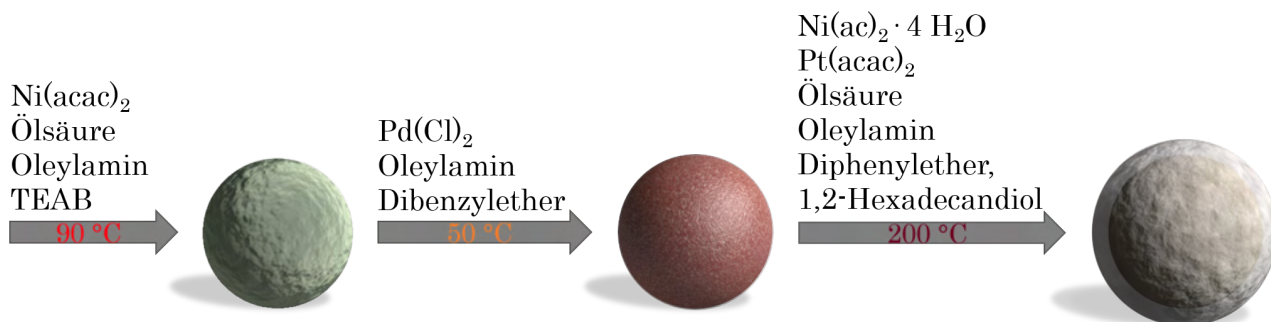


Abbildung 53: Schematischer Ablauf der dreiteiligen Synthese von Ni/Pd/NiPt-CSSN.

7.3.3 Darstellung von Ni/PdAu/NiPt-Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln

Die modifizierte Darstellung der Ni/PdAu/NiPt-CSSN erfolgte nach modifizierter Literaturvorschrift von Kang *et al.*^[57,93]. Die Synthese besteht aus drei Teilsynthesen (siehe Abbildung 54). Die ersten beiden erfolgten ohne Reinigung zwischen den Teilschritten. Nach der Goldpalladium- und vor der Nickelplatin-Synthese erfolgte eine Abtrennung des Produktes von den Edukten der Synthese. Diese CSSN wurden dann im dritten Synthese-Teil vorgelegt.

Die Nickel-Kerne wurden analog zu der Gold-basierten Synthese dargestellt (siehe Allgemeine Arbeitsanweisung der Nickel-Kerne in Abschnitt 7.3.1). Die Kerne wurden anschließend mit Gold und Palladium beschichtet, wie im folgenden Abschnitt beschrieben. Die Synthese der Nickel-Platin-Außenschale und die Reinigung wurde wieder analog zur Gold-basierten Synthese aus Abschnitt 7.3.1 durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsanweisung zur Synthese der Goldpalladium-Zwischenschicht:

Das Produkt der Nickel-Synthese wurde ohne Reinigung bei 50 °C und 1000 rpm unter Stickstoffzufuhr gerührt. Palladium(II)-chlorid (6 mg, 0.02 mmol) und Gold(III)-chlorid (6 mg, 0.02 mmol) wurden jeweils in 0.5 mL Oleylamin (1.4 mmol) und 0.5 mL Dibenzylether (2.6 mmol) mittels Ultraschall gelöst. In die Nickel-Suspension wurden gleichzeitig die farblose Palladium-Lösung und die gelbe Gold-Lösung getropft und für 8-16 h unter Stickstoffzufuhr bei 50 °C und 1000 rpm gerührt. Die Reaktionslösung wurde abgekühlt, mit 40 mL Ethanol gefällt und bei einer Zentrifugalbeschleunigung von 10 000 g zentrifugiert. Der Überstand wurde anschließend verworfen.

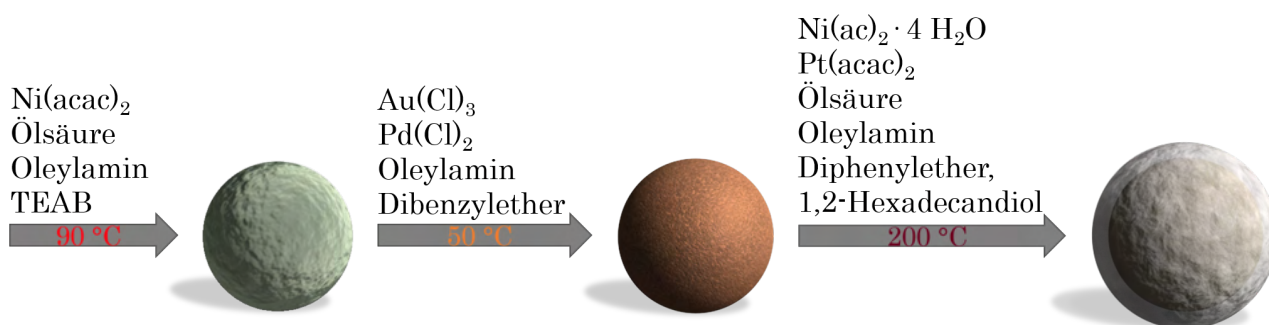


Abbildung 54: Schematischer Ablauf der dreiteiligen Synthese von Ni/AuPd/NiPt-CSSN.

7.3.4 Darstellung von Katalysatortinten

Die Katalysatortinten wurden aus den Produkten der CSSN-Synthesen und amorphem Kohlenstoff (Vulcan® XC 72R) als Trägermaterial hergestellt. Es wurden Katalysator-Belegungsichten von 15-30 wt.% erzielt, bezogen auf die eingesetzte Kohlenstoffmenge. Zur Einstellung der Belegungsmenge wurden die CSSN zuvor mittels Thermogravimetrie (TGA) oder Elementaranalytik, wie in Abschnitt 7.1 beschrieben, auf ihre anorganische Massenkonzentration untersucht. Die Darstellung einer Katalysatortinte aus 20 wt.% Anorganik und 80 wt.% Kohlenstoff erfolgte nach folgender Beschreibung (siehe Abbildung 55).

Allgemeine Arbeitsanweisung zur Darstellung von Katalysatortinten:

Für eine Partikelkonzentration von 20 wt.% wurden 4 mg anorganische Masse (i.d.R. 100-300 μL) der gewünschten CSSN verwendet, mit 1.5 mL Aceton versetzt und anschließend bei 12 000 g und 5 °C für 10 min zentrifugiert. Der farblose Überstand wurde vorsichtig abgetrennt und verworfen. Der Niederschlag wurde in 500 μL Toluol aufgenommen, 15-30 min mit Ultraschall (US) behandelt und mit 16 mg von zuvor gemahlenem Vulcan® XC 72R und einem Rührfisch versetzt. Bei größeren Katalysator-Herstellungen von 0.5 bis 4 g, die mit analogen Verhältnissen von Katalysator zu Toluol versetzt wurden, erfolgte die Verarbeitung im ULTRA-TURRAX® T10 basic der Firma IKA® für 3 min, während kleine Mengen 30 min im Ultraschallbad suspen-

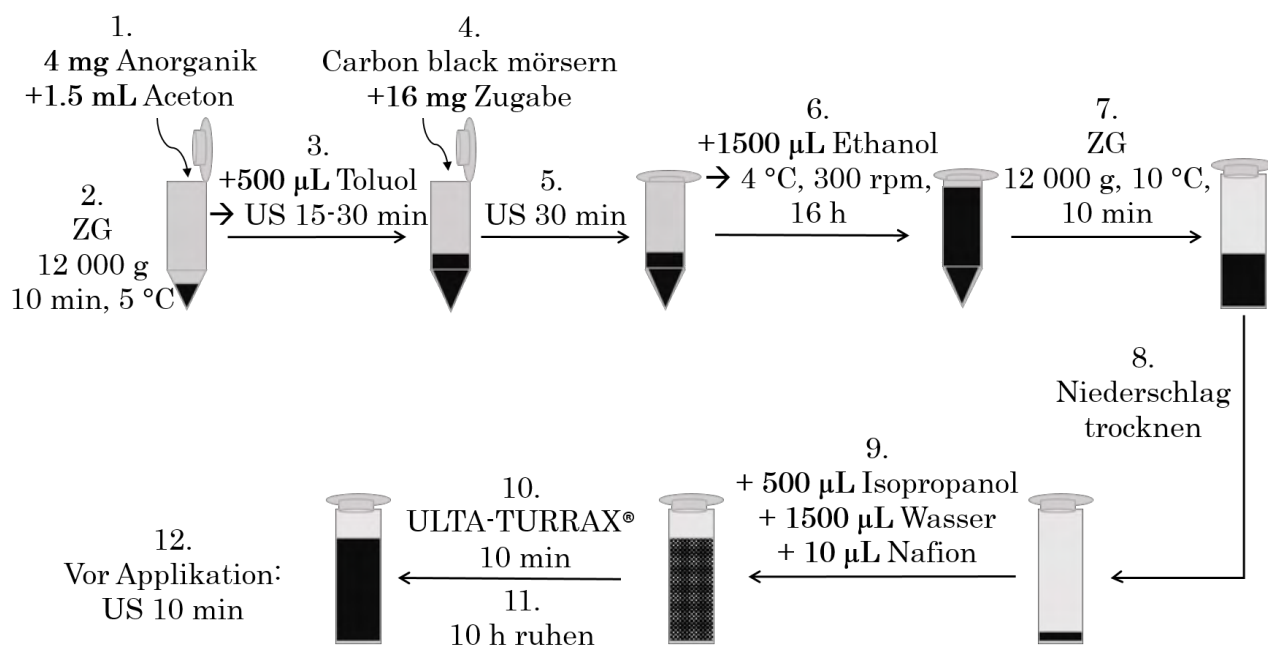


Abbildung 55: Schematischer Ablauf der Herstellung einer Katalysatortinte mit den Schritten 1 bis 13 unter Verwendung von gekühlter Zentrifugation (ZG), Ultraschall (US), einem ULTRA-TURRAX® und einem Magnetrührer.

diert wurden (5). Anschließend wurden zu der 500 μL CSSN-CB-Suspension 1.5 mL Ethanol als Fällungsmittel hinzugegeben und die Suspension bei 4 °C und 300 rpm für 16 h gerührt.

Die schwarze Suspension wurde bei 12 000 g und 10 °C für 10 min zentrifugiert, der farblose Überstand vorsichtig abgetrennt und der Rückstand bis zur Massenkonstanz getrocknet. Der Rückstand wurde in 500 μL Isopropanol, 1500 μL MilliQ Wasser (18 M Ω /cm) und mit 10 μL Nafion™ suspendiert, unter Zuhilfenahme des ULTRA-TURRAX® T10 basic der Firma IKA® für 5 min homogenisiert und anschließend 10 h ruhengelassen. Die Suspension wurde vor Applikation für 10 min mit Ultraschall behandelt.

Allgemeine Arbeitsanweisung zur Applikation des Katalysators:

Die GC-Elektrode wurde vor der Katalysator-Beschichtung mit Aluminiumoxid (*MicroPolish*) unter Verwendung von MilliQ Wasser (18 M Ω /cm) für 15 min auf Trägertextil (*MicroCloth polish cloth*) poliert. Hierbei wurde Aluminiumoxid von der Firma Buehler mit einer Korngröße von 0.05 μm verwendet.^[135] Die Politur erfolgte dabei mit geringem Druck mittels Führung der Elektrode in 8-förmigen, bzw. ∞ -förmigen Schleifen über das Poliermittel. Ein Verkanten der Elektrode sollte dabei vermieden werden. Anschließend erfolgte eine Behandlung in demin. Wasser mit Ultraschall für 10 min. Diese Prozedur wurde nach dem Wechseln der Flüssigkeit wiederholt.

GC-Elektroden, die nach längerer Benutzung Abnutzungserscheinungen aufwiesen, wurden einer verstärkten Polierung unterzogen. Dabei wurde zuerst, wie zuvor beschrieben, mit einer Aluminiumoxid-Korngröße von 1 μm die GC-Elektroden poliert. Anschließend wurde das Trägertextil mit demin. Wasser gereinigt, mit 0.3 μm Aluminiumoxid für 15 min poliert und nach Reinigung letztlich das 0.05 μm Poliermittel verwendet.

