

Reduktion von Edelmetallen in der Wasserstoffelektrode bei der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse

Paul Peter Paciok

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 420

ISBN 978-3-95806-320-4

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Reduktion von Edelmetallen in der Wasserstoffelektrode bei der Polymer- elektrolyt-Wasserelektrolyse

Paul Peter Paciok

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 420

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-320-4

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 420

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2017)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-320-4

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Reduktion von Edelmetallen in der Wasserstoffelektrode bei der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse

von Paul Peter Paciok

Kurzfassung

Zur Verringerung des CO₂-Ausstoßes ist die verstärkte Nutzung von erneuerbaren Energiequellen unabdingbar. Die Stromerzeugung von erneuerbaren Energiequellen ist jedoch witterungsabhängig und intermittierend. Chemische Energiespeicher gelten als Schlüsseltechnologie für die Nutzbarmachung von unregelmäßig anfallendem Strom. Überschüssiger Strom kann mittels Wasserelektrolyse in Wasserstoff umgewandelt werden. Bei Bedarf kann eine Rückverstromung des Wasserstoffes erfolgen. Die Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse ist in der Lage, dem dynamischen Lastenprofil von erneuerbaren Energiequellen zu folgen, jedoch werden große Mengen Platin als Katalysator für die Wasserstoffierungsreaktion benötigt. Eine Hauptaufgabe besteht in der Verringerung der eingesetzten Platinmenge ohne die Effizienz zu beeinträchtigen. Des Weiteren ist der Einfluss einer reduzierten Elektrodenbeladung auf die Langzeitstabilität des Elektrolyseurs weitestgehend unerforscht.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der Reduzierung des Platingehaltes auf der Kathode eines Polymerelektrolytwasserelektrolyseurs auf dessen Effizienz und Langzeitstabilität untersucht. Die Reduzierung der Beladung wird zum einen durch die Synthese neuartiger, Platin-basierter Katalysatoren mit einer hohen Aktivität angestrebt, und zum anderen wird eine verringerte Menge kommerziell erhältlicher Katalysatoren verwendet. Diese Katalysatoren werden physikochemischen Analysen unterzogen und ihre elektrochemischen Kenndaten mit Hilfe von Halbzellenmessungen erfasst. Für die Betrachtung der Kathodenalterung werden Protokolle entwickelt, um eine beschleunigte Degradation der Kathode zu simulieren. Zudem werden die Kennlinien dieser Katalysatoren unter realen Elektrolysebedingungen vor und nach der Alterung aufgezeichnet und analysiert. Mittels Elektronenmikroskopie werden die auftretenden Alterungsmechanismen näher beleuchtet.

Es wurde ein neuartiger, mikroporöser Katalysator entwickelt, der im Vergleich zum Referenzmaterial Platin eine wesentlich höhere Austauschstromdichte aufweist. Mit Hilfe von platinbasierten, kommerziell erhältlichen Katalysatoren wurde die Beladung um den Faktor 80 reduziert, wobei eine geringe Verschlechterung der Performanz festgestellt wurde. Während bei einer hohen Kathodenbeladung die beschleunigte Alterung zu keiner Änderung der Zellkennlinie führte, wurde bei einer Kathodenbeladung von 0,01 mg_{Pl}cm⁻² eine geringe Verschlechterung der Zelleffizienz beobachtet. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Alterungsmechanismen ergab ein Platinpartikelwachstum als Folge der beschleunigten Alterungstests. Des Weiteren wurde eine Migration der Platinpartikel beobachtet, deren Intensität von der angelegten Überspannung abhing.

Reduction of Noble Metals in the Hydrogen Evolving Electrode for the Polymer Electrolyte Water Electrolysis

by Paul Peter Paciok

Abstract

In order to reduce CO emissions, the increased use of renewable energy sources is indispensable. The generation of electricity from renewable energy sources, however, is weather-dependent and intermittent. Chemical energy storage is considered a key technology for the utilization of irregularly generated electricity. Excess electricity can be converted into hydrogen by means of electrolysis of water. If required, a reconversion of the hydrogen can take place. Polymer electrolyte water electrolysis is capable of following the dynamic load profile of renewable energy sources, but large amounts of platinum are needed as a catalyst for the hydrogen production reaction. A main task is to reduce the amount of platinum used without affecting efficiency. Furthermore, the influence of reduced electrode loading on the long-term stability of the electrolyzer is largely unexplored.

In this work, the influence of the reduction of the platinum content on the cathode of a polymer electrolyte water electrolyzer on its efficiency and long-term stability is investigated. On the one hand, the reduction of the loading is aimed at by the synthesis of novel, platinum-based catalysts with a high activity, and on the other hand a reduced amount of commercially available catalysts is used. These catalysts are subjected to physicochemical analyses and their electrochemical characteristics are recorded by means of half-cell measurements. For the study of cathode aging, protocols are being developed to simulate accelerated degradation of the cathode. In addition, the characteristics of these catalysts are recorded and analyzed under real electrolysis conditions before and after aging. By means of electron microscopy, the occurring aging mechanisms are examined more closely.

A novel, microporous catalyst has been developed, which has a higher exchange current density than the reference material platinum. With the help of platinum-based commercially available catalysts, the loading was reduced by a factor of 80, with a slight deterioration in performance was found. While at a high cathode loading the accelerated aging did not change the cell characteristics, a small deterioration in cell efficiency was observed at a cathode loading of $0.01 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$. Electron microscopic examination of the aging mechanisms revealed platinum particle growth as a result of accelerated aging tests. Furthermore, a migration of the platinum particles was observed, the intensity of which depended on the applied overvoltage.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ziel der Arbeit	4
1.2	Vorgehensweise	4
2	Grundlagen	7
2.1	Stand der Technik und Forschungsschwerpunkte der PEM Wasserelektrolyse	7
2.2	Elektrochemische Grundlagen	10
2.2.1	Kinetik der Elektrodenreaktionen	10
2.3	Die Wasserstoffentstehungsreaktion	12
2.3.1	Reaktionsmechanismus	13
2.3.2	Elektronische Struktur und katalytische Eigenschaften	14
2.4	Ansätze zur Reduktion des Platinanteils	16
2.4.1	Erhöhung der Katalysatorausnutzung	17
2.4.2	Substitution des Platins durch edelmetallfreie Katalysatoren	18
2.4.3	Katalysatorgrundtypen	19
2.4.4	Substitution des Platins mit anderen Katalysatoren auf Edelmetallbasis	19
2.4.5	Reduktion des Platingehaltes durch neuartige, platinbasierte Katalysatoren	20
2.5	Degradationsuntersuchungen an Kathoden von PEM-Elektrolyseuren	22
2.5.1	Langzeituntersuchungen an PEM-Elektrolyseuren	23
2.5.2	Degradationsmechanismen von kohlenstoffgetragerten Platinkatalysatoren	24
2.6	Transmissionselektronenmikroskopie an identischen Probenstellen	30
3	Messmethoden	33
3.1	Physikochemische Messmethoden	33
3.1.1	Transmissionselektronenmikroskopie	33
3.1.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	34
3.1.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	35
3.2	Elektrochemische Messmethoden	36
3.2.1	Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche	36

3.2.2	Bestimmung der Austauschstromdichte	37
3.2.3	Bestimmung der Aktivierungsenergie	40
4	Experimentelles	41
4.1	Verwendete Chemikalien	41
4.2	Synthesen	41
4.2.1	Synthesevorschrift der Legierungskatalysatoren	41
4.2.2	Säurebehandlung der Platinlegierungskatalysatoren	42
4.3	Physikochemische Untersuchungen	42
4.3.1	Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Katalysatoren	42
4.3.2	Röntgendiffraktometrie	43
4.3.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	43
4.3.4	Transmissionselektronenmikroskopie	43
4.3.5	Rastertransmissionselektronenmikroskopie	44
4.4	Elektrochemische Untersuchungen mit dem Dreielektrodenaufbau	44
4.4.1	Verwendete Lösungen und Reinigung der Glasgeräte	44
4.4.2	Dreielektrodenmesszelle	44
4.4.3	Verwendete Geräte	45
4.4.4	Präparation der Messelektroden	45
4.4.5	Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche	46
4.4.6	Bestimmung der Austauschstromdichte	46
4.4.7	Bestimmung der Aktivierungsenergie	47
4.4.8	Identical location TEM	47
4.5	Elektrochemische Untersuchungen in Elektrolysezellen	49
4.5.1	Herstellung der katalysatorbeschichteten Membranen	49
4.5.2	Zusammenbau der Elektrolysezellen	50
4.5.3	Einfahren der katalysatorbeschichteten Membran in einem Elektrolyseteststand	50
4.5.4	Messungen der Polarisationskurven	51
4.5.5	Beschleunigter Alterungstest	51
5	Katalysatoren	53
5.1	Ranking der kommerziellen Katalysatoren	53
5.1.1	Physikochemische Eigenschaften der Katalysatoren	53
5.1.2	Elektrochemische Eigenschaften	57
5.2	Ranking der selbsthergestellten Katalysatoren	64
5.2.1	Physikochemische Charakterisierung	64
5.2.2	Elektrochemische Evaluierung der Katalysatoren	70
5.3	Zusammenfassung	77

6	Reduktion des Platinanteils in der Kathode	79
6.1	Reduktion des Platingehaltes der Kathode	79
6.1.1	Reduzierung des Platingehaltes der Kathode mittels neuartiger Katalysatoren	90
6.2	Zusammenfassung	94
7	Degradationsuntersuchungen	97
7.1	Untersuchung zur Stabilität der Katalysatoren unter realen Bedingungen . . .	97
7.2	Einfluss der Betriebsparameter auf die Katalysatordegradation	112
7.2.1	Bestimmung des Messfehlers der IL-TEM-Methode	113
7.2.2	Auslagerungsversuch	114
7.2.3	Simulation der unterschiedlichen Betriebsweisen eines PEM-Elektrolyseurs	115
7.2.4	Einfluss des Potentials auf die Partikelmigration	120
7.3	Zusammenfassung	126
8	Diskussion	129
8.1	Der ideale Partikeldurchmesser	129
8.2	Degradationsmechanismus	131
8.3	Neue Katalysatoren	133
9	Zusammenfassung	135
10	Abkürzungen	139
11	Formelzeichen	141
	Literaturverzeichnis	141
	Abbildungsverzeichnis	142
	Tabellenverzeichnis	150
A	XPS-Messungen	173
B	TEM-Aufnahmen	177
B.1	Anhang zum Kapitel Untersuchung zur Stabilität der Katalysatoren unter realen Bedingungen	177
B.2	Anhang zum Kapitel Einfluss der Betriebsparameter auf die Katalysatordegradation	181

C Elektrochemische Untersuchungen	185
C.1 Polarisationskurven	185

Kapitel 1

Einleitung

Bei der Elektrolyse handelt es sich um eine elektrochemische Reaktion, die durch das Anlegen eines elektrischen Stroms erzwungen wird.[1, S. 4] Seit der Entdeckung dieses Reaktionsgrundtyps zu Beginn des 19. Jahrhunderts wird die Elektrolyse verwendet, um verschiedene, wichtige Grundchemikalien wie Chlor, Alkalimetalle und Aluminium herzustellen.[2, S.360] Mittels Elektrolyse kann Wasser in seine Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt werden, die später zur Stromerzeugung in einer Brennstoffzelle umgesetzt werden können.[3, 4] Somit kann diese Technologie dazu genutzt werden, um überschüssigen Strom von erneuerbaren Energiequellen wie Windrädern und Solarzellen zum Teil in Form von Wasserstoff zu speichern.[5, S. 217] Ebenfalls können Stromschwankungen, die von erneuerbaren Energiequellen durch eine witterungsbedingte Intensität der Sonneneinstrahlung oder des Windaufkommen erzeugt werden, mittels Elektrolyse und durch Rückverstromung mit Hilfe von Brennstoffzelle ausgeglichen werden, sodass eine Stabilisierung der Stromnetze erfolgt.[6, S. 312] Die Elektrolyse kann einen entscheidenden Beitrag leisten, um eine konstante Versorgung mit Strom aus regenerativen Energiequellen zu gewährleisten, und, um eine Senkung des Kohlendioxidausstoßes zu ermöglichen. Die Herausforderung bei der Kopplung von Elektrolyseuren an regenerativen Energiequellen liegt in der intermittierenden Erzeugung von Strom und einer zeitlich stark fluktuierenden Stromstärke. Für die Zersetzung von Wasser stehen drei Grundtypen von Elektrolyseuren zur Verfügung:

- Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse
- Alkalische Elektrolyse
- Polymerelektrolytelektrolyse (PEM-Elektrolyse)

Bei der Hochtemperaturelektrolyse werden Stromdichten von 1 bis 2 A cm⁻² bei einer Zellspannung unter 1,5 V im Labormaßstab erreicht.[7] Eine Kommerzialisierung wird zur Zeit durch mechanische und chemische Materialprobleme, die eine hohe Alterung der Zellkomponenten zur Folge haben, verhindert.[8]

Von den drei genannten Technologien weist die alkalische Elektrolyse den höchsten Reifegrad auf.[9] Die Investitionskosten für diesen Elektrolyseurtypen sind gering, da billige Materialien verwendet werden können. Nachteilig ist jedoch das träge Verhalten von Systemkomponenten auf dynamische Änderung der Last und die relativ geringen Stromdichten von 0,2 - 0,5 A cm⁻² bei Zellspannungen zwischen 1,8 und 2,4 V, sodass eine Kopplung an intermittierende Energiequellen unwirtschaftlich ist.[9]

Eine Studie aus dem Jahr 2014 konnte zeigen, dass PEM-Elektrolyseure, im Gegensatz zu alkalischen Elektrolyseuren, in der Lage sind den dynamischen Änderung der Last, welche im Zusammenhang mit erneuerbaren Energiequellen auftreten, Folge zu leisten.[10] In einem PEM-Elektrolyseur wird Wasser an der Anode oxidiert und die gebildeten Protonen diffundieren durch einen sauren Polymerelektrolyt zur Kathode, wo sie mit Hilfe eines Platinkatalysators zu Wasserstoff reduziert werden. Dabei wird Platin in Form von Nanopartikeln, die auf Kohlenstoffruß geträgert sind, verwendet. Das Gefüge aus Anode, Kathode und Membran wird *catalyst coated membrane* (CCM) genannt. Aktuelle Studien zeigen, dass die Wasserstoffentstehungsreaktion[11, 12], die an der Kathode stattfindet, im sauren Milieu wesentlich schneller abläuft als im basischem Bereich. Eine Folge dieser schnellen Elektrodenkinetik sind hohe Stromdichten von 2 - 3 A cm⁻² bei Zellspannungen von 1,7 bis 1,9 V. Ebenfalls weisen PEM-Elektrolyseure, im Vergleich zu alkalischen Elektrolyseuren, ein kompaktes Systemdesign auf, was ihren Einsatz in Wasserstofftankstellen möglich macht. Somit bieten PEM-Elektrolyseure eine Vielzahl von Vorteilen auf, was sie als aussichtsreichen Kandidaten für die Umwandlung von elektrischer Energie aus erneuerbaren Stromquellen in den sekundären Energieträger Wasserstoff macht. Aufgrund des sauren Polymerelektrolyten sind Katalysatoren auf Platin- und Iridiumbasis, sowie Zellkomponenten aus Titan notwendig, was zu hohen Investitionskosten führt.[13] Zur Zeit werden CCMs mit einer Edelmetallbeladung von 0,8 bis 3 mg_{Pt} cm⁻² und 2 bis 6 mg_{Ir} cm⁻² Iridium verwendet, was sich zum Beispiel auf 13 % der gesamten Installationskosten eines Systems mit einer Leistung von 40,8 kW beläuft.[14] Durch eine Hochskalierung der Systemgröße und einer Vergrößerung der Zellfläche können zwar die Investitionskosten für die Zellkomponenten gesenkt werden, jedoch nicht die Kosten für die Katalysatoren.[10] Eine Reduzierung des Edelmetallanteils ist notwendig, um die Investitionskosten zu senken. 40 % des Platins werden jährlich für die Herstellung von Katalysatoren für die Abgasnachbehandlung in Fahrzeugen, 35 % in der Schmuckindustrie und 6 % in der chemischen Industrie verwendet.[15] Angesichts der erwarteten Marktpenetration von Brennstoffzellen, deren Katalysatoren ebenfalls auf Platin basieren, ist mit einer gesteigerten Nachfrage nach Platin und einer Erhöhung des Platinpreises zu rechnen. In Anbetracht dieser möglichen Entwicklung ist eine Reduzierung des Platinanteils in den PEM-Elektrolyseuren erforderlich, sodass der Einfluss des Platinpreises auf die Investitionskosten stark abgeschwächt wird. Hieraus ergibt sich ein ein Forschungsschwerpunkt für die weitere Entwicklung der PEM-Elektrolyse auf Materialebene, nämlich die Entwicklung von

kostengünstigen Katalysatoren für die Kathode. Im Bereich der Katalysatorentwicklung konzentrieren sich die Forschungsarbeiten auf eine Reduzierung des Edelmetallanteils in den Elektroden. Grundsätzlich werden dabei drei Ansätze verfolgt: 1) Erhöhung der Katalysatorausnutzung durch Vergrößerung der Katalysatoroberfläche bzw. Verkleinerung der Platinpartikeldurchmesser und einer gleichmäßigen Verteilung auf der Elektrode[16], 2) Verwendung von neuartigen Katalysatoren mit Kern/Schale-Architekturen[17] oder mikroporösen Strukturen auf Basis von Edelmetalllegierungen[18] und 3) Substitution der Platingruppenmetallkatalysatoren durch edelmetallfreie Verbindungen[19–21]. Der Hauptteil der Arbeiten zur Kathode eines PEM-Elektrolyseurs beschäftigt sich mit der Entwicklung von edelmetallfreien Katalysatoren. Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Substitution des Platins als Kathodenkatalysator mit edelmetallfreien Verbindungen eine starke Abnahme der Zelleffizienz des Elektrolyseurs bewirkt, da die Wasserstoffentwicklung bei diesen Katalysatoren erst bei stark negativen Überspannungen einsetzt[22–25]. Die finanzielle Einsparung durch die Substitution des Platins wird durch die erhöhten Stromkosten im laufenden Betrieb wieder aufgehoben.