Die Katalysatorfarbe (12.5 μL) wurde auf eine runde Kohlenstoffelektrode (GC) mit einem Durchmesser von 5 mm durch Tropfen aufgebracht. Bei gleichzeitiger Rotation bei 600 rpm erfolgte eine homogene Beschichtung der Elektrode. Durch Erhöhung der Temperatur konnte der Prozess beschleunigt werden. Vor der CV-Messung wurde das Nafion™ in der Katalysatorfarbe mit MilliQ-Wasser (18 M Ω /cm) mindestens 10 min quellen gelassen, indem ein Tropfen auf die Elektrode aufgebracht wurde.

7.3.5 Darstellung der Membran-Elektroden-Einheiten

Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) bestehen aus zwei Katalysator-Schichten, einem Ionomer und zwei Gasdiffusionsschichten (GDLs), die zu einer Einheit gepresst sind. Diese Einheit kann weitergehend auf ihre Eigenschaften in der Messzelle untersucht werden.

Zur Darstellung von MEAs wurden die Katalysator-Tinten verwendet, die nach der Allgemeinen Arbeitsanweisung aus Abschnitt 7.3.4 hergestellt wurden. Dabei erfolgte diese Herstellung der Tinten bis zum Punkt der Trocknung des geträgerten amorphen Kohlenstoffes der Allgemeinen Arbeitsanweisung. Die Darstellung der MEAs erfolgte in Kooperation mit Ali Karaca und Dr. Andreas Glösen vom Forschungsinstitut Jülich im Rahmen des HiKAB-Projektes.

Allgemeine Arbeitsanweisung zur Darstellung von Katalysator-Tinten:

Der vorgefertigte Katalysator wurde mit Nafion™ 117, Wasser und Isopropanol versetzt und 5 min mittels eines Rotor-Stator-Dispergiergeräts (ULTRATURRAX®) und anschließend 30 min mittels Ultraschall homogenisiert. Das Verhältnis des Ionomers Nafion™ 117 zum Kohlenstoff (I/C) wurde zwischen 0.5 und 0.7 variiert und das Wasser-zu-Isopropanol-Verhältnis betrug 3:1. Im Ultraschall-Sprühverfahren wurde die Tinte (Belegung: 0.53 mg/cm²) auf die Membran aufgesprüht, wobei die Membran durch Unterdruck fixiert und auf 60 °C beheizt wurde. Anschließend erfolgte eine Verpressung mit einer GDL (TGP-H-120 von Toray) bei 50 bar und 130 °C für 3 min und eine Abkühlungsphase bei geringem Druck und Raumtemperatur. Die so hergestellte MEA konnte anschließend in den Messstand eingebaut und untersucht werden.

7.3.6 Darstellung der Kohlenstoffnanoröhren auf Edelmetallgittern

In der vorliegenden Forschungsarbeit wurden Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) auf 25 mm x 25 mm großen Edelmetallgittern synthetisiert. Dazu wurde das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) in einem vakuumdichten Reaktor verwendet. Der Reaktor wurde 2011 von Dr. Hauke Heller^[1] und Beate Ritz^[136] im Rahmen ihrer Dissertationen an der Universität Hamburg aufgebaut. Es erfolgte vor Durchführung dieser Studie eine Modifizierung des CVD-Reaktors durch Erneuerung der Geräte, wie dem Manometer, dem Temperaturregler, der Heizplatte und den Bau von fest installierten Gasleitungen und eines Abluftsystems.

Wie in Abbildung 56 dargestellt, besteht der Reaktor aus einer Heizplatte BORALELECTRIC® Heater HTR 1003 der Firma Tectra (1), einer Vakuumpumpe (2), einem Temperaturregler HC3500 der Firma Tectra (3), einem Manometer GRAPHIX THREE von Leybold (4) und der Turbopumpenpumpe Turbovac TMP 50 von Leybold (5), sowie Zuleitungen für Wasser (6), Acetylen (7) und Stickstoff (8). Das zugehörige Fließschema ist in Abbildung 57 dargestellt.

Die Gasleitungen für Acetylen und Stickstoff sind an den Reaktorraum angeschlossen und deren Dosierung kann über Nadelventile gesteuert werden. Die Zugabe von Wasser erfolgt über ein 2 mL Vorratsgefäß, welches seitlich am Reaktorraum montiert ist. Durch Öffnen eines Ventils und Vakuum im Reaktorraum wird die benötigte Menge an Wasser in die Gasphase überführt. Die Reaktorumgebung ist aufgrund der entstehenden gesundheitsschädlichen CNTs an eine Abluftanlage angeschlossen. Weitere Sicherheitsvorkehrungen sind beispielsweise der Abschaltmechanismus für stromführende Leitungen bei Reaktoröffnung.

Allgemeine Arbeitsanweisung zur Gitterpräparation:

Die Edelmetallgitter sind aus 0.036 mm dünnen Drähten im *twilled-weave*-Verfahren hergestellt worden und bestehen aus 70 wt.% Eisen, 19 wt.% Chrom und 11 wt.% Nickel (325 Mesh, Edel-

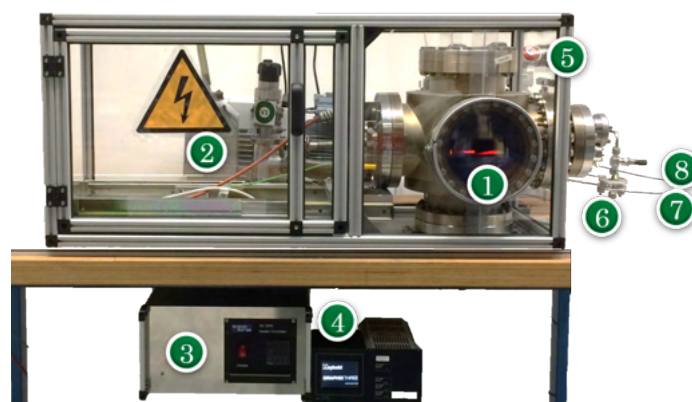


Abbildung 56: Fotografische Aufnahme des CVD-Reaktors zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) auf Edelmetallgittern. Der Reaktor besteht aus den Elementen: Heizplatte (1), Vakuumpumpe (2), Temperaturregler (3), Manometer (4) und Turbopumpenpumpe (5), sowie Zuleitungen für Wasser (6), Acetylen (7) und Stickstoff (8).

stahl Typ 304, 29.7 % Porenfläche, Alfa Aesar). Das Gitter wurde in 25 mm x 25 mm große Substrate geschnitten. Dabei entstehende Biegungen des Gitters sollten vermieden werden. Vor Verwendung in der CNT-Synthese mussten die Gitter katalytisch aktiviert werden. Dies erfolgte durch Heizen unter Luftatmosphäre mit einer Heizrate von 5 K/min auf 800 °C in einem Muffelofen, wobei die Zieltemperatur für 15 min gehalten wurde. Danach wurde keine aktive Kühlung auf Raumtemperatur eingesetzt. Die oxidierten Gitter wurden anschließend mit einer Blechwalze Blue Premium der Firma zuJeddeloh mit Hilfe von zwei Edelstahlplatten zur Einspannung glattgewalzt und mit Aceton von organischen Resten befreit.

Allgemeine Arbeitsanweisung zur CNT-Synthese:

Das oxidierte braune Edstahlgitter wurde unter Stickstofffluss im Reaktor mittig auf der Heizplatte platziert und mit einem Beschwerungsmaterial abgedeckt. Der CVD-Reaktor wurde dreimal abwechselnd mit Vakuum ($<10^{-4}$ mbar) und Flutung mit Stickstoff konditioniert. Anschließend wurde die Heizplatte mit dem darauf befindlichen Gitter unter Hochvakuum ($2 \cdot 10^{-5}$ mbar) auf $800 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ erhitzt. Die Temperatur wurde für 5 min gehalten und dann der Reaktor mit 5 mbar bidemin. Wasser versetzt. Nach 2 min wurden weitere 30 mbar Acetylen hinzugegeben und die Temperatur für 20 min bei 800 °C gehalten. Die Gase im Reaktor wurden abgepumpt, der Reaktor unter Stickstoffzufuhr abgekühlt ($<150 \text{ °C}$) und schließlich das schwarze Gitter unter Stickstoffstrom entnommen.

Die beschriebene Standardsynthese wurde zur Untersuchung der Einflüsse hingehend des Beschwerungssubstrates, der Temperatur (710-850 °C), des Wassergehaltes (0-10 mbar), des Acetylengehaltes (20-40 mbar) und der Reaktionszeit (10-90 min) variiert. Als Beschwerungsmaterialien wurden Blei (4 cm x 4 cm), Al-23 Keramik (d = 6 cm), Silizium-Waver (5 cm x 5 cm), *glassy carbon* oder ein Quarz-Substrat (d = 50.8 mm, Alfa Aesar) verwendet.

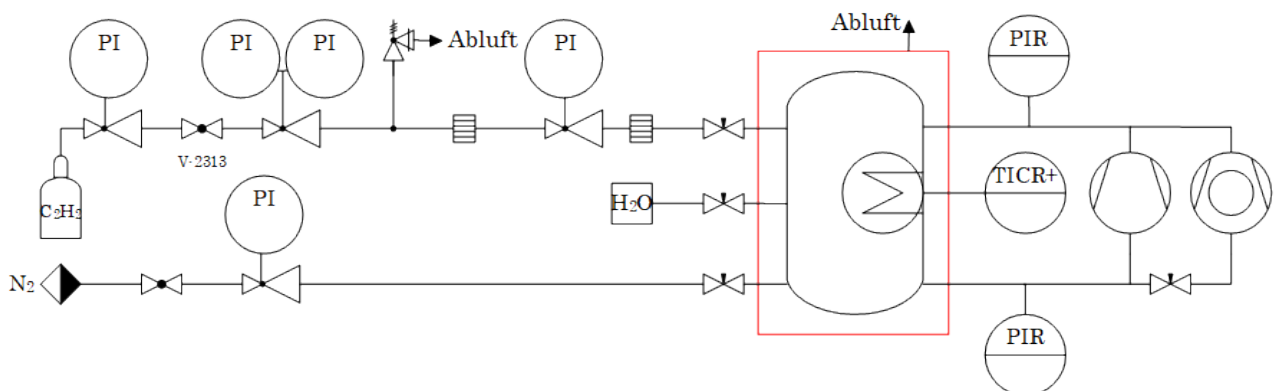


Abbildung 57: Verfahrensfliessbild des modifizierten CVD-Reaktors zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs). Die Legende zum Schema befindet sich in Abbildung 70 im Anhang.

7.3.7 Darstellung von CNT-NP-Katalysatormaterialien

Die Katalysator-Hybridmaterialien wurden aus den CNTs und den Nickelplatin-Legierungsnanopartikeln (NiPt-NP, vom Fraunhofer CAN GmbH zur Verfügung gestellt) hergestellt. Zur Einstellung der Belegungsmenge wurden die NP zuvor mittels TGA, wie in Abschnitt 7.1 beschrieben, auf ihre anorganische Massenkonzentration untersucht. Die NiPt-NP wiesen Massenanteile von 5 wt.% Nickel und 95 wt.% Platin mit einer Partikelkonzentration von 12 mg/mL auf. Die Darstellung einer 3 wt.%igen Katalysatorfarbe erfolgte nach folgender Beschreibung (siehe Abbildung 58).

Allgemeine Arbeitsanweisung zur Darstellung von Hybrid-Katalysatoren:

Es wurden 8.63 mg anorganische Masse (719 μL) der NP auf CNT-belegte Edelmetallgitter (25 mg Kohlenstoff) gegeben. Die NP-Suspension wurde mit 3.6 mL Toluol verdünnt und zusammen mit den darin eingelegten Edelmetallgittern mittels Vortexschüttler IKA[®] MS 3 basic der Firma IKA[®] für 1 min homogenisiert. Anschließend wurden 43 mL Ethanol als Fällungsmittel hinzugegeben und die Suspension bei 4 °C für 16 h gekühlt.

Das Gitter wurde anschließend aus der schwarzen Suspension entnommen und mit Ethanol gespült. Es erfolgte eine Trocknung bis zur Massenkonstanz.

Teilweise erfolgte eine Entfernung organischer Reste durch Heizen auf 120 °C im Vakuum.