Platin weist die höchste Aktivität bezüglich der Wasserstoffentstehungs- und Wasserstoffoxidationsreaktion auf.[26] Forschungsarbeiten zur PEM-Brennstoffzelle haben gezeigt, dass eine Senkung der Anodenbeladung auf $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ohne große Leistungseinbußen möglich ist.[27] Da die an der Anode ablaufende Wasserstoffoxidationsreaktion die Umkehrreaktion der Wasserstoffentwicklung ist, können diese Erkenntnisse auf die Entwicklung der Kathode eines PEM-Elektrolyseurs übertragen werden. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Aktivität bezüglich der Wasserstoffoxidationsreaktion von der Platinpartikelgröße zeigen eine Abnahme der Aktivität mit sinkendem Partikeldurchmesser.[28] Mittels Dichtefunktionaltheorie-Untersuchungen zur Partikelgrößenabhängigkeit der Wasserstoffentstehungsreaktion kommen Tan[29] und Yang[30] zu einem ähnlichen Ergebnis. Jedoch konnte Durst *et al.* zeigen, dass kein Partikelgrößeneffekt auftritt.[11] In Anbetracht der Reduzierung der Platinpartikelgröße zur Steigerung der aktiven Oberfläche ist es zwingend notwendig, diesen Zusammenhang weiter zu untersuchen.

Eine weitere Reduktion des Edelmetallanteils kann durch die Steigerung der Aktivität des Katalysators bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion erfolgen, sodass weniger aktives Material notwendig ist, um eine gleichbleibende Stromdichte bei gleichbleibender Zellspannung zu erreichen. Ansätze hierzu sind poröse Platinkatalysatoren mit einer hohen Oberfläche[31, 32] und Platinlegierungen. Greeley[33] konnte anhand von Experimenten an einer Modelloberfläche, die aus einer Platin-Bismuth-Legierung bestand, zeigen, dass eine Erhöhung der Aktivität des Platins um 50 % möglich ist. Durch die Kombination beider Ansätze könnten hoch aktive Katalysatoren auf Basis einer Platinlegierung und einer großen Oberfläche geschaffen werden.

Dabei darf der Effekt der verringerten Kathodenbeladung auf die Langzeitstabilität der Kathode nicht außer Acht gelassen werden. In den wenigen Publikationen zur Langzeitstabi-

lität von PEM-Elektrolyseuren wurde festgestellt, dass die Alterung der Kathode mitunter für die Steigerung der Zellspannung verantwortlich ist[18, 34–37], so dass die Notwendigkeit besteht, die Auswirkung einer reduzierten Kathodenbeladung auf die Langzeitstabilität der Kathode eines PEM-Elektrolyseurs zu untersuchen.

1.1 Ziel der Arbeit

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung von Katalysatoren für die Wasserstoffentwicklung. Das Zusammenspiel der Faktoren Aktivität, Stabilität und Katalysatorbeladung der Kathode wird untersucht. Zu diesem Zweck wird die Kathodenbeladung von 0,8 auf eine Beladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ reduziert und die Auswirkung der geringen Beladung auf die Überspannung der Kathode bzw. Zellspannung des Elektrolyseurs und dessen Langzeitstabilität analysiert. Weiterhin wird der Einfluss der Platinpartikelgröße auf die Aktivität des Katalysators untersucht. Dabei wird die Frage beantwortet, ob die Verringerung des Platinpartikeldurchmessers einen geometrischen oder elektronischen Effekt auf die Katalysatorpartikel hat, so dass eine Abnahme oder Zunahme der spezifischen Aktivität des Platins mit einer Verkleinerung der Partikeldurchmesser eintritt, oder ob nur ein Effekt des größer werdenden Oberflächen-zu-Volumenverhältnisses beobachtet wird. Zudem soll die Aktivität des Platins bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion erhöht werden. Dazu soll der Ansatz eines mikroporösen Katalysators, der eine hohe Oberfläche besitzt, mit Platinlegierungen als Aktivkomponente kombiniert werden. Dazu wird die Aktivität in Abhängigkeit von der elementaren Zusammensetzung der neuen Katalysatoren evaluiert und Zusammenhänge zwischen der Struktur, der Zusammensetzung der Katalysatoren und der aktivitätssteigernden Mechanismen aufgedeckt.

Zuletzt wird der Zusammenhang zwischen der Betriebsweise eines Elektrolyseurs und der Langzeitstabilität der Kathode untersucht. Bei Untersuchungen zur Langzeitstabilität eines PEM-Elektrolyseurs wurde bei stationärer Betriebsweise (konstante Stromdichte) eine Alterung der Kathode vorgefunden. Es wird der Einfluss der An- und Abschaltprozesse des Elektrolyseurs auf die Kathode untersucht.

1.2 Vorgehensweise

Bei der Untersuchung des Effektes der Platinpartikelgröße, -Morphologie und der Struktur auf die Aktivität bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion werden zu Anfang kommerzielle Katalysatoren physikochemisch und elektrochemisch untersucht. Durch Pulverdiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie werden die Kristallit- bzw. Partikelgrößen analysiert. Anschließend wird die genaue chemische Zusammensetzung mittels Atomemissionsspektalanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) untersucht.

Mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wird der Oxidationszustand des Platins und des Trägermaterials bestimmt. Anhand von elektrochemischen Versuchen an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) wird die elektrochemisch aktive Platinoberfläche und die Austauschstromdichte ermittelt. Die Austauschstromdichte, die ein Maß für die Aktivität eines Katalysators ist, wird mit einem weiteren Verfahren, das auf der Untersuchung von Gasdiffusionselektroden beruht, verifiziert. Die untersuchten, kommerziellen Katalysatoren weisen neben unterschiedlichen Platinpartikelgrößen auch unterschiedliche Platinbeladungen auf. Es werden CCMs mit unterschiedlichen Beladungen hergestellt und elektrochemisch untersucht. Anhand von der gemessenen elektrochemisch aktiven Oberfläche der Katalysatoren in der CCM wird die Überspannung berechnet und mit dem Verlauf der Polarisationskurven der CCMs verglichen. Anschließend wird durch beschleunigte Alterungstest die Stabilität der Katalysatoren evaluiert. Mit Hilfe der *identical location transmission electron microscopy* (IL-TEM) Methode werden die Mechanismen, die für die Alterung verantwortlich sind, entschlüsselt.[38] Hierbei werden TEM-Netzchen mit Katalysatormaterial beschichtet und identische Katalysatorpartikel werden vor bzw. nach elektrochemischen Experimenten untersucht.

Bei der Katalysatorsynthese wird ein etabliertes Verfahren verwendet, um Legierungen herzustellen. Somit werden unterschiedliche Pt_xM_y -Legierungen (mit M: Bi, Ni) synthetisiert und im gleichen Maße wie die kommerziellen Katalysatoren untersucht. Der Katalysator mit der höchsten Aktivität wird in weiteren Analysen in Elektrolysezellen hinsichtlich der Kathodenüberspannung und Stabilität evaluiert.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die Polymerelektrolytelektrolyse (PEMEL), der Stand der Technik und die aktuellen Fortschritte bei der Katalysatorentwicklung vorgestellt. Des Weiteren wird näher auf die Wasserstoffentwicklungsreaktion an Platin eingegangen und wie die Eigenschaften des Platin als Katalysatormaterial modifiziert werden können, um die Aktivität bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion zu erhöhen. Zuletzt werden die aus der Polymerelektrolytbrennstoffzelle bekannten Degradationsmechanismen von Platinkatalysatoren zusammengefasst und mit der bekannten Alterung der Kathode eines PEM-Elektrolyseurs verglichen.

2.1 Stand der Technik und Forschungsschwerpunkte der PEM Wasserelektrolyse

Im Folgenden wird der gängige Aufbau und die Funktionsweise eines Polymerelektrolytelektrolyseurs beschrieben und schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Ein PEM-Elektrolyseur kann bei Temperaturen zwischen 50 - 90 °C betrieben werden.[39] Über die Flowfields bzw. Bipolarplatten wird Wasser zur Anodenseite befördert, wo es durch einen Stromkollektor - hauptsächlich poröses Titan- zur Anode gelangt und diese gleichmäßig benetzt. Die Anode ist eine mikroporöse Schicht, die bei den meisten Elektrolyseuren aus einem Iridiumhaltigen Katalysator und einem perfluorierten Sulfonsäureionomer besteht. Dort wird Wasser oxidiert, der entstehende Sauerstoff strömt durch den Sinterkörper aus der Halbzelle und Elektronen werden dem äußeren Stromkreis zugeführt. Die gebildeten Protonen diffundieren durch die protonenleitende, perfluorierte Sulfonsäuremembran zur Kathode. Neben der Protonenleitung dient die Membran zur elektrischen Trennung der Kathode von der Anode und zur Trennung der Produktgase. Auf der Kathode rekombinieren die diffundierten Protonen am Katalysator zu Wasserstoff. Hauptsächlich wird kohlenstoffgeträgertes Platin auf der Kathode als Katalysator für die Wasserstoffentstehungsreaktion verwendet. Das Gefüge aus Kathode, protonenleitender Membran und Anode wird als

catalyst coated membrane (CCM) bezeichnet.[39]

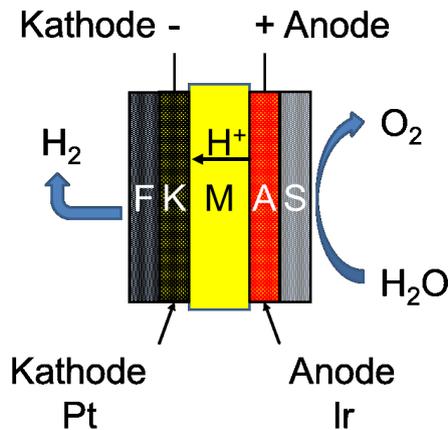


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines PEM-Wasserelektrolyseurs. A: Anode, K: Kathode, M: Membran, F: Kohlenstoffflies, S: Titansinterkörper.

Die Sauerstoffentwicklungsreaktion (englisch *oxygen evolution reaction*, *OER*) verläuft an der Anode nach folgender Teilreaktion ab:



Das Standardpotential E^0 dieser Reaktion beträgt 1,23 V. Auf der Kathode werden die Protonen bei der Wasserstoffentstehungsreaktion (englisch *hydrogen evolution reaction*, *HER*) zu Wasserstoff reduziert:



Das Standardpotential E^0 dieser Reaktion beträgt 0 V. Die Gesamtreaktion lautet:



Bei einem PEM-Elektrolyseur erfolgt die elektrische Trennung der beiden Elektroden, die Gasseparation und die Protonenleitung durch Polymerelektrolytmembranen. Neben perfluorierten Polysulfonsäuremembranen, z.B. Nafion der Firma DuPont, werden teilfluorierte[40] bzw. nichtfluorierte Membranen[41] verwendet. Die Permeabilität dieser Membranen für die Produktgase bei 80°C liegt bei $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ für Sauerstoff und $5,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ für Wasserstoff, was eine hohe Wasserstoffgasreinheit ermöglicht.[42] In Hinblick auf den Aspekt der Sicherheit führt die geringere Permeabilität zu einer langsameren Bildung von explosiven Gasgemischen in den Halbzellen des PEM-Elektrolyseurs, was einen sicheren Betrieb bei Teillast ermöglicht.[39] Zur Zeit wird

hauptsächlich DuPont's Nafion 117 mit einer Dicke von ca. 177,8 μm als Elektrolyt verwendet. Der Wechsel zu Membranen mit einer geringeren Dicke hätte zwar einen geringeren ohmschen Spannungsabfall zur Folge, was die Zellspannung senken würde, es würde aber auch zu einer größeren Permeationsrate der Produktgase durch die Membran führen.[43] Somit ist ein wichtiger Schwerpunkt gegenwärtiger Forschung die Erhöhung der Protonenleitfähigkeit und die Senkung der Gaspermeabilität der Membranen.[44] Zudem werden die Degradationsmechanismen der Polymerelektrolytmembranen unter Elektrolysebedingungen untersucht.[45, 46]

Der elektrische Kontakt und die Wasserzufuhr zu den Elektroden erfolgt über poröse Transportschichten. Auf der Kathode finden kohlenstoffbasierte Materialien wie Kohlenstoffliese und -Papiere Verwendung, da die Kathodenpotentiale im Betrieb unter dem thermodynamischen Oxidationspotential von Kohlenstoff liegen.[47] Die verwendeten Materialien zeichnen sich durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit, gute Medienverteilung und eine hohe Stabilität aus. Im Gegensatz zur Kathode liegt das Anodenpotential während der Elektrolyse über 1,4 V, was den Einsatz von teuren korrosionsbeständigen Werkstoffen erfordert. Zur Zeit werden poröse, mit Platin beschichtete Titansinterkörper eingesetzt, da sie eine gute Oxidationsbeständigkeit und mechanische Stabilität aufweisen. Um die Menge des teuren Werkstoffes Titan zu minimieren, wird z.B. der Einsatz von Titanfilzen untersucht.[48]

Ein weiteres Forschungsfeld ist die Entwicklung von Katalysatoren für die Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklungsreaktion. Das Material mit der höchsten Aktivität bezüglich der OER ist Rutheniumoxid[49], jedoch ist dieser Katalysator bei den hohen Anodenpotentialen nicht langzeitstabil[50]. Ein Ansatz zur Vermeidung der Rutheniumkorrosion ist die Synthese von stabilen Rutheniumlegierungen[51] oder die gezielte Ausnutzung von stabilisierenden Effekten von Trägermaterialien wie Titanoxid.[52] Als Alternative zu Rutheniumoxid gelten iridiumhaltige Katalysatoren, denn diese zeichnen sich ebenfalls durch eine hohe Aktivität und Stabilität aus.[50] Die Anodenbeladung kommerzieller PEM-Elektrolyseure liegt bei 2 bis 6 $\text{mg}_{\text{Ir}} \text{cm}^{-2}$ Iridium.[53] Ein wichtiger Forschungsschwerpunkt ist hier die Reduzierung des Edelmetallanteils der Katalysatoren und die Untersuchung von Degradationsmechanismen. Anstatt des reinen Iridium(IV)oxid werden Komposite mit Antimonzinnoxid[54, 55], Zinnoxid[56] und Titanoxid[57] oder iridium- und rutheniumhaltige Legierungen[58] synthetisiert und auf ihre Eignung und Stabilität untersucht.[39] Zahlreiche experimentelle[59] und theoretische Untersuchungen[60] zur Wasserstoffherzeugung im sauren Milieu zeigen, dass Platin das Metall mit der höchsten Aktivität bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion ist.[61] Aus diesem Grund werden kohlenstoffgeträgerte Platinnanopartikel zur Herstellung von Kathoden eingesetzt. Die genaueren Ursachen werden in Abschnitt **2.3.2** näher erläutert.

2.2 Elektrochemische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden wichtige elektrochemische Kenngrößen wie die Austauschstromdichte j_0 und die Tafelsteigung erläutert, da diese die elektrochemische Aktivität und Effizienz von Katalysatoren beschreiben.[1, S. 176]

2.2.1 Kinetik der Elektrodenreaktionen

Taucht eine Elektrode z.B. Platin in einen Elektrolyten, der mit den Substanzen A und A^+ versetzt ist, kann auf der Elektrodenoberfläche folgende Reaktion stattfinden:



Dabei gehen solange Elektronen vom Stoff A in die Elektrode über, bis das elektrochemische Potential von A gleich dem elektrochemischen Potential der Elektrode ist. Da bei dieser Art der Reaktion die Reaktanden durch die Phasengrenze Metall / Lösung treten, wird diese Reaktion Durchtrittsreaktion genannt. Die dabei auftretende thermodynamische Gleichgewichtsspannung - die Galvanispannung - kann mittels der Nernstgleichung beschrieben werden[1, S.77]:

$$\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A_{\text{ox}}}}{a_{A_{\text{red}}}} \quad (2.5)$$

Hierbei ist R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und F entspricht der Faradaykonstante. Die Galvanispannung beschreibt die Gleichgewichtsdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt. Bei Standardbedingungen entspricht der Term $\Delta\varphi_{00}$ dem Galvanipotential. Liegen andere Bedingungen vor, wird das Galvanipotential durch die unterschiedlichen Aktivitäten der Reaktanden verändert. Die mit der Nernst-Gleichung berechneten Potentiale gelten nur für den Fall, dass das System im elektrochemischen Gleichgewicht ist, also die Anzahl der transportierten Ladungsträger der Oxidationsreaktion der Menge der Ladungen der Reduktionsreaktion pro Zeiteinheit entspricht. Der kathodische I_K und anodische Strom I_A bzw. die entsprechenden Stromdichten j_K und j_A haben den gleichen Betrag.[62, S. 961ff]

$$|j_K| = j_A = j_0 \quad (2.6)$$

Die Größe j_0 wird als Austauschstromdichte bezeichnet. Sie beschreibt die intrinsische Reaktionsrate bzw. Elektronentransferrate zwischen der Elektrode und der reaktiven Spezies. Bei Stromfluss, also bei einer kontinuierlichen Reaktion an der Elektrode, müssen Energiebeiträge aufgebracht werden für

1. den Transport zur und die Adsorption der Reaktanden an der Elektrode
2. die Umlagerungen auf der Elektrodenoberfläche von möglichen Zwischenprodukten

3. den Elektronenaustausch zwischen Reaktand und Elektrode
4. die Desorption und Diffusion der Produkte von der Elektrode.