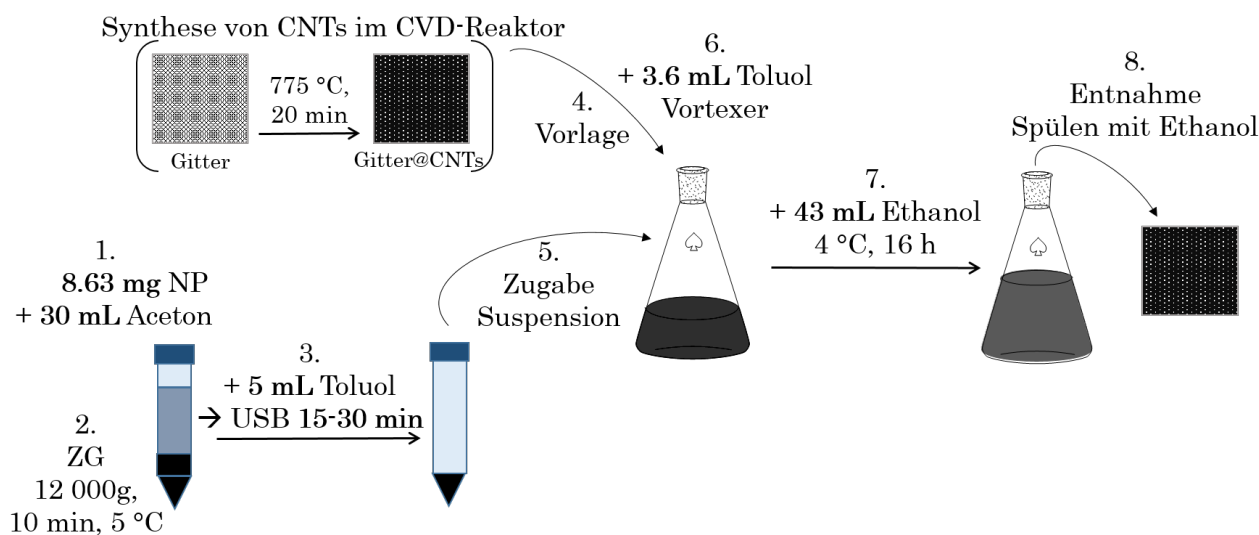


Abbildung 58: Schematischer Ablauf der Herstellung von CNT-NP-Hybrid-Katalysatoren mit den Schritten 1 bis 8 unter Verwendung von gekühlter Zentrifugation (ZG) und einem Vortexermischer. Das Schema wurde teilweise unter Verwendung von ChemDraw®Elementen erstellt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Heller, Diss., Universität Hamburg, **2010**.
- [2] Statistisches Bundesamt (Destatis), Straßenverkehr: Dominanz des Autos ungebrochen, **2020**, <https://www.destatis.de/Europa/DE/Thema/Verkehr/Auto.html?nn=217548>.
- [3] Directorate-General for Mobility and Transport (European Commission), EU transport in figures - Statistical pocketbook 2019, Luxembourg, **2019**, S. 49, DOI 10.2832/729667.
- [4] Eurostat, Erstzulassungen von Personenkraftwagen, nach Art der Antriebsenergie, **2020**, <https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>.
- [5] M. Bertau, M. Kraft, L. Plass, H.-J. Wernicke, Zukünftige Kraftstoffe, (Hrsg.: W. Maus), **2019**, 480–531, DOI 10.1007/978-3-662-58006-6_21.
- [6] M. Sterner, I. Stadler, Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration, **2014**, S. 721, DOI 10.1007/978-3-642-37380-0.
- [7] Pressemeldung von Bosch vom 14.04.2021, Emissionsfreie Mobilität: Bosch und Qingling kooperieren bei der Brennstoffzelle, **2021**, www.bosch-presse.de/pressportal/de/de/emissionsfreie-mobilitaet-bosch-und-qingling-kooperieren-bei-der-brennstoffzelle-227520.html.
- [8] Roland Gumpert, **03.2021**, <https://www.rolandgumpert.com>.
- [9] W. R. Grove, *Phil. Mag.* **1839**, *14*, 127–130, DOI 10.1080/14786443908649684.
- [10] C. F. Schoenbein, *Phil. Mag.* **1839**, *14*, 43–45, DOI 10.1080/14786443908649658.
- [11] J. L. Cohen, D. J. Volpe, H. D. Abruña, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 49–77, DOI 10.1039/b612040g.
- [12] E4tech, The Fuel Cell Industry Review 2020, **2021**, www.FuelCellIndustryReview.com.
- [13] P. Joghee, J. N. Malik, S. Pylypenko, R. O’Hayre, *MRS Energy Sustain.* **2015**, *2*, 1–31, DOI 10.1557/mre.2015.4.
- [14] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, Elektrochemische Speicher, **2018**, Kap. 8, 483f. DOI 10.1007/978-3-658-21829-4_8.
- [15] M. Härtel, A. Stadler, S. Blochum, D. Pélerin, T. Maier, V. Berger, G. Wachtmeister, P. Seidenspinner, T. Wilharm, E. Jacob, Zukünftige Kraftstoffe, (Hrsg.: W. Maus), **2019**, 758–782, DOI 10.1007/978-3-662-58006-6_29.
- [16] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühren, M. Winter, *J. Solid. State. Electrochem.* **2017**, *21*, 1939–1964, DOI 10.1007/s10008-017-3610-7.

- [17] P. Kurzweil, Brennstoffzellentechnik, Wiesbaden, **2016**, S. 145–162, DOI 10.1007/978-3-658-14935-2.
- [18] K. Kordesch, A. Marko, *Oesterr. Chem. Ztg.* **1951**, *52*, 125–131.
- [19] R. Dillon, S. Srinivasan, A. S. Aricò, V. Antonucci, Fuel Cells Compendium, hrsg. von N. P. Brandon, D. Thompsett, **2005**, Kap. 10, S. 167–187.
- [20] VDI/VDE-Studie, Brennstoffzellen- und Batteriefahrzeuge - Bedeutung für die Elektromobilität, **2019**, <https://www.vdi.de/ueber-uns/presse/publikationen>.
- [21] A. Khaligh, Z. Li, *IEEE Trans. Veh. Technol.* **2010**, *59*, 2806–2814, DOI 10.1109/TVT.2010.2047877.
- [22] M. Schmied, P. Wüthrich, R. Zah, H.-J. Althaus, C. Friedl, Postfossile Energieversorgungsoptionen für einen treibhausgasneutralen Verkehr im Jahr 2050: Eine verkehrsträgerübergreifende Bewertung, Texte 30/2015, **2015**, 61f.
- [23] SFC Energy AG: Die SFC Historie - Von 2000 bis heute, **2020**, <https://www.sfc.com/sfc-energy/historie/>.
- [24] A. Schroeder, K. Wippermann, W. Lehnert, D. Stolten, T. Sanders, T. Baumhoefer, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Banhart, I. Manke, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4765–4771, DOI 10.1016/j.jpowsour.2010.02.057.
- [25] J. Benziger, J. Nehlsen, D. Blackwell, T. Brennan, J. Itescu, *J. Mem. Sci.* **2005**, *261*, 98–106, DOI 10.1016/j.memsci.2005.03.049.
- [26] Z. Xia, X. Zhang, H. Sun, S. Wang, G. Sun, *Nano Energy* **2019**, *65*, 104048, DOI 10.1016/j.nanoen.2019.104048.
- [27] A. S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 133–161, DOI 10.1002/1615-6854(200107)1:2<133::AID-FUCE133>3.0.CO;2-5.
- [28] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4245–4269, DOI 10.1021/cr020730.
- [29] A. Heinzl, V. M. Barragan, *J. Power Sources* **1999**, *84*, 70–74, DOI 10.1016/S0378-7753(99)00302-X.
- [30] R. Jiang, C. Rong, D. Chu, *J. Power Sources* **2004**, *126*, 119–124, DOI 10.1016/j.jpowsour.2003.08.022.
- [31] R. Jiang, D. Chu, *J. Power Sources* **2006**, *161*, 1192–1197, DOI 10.1016/j.jpowsour.2006.05.027.
- [32] M. P. Hogarth, G. A. Hards, *Platin. Met. Rev.* **1996**, *40*, 150–159.
- [33] L.-W. H. Leung, S.-C. Chang, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *226*, 317–336, DOI 10.1016/0022-0728(89)85078-8.

- [34] T. Iwasita, G. A. Camara, In-situ Spectroscopic Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis, **2007**, Kap. 2, S. 33–61, DOI 10.1016/B978-044451870-5/50003-8.
- [35] M. J. S. Farias, W. Cheuquepán, A. A. Tanaka, J. M. Feliu, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 543–555, DOI 10.1021/acscatal.9b04275.
- [36] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *60*, 267–273 and 275–283, DOI 10.1016/S0022-0728(75)80261-0and80262-2.
- [37] T. Jacob, W. A. Goddard, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 992–1005, DOI 10.1002/cphc.200500613.
- [38] Y. Sha, T. H. Yu, B. V. Merinov, P. Shirvanyan, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 572–576, DOI 10.1021/jz101753e.
- [39] N. M. Marković, T. J. Schmidt, V. Stamenković, P. N. Ross, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 105–116, DOI 10.1002/1615-6854(200107)1:2<105::AID-FUCE105>3.0.CO;2-9.
- [40] N. M. Marković, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *377*, 249–259, DOI 10.1016/0022-0728(94)03467-2.
- [41] N. M. Marković, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6715–6721, DOI 10.1021/jp9533382.
- [42] Y. Xia, K. D. Gilroy, H.-C. Peng, X. Xia, *Angew. Chem.* **2016**, *55*, 2–38, DOI 10.1002/anie.201604731.
- [43] N. Giordano, E. Passalacqua, L. Pino, A. S. Aricò, V. Antonucci, M. Vivaldi, K. Kinoshita, *Electrochim. Acta.* **1991**, *36*, 1979–1984, DOI 10.1016/0013-4686(91)85082-I.
- [44] X. Tuaeov, S. Rudi, V. Petkov, A. Hoell, P. Strasser, *ACS Nano.* **2013**, *7*, 5666–5674, DOI 10.1021/nn402406k.
- [45] L. Gan, M. Heggen, R. O’Malley, B. Theobald, P. Strasser, *Nano. Lett.* **2013**, *13*, 1131–1138, DOI 10.1021/nl304488q.
- [46] J. Snyder, I. McCue, K. Livi, J. Erlebacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8633–8645, DOI 10.1021/ja3019498.
- [47] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBreen, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4577–1489.
- [48] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709–1727, DOI 10.1021/cr00016a002.
- [49] C. L. Nehl, J. H. Hafner, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2415–2419, DOI 10.1039/b714950f.
- [50] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res* **2001**, *34*, 257–264, DOI 10.1021/ar960016n.
- [51] S. B. Kalidindi, U. Sanyal, B. R. Jagirdar, *Chem. Sus. Chem.* **2011**, *4*, 317–324, DOI 10.1002/cssc.201000318.