Die von diesen Prozessen verursachte Abweichung der gemessenen Elektrodenpotentiale $E(j)$ von der reversiblen Nernstspannung E_{rev} wird Überspannung η genannt:

$$\eta(j) = E(j) - E_{rev} \quad (2.7)$$

Bei einer kontinuierliche Reaktion wird die Substanz A_{red} verbraucht, sodass sich eine an A verarmte Elektrolytschicht in der Nähe der Elektroden ausbildet. Damit die Reaktion weiter stattfinden kann, muss die Substanz A zur Elektrode durch die Helmholtz-Schicht diffundieren. Da die Reaktanden endliche Diffusionskoeffizienten haben, bildet sich ein Konzentrationsgradient in der Nähe der Elektrode aus, der eine Änderung des chemischen Potentials bewirkt. Die Folgen dieser Diffusionskontrolle können in Form der Diffusionsüberspannung η_{Diff} beobachtet werden.

Die Reaktionsüberspannung η_R tritt auf, wenn der Adsorption an der Elektrode eine vorgelagerte Reaktion der Reaktanden, zum Beispiel eine Umlagerung, stattfinden muss. Ein Teilschritt von Redoxreaktionen von Substanzen an Elektrodenoberflächen ist die Ausbildung von aktivierten Komplexen. Bei dem Übertritt eines geladenen Teilchen zwischen zwei Phasen muss eine Potentialdifferenz überwunden werden. Die Energie für diesen Übergang muss in Form der Durchtrittsüberspannung η_D aufgebracht werden.

Wie schon in Gleichung 2.7 angedeutet, gibt es eine Abhängigkeit zwischen der Überspannung und der Stromdichte. Für den Fall einer Reaktion, bei der der Elektronenübergang durch die Phasengrenze der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und andere Effekte wie die Diffusion der Reaktanden vernachlässigbar sind, kann der Zusammenhang zwischen Überspannung η und Stromdichte j_D durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden:

$$j_D = j_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T} \right) \right) \quad (2.8)$$

Hier symbolisiert n die Anzahl der Elektronen, j_0 die Austauschstromdichte und α den Durchtrittsfaktor. Der Durchtrittsfaktor α gibt an, welche Teilreaktion, kathodisch oder anodisch, bevorzugt abläuft. Bei der Berechnung der Stromdichte j_D von Elektroden, die mit kohlenstoffgeträgerten Platinpartikeln beschichtet sind, wird folgende Form der Butler-Volmer-Gleichung verwendet:

$$j_D = j_0 \cdot 10 \cdot ECSA_{Pt,el} \cdot L_{Pt} \left(\left(e^{\alpha \frac{F}{RT} \cdot \eta} \right) - \left(e^{-\alpha \frac{F}{RT} \cdot \eta} \right) \right) \quad (2.9)$$

Die Gleichung wurde um die Faktoren $ECSA_{Pt,el}$, die elektrochemisch aktive Oberfläche des verwendeten Platinkatalysators, und L_{Pt} , die Platinbeladung der Elektrode, erweitert.

Die ECSA beschreibt die wahre Oberfläche eines Katalysators, die für elektrochemische Reaktionen zur Verfügung steht. Während j_0 die Austauschstromdichte des verwendeten Katalysators darstellt, gibt das Produkt aus j_D , $ECSA_{Pt,el}$ und L_{Pt} die effektive Austauschstromdichte der gesamten Elektrode wieder. Für sehr große Überspannungen, bei denen $|\eta_D| \gg RT/nF$ gilt, kann die Rückreaktion vernachlässigt werden und die Butler-Volmer-Gleichung folgendermaßen vereinfacht werden:

$$j_D = j_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T} \right) \right) \quad (2.10)$$

Mittels logarithmischer Auftragung von $|j|$ gegen η gemäß

$$\ln |j_D| = \ln j_0 + \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{RT} \cdot \eta_D \quad (2.11)$$

erhält man die sogenannte Tafel-Gerade, aus deren Steigung der Durchtrittsfaktor α und aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate die Austauschstromdichte j_0 bestimmt werden kann. In der Literatur ist auch folgende Form geläufig:

$$\lg j_D = \lg J_0 + \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \eta_D \quad (2.12)$$

Im Fall von sehr kleinen Überspannungen ($-10 \text{ mV} \leq \eta_d \leq 10 \text{ mV}$) kann die Exponentialfunktion der Butler-Volmer-Gleichung mit einer Taylor-Reihe entwickelt und nach dem linearen Glied abgebrochen werden. Für die Stromdichte ergibt sich somit:

$$j = j_0 \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D \quad (2.13)$$

Die Parameter Austauschstromdichte j_0 und Tafelsteigung sind für die Beschreibung der Aktivität und der Effizienz eines Katalysator unabdingbar. Die Austauschstromdichte gibt die Aktivität eines elektrochemischen Katalysators an, ohne den Einfluss der Überspannung mit einzubeziehen. Je kleiner j_0 , desto langsamer ist die Reaktion und eine größere Aktivierungsüberspannung wird benötigt, um die gewünschte Stromdichte zu erreichen. Die Tafelsteigung (in mV/ Dekade) gibt an, welche Überspannung nötig ist, um die Stromdichte um eine Größenordnung zu verändern.[1]

2.3 Die Wasserstoffentstehungsreaktion

Da Platin die höchste Aktivität bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion aufweist[63], wird es hauptsächlich als Katalysator in der PEM-Elektrolyse eingesetzt. Im Folgenden werden die einzelnen Teilreaktionen auf der Platinoberfläche im sauren Milieu vorgestellt. Zudem wird erläutert, warum Platin die höchste Aktivität hinsichtlich der HER aufweist.

2.3.1 Reaktionsmechanismus

Die Wasserstoffentstehungsreaktion[64] kann über drei mögliche Teilschritte an einem aktiven Zentrum M der Elektrodenoberfläche im sauren Medium ablaufen:

1. Elektrochemische Wasserstoffadsorption (Volmer Reaktion)



2. Elektrochemische Desorption (Heyrovsky Reaktion)



3. Chemische Desorption (Tafelreaktion)



Hierbei stellt H^* ein chemisorbiertes Wasserstoffatom an der Katalysatoroberfläche dar. Somit kann die Wasserstoffentwicklung über zwei unterschiedliche Reaktionswege eintreten. Der erste Reaktionspfad ist der Volmer-Tafel-Mechanismus, der aus der Adsorption von Protonen an der Elektrode und der katalytischen Rekombination zweier benachbarte Wasserstoffatome zu einem Wasserstoffmolekül besteht (siehe Gleichungen 2.14 und 2.16).[64] Bei dem zweiten Reaktionspfad, dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus, wird ein Proton an einem aktiven Zentrum adsorbiert und anschließend findet eine Anlagerung eines Protons aus dem Elektrolyt und dessen Reduktion statt (siehe Gleichungen 2.14 und 2.15).[64] Anhand von impedanzspektroskopischen Untersuchungen konnten Durst *et al.*[11] zeigen, dass der Volmer-Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist.

Aus den Gleichungen 2.14, 2.15 und 2.16 ist zu erkennen, dass die Ad- und Desorption von Protonen bzw. Wasserstoffatomen wichtige Prozesse bei der Wasserstoffentstehung sind. Die Abfolge der Teilreaktionen und der reaktionsbestimmende Schritt hängen im Wesentlichen vom Elektrodenmaterial und seiner Beschaffenheit ab. Laut dem Sabatierprinzip [33] sollte ein Katalysator in der Lage sein, das Proton so stark zu binden, dass ein Elektronentransfer zwischen der Elektrode und dem Reaktanden erfolgen kann. Jedoch sollte diese Bindung ausreichend schwach sein, damit die Produkte sich von der Oberfläche entfernen können. Die Faktoren, die für die Ad- und Desorption wichtig sind, werden im nächsten Abschnitt näher erläutert.

2.3.2 Elektronische Struktur und katalytische Eigenschaften

Die Austauschstromdichte eines Materials ist eine wichtige Messgröße, um dessen katalytische Fähigkeit bezüglich einer elektrochemischen Reaktion - hier die Wasserstoffentwicklungsreaktion - zu beschreiben. Bei dem Versuch die intrinsischen Eigenschaften der Katalysatoren mit der Fähigkeit zur Wasserstoffentwicklung zu korrelieren, wurde 1972 eine Abhängigkeit zwischen der Austauschstromdichte und der Enthalpie der Protonenadsorption an der Katalysatoroberfläche ΔH_{MH^*} erkannt (siehe Abbildung 2.2).[61] Laut Trasatti *et al.*[61] spiegelt dieser Verlauf die Änderung der freien Energie der Adsorptionsreaktion ΔG_{H^*} an der Katalysatoroberfläche wider. Werden die Protonen sehr stark bzw. sehr schwach an der Katalysatoroberfläche gebunden ($|\Delta G_{H^*}| \gg 0$), wird die Reaktion gehemmt und geringe Austauschstromdichten werden gemessen. Bei Metallen, z.B. Platin und Iridium, liegt ΔG_{H^*} bei annähernd 0, was mit sehr hohen Austauschstromdichten korreliert.

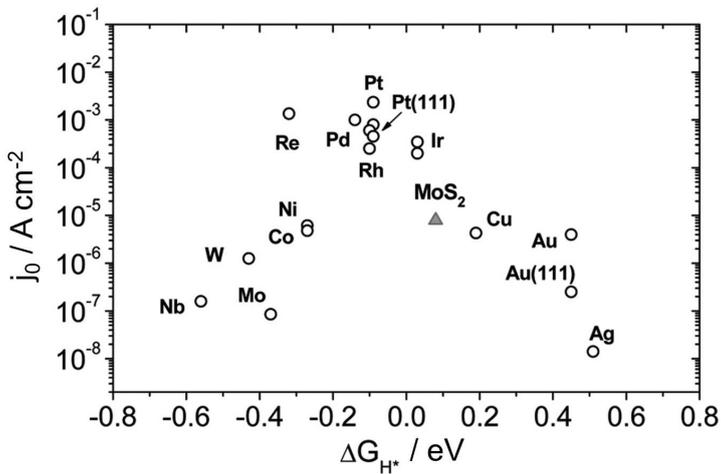


Abbildung 2.2: Vulkan-Kurve für die Austauschstromdichte der Wasserstoffentwicklung an unterschiedlichen Metallen als Funktion der freien Bindungsenthalpie der Metall-Wasserstoff-Bindung.[65]

Jedoch sind die Daten von ΔG_{H^*} für das Zwischenprodukt $M-H^*$ experimentell nicht zugänglich, sodass die Werte für ΔG_{H^*} indirekt ermittelt werden müssen. Skúlason *et al.*[64] lösten dieses Problem, indem sie die fehlenden Daten mittels Dichtefunktionaltheorierechnungen (DFT) ermittelten. Diese berechneten ΔG_{H^*} -Werte spiegeln die von Trasatti *et al.*[61] experimentellen Befunde sehr gut wider. Für ein besseres Verständnis der Einflussfaktoren auf die Stärke der Wasserstoffadsorption an der Metalloberfläche wurden ebenfalls DFT-Rechnungen durchgeführt, um die Wechselwirkung zwischen den Elektronenbändern der Katalysatormetalle und des Wasserstoffs zu verstehen. Dabei wurden die d-Band Zentrumstheorie entwickelt, die sich mit der energetischen Änderung der zentralen

Position des d-Bandes relativ zum Fermineau (ϵ_D) während der Adsorptionsprozesse beschäftigt[66]:

Bei der Adsorption eines Protons an der Katalysatoroberfläche bildet sich eine Wasserstoff-Metallbindung, an der die 1s-Orbitale des Wasserstoffes und die d-Valenzbandelektronen des Katalysators beteiligt sind. Hierbei bildet sich ein vollständig gefülltes, bindendes σ -Orbital und ein teilweise gefülltes, antibindendes σ^* -Orbital. Die Stabilität dieser Bindung hängt im Wesentlichen von der Belegung des antibindenden Orbitals ab. Je mehr Elektronen das σ^* -Orbital belegen, desto schwächer ist die M-H-Bindung. Im Fall von Ni und Pt ergaben DFT-Berechnungen eine geringe Besetzung der antibindenden Orbitale und somit stabile M-H-Bindungen, während die σ^* -Orbitale von Gold und Kupfer unter dem Fermineau liegen und besetzt sind, was zu einer schwachen Wasserstoffadsorption führt(siehe Abbildung 2.3). Somit ist die Position des d-Bandes ausschlaggebend für die Stabilität der Wasserstoff-Metall-Bindung. Ist das d-Bandzentrum nahe am Fermilevel des Metalls, wird das gebildete σ^* -Orbital ebenfalls hoch liegen und schwach besetzt sein.

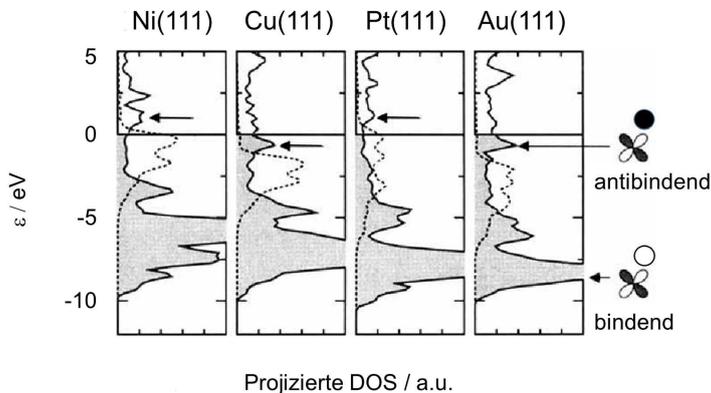


Abbildung 2.3: Projizierte Zustandsdichte (PDOS) nach Chemisorption des H-Atoms an (111)-Metalloberflächen (Pt, Ni, Cu, Au). Die gestrichelten Linien zeigen die Zustandsdichte der Metalle vor der Chemisorption. Entnommen und modifiziert aus.[66]

Die berechnete d-Bandposition des Platin spiegelt die experimentellen Daten ebenfalls wieder. Das antibindende Orbital ist nur teilweise besetzt, sodass die H^{*}-Spezies weder zu stark noch zu schwach an Platin gebunden ist.

Die Lage des d-Bandzentrums bestimmt die Stärke der Wasserstoffadsorption an der Katalysatoroberfläche und somit auch die Austauschstromdichte der Wasserstoffentwicklungsreaktion. Eine Veränderung der katalytischen Eigenschaften eines Stoffes kann somit durch eine Änderung der elektronischen Struktur erzielt werden.[67] Diese Änderung kann durch Legieren von Platin mit anderen Metallen erfolgen. Die Modifikation der elektronischen Struktur, also die Verschiebung des d-Bandzentrums, und die damit einhergehende Verbesserung der Aktivität lässt sich auf geometrische Effekte zurückfüh-

ren.[68] Diese kommen zustande, wenn die einzelnen Metalle des bimetallische Katalysators unterschiedliche Gitterkonstanten aufweisen und so die mittleren Metall-Metall-Bindungslängen verändert werden.[33] Durch eine Verkleinerung der Abstände wird die Überlappung der d-Orbitale vergrößert, was zu einer Verbreiterung und Erniedrigung der d-Band-Energie führt.[69] Hieraus resultiert eine niedrigere dissoziative Adsorptionsenergie von Wasserstoff auf der Metalloberfläche.[70] Diesen Effekt haben Jia *et al.*[71] für Pt₃Ni-Nanopartikeln mittels EXAFS-Spektroskopie (englisch: extended X-ray absorption fine structure) beobachtet und mit DFT-Rechnungen bestätigt. Es wird eine Kompression der Pt-Pt-Bindungslänge von 2,75 Å (mittleren Bindungslänge von reinem Platin) auf eine mittlere Bindungslänge von 2,70 Å beobachtet, die eine Verschiebung des d-Band-Zentrums von Pt₃Ni-Nanopartikeln um ca. 0,3 eV im Vergleich zu reinen Platin-Nanopartikeln verursacht.

Ein weiterer Effekt wird generell durch die Bildung von Heteroatomverbindungen an der Katalysatoroberfläche hervorgerufen und in der Literatur als Ligandeneffekt bezeichnet. Ligandeneffekte verändern die Struktur des d-Bands durch einen Ladungsaustausch von benachbarten, unterschiedlichen Oberflächenatomen.[72, 73] In einer EXAFS und XAS (englisch: X-ray absorption spectroscopy) Untersuchung an Pt₃Ni- und Pt₃Co-Nanopartikeln wiesen diese mehr d-Band-Elektronenleerstellen als reine Platin-Nanopartikeln auf, was auf einen Ligandeneffekt zurückgeführt wurde.[74, 75] Mit sinkender Besetzung des d-Bandes verschiebt sich auch das Fermi-Niveau zu negativeren Werten, sodass das d-Band-Zentrum des Katalysators relativ zur Fermi-Energie ansteigt.[66, 76] Dies hat, im Vergleich zu reinem Platin, eine schwächere Anbindung des Wasserstoffes zur Folge, was zu einer Steigerung der Aktivität bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion führt.[69]

2.4 Ansätze zur Reduktion des Platinanteils

Platin, das auf Ruß geträgert ist, wird hauptsächlich als Kathodenkatalysator in der PEM-Elektrolyse eingesetzt. Während kommerzielle PEM-Elektrolyseure eine Kathodenbelastung von 1 bis 3 mg_{Pt} cm⁻² verwenden, liegen diese in Publikationen zur PEM-Elektrolyse im Bereich von 0,2 bis 1 mg_{Pt} cm⁻². [39] In diesem Abschnitt werden die aus der Literatur bekannten Ansätze zur Senkung der Platinmenge auf der Kathode vorgestellt und die zugrundeliegenden Mechanismen erläutert. Im Wesentlichen werden in der Literatur drei Ansätze zur Reduktion des Platinanteils verfolgt. Zum einen soll durch eine Verkleinerung der Platinpartikel eine Vergrößerung der Platinoberfläche herbeigeführt werden, was ebenfalls eine Steigerung der Aktivität bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion zur Folge hat. Dieser Ansatz wird in Abschnitt 2.4.1 näher beleuchtet. Anschließend werden in Abschnitt 2.4.2 edelmetallfreie Katalysatoren vorgestellt und deren Potential analysiert. Im Abschnitt 2.4.3 werden Grundtypen von Katalysatoren und deren Syntheserouten vor-

gestellt, die die im Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Effekte zur Aktivitätssteigerung nutzen. Anschließend werden in den Abschnitten 2.4.4 und 2.4.5 neuartige Katalysatoren vorgestellt.

2.4.1 Erhöhung der Katalysatorausnutzung

Bei der Herstellung der Elektrodenschichten mittels verschiedener Beschichtungsverfahren, z.B. dem Rakeln und Aufpressen von Elektroden auf protonenleitende Membranen, wird das Ionomer Nafion hinzugefügt, um zwei Funktionen zu erfüllen. Zum einen dient dieses Ionomer als Binder, um die dreidimensionale Struktur der Elektrode aufrecht zu halten.[39] Zum anderen gewährleistet das Ionomer den Protonentransport von der Membran zu den aktiven Zentren des Katalysators.[16] Da dieses Ionomer ein schlechter elektrischer Leiter ist, muss bei der Herstellung der Elektroden darauf geachtet werden, die ionische Leitfähigkeit ausreichend hoch einzustellen, ohne den elektrischen Kontakt des aktiven Materials zu behindern. Zuletzt sollte der Abtransport des Produktgases und des Wassers durch eine poröse Struktur der Elektrode ermöglicht sein. Durch die Wahl des Ionomeranteils kann die Elektrode hinsichtlich der Aktivität und Langzeitstabilität optimiert werden.[16] Zur Zeit werden auf der Kathode eines PEM-Elektrolyseurs Katalysatoren aus kohlenstoffgeträgerten Platinpartikeln mit einem Platingewichtsanteil zwischen 10 und 60 % verwendet.[39] Durch Verwendung von Katalysatoren mit einem geringen Platinanteil kann die Kathodenbeladung auf $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ reduziert werden.[27] Bei einer Verkleinerung der Partikeldurchmesser wird das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis vergrößert.[77] Das steigende Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis schlägt sich in der elektrochemisch aktiven Oberfläche des Platins nieder und führt zu deren Vergrößerung. Untersuchungen im Bereich der Brennstoffzelle zur elektrochemischen Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktionsreaktion (englisch oxygen reduction reaction, ORR) und der Wasserstoffoxidationsreaktion (hydrogen oxidation reaction, HOR) von Platinanopartikeln zeigten jedoch, dass die Partikelgrößenabnahme nur bis zu einem gewissen Grad eine Aktivitätszunahme bewirkt. Bei der Wasserstoffoxidationsreaktion bzw. Wasserstoffentstehungsreaktion liegt die mit DFT-Methoden berechnete Grenze für den Platinpartikeldurchmesser bei 2 nm und bei der ORR bei 3 nm.[78] Sinkt der Partikeldurchmesser bei gleichbleibender Beladung weiter, nimmt die aktive Oberfläche zwar zu, doch die Aktivität pro Fläche bzw. die Austauschstromdichte nimmt ab. Die Aktivität bezüglich der HER/HOR nimmt in der Reihenfolge der Facetten von Platinpartikeln $\{110\} > \{100\} > \{111\} \approx$ Kanten der Facetten ab.[64, 79] Durch die Reduzierung der Partikelgröße nimmt ebenfalls die Größe der aktiven Platinfacetten ab und es entstehen mehr Kanten zwischen den einzelnen Facettentypen, was einer Reduzierung der Aktivität gleichkommt.[30] Die Platinatome in den Kanten sind unterkoordiniert und es stehen weniger benachbarte Platinatome an der Oberfläche zur Verfügung. Dies hat im Vergleich zu den anderen Platinfacetten ei-

ne stärkere Bindung von adsorbierten Atomen - also $|\Delta G_{H^*}| \neq 0$ - zur Folge.[29] Da den Kantenatomen weniger Platinnachbarn zur Verfügung stehen, ist auch die Anzahl der aktiven Zentren zur Rekombination von Protonen geringer, was die Reaktion ebenfalls hemmt. Laut DFT-Rechnungen sollte die Platinpartikel eines idealen Katalysators einen Durchmesser von 2 nm besitzen und aus $\{110\}$ oder $\{100\}$ Facetten bestehen.[29]

2.4.2 Substitution des Platins durch edelmetallfreie Katalysatoren

Die Enzyme Hydrogenase und Nitrogenase sind in der Lage die Wasserstoffentstehungsreaktion zu katalysieren.[21] Dabei bestehen die aktiven Zentren dieser Enzyme aus den unedlen Metallen Fe, Mo oder Ni.[80, 81] Bei der Entwicklung von edelmetallfreien Katalysatoren wird nun der Ansatz verfolgt, die aktiven Zentren der Enzyme nachzubilden.[21] Hierzu werden DFT-Rechnungen und Synthesen ähnlicher Verbindungen durchgeführt.

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen, die später mit elektrochemischen Experimenten validiert wurden, konnten Hinneman *et al.*[21] MoS_2 als geeigneten Katalysator für die Wasserstoffentstehungsreaktion identifizieren und später synthetisieren. Elektrochemische Untersuchungen ergaben, dass bei einer Überspannung von -100 mV vs. RHE (engl. reversible hydrogen electrode, reversible Wasserstoffelektrode) die Wasserstoffproduktion einsetzte. Bei Platin setzt diese Reaktion schon bei 0 vs. RHE ein. Dieses Material kristallisiert in einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung, wobei die einzelnen S-Mo-S-Schichten einen Stapel bilden, der durch Van der Waals-Kräfte zusammengehalten wird.[82] Diese Anordnung hat zur Folge, dass die elektrische Leitfähigkeit dieses Materials senkrecht zur Stapelrichtung um den Faktor 2200 kleiner ist als in Stapelrichtung. Soll dieses Material als Katalysator verwendet werden, muss die Leitfähigkeit erhöht werden. Dies kann durch Doping mit Fremdmetallen, z.B. Kupfer[83], Kobalt, Eisen oder Nickel[84], oder durch die Synthese von Monolagen des MoS_2 auf einem leitfähigem Träger, z.B. Graphen[85] oder Kohlenstoffnanoröhren[86] erfolgen. Durch die letztgenannten Optimierungen konnte eine Wasserstoffentwicklung schon bei -0,07 V vs. RHE beobachtet werden.

Eine weitere Klasse von edelmetallfreien Katalysatoren für die Wasserstoffentstehungsreaktion sind Nickelphosphide. In 2005 konnten Liu *et al.*[87] mittels DFT-Rechnungen eine Eignung des NiP_2 als Katalysator für die Wasserstoffentstehungsreaktion zeigen, denn ΔG_{H^*} dieser Verbindung lag bei annähernd 0. Nickelphosphidhohlkugeln wurden von Popczun *et al.* [88] als vielversprechender Katalysator vorgestellt, der ebenfalls bei einer Überspannung von -0,07 V vs. RHE eine Wasserstoffentwicklung aufwies. Aufgrund der Hohlkugelstruktur wurde die aktive Oberfläche und somit die Aktivität vergrößert.

Fan *et al.*[89] synthetisierten Übergangsmetallcarbide, die jeweils aus Co, Fe oder Ni bestanden, mit einem chemischen Gasabscheidungsverfahren. Durch das Einkapseln der Übergangsmetalle in einer Kohlenstoffhülle wurde deren Stabilität in einer sauren Umgebung erhöht. Jedoch begann die Wasserstoffentwicklung erst bei einer Überspannung von

-35 mV vs. RHE. Die edelmetallfreien Katalysatoren sind eine kostengünstige Alternative zu Platin. Jedoch liegen die Austauschstromdichten der Alternativkatalysatoren deutlich unter der von Platin. Dies führt zu hohen Überspannungen an der Kathode bzw. zu hohen Zellspannungen, was eine geringe Zelleffizienz bedeutet. Zur Zeit können die edelmetallfreien Katalysatoren Platin als aktive Komponente nicht ersetzen. Die finanzielle Einsparung durch die Substitution des Platins wird durch die erhöhten Stromkosten im laufenden Betrieb wieder aufgehoben. Aus diesem Grund werden edelmetallfreie Katalysatoren nicht in Rahmen dieser Arbeit untersucht.

2.4.3 Katalysatorgrundtypen

In der Literatur werden zwei Klassen von Katalystortypen diskutiert, die Ligandeneffekte und geometrische Effekte zur Steigerung der katalytischen Aktivität ausnutzen. Zum einen werden Katalysatoren mit einer Kern/Schale-Architektur (englisch Core/Shell) untersucht, wobei die Schale aus Platin besteht,[73, 90] und zum anderen platinbasierte Legierungen[91]. Kern/Schale-Partikel werden generell in einer zweistufigen Synthese gebildet. Zuerst wird der metallische Kern, der die Ligandeneffekte und geometrischen Effekte in der Platinhülle induziert, durch Reduktion von Metallsalzen erzeugt[92]. Anschließend kann die Schale durch eine galvanische Austauschreaktion, bei der die Oberflächenatome des Kerns durch Platinionen oxidiert werden und sich Platin abscheidet, erzeugt werden.[93] Eine weitere Methode ist die Reduktion von Platinsalzen durch Lösungsmittel, z.B. Ethylenglykol, Ölsäure oder Oelamin auf der Kernoberfläche[94, 95] oder durch reaktives Ultraschallsprühen in einem Wirbelschichtreaktor.[17]

Katalysatoren mit einer Platinlegierung als Aktivkomponente können in weitere Unterklassen eingeteilt werden. Durch (elektro-)chemisches Auslaugen der unedlen Komponente der Legierung können Katalysatoren mit einer an Platin angereicherten Schale erzeugt werden, sodass eine Pseudo-Kern-Schale-Geometrie entsteht.[96–99] Dies ist der Fall für Legierungspartikel mit einem mittlerem Durchmesser unter 15 nm. Sind die Partikel größer, bilden sich mikroporöse Strukturen aus.[100, 101] Eine Folge der mikroporösen Struktur ist eine große aktive Oberfläche, die zu einer Beschleunigung der Reaktionen (ORR, HOR und HER) führt.[102]

2.4.4 Substitution des Platins mit anderen Katalysatoren auf Edelmetallbasis

Es werden nun vielversprechende Katalysatoren vorgestellt, die Edelmetalle als Aktivkomponente verwenden. Amin *et al.*[103] haben Silbernanopartikel synthetisiert, die auf Titan geträgert sind. Mittels Experimenten an der rotierenden Scheibenelektrode in 0,1 mol L⁻¹ Salzsäure konnten die Autoren zeigen, dass dieses Material bezüglich der Wasserstoffent-

stehungsreaktion aktiv ist, jedoch wurden die gemessenen Austauschstromdichten nicht auf die tatsächlichen elektrochemisch aktiven Oberflächen der Katalysatoren bezogen, was die Ergebnisse zu Gunsten des neuen Materials verzerrt.

Durch die Synthese einer bimetallichen Nickel-Gold-Legierung und einem sukzessiven Ätzen des Nickels aus den äußeren Schichten dieser Partikel konnten Lv *et al.*[104] einen Katalysator mit einer Kern/Schale-Struktur erzeugen, dessen elektrochemische Parameter, Austauschstromdichte und Durchtrittsfaktor, annähernd den Eigenschaften von Platin entsprechen. Die Steigerung der Aktivität von Gold bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion werden einerseits einer Verschiebung des d-Band-Zentrums sowie einer Ausbildung von unterkoordinierten Goldatomen auf der Oberfläche des Katalysators, die zu einer stärkeren Adsorption von Protonen neigen, zugesprochen. Durch die Verwendung des teuren Rohstoffes Gold konnte eine vergleichbare Aktivität des günstigeren Materials Platin erzielt werden. Eine Senkung der Investitionskosten ist so nicht zu erreichen.

In einer Untersuchung von Palladium als Katalysator für die Wasserstoffentstehungsreaktion konnten Grigoriev *et al.*[105] zeigen, dass bei gleicher Edelmetallbeladung ($0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) und einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} die Zellspannung einer CCM mit einem Palladiumkatalysator 50 mV über der von Platin lag. Bei einer Untersuchung der Austauschstromdichten bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion der Metalle Pt, Ir, Rh und Pd bei 80°C konnten Durst *et al.*[106] zeigen, dass im Vergleich zu Platin die Austauschstromdichte von Palladium um den Faktor 24 kleiner ist und bei 11 mA cm^{-2} liegt. Außerdem beträgt der Durchtrittsfaktor des Palladiums für die Wasserstoffentstehungsreaktion 0,7, was bei höheren Stromdichten einen schnelleren Anstieg der Zellspannung bewirkt.

Die hier vorgestellten Katalysatoren können aufgrund der Faktoren Austauschstromdichte oder Durchtrittsfaktor Platin als Kathodenkatalysator nicht ersetzen. Im Rahmen dieser Arbeit wird diese Art der Katalysatoren nicht weiter untersucht.

2.4.5 Reduktion des Platingehaltes durch neuartige, platinbasierte Katalysatoren

Eine Erhöhung der Aktivität eines Katalysators bezüglich der HER kann durch eine Kombination von Platin mit einem anderen Metall erfolgen und so eine Änderung der elektronischen Struktur herbeiführen.[67] Um die Menge an möglichen Legierungen einzugrenzen, entwickelten Greeley *et al.*[33] eine computergestützte Screeningmethode. Die Autoren untersuchten diverse Legierungen und bewerteten deren Aktivität anhand von ΔG_{H^*} (siehe Abbildung 2.4).[33] So konnten sie eine Erhöhung der Austauschstromdichte eines Platinkatalysators durch den Einbau von Bismutatomen in das Platingitter theoretisch zeigen und anhand von Experimenten an einem Pt(111)-Einkristall, den sie mit Bismut modifizierten, validieren. Die Austauschstromdichte wurde um 50 % erhöht.

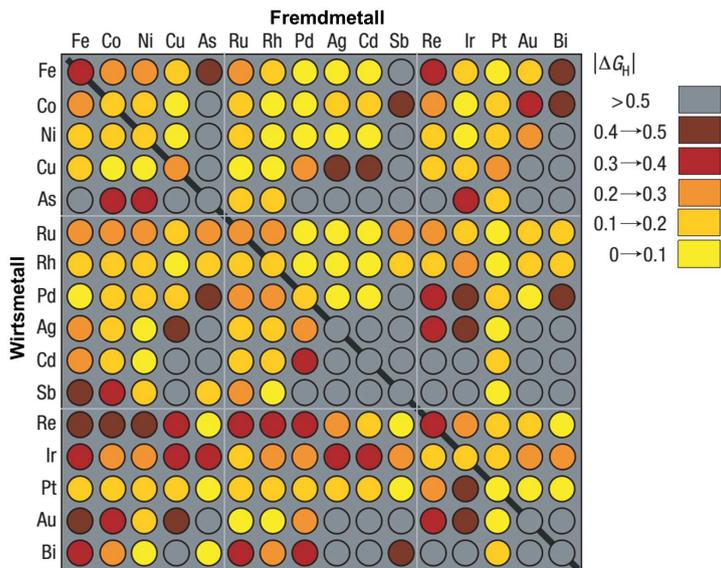


Abbildung 2.4: Dichtefunktionaltheorie-Ergebnisse der Berechnung von freien Adsorptionenthalpien von Wasserstoff an Oberflächen von Modellkatalysatoren. Hierzu wurde die Oberfläche des Wirtsmetalls modifiziert, sodass die zweite Lage aus einem Fremdmetall besteht. Die Spalten zeigen die Elemente des Fremdmetalls an und die Zeilen die Elemente des Wirtsmetalls.[33]

Li *et al.*[107] haben einen Katalysator mit einer Aktivkomponente aus tetragonal flächenzentrierten PtFe-Nanopartikeln hergestellt, die eine hohe Massenaktivität bezüglich der Sauerstoffreduktionsreaktion und der Wasserstoffentstehungsreaktion aufweisen. Die hohe Reaktivität dieses Materials wird auf eine veränderte, elektronische Struktur des Katalysators, die durch eine Zugspannung innerhalb der Partikel bewirkt wird, zurückgeführt, während die hohe Stabilität, welche mittels beschleunigten Alterungstest gezeigt wurde, mit der hohen Kristallordnung erklärt wird. Dieser Katalysator stellt eine vielversprechende Alternative zu den kommerziell erhältlichen kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysatoren dar. Nachteilig ist jedoch die vierstufige Synthese dieser Partikel, die vornehmlich unter Schutzgas durchgeführt werden muss. Eine Hochskalierung dieses Prozesses und somit die Kommerzialisierung gestalten sich daher schwierig.