- [52] K. Ahrensdorf, H. Heller, A. Kornowski, J. A. C. Broekaert, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3850–3856, DOI 10.1002/adfm.200800642.
- [53] H. Heller, K. Ahrensdorf, J. A. C. Broekaert, H. Weller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3257–3262, DOI 10.1039/B822306H.
- [54] M. Chen, D. E. Nikles, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8477–8479, DOI 10.1063/1.1456406.
- [55] J. M. Sieben, A. E. Alvarez, V. Comignani, M. M. E. Duarte, *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 11547–11556, DOI 10.1016/j.ijhydene.2014.05.123.
- [56] S. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray, B. D. Terris, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5419–5425, DOI 10.1021/jp027314o.
- [57] Y. Kang, J. Snyder, M. Chi, D. Li, K. L. More, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6361–6367, DOI 10.1021/nl5028205.
- [58] N. R. Jana, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14280–14281, DOI 10.1021/ja038219b.
- [59] D. Zitoun, O. Lidor-Shalev, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 63603–63610, DOI 10.1039/c4ra11483c.
- [60] O. Metin, V. Mazumder, S. Oezkar, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1468–1469, DOI 10.1021/ja909243z.
- [61] D. L. Chamberlain, W. H. Schechter, *Pat.*, US666464A/US2898379A, **1957**.
- [62] D. P. Curran, A. Solovyev, M. M. Brahma, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacote, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476–10500, DOI 10.1002/ange.201102717.
- [63] V. Mazumder, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4588–4589, DOI 10.1021/ja9004915.
- [64] S. Peng, Y. Lee, C. Wang, H. Yin, S. Dai, S. Sun, *Nano Res.* **2008**, *1*, 229–234, DOI 10.1007/s12274-008-8026-3.
- [65] B.-H. Wu, H.-Y. Yang, H.-Q. Huang, G.-X. Chen, N.-F. Zheng, *Chin. Chem. Lett.* **2013**, *24*, 457–462, DOI 10.1016/j.cclet.2013.03.054.
- [66] U. Kwon, B.-G. Kim, D. C. Nguyen, J.-H. Park, N. Y. Ha, S.-J. Kim, S. H. Ko, S. Lee, D. Lee, H. J. Park, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 30759, DOI 10.1038/srep30759.
- [67] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854, DOI 10.1021/ja01167a001.
- [68] T. Sugimoto, *Adv. Col. Inter. Sci.* **1987**, *28*, 65–108, DOI 10.1016/0001-8686(87)80009-X.
- [69] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343–5344, DOI 10.1021/ja9805425.
- [70] J. W. Gibbs, *Transaction of Connecticut Academy of Arts and Science* **1876**, *3*, 108–248, DOI 10.1021/nl100032c.

- [71] J. W. Gibbs, *Transaction of Connecticut Academy of Arts and Science* **1878**, *16*, 343–524, DOI 10.1021/n1100032c.
- [72] D. W. Oxtoby, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 91–97, DOI 10.1021/ar9702278.
- [73] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714–4745, DOI 10.1002/ange.200603148.
- [74] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102, DOI 10.1021/cr030063a.
- [75] O. V. Cantfort, B. Michaux, R. Pirard, J. P. Pirard, *J. Sol. Gel Sci. Techn.* **1997**, *8*, 207–211, DOI 10.1023/A:1026433506690.
- [76] M. A. Mahmoud, C. E. Tabor, M. A. El-Sayed, Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4590–4591, DOI 10.1021/ja710646t.
- [77] S. I. Lim, I. Ojea-Jiménez, M. Varon, E. Casals, J. Arbiol, V. Puntes, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 964–973, DOI 10.1021/n1100032c.
- [78] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9090–9101, DOI 10.1021/ja0299371.
- [79] A. S. Moura, J. L. C. Fajin, M. Mandado, M. N. D. S. Cordeiro, *Cat.* **2017**, *7*, 0–20, DOI 10.3390/catal7020047.
- [80] A. J. Appleby, *Cat. Rev.* **1971**, *4*, 221–244, DOI 10.1080/01614947108075490.
- [81] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4181–4191, DOI 10.1021/jp0134421.
- [82] W. Li, Z. Chen, L. Xu, Y. Yan, *J. Pow. Sour.* **2010**, *195*, 2534–2540, DOI 10.1016/j.jpowsour.2009.11.035.
- [83] S. Mukerjee, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *357*, 201–224, DOI 10.1016/0022-0728(93)80380-Z.
- [84] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. F. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Sci.* **2007**, *315*, 493–497, DOI 10.1126/science.1135941.
- [85] C. Cui, L. Gan, H.-H. Li, S.-H. Yu, M. Heggen, P. Strasser, *Nano. Lett.* **2012**, *12*, 5885–5889, DOI 10.1021/n13032795.
- [86] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17–26, DOI 10.1007/BF01349680.
- [87] L. Vegard, *Z. Kristallogr.* **1928**, *67*, 239, DOI 10.1524/zkri.1928.67.1.239.
- [88] A. R. Denton, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **1991**, *43*, 3161–3164, DOI 10.1103/PhysRevA.43.3161.

- [89] M. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4211–4217, DOI 10.1016/S0013-4686(00)00553-3.
- [90] J. M. Breen, S. Mukerjee, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 3399–3404, DOI 10.1149/1.2049993.
- [91] M. Shibata, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *194*, 261–274, DOI 10.1016/0022-0728(85)85009-9.
- [92] A. S. Aricò, A. K. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *172*, 33–40, DOI 10.1016/S0169-4332(00)00831-X.
- [93] V. Stamenkovic, N. Markovic, Y. Kang, *Pat.*, US 2016/0288102 A1, **2016**.
- [94] V. V. Pham, V.-T. Ta, C. Sunglae, *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 13192–13197, DOI 10.1016/j.ijhydene.2017.01.236.
- [95] X. Liu, A. Wang, L. Li, T. Zhang, C.-Y. Mou, J.-F. Lee, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2013**, *23*, 317–325, DOI 10.1016/j.pnsc.2013.04.008.
- [96] R. Jelinek, *Nanoparticles*, **2015**, Kap. 3.4, 116f.
- [97] J. Zhang, F. H. B. Lima, M. H. Shao, K. Sasaki, J. X. Wang, J. Hanson, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22701–22704, DOI 10.1021/jp055634c.
- [98] J. Zhang, Y. Mo, M. B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, J. Hanson, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10955–10964, DOI 10.1021/jp0379953.
- [99] Z. Peng, H. You, H. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3734–3741, DOI 10.1002/adfm.201001194.
- [100] F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1949**, *198*, 205–216, DOI 10.1098/rspa.1949.0095.
- [101] F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1949**, *198*, 216–225, DOI 10.1098/rspa.1949.0096.
- [102] F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1949**, *200*, 125–134, DOI 10.1098/rspa.1949.0163.
- [103] E. Bauer, J. H. van der Merwe, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 3657–3671, DOI 10.1103/PhysRevB.33.3657.
- [104] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **1926**, *119*, 277–301, DOI 10.1515/zpch-1926-11927.
- [105] I. N. Stranski, L. von Krastanov, *Monatshefte für Chemie* **1937**, *71*, 351–364, DOI 10.1007/BF01798103.
- [106] Z. Zhang, M. G. Lagally, *Sci.* **1997**, *276*, 377–383, DOI 10.1126/science.276.5311.377.

- [107] A. L. Dicks, *Journal of Power Sources* **2006**, *156*, 128–141, DOI 10.1016/j.jpowsour.2006.02.054.
- [108] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H. J. Bongard, A. A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schueth, K. J. J. Mayrhofer, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 44–67, DOI 10.3762/bjnano.5.5.
- [109] J. Bayer, S. Ergun, *Carbon* **1967**, *5*, 107–108, DOI 10.1016/0008-6223(67)90064-4.
- [110] Vulcan XC72 Sicherheitsdatenblatt, zu finden unter: https://www.quintech.de/wp-content/uploads/2020/03/SDS_XC72-de.pdf.
- [111] Application guide : conductive carbon black for use in acrylic and epoxy coatings, zu finden unter: <https://www.cabotcorp.com/solutions/applications/coatings/conductive>.
- [112] D. A. Stevens, J. R. Dahn, *Carbon* **2005**, *43*, 179–188, DOI 10.1016/j.carbon.2004.09.004.
- [113] T. Lochner, R. M. Kluge, J. Fichtner, H. A. El-Sayed, B. Garlyyev, A. S. Bandarenka, *Chem. Electro. Chem.* **2020**, *7*, 1–25, DOI 10.1002/ce1c.202000588.
- [114] C. Klinke, R. Kurt, J.-M. Bonard, K. Kern, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11191–11195, DOI 10.1021/jp0215217.
- [115] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58, DOI 10.1038/354056a0.
- [116] H. Kanzow, A. Schmalz, A. Ding, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *295*, 525–530, DOI 10.1016/S0009-2614(98)00975-0.
- [117] C. Klinke, J.-M. Bonard, K. Kern, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035403, DOI 10.1103/PhysRevB.71.035403.
- [118] C. Klinke, J.-M. Bonard, K. Kern, *Surf. Sci.* **2001**, *492*, 195–201, DOI 10.1016/S0039-6028(01)01435-2.
- [119] J.-M. Bonard, P. Chauvin, C. Klinke, *Nano. Lett.* **2002**, *2*, 665–667, DOI 10.1021/nl0255606.
- [120] W. Z. Li, D. Z. Wang, S. X. Yang, J. G. Wen, Z. F. Ren, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *335*, 141–149, DOI 10.1016/S0009-2614(01)00032-X.
- [121] C. J. Lee, S. C. Lyu, Y. R. Cho, J. H. Lee, K. I. Cho, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 245–249, DOI 10.1016/S0009-2614(01)00481-X.
- [122] M. Stadermann, S. P. Sherlock, J.-B. In, F. Fornasiero, H. G. Park, A. B. Artyukhin, Y. Wang, J. J. D. Yoreo, C. P. Grigoropoulos, O. Bakajin, A. A. Chernov, A. Noy, *Nano. Lett.* **2009**, *9*, 738–744, DOI 10.1021/nl803277g.
- [123] A. Cao, X. Zhang, C. Xu, J. Liang, D. Wu, B. Wei, *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 3107–3110, DOI 10.1557/JMR.2001.0428.











- [124] S. C. Thomas, X. Ren, S. Gottesfeld, P. Zelenay, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3741–3748, DOI 10.1016/S0013-4686(02)00344-4.
- [125] S. Hietala, M. Koel, E. Skou, M. Elomaa, F. Sundholm, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1127–1132, DOI 110.1039/A708288F.
- [126] W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott, K. M. C. Evans, *Philos. Trans. R. Soc. London S. A* **1934**, *233*, DOI 10.1098/rsta.1934.0014.
- [127] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 205–209, DOI 10.1016/S0022-0728(79)80022-4.
- [128] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 69–77, DOI 10.1016/S0022-0728(00)00306-5.
- [129] B. Lim, M. Jiang, T. Yu, P. H. C. Camargo, Y. Xia, *Nano. Res.* **2010**, *3*, 69–80, DOI 10.1007/s12274-010-1010-8.
- [130] X. Weng, Y. Liu, K.-K. Wang, J.-J. Feng, J. Yuan, A.-J. Wang, Q.-Q. Xu, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2016**, *41*, 18193–18202, DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.07.160.
- [131] A. V. Ruban, H. L. Sriver, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15990–16000, DOI 10.1103/PhysRevB.59.15990.
- [132] G. You, J. Jiang, M. Li, L. Li, D. Tang, J. Zhang, X. C. Zeng, R. He, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 132–143, DOI 10.1021/acscatal.7b02698.
- [133] X. Wang, S. Choi, L. T. Roling, M. Luo, C. Ma, L. Zhang, M. Chi, J. Liu, Z. Xie, J. A. Herron, M. Mavrikakis, Y. Xia, *Nat. commun.* **2015**, *6*, DOI 10.1038/ncomms8594.
- [134] V. M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik, Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung*, **2003**, 279f.
- [135] D. E. Weisshaar, T. Kuwana, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 378–379, DOI 10.1021/ac00279a090.
- [136] B. Ritz, Diss., Universität Hamburg, **2011**.
- [137] GESTIS-Stoffdatenbank, zu finden unter: <http://www.gestis.itrust.de>, **0001–2021**.
- [138] Strem-Stoffdatenbank, zu finden unter: <http://www.strem.com/catalog>, **0001–2021**.











Anhang



Sicherheit

In Tabelle 7 sind die verwendeten Chemikalien sowie deren Gefahren- und Sicherheitshinweise nach GHS aufgelistet.

Tabelle 7: Verwendete Chemikalien und Sicherheitshinweise^[137,138]

Chemikalien	GHS-Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze
Aceton		225, 319, 336	210, 233, 261, 303 + 361 + 353, 280, 370 + 378
Acetylen		220, 230, 280	202, 210, 377, 381, 403
Dibenzylether		335, 410	304 + 340 + 312, 273, 391, 501
Diphenylether		410	273, 391, 501
o-Dichlorbenzol		302 + 332, 315, 317, 319, 335, 410	261, 280, 301 + 312 + 330, 305 + 351 + 338
Ethanol		225, 319	210, 240, 403 + 233, 305 + 351 + 338
Edelstahlgitter		317, 351, 372	201, 260, 280, 405, 308 + 313, 501a
Gold(III)-chlorid		315, 319, 335	305 + 351 + 338, 261
1,2-Hexadecandiol	Keine gefährliche Chemikalie nach GHS		
n-Hexan		225, 304, 315, 336, 361f, 411	201, 210, 301 + 310, 308 + 313, 331
Isopropanol		225, 319, 336	210, 370 + 378, 305 + 351 + 338, 403 + 235

Chemikalien	GHS-Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze
Kohlenstoff-nanoröhrchen		340	201, 280, 308 + 313
Methanol		225, 370, 301 + 311 + 331	210, 280, 301 + 310 + 330, 302 + 352 + 312, 304 + 340 + 311
Nafion™		225, 318, 336	210, 261, 280, 305 + 351 + 338
Nickel(II)-acetat Tetrahydrat		302 + 332, 317, 334, 341, 350, 360, 372, 410	201, 260, 273, 280, 304 + 340 + 312, 308 + 313 + 391
Nickel(II)-acetylacetonat		302, 317, 350	201, 280, 308 + 313, 301 + 312 + 330
Oleylamin		302, 304, 314, 335, 373, 410	260, 280, 301 + 310, 303 + 361 + 353, 304 + 340 + 310, 305 + 351 + 338
Ölsäure	Keine gefährliche Chemikalie nach GHS		
Palladium(II)-acetylacetonat		319	305 + 351 + 338
Platin(II)-acetylacetonat		302 + 312 + 332, 315, 319, 335, 361	261, 280, 305 + 351 + 338
Schwefelsäure (0.5 mol/L)		290	234
Triethylaminboran		302 + 312 + 332, 225, 314	210, 280, 310, 305 + 351 + 338

Chemikalien	GHS-Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze
Tetrahydrofuran		225, 302, 319, 335, 351	301 + 312 + 330, 305 + 351 + 338, 210, 370 + 378, 280, 403 + 235
Toluol		225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 301 + 310, 260, 370 + 378, 280, 403 + 235

Ergänzende Materialien

Folgend sind ergänzende Informationen und Abbildungen zu den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen angegeben.

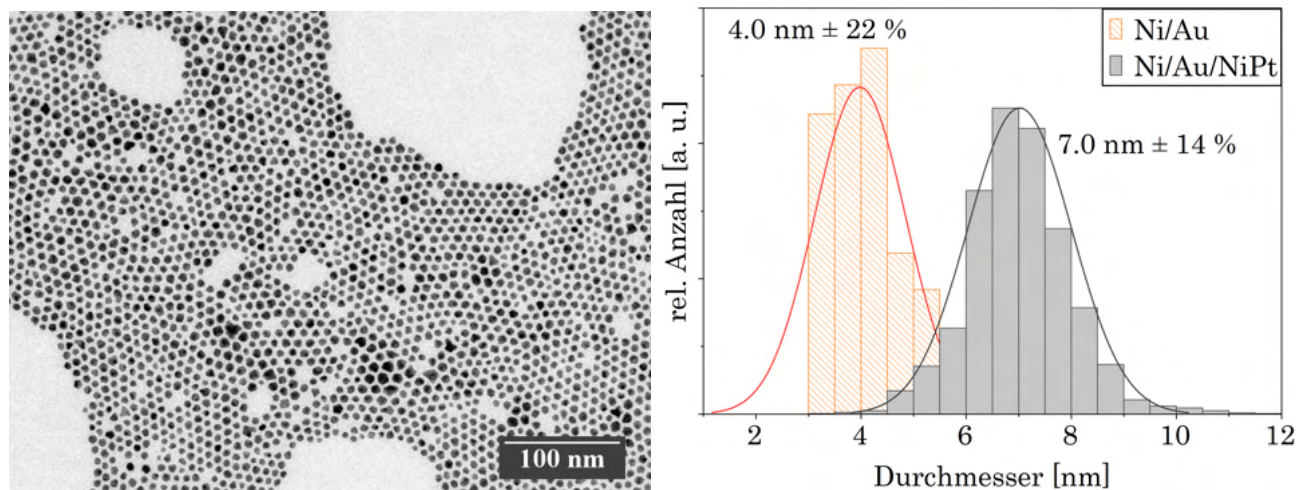


Abbildung 59: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme des Ni/Au/NiPt-Produktes (links) und Partikelgrößenverteilungen der Ni/Au-Zwischen und Ni/Au/NiPt-Endprodukte (rechts) einer Standardprobe hergestellt mit der Allgemeinen Arbeitsanweisung aus Abschnitt 7.3.1.

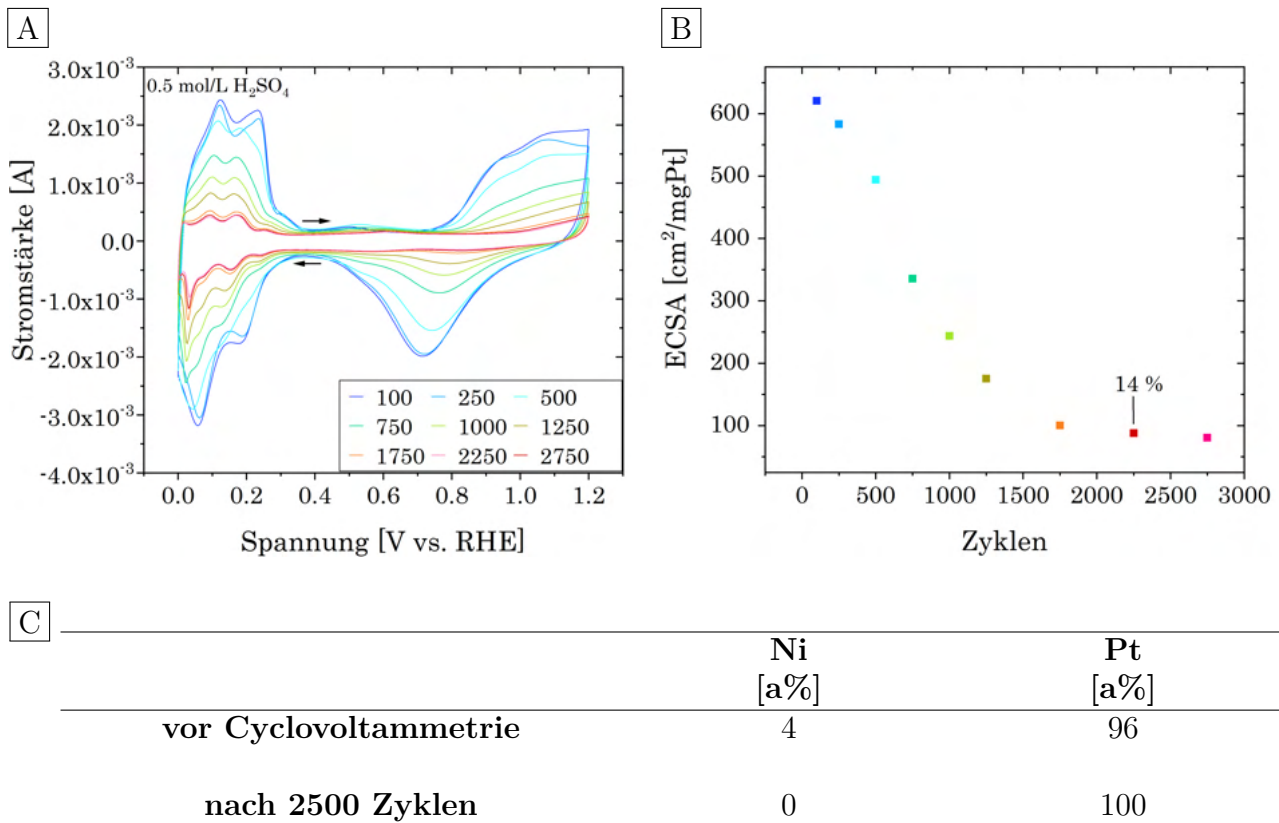


Abbildung 60: Darstellung eines exemplarischen Deckschichtdiagrammes (A) eines NiPt-Katalysators, Verlauf der ECSA gegen die Zyklenzahl (B) und während der dargestellten elektrochemischen Untersuchung und Tabellisierung der Veränderung der elementaren Zusammensetzung des Katalysators (C). Die Darstellung der Deckschichtdiagramme erfolgt über die Auftragung der elektrischen Spannung gegen die Stromstärke. Untersucht wird eine Katalysatorortinte aus 33 w% synthetisierten NiPt-Legierungs-Nanopartikeln auf Vulkan XC72® mit Nafion™. Die Messung erfolgte bei 100 mV/s in Stickstoff-gesättigter 0.5 mol/L Schwefelsäure in schwarz eingezeichneter Laufrichtung. Dargestellt sind ausgewählte Deckschichten bis 2750 Zyklen und die Abnahme der Aktivität in selbiger Farbe. Die reduzierte ECSA beträgt 2000 Zyklen nach der maximal erreichten Aktivität 14 % des Wertes.

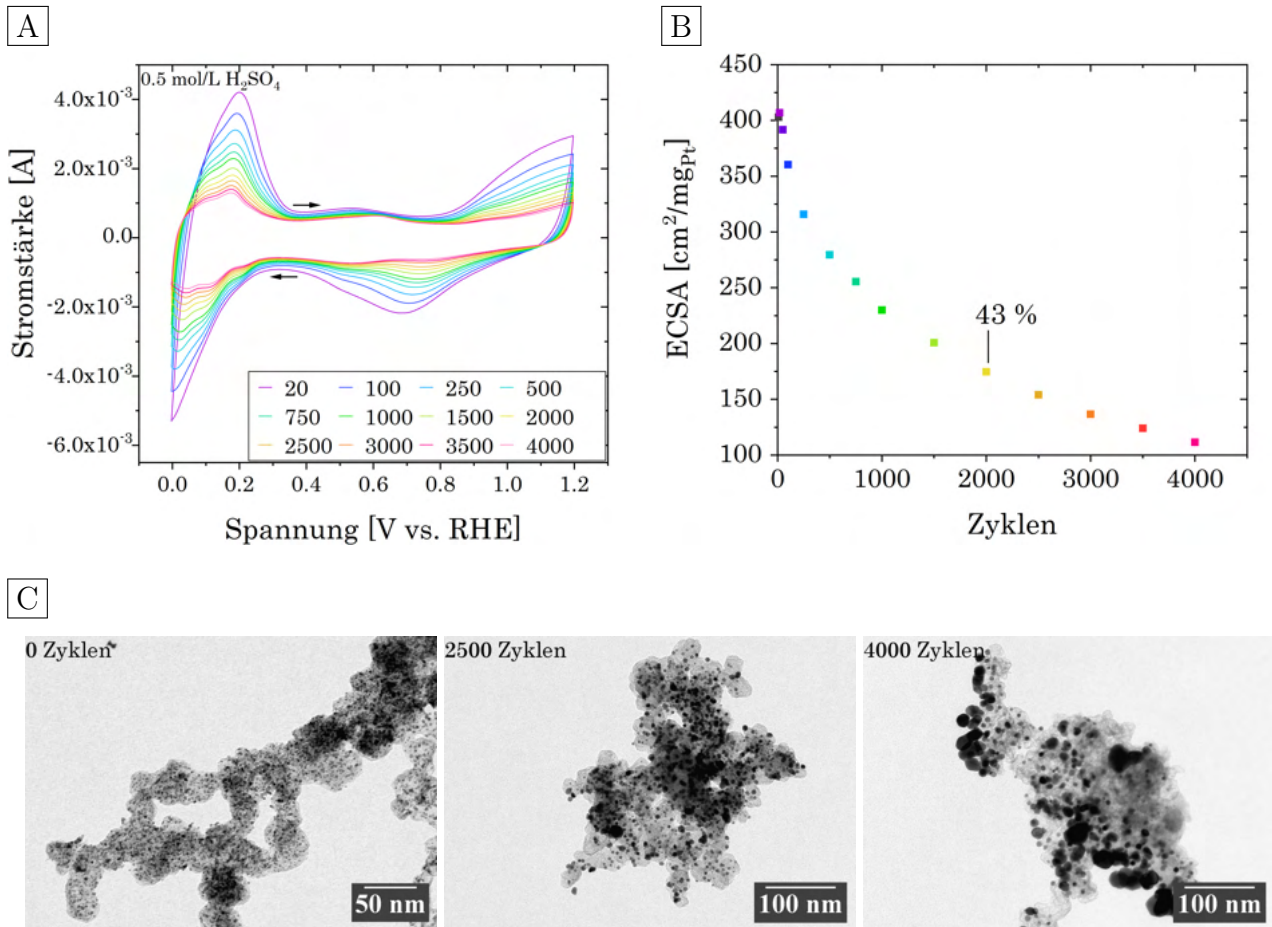


Abbildung 61: Darstellung eines exemplarischen Deckschichtdiagrammes (A) eines kommerziellen Pt/C-Katalysators von Alfa Aesar (40 %), Verlauf der ECSA gegen die Zyklenzahl (B) und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen vor und nach der elektrochemischen Analyse (C). Die Darstellung der Deckschichtdiagramme erfolgt über die Auftragung der elektrischen Spannung gegen die Stromstärke. Untersucht wird eine Katalysator­tinte aus 40 w% synthetisierten Pt-Nanopartikeln auf amorphen Kohlenstoff von Alfa Aesar mit Nafion™. Die Messung erfolgte bei 100 mV/s in Stickstoff-gesättigter 0.5 mol/L Schwefelsäure in schwarz eingezeichneter Laufrichtung. Dargestellt sind ausgewählte Deckschichten bis 4000 Zyklen und die Abnahme der Aktivität in selbiger Farbe. Die reduzierte ECSA beträgt 2000 Zyklen nach der maximal erreichten Aktivität 43 % des Wertes.