Debe *et al.*[18] untersuchten ebenfalls neuartige Katalysatoren für die Wasserstoffentstehungsreaktion auf Basis von nanostrukturierten Dünnschichten (engl. NSTF: nano structured thin films), die sie mittels Sputtern mit einer Legierung aus Platin, Mangan und Kobalt mit einer Beladung von $0,15 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ beluden. Polarisationskurven dieses Materials zeigen keinen Unterschied zu dem verwendeten, platin-basierten Vergleichskatalysator. In 2013 untersuchten Wang *et al.* diese ternäre Legierung mit Hilfe einer Wasserstoffpumpenanordnung.[108] Die Autoren zeigen, dass die Austauschstromdichte dieses

Materials bei 480 mA cm^{-2} liegt. Jedoch verwendeten die Autoren in ihrem Messaufbau eine zu niedrig beladene Anode, die gleichzeitig auch als Referenzelektrode diente. Diese Messwerte könnten hierdurch verzerrt sein, da eine niedrig beladene Anode ebenfalls eine messbare Überspannung besitzt, und so nicht als Referenzelektrode einsetzbar ist.[106] Mit einer galvanische Austauschreaktion an einem mikroporösen Kupferschwamm konnten Rezaei *et al.*[109] einen ebenfalls porösen Platin-Palladium-Katalysator herstellen, dessen Aktivität bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion um 40 % höher lag als die eines Pendants aus porösem Platin. Niu *et al.* [32] konnten nachweisen, dass eine mikroporöse Struktur des Katalysators zu einer Erhöhung der aktiven Oberfläche führt. So konnten sie eine Steigerung der Aktivität um 50 % erreichen.

In einer Untersuchung zu platinbasierten Katalysatoren für die Wasserstoffentstehungsreaktion im sauren Medium konnte Dominguez-Crespo [110] einen synergetischen Effekt von Nickel auf Platin hinsichtlich der Aktivität der HER nachweisen. Die Steigerung der Aktivität wurde mittels Experimenten im Dreielektrodenaufbau nachgewiesen. Wang *et al.*[17] konnten einen Ru@Pt-Katalysator mit einer Kern/Schale-Struktur synthetisieren, der bei elektrochemischen Experimenten in einer Dreielektrodenmesszelle die gleiche Aktivität eines kommerzieller Platinkatalysator aufwies, obwohl 80 % weniger Platin eingesetzt wurde.

Aus der vorgestellten Literatur geht hervor, dass eine Steigerung des Platins bezüglich der HER durch Legieren mit Metallen wie Bismut[111], Nickel[110] oder Palladium[109] möglich ist. Des Weiteren führt eine poröse Struktur des Katalysators zu einer hohen aktiven Oberfläche, was sich ebenfalls positiv auf die Aktivität des Katalysators auswirkt. Im Rahmen dieser Arbeit werden nun diese beiden Ansätze kombiniert und mikroporöse Katalysatoren aus PtNi und PtBi hergestellt.

2.5 Degradationsuntersuchungen an Kathoden von PEM-Elektrolyseuren

Neben einer hohen Zelleffizienz soll der Stack eines PEM-Elektrolyseurs eine geringe Alterung aufweisen, um Laufzeiten von mindestens 40000 h zu gewährleisten. Bei der Reduktion des Platinanteils auf der Kathode muss sowohl die Aktivität als auch die Stabilität des verwendeten Katalysator untersucht und optimiert werden. Im folgenden werden Untersuchungen zur Langzeitstabilität von PEM-Elektrolyseuren vorgestellt und die Kathode als eine Ursache für die Zellalterung identifiziert. Anschließend werden aus der PEM-Brennstoffzellenliteratur bekannte Mechanismen vorgestellt, die die Degradation der Platinpartikel auf der Kathode eines PEM-Elektrolyseurs verursachen könnten.

2.5.1 Langzeituntersuchungen an PEM-Elektrolyseuren

Ayers *et al.*[112] demonstrierten einen PEM-Elektrolyseur, der während einer Laufzeit von 60000 h eine Degradationsrate (Zunahme der Zellspannung) von $4 \mu\text{V h}^{-1}$ zeigt. Die Zellspannung stieg während des konstanten Betriebes von 1,9 V auf 2,3 V an. Jedoch wiesen die Elektroden dieses Stacks eine hohe Edelmetallbeladung auf und eine moderate Stromdichte von $1,6 \text{ A cm}^{-2}$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde für diesen Langzeittest gewählt.[112] Alterungseffekte der Elektroden können durch die hohe Elektrodenbeladung abgeschwächt werden. Bei den veröffentlichten Daten ist jedoch auffällig, dass eine Schwankung der Zellspannung von ca. 150 mV auftritt, die von den Autoren nicht kommentiert wurde. Des Weiteren wurde keine Analyse der Mechanismen, die für die Erhöhung der Zellspannung verantwortlich sein könnten, publiziert.

In einer Studie von Debe *et al.*[18] wurde die Langzeitstabilität von katalysatorbeschichteten Membranen auf Basis von nanostrukturierten Dünnschichten untersucht. Die Autoren haben eine Auflösung des Platins auf der Kathode und einer Abscheidung von Platin auf der Anode mittels ICP-AES (Atomemissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma) nachgewiesen. Jedoch wurde der genau Degradationsmechanismus nicht untersucht. Der Einfluss der Kathodendegradation auf die Zellspannung wurde von Sun *et al.*[35], Wang *et al.*[113] und Millet *et al.*[34] analysiert. Diese Arbeitsgruppen kommen zu dem Schluss, dass eine Verunreinigung des Wasser, die durch Metallionen aus den verwendeten Metalleitungen und Verschraubungen verursacht wird, zu einer Vergiftung der Kathode führt. Als Folge dessen steigt die Kathodenüberspannung an.

Eine Vergrößerung und Koaleszenz der Platinpartikel auf der Kathode von PEM-Wasserelektrolyseuren, die bei konstanten Stromdichten betrieben wurden, wurde jeweils von Wei *et al.*[114] und Millet [34] beobachtet. Die Autoren stellen fest, dass das Platinpartikelwachstum zu einem Verlust an elektrochemisch aktiver Oberfläche führt, was wiederum einen Anstieg der Kathodenüberspannung bewirkt. Rakousky[36] und Siracusano[37] konnten ebenfalls ein Platinpartikelwachstum unter PEM-Elektrolysebedingungen beobachten. Jedoch wurden die genauen Mechanismen und Bedingungen, die für das Partikelwachstum verantwortlich sind, nicht untersucht. Aus der Literatur zur PEM-Brennstoffzelle ist bekannt, dass eine Alterung von kohlenstoffgetragerten Platinpartikeln erst ab einem Potential von 0,8 V vs. RHE beobachtet wird.[115] Jedoch liegt das Potential der Kathode eines PEM-Elektrolyseurs während des Betriebs unter 0 V vs. RHE[105], und dennoch wird bei einer konstanten Betriebsweise des Elektrolyseurs eine Alterung der Kathode beobachtet. Eine mögliche Erklärung für diese beobachtete Degradation können noch nicht identifizierte Alterungsmechanismen sein, die nur bei der Wasserstoffentstehungsreaktion auftreten. Eine weitere Erklärung ist der Potentialverlauf der Kathode nach dem Abschalten des PEM-Elektrolyseurs. Während des Betriebs eines Elektrolyseurs findet eine Permeation der Produktgase durch die Membran statt, sodass Wasserstoff auf der An-

odenseite und Sauerstoff im Wasserstoff vorgefunden werden kann. Diese Prozesse sind diffusionskontrolliert, eine Permeation findet durchgehend statt. Bei entsprechend hohen Stromdichten wird durch die Bildung der Produktgase in den Halbzellen das permeierte Gas verdünnt. Wird jedoch die Elektrolyse gestoppt, reichern sich die Gase in den Halbzellen an. Brightman *et al.* [116] haben den Effekt der Permeation von Sauerstoff auf die Kathodenseite eines Elektrolyseurs untersucht und festgestellt, dass das Vorhandensein von Sauerstoff auf der Kathodenseite zu Potentialen von 1 V vs. RHE führt, was eine Degradation des Platins zur Folge haben kann. Diese hohen Kathodenpotentiale nach dem Abschalten des PEM-Elektrolyseurs ermöglichen Alterungsphänomene, die aus der PEM-Brennstoffzelle bekannt sind. Diese sind im nachfolgenden Abschnitt zusammengefasst.

2.5.2 Degradationsmechanismen von kohlenstoffgeträgerten Platin-katalysatoren

Im folgendem werden die Degradationsmechanismen von kohlenstoffgeträgerten Platinpartikeln vorgestellt, die aus Langzeituntersuchungen von PEM-Brennstoffzellen bekannt sind. Diese Mechanismen treten vorwiegend auf der Kathode der PEM-Brennstoffzellen auf, da im laufenden Betrieb Kathodenpotentiale zwischen 0,6 und 1 V vorherrschen können. Während des Dauerbetriebs eines PEM-Elektrolyseurs verbleiben die Kathodenpotentiale im negativen Bereich, womit die meisten Degradationsprozesse ausgeschlossen werden können. Erst beim Abschalten des Elektrolyseurs können Potentiale im Bereich von 0,8 bis 1,1 V vs. RHE erreicht werden.[116]

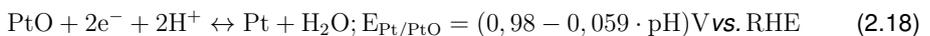
Platinauflösung

In der Literatur[117, 118] wird die Platinauflösung hauptsächlich auf drei Reaktionen zurückgeführt.

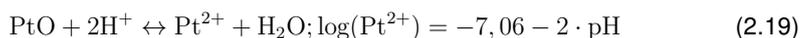
A. Direkte Auflösung:



B. Oxidbildung:



C. Chemische Auflösung des Oxids:



Hieraus lassen sich zwei Routen für die Auflösung von *bulk* Platin ableiten. Zum einen

kann eine direkte Auflösung von Platin zu Pt^{2+} über die Reaktion A stattfinden, zum anderen kann die Oberfläche des Platins oxidiert werden (Reaktion B) und das gebildete Oxid kann chemisch aufgelöst werden (Reaktion C). Untersuchungen an *bulk* Platin haben ergeben, dass ab einem Potential von 0,85 V vs. RHE eine Adsorption von Hydroxid stattfindet, die eine Vorstufe des Platinoxids ist.[115, 119, 120] Ab einem Potential von 1 V vs. RHE ist die Hälfte der Oberfläche mit einer Schicht aus chemisorbiertem Sauerstoff bedeckt.[115, 118–120] Wird das Potential weiter auf einen Wert von 1,1 V vs. RHE erhöht, findet die Bildung von Platinoxid auf der Oberfläche statt. Die Oberfläche wird durch das Oxid passiviert und eine Auflösung des Platins über den Mechanismus A) verhindert.[118] Tang *et al.*[118] haben die Auflösung von Platinanopartikel mit einem Durchmesser unter 5 nm mittels DFT, einer Berechnung von Pourbaix-Diagrammen, und elektrochemischen Experimenten untersucht. Bei den elektrochemischen Experimenten haben die Autoren *in situ* die potentiostatische Auflösung von Platinpartikeln mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie beobachtet. Platinpartikel unter 1 nm lösten sich bei Potentialen von 0,75 V vs. RHE auf, während die Auflösung von Platinpartikel mit einem Durchmesser von 1,4 nm ab einem Potential von 0,9 V beobachtet wurde. Die Autoren haben eine Abhängigkeit des Auflösungspotentials der Platinpartikel von deren Durchmesser festgestellt. Diese Abhängigkeit des Auflösungspotentials V_{diss} vom Durchmesser r kann in Form einer Gleichung beschreiben werden:

$$V_{\text{diss}} = (1,067 - 0,127(2/r))\text{V} \quad (2.20)$$

Partikel mit einem Durchmesser von 0,5 und 1 nm lösen sich demnach bei einem Potential von 0,56 und 0,813 V auf. Die berechneten Pourbaix-Diagramme zeigen, dass die elektrochemische Auflösung nach Reaktion A) bei Partikeln mit einem Durchmesser unter 1 nm anfängt, bevor eine passivierende Oxidschicht gebildet wurde. Die Autoren[118] kommen ebenfalls zu dem Schluss, dass das Auflösungspotential mit dem chemischen Potential der Partikel korreliert. Für die Abschätzung des chemischen Potentials wird die Gibbs-Thompson-Gleichung verwendet.[121] Diese beschreibt das chemische Potential $\mu(r)$ eines Metallatoms in einem Partikel mit dem Radius r :[122]

$$\mu(r) = \mu(\text{bulk}) + \frac{2\gamma_{\text{Pt}} \cdot V_{\text{Pt}}}{r} \quad (2.21)$$

Hierbei ist γ_{Pt} die Oberflächenspannung, $\mu(\text{bulk})$ ist das chemische Potential von Bulkplatin und V_{Pt} ist das molare Volumen des Bulkmetalls. Mit einem kleiner werdenden Partikeldurchmesser steigt das chemische Potential des Partikels, was zu einer Beschleunigung der Partikelauflösung führt.[123, 124] Zu einem ähnlichen Ergebnis sind auch Holby *et al.*[125] gelangt. Die Autoren stellen ebenfalls fest, dass sich Platinpartikel mit einem Durchmesser unter 3 nm bevorzugt auflösen und nur Partikel mit Durchmessern zwischen 4 und 5 nm verbleiben. Die Autoren stellen ebenfalls fest, dass im Vergleich zu einem

konstanten Potential das Zyklieren des Potentials die Auflösung der Partikel beschleunigt. Bildet sich eine passivierende Platinoxidschicht auf den Partikeln aus, so wird diese beim Zyklieren reduziert, was eine Aufrauung der Oberfläche zur Folge hat. Es liegen nun mehr Platinatome auf der Oberfläche der Partikel vor, die unterkoordiniert sind und ein höheres chemisches Potential aufweisen. Diese unterkoordinierten, Platinoberflächenatome bilden bevorzugt Oxide, die dann anhand der Reaktion C) aufgelöst werden können.[125]

Die Stabilität eines Partikels kann auch über dessen kohäsive Energie beschrieben werden. Das ist die Energie, die nötig ist, um ein Atom aus dem Clusterverbund zu entfernen. Wang *et al.* [126] haben mittels DFT-Rechnungen die kohäsiven Energien von unterschiedlichen Platinclustern berechnet und aus diesen Ergebnissen eine Gleichung zur kohäsiven Energie von Platinpartikeln abgeleitet:

$$|E_{coh}| = 5,85 \text{ eV} - 4,93 \text{ eV} \cdot N^{-1/3} \quad (2.22)$$

Hierbei entspricht N der Anzahl der Platinatome eines Clusters.[126] Mit einer sinkenden Anzahl Atomen in dem Platincluster bzw. mit kleiner werdenden Platinpartikeln nimmt die kohäsive Energie und die Stabilität der Partikel nimmt ab, da einzelne Atome aus dem Verbund leichter entfernt werden können. Die Autoren führen dies auf die steigende Anzahl an unterkoordinierten Platinatomen auf der Oberfläche der Cluster zurück. Diese Oberflächenatome haben eine schwächere Pt-Pt-Bindung.

Die gebildeten Platinionen können über die Ostwaldreifung zu einem Wachstum der Platinpartikel führen. Des Weiteren kann eine Reduktion der Platinionen durch Wasserstoff im Ionomer oder der Membran stattfinden.[115] Besteht keine elektrische Kontaktierung dieser neugebildeten Partikel an die Elektrode, nehmen diese Partikel nicht an der elektrochemischen Reaktion teil und ein Verlust an ECSA wird beobachtet.

Kohlenstoffkorrosion

Kohlenstoffruß wird als Trägermaterial für Platinpartikel verwendet, da es eine große Oberfläche von 250 bis 1300 m² g⁻¹ hat,[127] was eine gute Platinpartikeldispersion auf der Oberfläche ermöglicht, und eine hohe elektrische Leitfähigkeit von 21,6 S cm⁻¹[128]. Das Standardpotential von Kohlenstoff beträgt $E^0 = 0,294 \text{ V}$, was aus thermodynamischer Sicht zur Auflösung des Kohlenstoffes führen sollte, da die Potentiale der Kathode der Polymerelektrolytbrennstoffzelle im Betrieb wesentlich größer als 0,3 V vs. RHE sind.[47] Jedoch ist dieser Prozess kinetisch gehemmt und erst bei Potentialen über 0,9 V wird eine Kohlenstoffkorrosion beobachtet. Die Korrosion der Rußpartikel setzt hauptsächlich in der Mitte der Partikel ein, sodass diese ausgehöhlt werden[129]. Kohlenstoffauflösung findet aber auch an der Oberfläche statt, wobei die Fläche unter den Platinpartikeln zersetzt werden kann. Der Verlust des elektrischen Kontaktes der Platinpartikel führt zu einer geringeren elektrochemisch aktiven Oberfläche und zu einer geringeren Aktivität der Elektrode.

Zudem kann die Aushöhlung der Rußpartikel zu einem Verlust der strukturellen Integrität der Katalysatorpartikel führen. Bei einem Kollaps vieler Rußpartikel kann die Struktur dahingehend beeinträchtigt werden, dass Teile der Elektrode nicht mehr elektrisch kontaktiert sind. Des Weiteren kann der ionische Transport oder die Verteilung des Wassers behindert werden.[115]

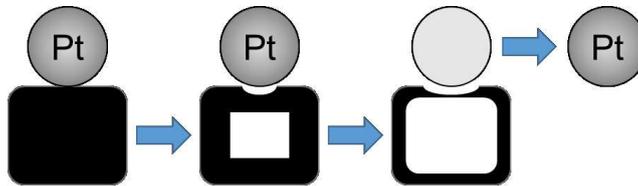


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Kohlenstoffkorrosion.

Smoluchowski-Reifung

Die Wanderung von Platinpartikeln auf dem Kohlenstoffträgermaterial und die anschließende Koaleszenz mehrerer Platinpartikel zu größeren Aggregaten wird als Smoluchowskireifung bezeichnet. Eine Loslösung der Platinpartikel vom Trägermaterial kann ab einem Potential von 0,4 V vs. RHE erfolgen.[130] Die Bewegung der Platinpartikel ist auf die brownische Molekularbewegung zurückzuführen. Bei dieser Art der Degradation findet keine Platinauflösung statt, sondern eine Diffusion von Platinatomen von kleineren Partikeln zu größeren hin.[131] Die Triebkraft dieses Vorgangs ist die Minimierung der Oberflächenenergie der Platinpartikel durch eine Maximierung der Partikeldurchmesser.[132] Ein Hinweis auf die Smoluchowskireifung ist eine charakteristische Partikelgrößenverteilung, die stark von der Gaussverteilung abweicht. In solchen Histogrammen liegt ein Maximum der Partikelanzahl bei geringen Durchmessern vor und die Partikelanzahl pro Durchmesserklasse nimmt in Form einer inversen Exponentialfunktion ab. Ein weiterer Hinweis auf den Smoluchowskimechanismus ist das Vorliegen von hantelförmigen Platinpartikeln. Meier *et al.* konnten mit Hilfe der Identical location TEM-Methode nachweisen, dass das längliche Verbindungsstück zwischen unterschiedlich großen Platinpartikeln auf die Smoluchowskireifung zurückzuführen ist.[38] Aufgrund des Partikelwachstums nimmt die elektrochemisch aktive Oberfläche ab, was eine Reduzierung der Austauschstromdichte zur Folge hat.

Ostwaldreifung

Bei der Ostwaldreifung handelt es sich um eine Auflösung von kleinen Platinpartikeln und der anschließenden Abscheidung von Platin auf großen Partikeln.[115] Die Triebkraft dieser Reaktion ist die höhere innere Energie kleiner Partikel im Vergleich zu großen

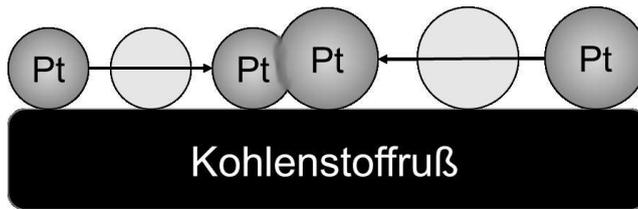


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Smoluchowski-Reifung.

Partikeln. Steigt das Elektrodenpotential während des Abschaltprozess des Elektrolyseurs auf 0,8 V vs. RHE an, so bildet sich eine oxidierte Platinspezies auf der Oberfläche der Platinpartikel.[124] Durch ein Absenken des Potentials wird die Oberfläche wieder reduziert und eine Korrosion des Platins findet statt.[133] Aufgrund der hohen inneren Energie von kleinen Platinpartikeln lösen sich diese bevorzugt auf, wobei Platinionen gebildet werden.[121] Die gelösten Platinionen diffundieren durch den Elektrolyten zu größeren Platinpartikel, wo sie reduziert und als Platin abgeschieden werden. Die elektrische Leitung der Elektronen erfolgt über den Kohlenstoffruß. Ein Hinweis auf die Ostwaldreifung ist ebenfalls eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung des Platins. Eine Lifshitz–Slyozov–Wagner-Verteilung der Partikel wird beobachtet.[134, 135] Dieser Prozess führt zu einer Reduzierung der elektrochemisch aktiven Oberfläche und zu einer Verkleinerung der Austauschstromdichte.

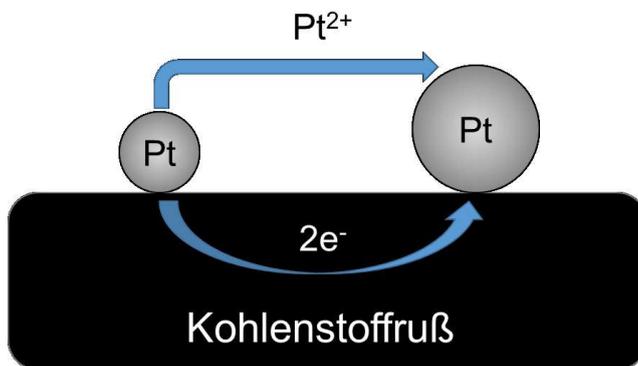


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Ostwald-Reifung.

Platinvergiftung

Eine Verunreinigung des Wassers durch Fremdionen, die auf eine Korrosion von Zellkomponenten, Zuleitungen, Verschraubungen, Korrosion des Katalysators oder einer mangelnden Reinheit des Feedwassers zurückzuführen ist, kann zu einer Erhöhung der Zellspannung führen.[35] Aktive Zentren des Platins können durch Monolagen von Fremd-

metallen blockiert werden und somit die Wasserstoffentstehungsreaktion hemmen. Diese können entstehen, wenn Kationen an der Platinoberfläche adsorbiert werden und bei wesentlich positiveren Potentialen als dem thermodynamischen Potential nach der Nernst Gleichung zum Metall reduziert werden.[1, 136] Bismut, Zinn und Kupfer können schon bei Potentialen von 0,41 V vs. RHE auf der Platinoberfläche gebildet werden. Eisen wird bei einem Potential von 0 V abgeschieden.[137] Ganassin *et al.* konnte zeigen, dass Kalium- und Cäsiumkationen ebenfalls zu einer Verringerung der Aktivität bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion führen.[138]

Degradation in PEM-Elektrolyseuren

Bei einer konstanten Betriebsweise eines PEM-Elektrolyseurs liegt das Kathodenpotential unter 0 V vs. RHE. Somit können Ostwaldreifung, als auch eine Korrosion des Kohlenstoffes als Ursache für ein Partikelwachstum des Platins im laufenden Betrieb ausgeschlossen werden. Lösen sich die Platinpartikel vom Kohlenstoffträgermaterial ab, kann ein Partikelwachstum über den Smoluchowskimechanismus eintreten. Durch Simulation einer kontinuierlichen Betriebsweise eines Elektrolyseurs sollte überprüft werden, ob dieser Mechanismus unter PEM-Elektrolysebedingungen auftreten kann.

Beim Abschalten des Elektrolyseurs kann sowohl Kohlenstoffkorrosion als auch ein Partikelwachstum auftreten. Brightman *et al.* [116] bildeten durch Zyklieren des Kathodenpotentials eines PEM-Elektrolyseurs die Abschaltvorgänge nach. So konnten die Autoren zeigen, dass durch die Abschaltvorgänge eine Abnahme der ECSA der Kathode verursacht wurde. Jedoch untersuchten sie nicht explizit den Einfluss des Zyklierens auf die Platinpartikel des verwendeten Katalysators und der Effekt der so verringerten ECSA auf die Zellspannung wurde ebenfalls nicht analysiert. In Hinblick auf die Reduzierung der Platinbeladung eines PEM-Elektrolyseurs und deren mögliche Auswirkung auf die Langzeitstabilität der Kathode ist es wichtig, den genauen Effekt der Betriebsweise bei konstanter Stromdichte und der Abschaltvorgänge auf die aktive Oberfläche zu untersuchen, da eine Abnahme der aktiven Oberfläche direkt eine Erhöhung der Kathodenüberspannung zur Folge hat(siehe Abschnitt 2.2.1, Gleichung 2.9). Bei der in Abschnitt 2.4.1 vorgestellten Methode den Platinanteil zu reduzieren, werden kleinere Platinpartikel eingesetzt, so dass die aktive Oberfläche erhöht wird. Aus Gleichung 2.21 wird deutlich, dass sich eine Abnahme der Platinpartikeldurchmesser negativ auf die Stabilität der Partikel auswirken sollte. Der Zusammenhang zwischen der Platinpartikelgröße und der Stabilität muss nun unter PEM-Elektrolysebedingungen weiter untersucht werden. Dies kann durch Zyklieren von Kathoden mit unterschiedlichen, mittleren Platinpartikelgrößen untersucht werden. So kann der Verlust der ECSA ermittelt werden. Durch eine statistische Analyse der Partikeldurchmesserverteilung nach den elektrochemischen Experimenten mittels Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) können Schlüsse über den Degradationsmechanismus

gezogen werden. Jedoch ist diese Methode ungenau, da sich die Effekte von mehreren Mechanismen überlagern können.[139] Eine genauere Methode zur Untersuchung von Degradationsmechanismen stellt die Transmissionselektronenmikroskopie an identischen Probenstellen (englisch identical location transmission electron microscopy, IL-TEM) dar, die im nächsten Abschnitt genauer erläutert wird.

2.6 Transmissionselektronenmikroskopie an identischen Probenstellen

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie an identischen Probenstellen handelt es sich um eine *ex situ* Methode, mit welcher die Degradation von Katalysatormaterial untersucht wird. Hierzu wird ein TEM-Netzchen mit einer verdünnten Katalysatorlösung beschichtet und als Arbeitselektrode in einer Dreielektrodenzelle verwendet. Dabei werden Proben vor und nach elektrochemischen Versuchen an identischen Stellen mit (Raster)-Transmissionselektronenmikroskopen analysiert. Da der Ausgangszustand vor und der Endzustand nach dem Experiment exakt definiert ist, ist es möglich, die Bewegung und das Wachstum einzelner Platinpartikel zu beobachten oder die Korrosion des Trägermaterials abzubilden.[139] Im Folgenden werden wichtige Erkenntnisse, die mit dieser Methode erarbeitet worden sind, vorgestellt.

Zana *et al.*[140] haben den Einfluss von unterschiedlichen, beschleunigten Alterungstests auf die Alterung von kohlenstoffgeträgerten Platinpartikeln mittels Transmissionselektronenmikroskopie an identischen Probenstellen untersucht. Beim Zyklieren einer Probe im Bereich von 0,6 und 1 V vs. RHE wurde nur eine Migration der Platinpartikel auf dem Kohlenstoffträgermaterial beobachtet, während das Zyklieren zwischen 1 und 1,5 V vs RHE zu einer Oxidation des Trägermaterials und zu einem Ablösen der Platinpartikel vom Kohlenstoff geführt hat. Perez-Alonso *et al.* konnten eine Auflösung des Platins nach 3000 Zyklen zwischen 0,6 und 1,2 V RHE bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,2 \text{ V s}^{-1}$ in $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ beobachten.[141] Ein weiterer Degradationsmechanismus ist die Agglomeration von Platinpartikeln auf dem Kohlenstoffträgermaterial. Die Bildung von hantelförmigen Platinpartikeln während eines beschleunigten Alterungstest wurde von Mayrhofer *et al.* vorgefunden. Durch eine Migration von Platinpartikeln, bei der mehrere Partikel ein Aggregat bildeten, konnte die Bildung von Halsen an den Kontaktstellen dieser gewanderten Partikeln beobachtet werden, was ein Hinweis für die Smochulowskireifung ist.[139]

Eine vermeintliche Kohlenstoffkorrosion wurde von Schlögl *et al.* beobachtet. Diese konnten einen erhöhten Elektronentransmissionsgrad bei Kohlenstoffrußpartikeln nach einem beschleunigten Alterungstest erkennen, was sie auf eine Aushöhlung der Rußpartikel durch eine Kohlenstoffkorrosion zurückführten.[129]

Die Transmissionselektronenmikroskopie an identischen Probenstellen wurde von Baldiz-

zone *et al.* genutzt, um die Bildung und Alterung von mikroporösen PtNi-Katalysatoren zu untersuchen.[101] Sie stellten fest, dass die Formation einer mikroporösen Struktur nach 200 Zyklen im Bereich von 0,05 bis 1,2 V vs vollzogen war. Bei einer Simulation des normalen Betriebs einer Brennstoffzelle (Zyklieren zwischen 0,4 und 1,0 V vs RHE) konnten sie einen Verlust der massenspezifischen Aktivität um 40 % feststellen. Wurden die Start/Stoppprozesse beim Anfahren und Ausschalten einer Brennstoffzelle simuliert (Zyklieren zwischen 0,4 und 1,4 V vs RHE), wurde die mikroporöse Struktur dieses Material zerstört und es verblieben nur annähernd sphärische Partikel zurück.

Dubau *et al.*[142] haben den Einfluss von unterschiedlichen Atmosphären auf die Alterung von kohlenstoffgeträgerten Platinpartikeln untersucht. Hierzu wurden auch Start/Stop und Simulationen des Fahrbetriebs einer Brennstoffzelle simuliert, wo bei der Elektrolyt mit Kohlenmonoxid, Argon oder Sauerstoff gesättigt wurde. Sie stellten fest, dass die Anwesenheit von Kohlenmonoxid und Sauerstoff eine erhöhte Degradation der Platinpartikel bewirkte. In Gegenwart von Sauerstoff fand eine Oxidation des Kohlenstoffes statt, während Kohlenmonoxid angeblich die Reduktion von sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche bewirkte, die als Anker für die Platinpartikel auf der Kohlenstoffoberfläche dienen. Im Gegensatz zu den anderen hier vorgestellten Experimenten mit der Methode Transmissionselektronenmikroskopie an identischen Probenstellen wurden die Ergebnisse von Dubau *et al.* quantitativ mit statistischen Methoden erfasst, während die anderen Autoren keine statistische Auswertung vollzogen haben. Obwohl diese Methode einen ausgezeichneten Einblick in die Mechanismen, die für die Degradation verantwortlich sind, gibt, wurde in den bis jetzt veröffentlichten Publikationen keine Abschätzung der Messfehler durchgeführt, was die Genauigkeit der Messergebnisse in Frage stellt. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Messfehler ermittelt, so dass diese Methode genutzt werden kann, um die Degradation von Platinpartikeln unter PEM-Elektrolysebedingungen zu untersuchen.

Kapitel 3

Messmethoden

3.1 Physikochemische Messmethoden

3.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie

In der Nanotechnologie ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eine der am weitesten verbreiteten Charakterisierungsmethoden. Im folgenden wird der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops kurz erläutert: Dieses besteht aus einer Elektronenquelle, Feldemission oder LiB_6 -Glühwendel, einem Kondensorsystem, einem Probenhalter, einer Objektivlinse und dem Detektor. Für gewöhnlich wird ein TEM im Hellfeld-Modus betrieben. Hierbei wird eine Stelle der Probe von einem annähernd parallelen Elektronenstrahl bestrahlt und die Elektronen, die die Probe direkt durchdringen, werden detektiert. Die Dicke und die Masse der untersuchten Substanz ist entscheidend für den Kontrast. Je höher die Kernladungszahl Z der Probe ist, desto stärker wird der Elektronenstrahl von der Elektronenhülle und dem Kern abgelenkt. Das gleiche gilt für die Dicke des Materials. Während bei amorphen Proben nur der Massenkontrast von Bedeutung ist, führt bei kristallinen Proben die Beugung der Elektronen zu einem weiteren Kontrast, aus dem sich Daten zur Kristallstruktur extrahieren lassen.[143, S. 86] Kleine Strukturen wie Nanopartikel, Korngrenzen oder Defekte in Kristallstrukturen lassen sich nur abbilden, wenn die Auflösung ausreichend hoch ist. Damit ein hochaufgelöstes Bild entstehen kann, sollte der Elektronenstrahl kohärent und parallel sein. Jedoch ist dies nicht der Fall und es treten Effekte wie eine sphärische und chromatische Aberrationen auf, die die Auflösung des TEMs senken. Elektronen, die von der optischen Achse abweichen, werden durch die elektromagnetischen Linsen stärker abgelenkt, was eine Verzerrung des Bildes bewirkt, sodass ein Punkt als eine Scheibe dargestellt wird.[144, S. 102] Um diesen Effekt auszugleichen, werden sphärische Aberrationskorrektoren verbaut, um die sphärische Aberration der Objektivlinse zu reduzieren. Diese Korrektur erfolgt durch eine negative sphärische Aberration, die der positiven, von der Objektivlinse erzeugten Aberration entgegenwirkt. Durch einen inkohärenten Elektronenstrahl oder durch eine Wechselwirkung des Elektro-

nenstrahls mit der Probe wird die Energie von einem Teil der Elektronen durch inelastische Stöße verändert.[144, S. 6] Aufgrund der unterschiedlichen Energien werden die Elektronen nicht einheitlich durch die elektromagnetischen Linsen gebeugt und es entstehen die gleichen Artefakte, wie sie bei der sphärischen Aberration zu beobachten sind. Ein Energiefilter wird genutzt, um den Effekt der chromatischen Aberration abzuschwächen. Dieser Filter schließt alle Elektronen aus, deren kinetische Energie zu gering ist bzw. die durch einen inelastischen Zusammenstoß abgelenkt wurden. Eine Minderung der Auflösung wird somit verhindert.