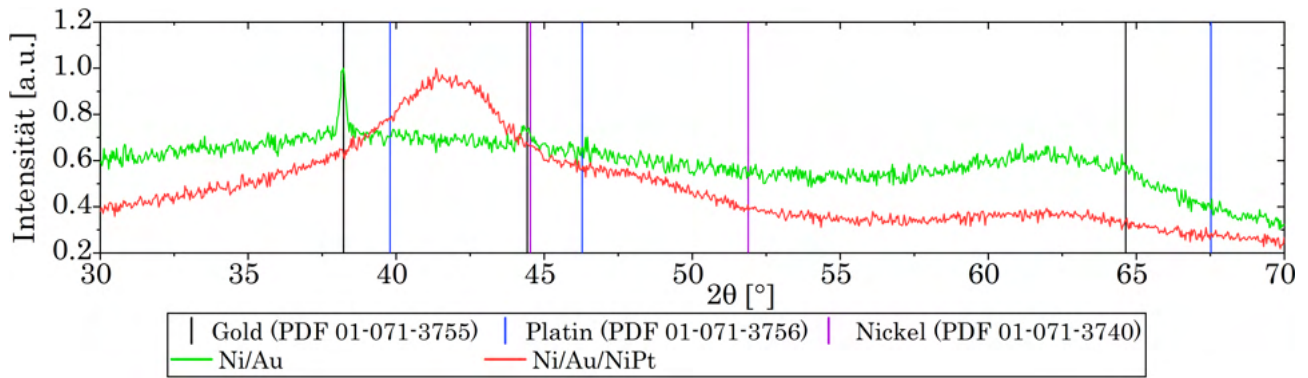


Abbildung 62: Röntgendiffraktogramme eines exemplarischen Ni/Au-Zwischenproduktes (grün) und Ni/Au/NiPt-Endproduktes (rot). Im Diffraktogramm sind Referenzdaten von Nickel PDF 01-071-3740 (violett), Palladium PDF 01-071-3757 (schwarz) und Platin PDF 01-071-3756 (blau) abgebildet.

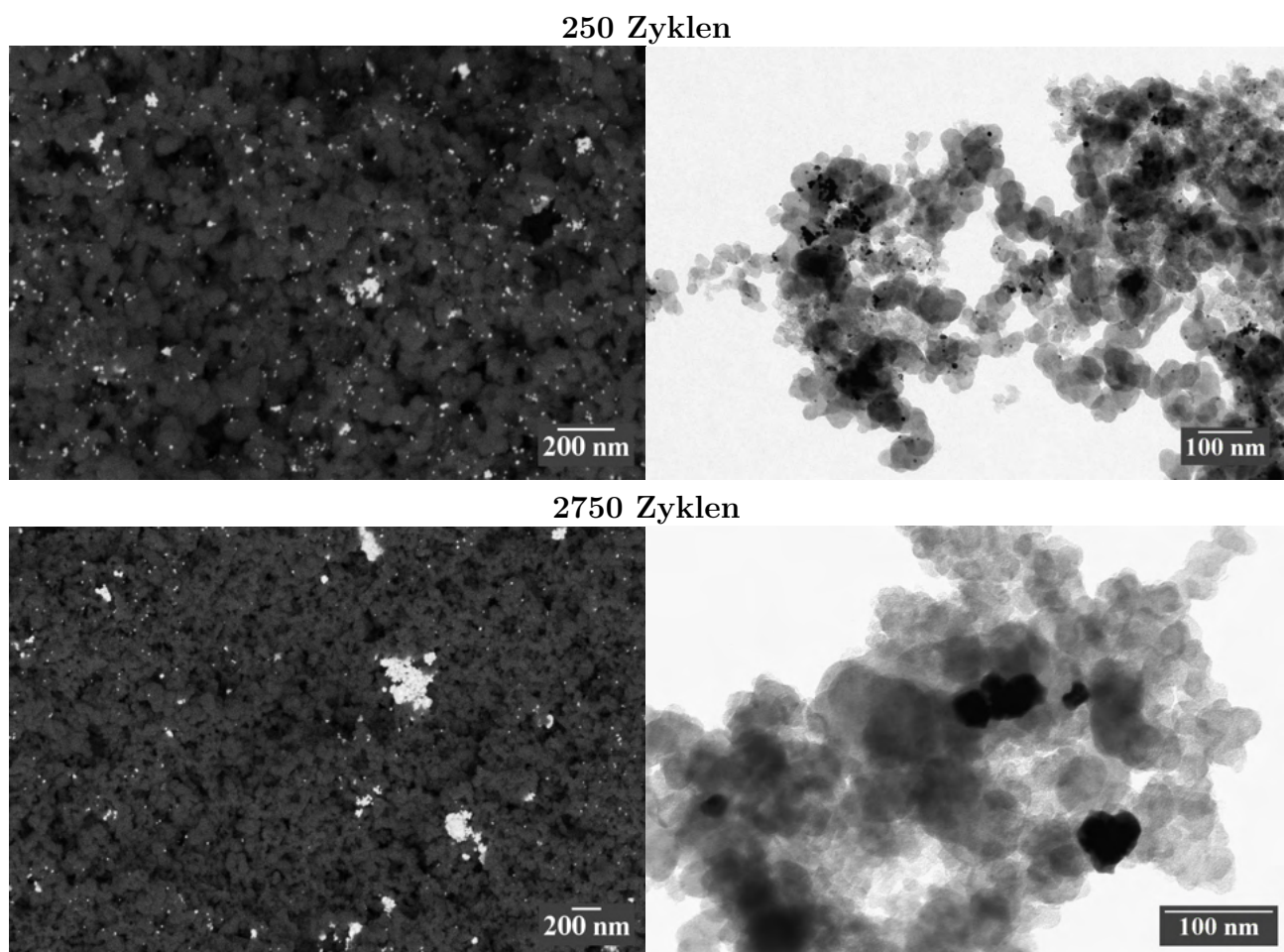


Abbildung 63: Raster-EsB (jeweils links) und transmissionselektronenmikroskopische Darstellung (jeweils rechts) der Veränderung der Gold-basierten Ni/Au/NiPt Katalysatortinte nach elektrochemischer Untersuchung. Oben sind die Auswirkungen in den Aufnahmen nach 250 Zyklen und unten nach 2750 Zyklen dargestellt.

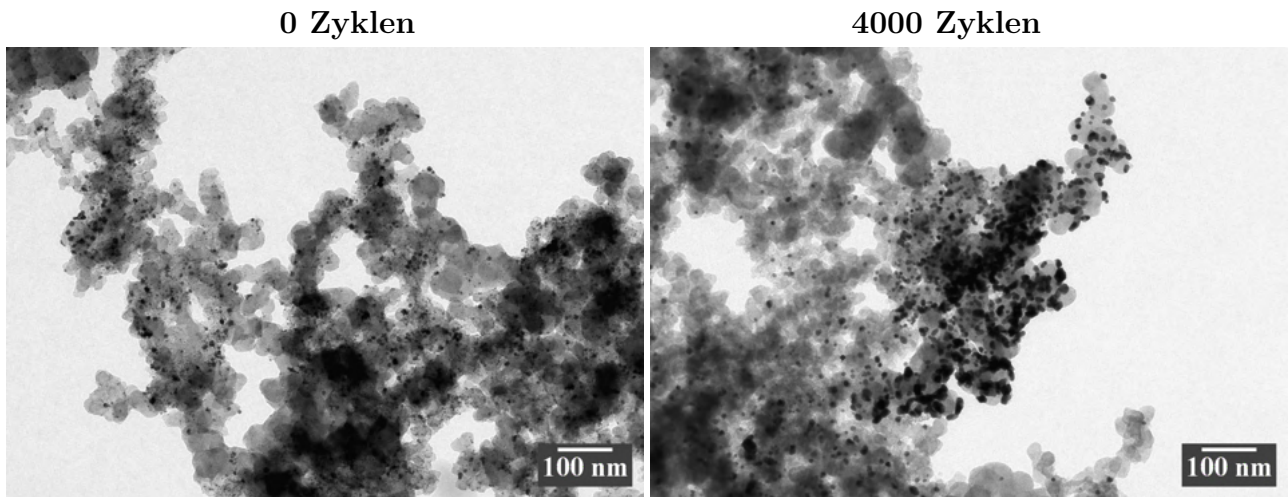


Abbildung 64: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Veränderung einer Ni/Au/NiPt Katalysatorfarbe mit erhöhtem Gold-Anteil vor (links) und nach elektrochemischer Untersuchung (rechts). Es sind die Auswirkungen in den Aufnahmen nach 4000 Zyklen dargestellt.

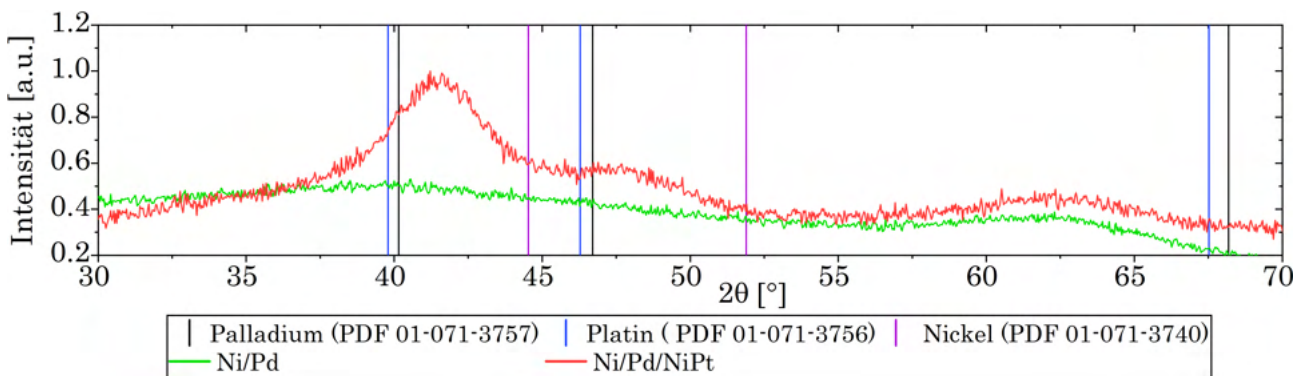
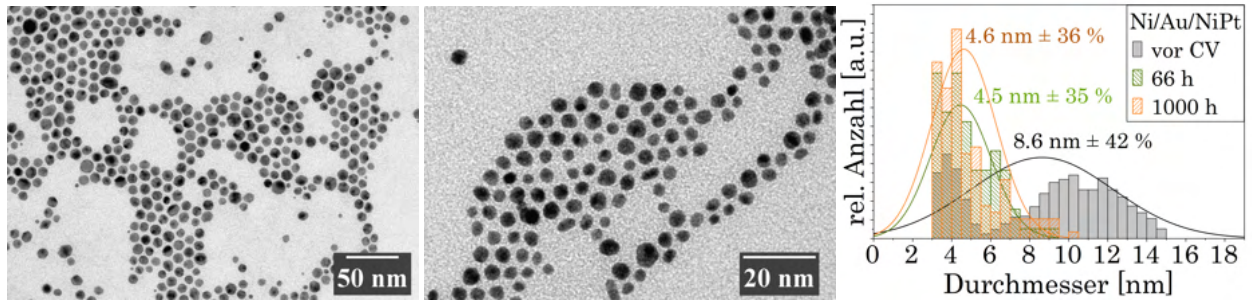
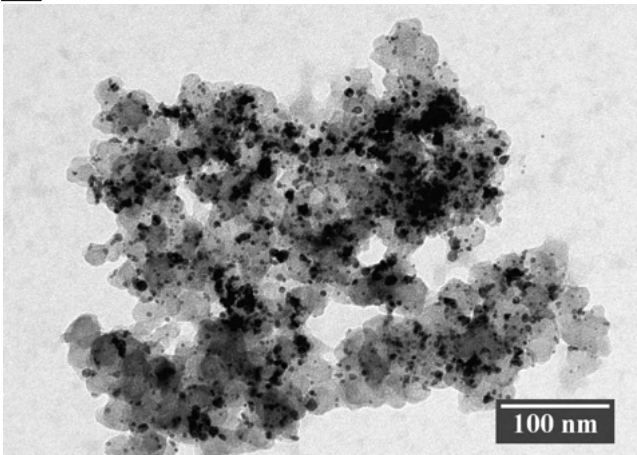