Ein weiteres bildgebendes Verfahren ist die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (englisch Scanning transmission electron microscopy, STEM).[144, S. 158] Hierbei wird das Bild durch einen Dunkelfelddetektor generiert. Dieser ist konzentrisch um die optische Achse des Mikroskops angeordnet und es werden in der Regel nur stark gestreute Elektronen detektiert, für sehr hohe Streuungsgrade werden auch high-angle annular dark field (HAADF) Detektoren verwendet. Bei diesem Verfahren wird der Z-Kontrast, der durch die Kernladungszahl bewirkt wird, genutzt. Je höher die Kernladungszahl der untersuchten Probe ist, desto mehr Elektronen werden gestreut. Der Kontrast fällt größer aus.

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (englisch energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) werden Atome der zu untersuchenden Probe durch einen Elektronenstrahl angeregt und diese strahlen dann Röntgenstrahlung einer charakteristischen Wellenlänge aus.[144, S. 581] Diese Strahlung gibt Aufschluss über die Elementzusammensetzung der Probe. Bei dem Anregungsprozess werden Elektronen aus inneren Schalen herausgeschlagen und durch ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Atomorbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants emittiert, was elementspezifisch ist.[145]

Mittels TEM wird die Morphologie und die Partikelgrößenverteilung von Katalysatormaterial untersucht. Die Methoden STEM und EDX werden gekoppelt, um die genaue, örtliche Zusammensetzung von Katalysatormaterial zu ermitteln.

3.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Bei der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) werden Proben mit Röntgenstrahlung in einem Bereich von 0,02 nm bis 0,22 nm bestrahlt und die dabei auftretenden Beugungsreflexe aufgezeichnet. Die Röntgendiffraktometrie ist eine zerstörungsfreie Methode zur Kristallstrukturanalyse mit der die Gitterparameter, die Raumgruppe sowie die Atompositionen in einer Elementarzelle einer Substanz bestimmen lassen. Trifft nun Röntgenstrahlung auf die zu untersuchende Substanz, kommt es zu einer Anregung der Atome, die dann eine Sekundärstrahlung emittieren. Durch Gangunterschiede der Sekundärstrahlung treten winkelabhängige konstruktive oder destruktive Interferenzen auf.

Sie addieren nur dann zu einem messbaren Reflex im Diffraktogramm, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:[2, S. 218]

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (3.1)$$

Hierbei ist n eine natürliche Zahl, die die Beugungsordnung angibt, λ gibt die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung an, d ist der Abstand zwischen zwei parallelen Gitterebenen und θ ist der Winkel zwischen dem Röntgenstrahl und der Gitterebene. Bei Nanopartikeln mit einem Durchmesser kleiner als 100 nm kommt es zu einer Verbreiterung der Reflexe. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung kann aus dieser Verbreiterung der Durchmesser der kristallinen Anteile der Partikel bestimmt werden.[146]

$$d = \frac{K\lambda_{XRD}360^\circ}{2\pi\Delta_h\cos(\theta)} \quad (3.2)$$

Hierbei ist K der Formfaktor, der für sphärische Platinpartikel 0.9 beträgt, λ_{xrd} ist die verwendete Wellenlänge der Röntgenstrahlung und Δ_h ist die Halbwertsbreite des Reflexes bei 2θ . Mit Hilfe dieser Methode wird die Phasenzusammensetzung des Katalysatormaterials als auch die Kristallitgröße bestimmt.

3.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl.: X-ray photoelectron spectroscopy) ist eine zerstörungsfreie Methode zur Untersuchung von Festkörpern und Pulvern.[147] Die Informationstiefe der XPS-Messungen liegt bei etwa 0,5 nm bis 4 nm. Mit XPS-Messungen lässt sich die chemische Zusammensetzung und die Oxidationsstufen der Elemente in einer Substanz bestimmen. Diese Messmethode basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Hierbei wird Röntgenstrahlung verwendet, da deren Energie ausreichend hoch ist, um Elektronen aus den Rumpforbitalen anzuregen und als Photoelektronen aus dem Atomverbund herauszuschlagen. Ein Elektronenmonochromator trennt die austretenden Photoelektronen gemäß ihrer kinetischen Energie und detektiert diese. Die kinetische Energie der Elektronen E_{kin} ist die Differenz von der Photonenenergie $h\nu$ und der Bindungsenergie der Elektronen E_b [148]:

$$E_{kin} = h\nu - E_b \quad (3.3)$$

Die Bindungsenergie ist charakteristisch für das Element und das Orbital, aus dem das Elektron stammt. Weiterhin kann der Oxidationszustand und die Art der Verbindung bestimmt werden, da die unterschiedlichen elektronischen Umgebungen eine Verschiebung der Elektronenbindungsenergien herbeiführen. Somit ist eine qualitative Elementanalyse von Katalysatormaterialien möglich.[149, S. 112]

3.2 Elektrochemische Messmethoden

3.2.1 Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche

Die elektrochemisch aktive Oberfläche (englisch electrochemical active surface area, ECSA) ist ein Maß für die wahre Oberfläche einer aufgerauhten Elektrode.[1, S.278] Die aktive Oberfläche der verwendeten Platinkatalysatoren, die an elektrochemischen Reaktionen teilnehmen kann, unterscheidet sich von der geometrischen Oberfläche der in Rahmen dieser Arbeit untersuchten Elektroden, z.B. der Scheibenelektrode, Gasdiffusionselektroden oder der Kathode einer CCM. Bei der Untersuchung der Aktivität von Katalysatoren ist diese Größe notwendig, um die auftretenden Ströme auf die aktive Oberfläche zu normieren, sodass die Austauschstromdichte bestimmt werden kann (siehe Abschnitt 3.2.2). Im Rahmen dieser Arbeit wird die ECSA des Platins mittels Zyklovoltammetrie bestimmt. Im ersten Schritt wird ein Deckschichtdiagramm aufgezeichnet. Dies weist charakteristische Peaks für die Wasserstoffdesorption auf (siehe Abbildung 3.1). Die elektrochemisch aktive Oberfläche kann aus dem Wasserstoffdesorptionspeak, der durch die Wasserstoffunterpotentialabscheidung hervorgerufen wird, berechnet werden. Durch Integration des Bereichs der Wasserstoffunterpotentialabscheidung (0,05 bis 0,4 V vs. RHE) und einer Korrektur um die Beiträge der Ströme j_c , die durch die Doppelschichtkapazität hervorgerufen werden, wird die Ladungsmenge Q_H erhalten. Unter Einbezug der Vorschubgeschwindigkeit v kann hieraus die Platinoberfläche mit dem Umrechnungsfaktor Q_0 0,21 mC cm $_{Pt}^{-2}$ berechnet werden(siehe Gleichung 3.4).[1, S. 324] Dabei wird angenommen, dass bei polykristallinem Platin ein Wasserstoffatom pro Platinatom adsorbiert wird. In der Literatur wird die elektrochemisch aktive Oberfläche auf die eingesetzte Platinmenge m_{Pt} normiert:

$$ECSA_m = \frac{Q_H}{Q_0 \cdot v \cdot 10000 \cdot m_{Pt}} \quad (3.4)$$

Unter der Annahme, dass die Platinpartikel monodispers sind und eine sphärische Morphologie aufweisen, kann die elektrochemisch aktive Oberfläche auch aus den mittleren Platinpartikeldurchmessern d_{TEM} ermittelt werden[59]:

$$ECSA_{TEM} = \frac{6000}{\rho \cdot d_{TEM}} \quad (3.5)$$

Hierbei ist ρ die Dichte von Platin (21,45 g cm $^{-3}$).[150, S. 1588] Die elektrochemisch aktive Oberfläche der Kathode einer CCM wurde ebenfalls mit diesem Verfahren ermittelt. Allerdings wurden hierzu modifizierte CCMs verwendet. Ein rechteckiges Teilstück der Membran ragte in der Mitte der CCM bzw. der verwendeten Zelle heraus und tauchte in einen Elektrolyten (0,5 mol L $^{-1}$ H $_2$ SO $_4$) ein.[151] In diesen Elektrolyten wurde auch eine reversible Wasserstoffelektrode eingetaucht, sodass das Kathodenpotential gegen

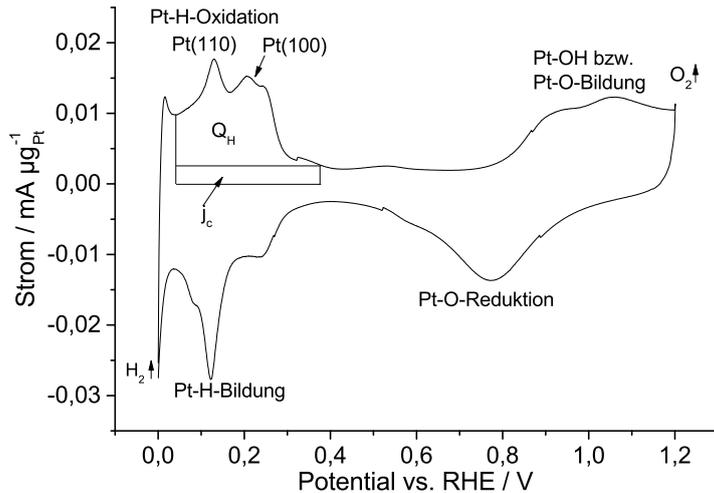


Abbildung 3.1: Zyklovoltammogramm von kohlenstoffgeträgertem Platin, das in $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäurelösung bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit $v \text{ } 0,02 \text{ V s}^{-1}$ aufgenommen wurde.

diese Referenzelektrode gemessen werden konnte. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Stromdichten über $0,05 \text{ A cm}^{-2}$ eine Verzerrung der gemessenen Potentiale stattfindet.[152, S.79] Aus diesem Grund wurden niedrige Vorschubgeschwindigkeiten ($0,1 \text{ V s}^{-1}$) gewählt, sodass eine Stromdichte von $0,05 \text{ A cm}^{-2}$ nicht überschritten wurde.

3.2.2 Bestimmung der Austauschstromdichte

In Abschnitt 2.2.1 wurde dargelegt, dass die Austauschstromdichte j_0 eine wichtige Größe ist, um die Aktivität eines elektrochemischen Katalysators zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Austauschstromdichte j_0 mit Hilfe der Mikroelektrodenkinetik (siehe Abschnitt 2.2.1, Gleichung 2.13) ermittelt. Dazu wurde an einer rotierenden Scheibenelektrode, die mit dem zu untersuchenden Katalysator bedeckt war, ein Voltammogramm im Bereich von 0 bis $-0,01 \text{ V vs. RHE}$ aufgenommen, mit Hilfe der elektrochemisch aktiven Oberfläche auf die reale Platinoberfläche normiert und durch eine lineare Anpassung einer Geraden an die Messdaten wurde die Steigung bestimmt. Aus der Steigung wurde mit Gleichung 2.13 die Austauschstromdichte berechnet.

Ein Vergleich der Literaturdaten der Austauschstromdichte von Platin im sauren Milieu bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ von Nørskov[60], [61] und Zhou [153] zeigt, dass die i_0 -Werte, die mittels einer rotierenden Scheibenelektrode gemessen wurden, um den Faktor 60 kleiner sind als die Werte, die Durst *et al.*[106] mit ihrem Wasserstoffpumpenaufbau ermittelt haben. Durst *et al.*[106] erklärten dies durch eine Diffusionslimitierung der Reaktion. Diese Annahme stimmt für die Wasserstoffoxidationsreaktion, wie Chen *et al.*[154] gezeigt haben. Wäh-

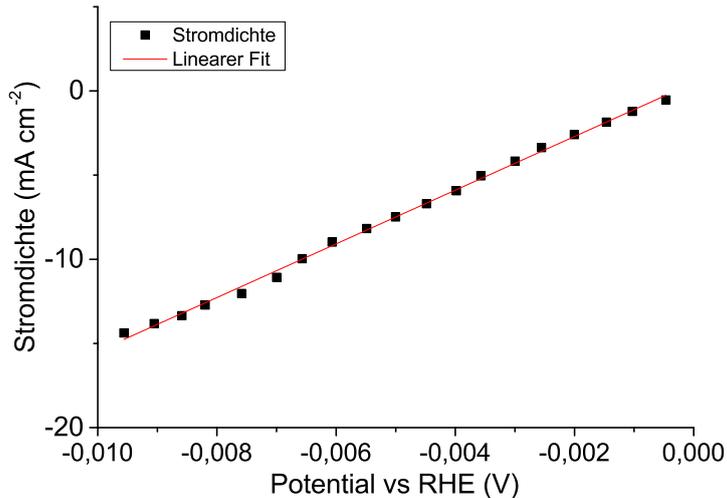


Abbildung 3.2: Voltammogramm zur Bestimmung der Austauschstromdichte im Bereich von 0 bis -0,01 V vs RHE und ein linearer Fit der Messdaten. Aus der Steigung der Geraden wird die Austauschstromdichte berechnet.

rend die HOR an einer Scheibenelektrode in einer Dreielektrodenmesszelle abläuft, kann der Reaktand Wasserstoff nicht schnell genug zur Elektrodenoberfläche diffundieren, sodass nur ein Diffusionsgrenzstrom gemessen wird.[154] Ob eine Diffusionslimitierung für die HER vorliegt, kann berechnet werden. Der Massentransportkoeffizient m_{trans} einer rotierenden Scheibenelektrode[155] ist gegeben durch

$$m_{trans} = 0,62 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (3.6)$$

wobei D der Diffusionskoeffizient, der bei $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ liegt, für Protonen in Schwefelsäure[156], ν die kinematische Viskosität der Schwefelsäure[79] ($1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) und ω die Rotationsrate, die bei 3600 rpm 377 beträgt, ist. Der Wert m_{trans} liegt bei $0,054 \text{ cm s}^{-1}$ für Protonen bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3600 rpm. Mittels der Gleichung 3.7

$$\lambda = \frac{k_0}{m} \quad (3.7)$$

kann die relative Reversibilität eines Elektrodenprozesses abgeschätzt werden.[154, 157] Hierbei ist λ eine dimensionslose Geschwindigkeitskonstante und k_0 ist die kinetische Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffentstehungsreaktion bei Standardbedingungen, die in diesem Fall bei $0,4 \text{ cm s}^{-1}$ liegt.[153, 154] Oldham *et al.*[158] konnten zeigen, dass kinetische Daten aus Voltammogrammen nur extrahiert werden konnten, wenn $0,04 \leq \lambda \leq 10$ ist. Ist λ größer als 10, so ist die Reaktion reversibel und eine Diffusionslimitierung der gemessenen Ströme tritt ein.[158] λ liegt in Fall der Untersuchung der Was-

serstoffentstehungsreaktion mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode bei 7,4, sodass die ermittelten, kinetischen Daten die Reaktionsraten widerspiegeln. Wiberg *et al.*[156] untersuchten die pH-Abhängigkeit der Wasserstoffentstehungsreaktion. Sie stellten fest, dass die Wasserstoffentstehungsreaktion bei einem pH-Wert von 2,55 diffusionslimitiert ist, während bei einem pH-Wert von 1 keine Limitierung der Reaktion beobachtet wurde, da genug Protonen zur Elektrodenoberfläche diffundieren konnten, sodass die Elektrolysereaktion aufrecht gehalten werden konnte. Zu einem ähnlichen Schluss sind auch Sheng *et al.*[12] gelangt. Während ihrer Untersuchung der pH-Abhängigkeit der HE/HO-Reaktionen, konnten sie eine Diffusionslimitierung der HER ausschließen, jedoch stellten sie einen Effekt der sich bildenden Gasblasen fest, der zu einer Verzerrung der gemessenen, kinetischen Daten führte. Bei Überspannungen < -10 mV vs. RHE bildeten sich Gasblasen auf der Elektrodenoberfläche, die den Protonentransport zu den aktiven Zentren des Katalysators blockierten. Ihrer Ansicht nach sollten nur kleine Überspannung verwendet werden, um die Kinetik der Wasserstoffentstehungsreaktion zu untersuchen. Aus der Literatur kann der Schluss gezogen werden, dass die mittels der rotierenden Scheibenelektrode gemessenen Austauschstromdichten für Platin deutlich unter den wahren Werten liegen, jedoch bei kleinen Überspannungen ausreichend sensitiv sind, um Änderungen der Reaktion bzw. deren Kinetik anzuzeigen.[156] Diese Methode kann demnach genutzt werden, um andere platinbasierte Katalysatoren zu untersuchen. Die Aktivität der selbsthergestellten Katalysatoren wurde zuerst anhand Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode bestimmt. Zeigte der gemessene Katalysator eine geringere Aktivität als Platin, wurde dieser Katalysator nicht weiter untersucht.