Abbildung 65: Röntgendiffraktogramme eines exemplarischen Ni/Pd-Zwischenproduktes (grün) und Ni/Pd/NiPt-Endproduktes (rot). Im Diffraktogramm sind Referenzdaten von Nickel PDF 01-071-3740 (violett), Palladium PDF 01-071-3757 (schwarz) und Platin PDF 01-071-3756 (blau) abgebildet.

A



B



C

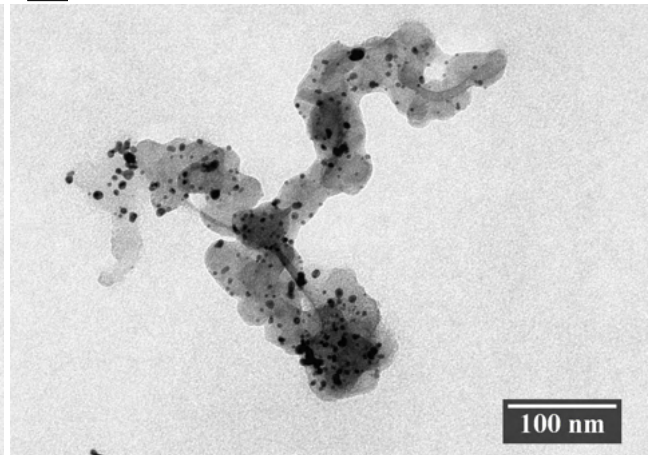


Abbildung 66: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Ni/Au/NiPt CSSN bei verschiedenen Vergrößerungen sowie Histogramme der CSSN (A) und Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Katalysatorfarbe nach 66 h Einfahrprogramm (B) und nach dem Degradationstest bei 100 mV/cm^2 und weiteren 1000 Stunden (C).

Tabelle 8: Darstellung der Reproduzierbarkeit anhand der Auflistung der detektierten prozentualen Massenanteile an Nickel, Gold und Platin in den Katalysatoren, detektiert mittels AAS.

Nickel [μmol]	Platin [a%]	Gold [a%]
77.2	21.0	1.8
77.6	20.1	2.3
78.7	18.9	2.4
76.5	20.8	2.7
77.8	19.2	3.0
77.2	20.6	2.2
79.1	18.9	2.0
76.0	22.4	1.6

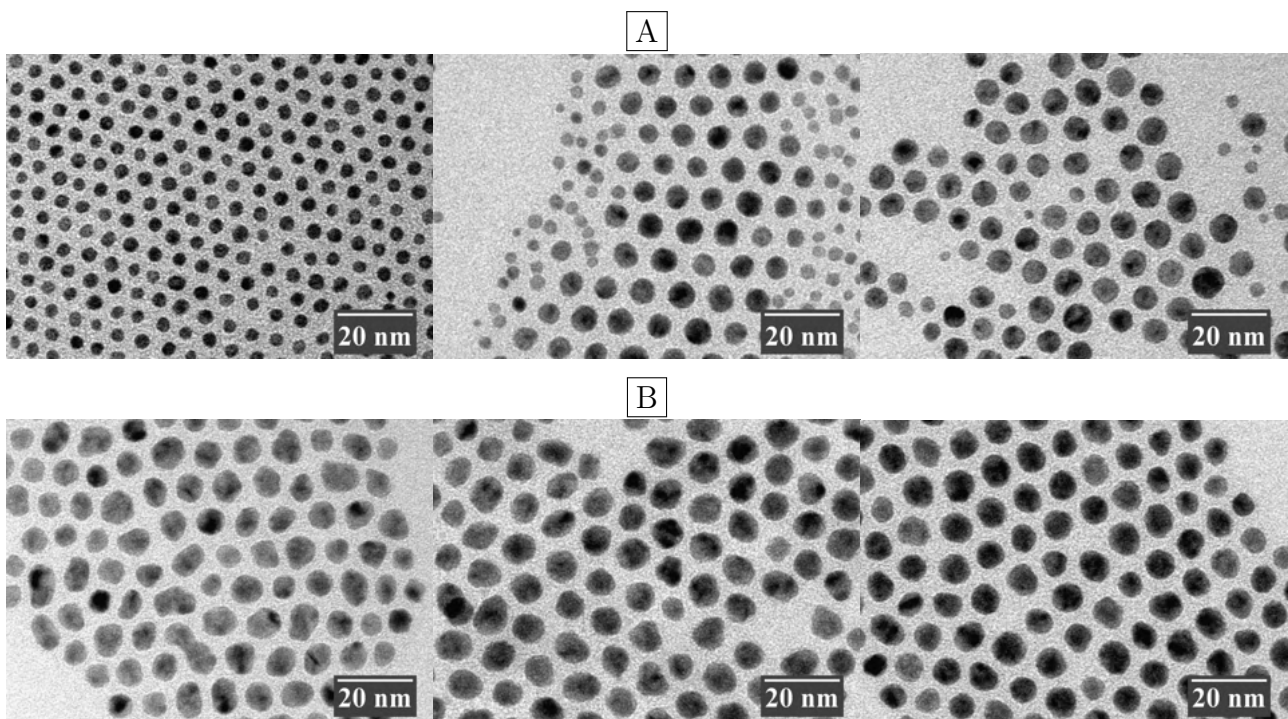
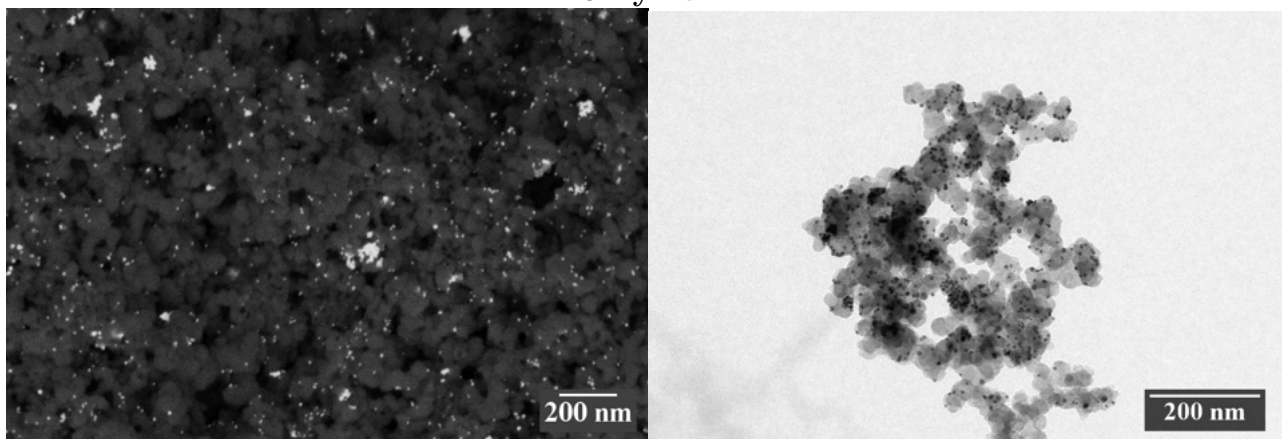


Abbildung 67: Exemplarische transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der in den MEAs eingesetzten Ni/Au/NiPt und Ni/Pd/NiPt-CSSN, synthetisiert mit erhöhtem Nickelanteil und in einer Reaktionsvolumen-Maßstabsvergrößerung auf die fünffache Menge.

Tabelle 9: Darstellung der Reproduzierbarkeit anhand der Auflistung der detektierten prozentualen Massenanteile an Nickel, Palladium und Platin in den Katalysatoren, detektiert mittels ICP-OES und AAS.

Nickel [μmol]	Platin [a%]	Palladium [a%]
77.3	18.6	4.1
80.1	15.8	4.1
73.7	22.3	4.0
73.3	22.5	4.2
73.1	22.9	4.0
74.3	21.8	3.9
73.9	21.9	4.2
76.8	20.1	3.1
77.0	19.8	3.2

0 Zyklen



5000 Zyklen

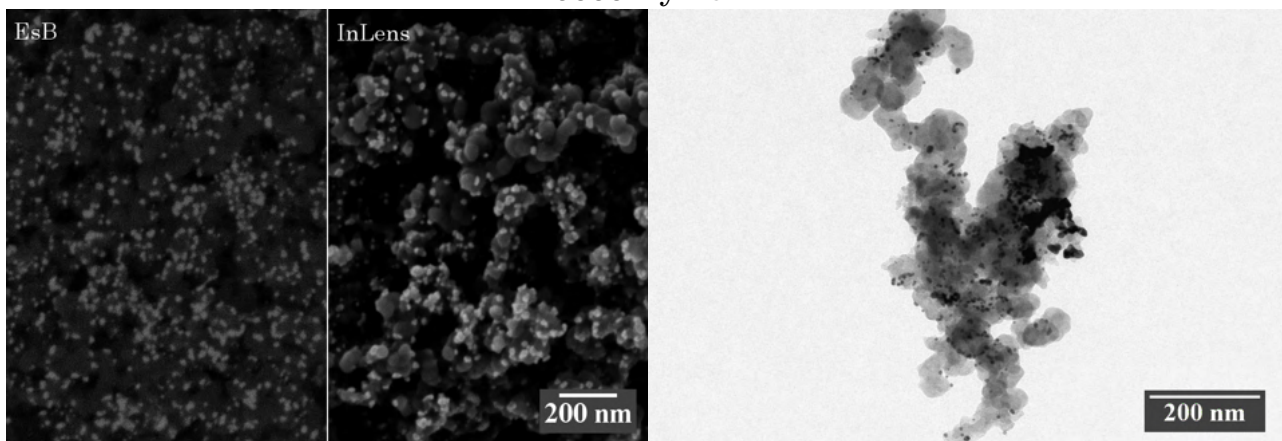


Abbildung 68: Raster-EsB und InLens (jeweils links) und transmissionselektronenmikroskopische Darstellung (jeweils rechts) der Veränderung einer Ni/PdAu/NiPt Katalysatortinte nach elektrochemischer Untersuchung. Oben sind die Auswirkungen in den Aufnahmen nach 0 Zyklen und unten nach 5000 Zyklen dargestellt. Die SEM-Aufnahme wurde bei einer EsB-Grid-Spannung von 300 V und einer EHT-Spannung von 2 kV.

mit H₂O

ohne H₂O

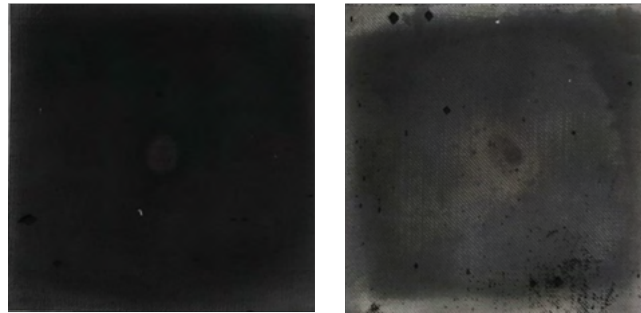


Abbildung 69: Fotografische Aufnahme der Edelmetallgitter mit CNTs nach der Darstellung mit 5 mbar (links) und ohne Wasser (rechts). Der Schwarzwert der Gitter zeigt den Wachstumsfortschritt mit CNTs. Ohne Wasser erfolgt im Vergleich zum Produkt mit Wasser ein geringes CNT-Wachstum.

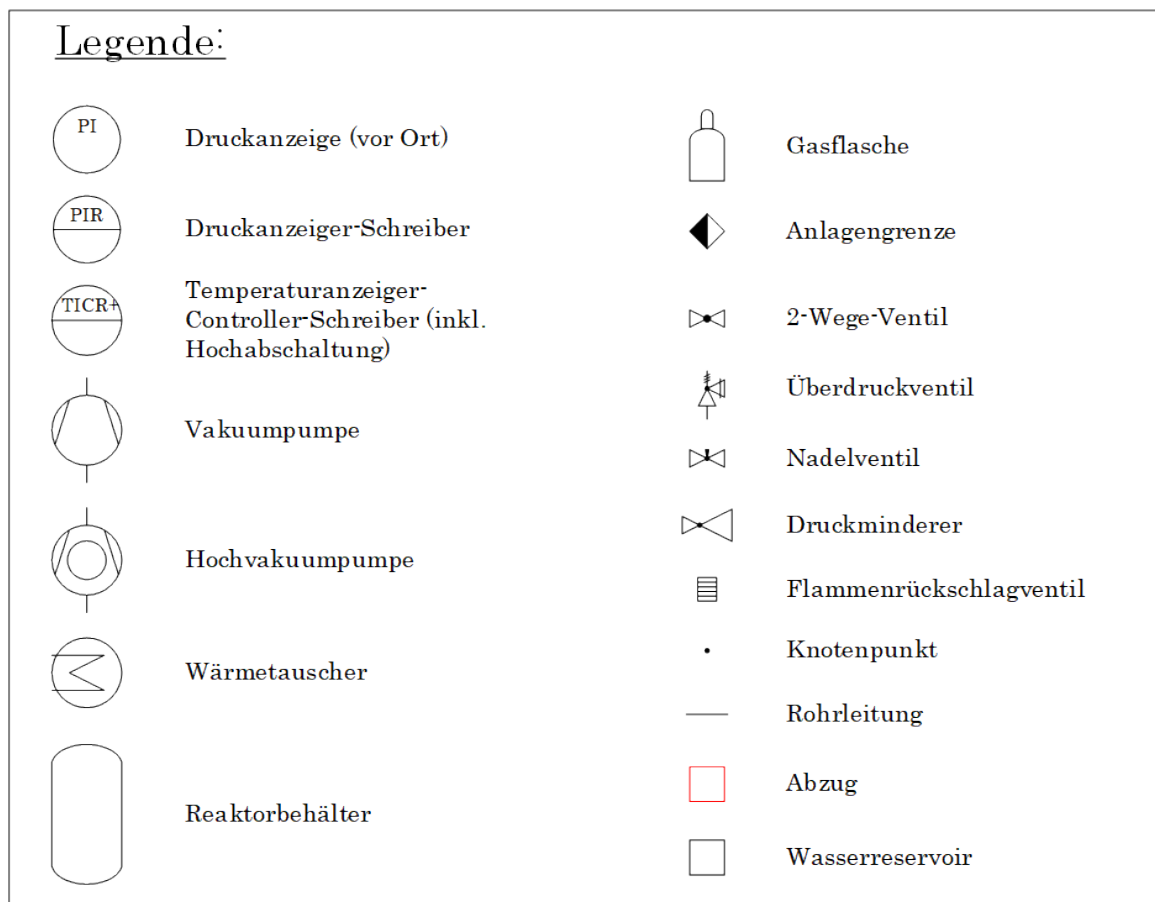


Abbildung 70: Legende des Verfahrensfließbildes vom modifizierten CVD-Reaktor von Abbildung 57 aus Abschnitt 7.3.6 zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich gerne bei Horst Weller und Hauke Heller für die Aufnahme in der Arbeitsgruppe und die Übernahme der Betreuung bedanken. Ich hatte in den letzten Jahren viel Spaß, habe viel gelernt und durfte in spannenden Projekten mit einer sehr aktuellen Thematik arbeiten.

Für die Übernahme des Erst- und Zweitgutachtens möchte ich mich gerne bei Host Weller und Alf Mews bedanken. Außerdem danke ich Horst Weller, Christoph Wutz und Christoph Gimm-ler, die sich bereit erklärt haben, die Prüfungskommission meiner Disputation zu bilden.

Besonderen Dank schulde ich Hauke Heller, der immer Zeit gefunden hat mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen. Wir hatten in den letzten Jahren viele spannende Diskussionen und Ideen, ohne diese meine Arbeit nicht so weit gekommen wäre. Hauke hatte selbst zwischen Tür und Angel immer einen guten Rat zur Stelle, motivierte mich stets neues auszuprobieren und kommunizierte dabei immer auf Augenhöhe. Auch möchte ich mich für das Korrekturlesen meiner Arbeit und der zahlreichen *progress reports* bedanken.

Beim Projektträger, dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, möchte ich mich für die Förderung des HiKAB-Projektes bedanken. Durch diesen Rahmen durfte ich mit meinen Kooperationspartnern, Christoph Gimm-ler und Steffen Woderich vom Fraunhofer-Zentrum für Angewandte Nanotechnologie CAN, Andreas Glüsen und Ali Karaca vom Forschungszentrum Jülich sowie Thomas Splietker von SFC Energy, an der Weiterentwicklung der DMFC arbeiten. Ich bedanke mich bei allen Beteiligten im Kooperationsprojekt für die Zusammenarbeit und den wissenschaftlichen Austausch. Die Projekttreffen habe ich stets als sehr positiv und konstruktiv empfunden.

Die Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer CAN war nicht nur durch die räumliche Nähe, sondern auch durch den guten Austausch geprägt. Ich danke Steffen für alle Diskussionen und der reibungslosen Zusammenarbeit bei Problemen auf beiden Seiten.

Insbesondere der längere Aufenthalt in Jülich zur Durchführung der Katalysatorbeschichtungen hat mir sehr viel Freude, viel Input und tiefer-gehendes Verständnis für die Thematik erbracht. Ich möchte mich daher in diesem Rahmen gerne bei Ali Karaca für die gemeinsame Laborarbeit und Andreas Glüsen für die zahlreichen aufschlussreichen Telefonate und E-Mails bedanken.

Meinen Dank spreche ich auch Thomas Splietker aus, der es ermöglichte, dass meine im *Batch* hergestellten Kern-Schale-Schale-Strukturen tatsächlich ihren Weg in ein Zellsystem der SFC Energy fanden. Ich freue mich sehr über diesen Austausch und der konstruktiven Zusammen-arbeit.

Während meiner Promotion wurden viele Messungen meiner synthetisierten Materialien durch-geführt. Für die Durchführung der EA-Analysen bedanke ich mich sehr beim Team um Dirk Eifler, insbesondere bei Iris Benkenstein und Torborg Krugmann für die Durchführung der zahl-

reichen Messungen. Die SEM-Aufnahmen wurden von Robert Schön erstellt, für dessen Arbeit und die netten Gespräche ich ihm sehr dankbar bin. Weiterhin wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Vielen Dank an Stefan Werner, der sich dafür sehr viel Zeit genommen und oft in Windeseile zahlreiche Aufnahmen erstellt hat. Ich möchte mich auch bei Andreas Kornowski bedanken, der die *mappings* erstellt hat. Wir haben häufig lange diskutiert - im Alltagsstress hat man sich häufig für so etwas zu wenig Zeit genommen und jetzt fehlst du uns allen sehr.

Der gesamten AG (für mich immer noch AK) möchte ich für die letzten Jahre bedanken. Wir haben viel Zeit und Spaß in wissenschaftlichen, aber auch privaten Diskussionen gehabt. Zahlreiche Feiern, Feierabendgetränke durfte ich mit euch genießen - und auch wenn das leider durch die Pandemie abrupt beendet wurde, hatte dies erheblichen Mehrwert auf meinen Alltag. Ich hoffe, dass wir bei Zeiten wieder gemeinsam feiern dürfen und ich zukünftig trotzdem mal wieder zum Feierabend vorbei kommen kann.

Den Austausch bei Kaffee und Tee zur Anfang meiner Promotion mit Rieke Koll, Daniel Jostes, Lasse Habercorn, Alexey Petrov, Friederieke Gorris und Maik Finsel und später dann mit Hauke Hartmann, Sebastian Willruth, Marius Schumacher, Bendix Ketelsen und Michael Kampferbeck werde ich gut in Erinnerung behalten. Ich habt meine Zeit erheblich verbessert. Gerne haben wir auch nach Feierabend unser Können am Kickertisch gezeigt - für meine verbesserten Techniken möchte ich mich daher bei Maik Finsel, Michael Kampferbeck, Gregor Dahl und Sebastian Willruth bedanken. Des Weiteren danke ich auch den anderen (ehemaligen) Mitgliedern der AG mit denen ich häufig wissenschaftliche und private Diskussionen führte und von denen ich auch mal tatkräftige Unterstützung bekam: Julian Petry, Felix Thiel, Sönke Wengler-Rust, Sophia Bittinger, Clemens Schröter, Svenja Kunze, Artur Feld, Hendrik Schlicke und nicht zuletzt Elena Felgenhauer.

Ich möchte mich in diesem Zusammenhang auch gerne bei mehreren Studenten bedanken, deren Praktika und Abschlussarbeiten ich betreuen durfte: Elena Felgenhauer, Dirk de Boer, Patrick Ewerhardt, Jonathan Brandt, Patrick Wessel, Christian Köhn, Hendrik Sannemüller, Keno Müller und Malte-Maximilian Schmidt. Durch euren Einsatz im Labor ist nicht nur meine Arbeit weiter gekommen. Wir haben viele Ideen und Konzepte entwickelt, die meine Forschungsarbeit geprägt haben. Ich habe nicht nur gelehrt sondern auch viel von euch gelernt.

Für das Korrekturlesen, dem stets offenen Ohr und der tollen Unterstützung bedanke ich mich bei Maik Finsel ohne dessen Anwesenheit ich nicht so viel Spaß im Alltag und so viel Motivation aufgebracht hätte. Er war während meiner Promotion stets eine Stütze wie auch meine Bürokollegen Sebastian Willruth und Michael Kampferbeck, die mir gezeigt haben wie viel Mehrwert Freude bei der Arbeit erbringt.

Schließlich bedanke ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie, die während der Promotion, aber auch schon im Studium immer eine Unterstützung waren. Ich danke euch allen

herzlich! Auch wenn ich euch hier nicht namentlich erwähne - eure Anwesenheit hat mich nicht nur in meinem Studium vorangebracht, sondern mich auch persönlich geprägt. Manchmal musstet ihr meinen Frust anhören und für Ablenkung sorgen - zu anderen Zeiten haben wir angeregt über die derzeitige Energiewende diskutiert. Auch habe ich während meines Studiums tolle Freunde dazu gewonnen, die ich nicht missen möchte! Tatsächlich würde ich das Chemie-Studium retrospectiv wieder absolvieren. Besonders erwähnen möchte ich jedoch meine Geschwister Gina und Julien Rüter und meine Liebsten Rebecca Künzel, Franziska Wolters, Luisa Wittenberg, Lisa Kort und Maik Finsel zu denen ich immer kommen kann egal wann und warum. Eure Unterstützung meiner Person und meiner Arbeit hat mich motiviert diesen Weg einzuschlagen und trotz Hürden immer weiter zu machen.

- DANKE -

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig verfasst wurde und ich keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Ort, Datum

Jil Rüter