Für eine genaue Bestimmung der Austauschstromdichte wurde die Methode von Wang *et al.*[113] verwendet. Hierbei wird eine Gasdiffusionselektrode (GDE) mit einer gering konzentrierten Katalysatorfarbe beschichtet und als Arbeitselektrode in einer Dreielektrodenmesszelle verwendet. Ein Vergleich zwischen der rotierenden Scheibenelektrode und der Gasdiffusionselektrode ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die beschichtete Fläche der GDE beträgt $0,3 \text{ cm}^2$ und ist rot markiert. Im Fall der RDE beträgt die Elektrodenoberfläche $0,196 \text{ cm}^2$.

In der Abbildung 3.3 ist der zeitliche Verlauf der offenen Klemmspannung (englisch open circuit voltage, OCV) einer Gasdiffusionselektrode und einer rotierenden Scheibenelektrode dargestellt, nachdem das Gas über dem Elektrolyten von Argon auf Wasserstoff umgestellt worden ist. Beide Elektroden sind mit der gleichen Menge des selben Katalysators beschichtet. Nach 7 s fällt die offene Klemmspannung der Gasdiffusionselektrode auf 0 V vs. RHE ab, was E^0 von Wasserstoff entspricht. Hieraus kann geschlossen werden, dass der Elektrolyt in der unmittelbaren Nähe der Gasdiffusionselektrode mit Wasserstoff gesättigt ist. Bei der rotierenden Scheibenelektrode sinkt das Potential erst nach 77 s auf ca. 0 V . Der Wasserstoff muss erst durch den Elektrolyten diffundieren, um an die Oberfläche der RDE zu gelangen. Der Wasserstoff diffundiert wesentlich langsamer

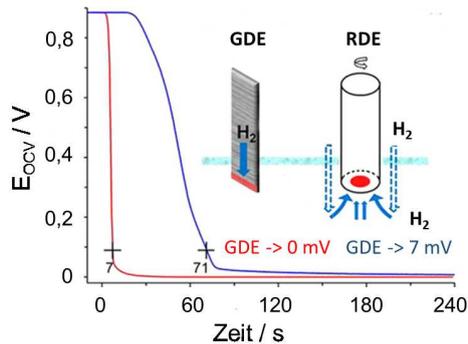


Abbildung 3.3: Verlauf des OCV einer Gasdiffusionselektrode und einer rotierenden Scheibenelektrode (2500 rpm) als Funktion der Zeit.[17] Bei $t = 0$ wurde das Gas über dem $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ Elektrolyten von Ar auf H_2 gewechselt.

durch den Elektrolyten als durch die Gasdiffusionselektrode. Im Fall der Untersuchungen mit der GDE-Methode findet ein ungehinderter Protonentransport zu den aktiven Zentren des Platinkatalysators statt, da die Reaktanden bzw. der Wasserstoff von und zu der aktiven Oberfläche des Katalysators durch die Mikrokanäle der Gasdiffusionselektrode diffundieren können. Während der Untersuchung der Wasserstoffentstehungsreaktion kann das Produktgas durch die Gasdiffusionselektrode entweichen, sodass keine Blasen gebildet werden, die die Oberfläche blockieren. Die Reaktion wird nicht gehemmt und die kinetischen Daten aus diesen Messungen sind nicht verzerrt.

3.2.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Eine weitere Größe für die Beschreibung eines Katalysators ist die Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie E_A wird mittels einer Arrheniusauftragung der Austauschstromdichte j_0 gemäß

$$\ln j_0 = \text{const} - \frac{E_A}{R} T^{-1} \quad (3.8)$$

bestimmt.[159] Hierbei ist T die Temperatur in Kelvin und R die Gaskonstante. Die Austauschstromdichte wird für fünf Temperaturen im Bereich von 283,15 bis 303,15 K bestimmt und logarithmisch als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen. Aus der Steigung dieser Kurve kann die Aktivierungsenergie berechnet werden. Diese Messreihe wurde an drei unterschiedlichen Gasdiffusionselektroden durchgeführt und die Mittelwerte der Austauschstromdichten wurden gebildet.

Kapitel 4

Experimentelles

4.1 Verwendete Chemikalien

Im folgenden werden alle verwendeten Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der verwendeten Chemikalien.

Bezeichnung	Firma	Reinheit
Aceton	VWR Prolabo Chemicals	99,8 %
<i>iso</i> -Propanol	VWR Prolabo Chemicals	/
SbCl ₃	Alfa Aesar	99 %
BiCl ₃	Alfa Aesar	99,9 %
CoCl ₂ · 6 H ₂ O	Alfa Aesar	98 %
H ₂ PtCl ₆ · x H ₂ O	Alfa Aesar	99,999 %
FeCl ₃	Merck	98 %
Ethanol	VWR Prolabo Chemicals	99,96 %
CuCl ₂ · 2 H ₂ O	Alfa Aesar	99 %
NiCl ₂ · 6 H ₂ O	Sigma Aldrich	99,9 %
H ₂ O ₂	VWR Prolabo Chemicals	/
HCl	VWR Prolabo Chemicals	/
HNO ₃	VWR Prolabo Chemicals	69 %
H ₂ SO ₄	Merck Millipore	96 %
Vulkan® XC-72	Cabot	/
Argon	Linde	5.0
Wasserstoff	Air Liquide	5.0

4.2 Synthesen

4.2.1 Synthesevorschrift der Legierungskatalysatoren

Die Synthese der Legierungskatalysatoren erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von Wang *et al.*[90]. Entsprechend der Tabelle 4.2 wurden die Edukte in einem 50 mL

Glaskolben vorgelegt und mit Reinstwasser (15 mL) versetzt. Bei den Synthesen der PtBi-Legierungen wurde eine wässrige 0,1 mol L⁻¹ HCl-Lösung verwendet, damit Bismuthydroxid nicht ausfällt. Anschließend wurde die Suspension in einem Ultraschallbad für 30 min homogenisiert. Durch Eintauchen des Kolbens in ein mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar wurde das Eduktgemisch gefroren und der Kolben wurde in einen Vakuumtrockenofen überführt. Dort wurde das Gemisch unter reduziertem Druck bei 40 °C für zwei Tage getrocknet, anschließend in einen Rohrofen überführt und für 15 Minuten mit Argon gespült. Danach wurde das Pulver unter einer Wasserstoffatmosphäre in einem Rohrofen zuerst bei 150°C für 2 h und danach 2 h bei 800 °C geglüht. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Ofen erneut für 15 min mit Argon gespült.

Tabelle 4.2: Einwaagen der Synthesen.

Ansatz	H ₂ PtCl ₆ /g	Ruß /g	NiCl ₂ /g	BiCl ₃ /g
PtNi 1:3	0,066	0,256	0,120	/
PtBi 1:3	0,030	0,247	/	0,073

Nach der Synthese wurden alle Katalysatoren solange mit 50 mL Reinstwasserportionen gewaschen und bei 9000 rpm zentrifugiert, bis keine Chloridionen mittels AgCl-Fällung im Überstand nachgewiesen werden konnten. Anschließend wurde das Produkt unter vermindertem Druck in einem Vakuumtrockenschrank bei 40 °C für 24 h getrocknet.

4.2.2 Säurebehandlung der Platinlegierungskatalysatoren

Mittels der Säurebehandlung der Legierungskatalysatoren wird eine mikroporöse Struktur innerhalb der Partikel erzeugt. Für das saure Auslaugen des unedlen Legierungsbestandteils wurde 100 mg des Produkts abgewogen und in einem Becherglas mit 50 mL einer 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ wässrigen Lösung versetzt. Anschließend wurde die Lösung für 1 h auf einer Heizplatte bei 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt durch Zentrifugieren (9000 rpm für 10 min) und Waschen mit Reinstwasser gereinigt und zuletzt unter vermindertem Druck in einem Vakuumtrockenschrank bei 40 °C für 24 h getrocknet.

4.3 Physikochemische Untersuchungen

4.3.1 Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Katalysatoren

Für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Katalysatoren wurden Atomemissionsspektalanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) durchgeführt.

Die Proben wurden mit einem Spektrometer iCAP6500 der Firma Thermo Scientific analysiert. Dieses Spektrometer verwendet eine Echelle-Optik und einen CID-Halbleiterdetektor. Der gewählte Wellenlängenbereich war 166 bis 847 nm. Die Messungen wurden am ZEA-3 Institut für Analytik am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Die Proben (zwei Einwaagen zu je 10 mg) wurden für eine Stunde bei ca. 70 °C in 4 mL Königswasser ausgelaugt, auf ein Volumen von 50 mL mit Reinstwasser aufgefüllt und filtriert (5 µm Filter).

4.3.2 Röntgendiffraktometrie

Die Katalysatoren wurden mit einem Transmissionsdiffraktometer STADIP P der Firma STOE, welches mit einem Mythen 1K-Detektor ausgerüstet ist, vermessen. Es wurde die $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Röntgenstrahlung (Wellenlänge 0,154 nm) bei einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 30 mA verwendet. Die Reflexe wurden in einem Bereich von 10 bis 95 ° 2-Theta mit einer Schrittgröße von 0,5 ° und einer Haltezeit von 50 s pro Schritt aufgezeichnet. Während der Messung wurde die Probe rotiert. Die Messungen samt Probenvorbereitung wurden extern vom „Röntgenlabor Dr. Ermrich“ durchgeführt. Dort wurde 0,1 mg des Katalysatorpulvers zwischen zwei Mylar-Folien gefüllt und mit einem Spezialkleber auf einen Probenhalter (d = 8 mm) fixiert. Die Röntgendiffraktogramme wurden mit der Datenbank PDF4+ (Powder Diffraction File) analysiert. Die quantitative Analyse wurde mit dem Rietveld-Programm SiroQuant® durchgeführt.

4.3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Für die Charakterisierung der Katalysatoroberfläche wurde die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie genutzt. Diese Messungen wurden an einem Röntgenphotoelektronenspektrometer PHI5000 VersaProbe II mit monochromatischer $\text{Al}_{K\alpha}$ Röntgenstrahlung durchgeführt. Die Spannung betrug 15 kV und die Leistung 50 W. Die Messungen samt Probenpräparation wurde am ZEA-3 Institut für Analytik im Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Als Probenhalter diente ein Si-Wafer, der mit einer vakuumstabilen, doppelseitigen Klebefolie bedeckt wurde. Auf der Folie wurde eine Spatelspitze des Katalysatorpulvers verteilt und die Probe wurde in das Spektrometer überführt. Die Röntgenspektren wurden mit der NIST XPS-Datenbank und mit der MULTIPAK Software analysiert.

4.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Morphologie der platinbasierten Katalysatoren wurde mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Tecnai G² F20 der Firma Fei untersucht. Dieses Mikroskop ist mit einer Gatan UltraScan 1000P CCD-Kamera ausgestattet. Die Beschleunigungsspannung betrug 200 kV. Bei dieser Beschleunigungsspannung lag die maximale Punkt-zu-

Punkt-Auflösung des Mikroskops bei 2,4 Å. Zur Probenvorbereitung wurde der Katalysator (0,1 mg) in ein Eppendorfgefäß (2 mL) überführt, mit 1 mL Wasser und 1 mL *iso*-Propanol versetzt und in einem Ultraschallbad für 30 min dispergiert. Diese Dispersion (10 µL) wurde auf ein Cu- oder Au-Gitter TEM-Netz (Plano GmbH) getropft und an der Luft getrocknet. Die TEM-Aufnahmen wurden mit dem Computerprogramm Image J ausgewertet. Um den mittleren Partikeldurchmesser zu bestimmen, wurden je 200 Primärpartikel des zu untersuchenden Materials gezählt und analysiert.

4.3.5 Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Dunkelfeldaufnahmen der Nanopartikel wurden mit dem dezidierten Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) Titan 80-200 CHEMISTEM der Firma Fei mit einem eingebauten Cs-Korrektor (sphärischer Aberrations-Korrektor) angefertigt. Die Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV mit einem Fischione Model 3000 HAADF Detektor aufgenommen. Die Probenvorbereitung wurde wie unter 4.3.4 beschrieben durchgeführt.

4.4 Elektrochemische Untersuchungen mit dem Dreielektrodenaufbau

4.4.1 Verwendete Lösungen und Reinigung der Glasgeräte

Vor jedem Experiment wurden alle Glasgeräte mit Königswasser - einer HNO_3 :HCl-Lösung - gesäubert und mit Reinstwasser (18.2 MΩ, 4 ppm TOC, Millipore) gespült. Anschließend wurden alle organischen Verunreinigungen durch Säubern mit Peroxomonoschwefelsäure (3 Volumenteile konz. Schwefelsäure und ein Volumenanteil 30 % Wasserstoffperoxidlösung) entfernt. Hiernach wurden die Glasgeräte erneut mehrmals mit Reinstwasser gespült. Für alle elektrochemischen Experimente wurde eine $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ wässrige Lösung als Elektrolyt verwendet. Der Elektrolyt wurde ebenfalls mit Reinstwasser und Schwefelsäure (Suprapur, Merck) angesetzt.

4.4.2 Dreielektrodenmesszelle

Die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche und der Austauschstromdichte, sowie die IL-TEM-Experimente wurden in einer am Forschungszentrum angefertigten Dreielektrodenmesszelle durchgeführt. Diese ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Unter der Arbeitselektrode wurde eine Haber-Luggin-Kappilare positioniert, durch die die Referenzelektrode (HydroFlex®, Gaskatel), eine reversible Wasserstoffelektrode, mit dem

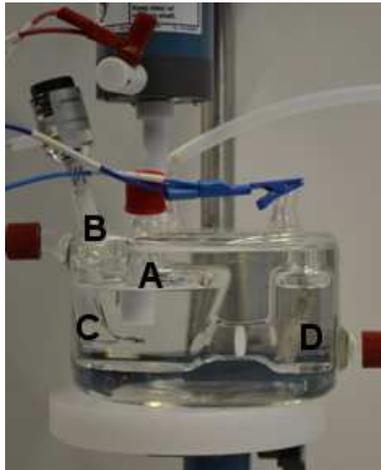


Abbildung 4.1: Messzelle mit Dreielektrodenkonfiguration, a) Arbeitselektrode, b) Referenzelektrode, c) Haber-Luggin-Kappilare und d) Gegenelektrode.

Messsystem verbunden war. Die Gegenelektrode, ein Platinnetz, wurde in einer Nebenkammer der Glaszelle platziert. Diese Nebenkammer wurde durch eine Glasfritte von der Hauptkammer getrennt. Als Arbeitselektrode wurde eine Scheibenelektrode der Firma Pine Research Instrumentation verwendet. Auf die Glasskohlenstoffoberfläche dieser Elektrode wurde die Tinte des zu untersuchenden Katalysators aufgebracht. Als Elektrolyt wurde eine $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ wässrige Lösung verwendet. Vor jedem Experiment wurde der Elektrolyt für 15 min mit Argon gespült. Anschließend wurde die Arbeitselektrode in das Gefäß herabgelassen und die Messungen wurden durchgeführt.

4.4.3 Verwendete Geräte

Für die elektrochemischen Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode und für die IL-TEM-Messungen wurde ein Biologic VSP Potentiostat verwendet. Die Glaszelle wurde mit einem F12-ED Kälte-Umwälzthermostat der Firma Julabo temperiert. Ein Rotator der Firma Pine Research Instrumentation wurde zum Rotieren der Scheibenelektroden genutzt.

4.4.4 Präparation der Messelektroden

Für die Beschichtung der rotierenden Scheibenelektrode wurde eine Tinte mit einer Katalysatorkonzentration von $1 \text{ mg}_{\text{Katalysator}} \text{ mL}^{-1}$ hergestellt. Hierzu wurden der zu untersuchenden Katalysator (10 mg) in ein 20 ml Glasgefäß eingewogen und mit Reinstwasser (7,94 mL) versetzt. Anschließend wurde *iso*-Propanol (2 mL) und eine 15 Gew.-% Nafionlösung auf Alkoholbasis (60 μL) hinzugefügt. Zuletzt wurde diese Tinte einer Ultraschallbehand-

lung für 30 min unterzogen. Vor jeder Benutzung wurden die Scheibenelektroden mit dem Gerät Tegrapol der Firma Struers und einer Oxidpoliersuspension (Partikelgröße 0,04 μm) OPU für 2 min poliert. Anschließend wurden die polierten Scheibenelektroden mit Aceton und Reinstwasser gespült und unter einem Argonstrom getrocknet.

Um die Scheibenelektrode zu beschichten, wurde die frisch hergestellte Tinte (10 μL) mit einer Eppendorfpipette auf die Glaskohlenstoffoberfläche aufgetropft und die präparierte Elektrode wurde in einen Trockenschrank (60°C) für 1 h getrocknet. Für die Präparation von Gasdiffusionselektroden wurde das Kohlenstoffflies H2315 I3 C4 der Firma Freudenberg genutzt. Es wurden Rechtecke (4 · 1 cm^2) zurecht geschnitten, auf deren schmales Ende die Tinte des zu untersuchenden Katalysators (1 μL) aufgetropft wurde. Die beschichtete Fläche beträgt 0,3 cm^2 . Diese präparierten Gasdiffusionselektroden wurden ebenfalls für 1 h in einen Trockenschrank bei 60°C getrocknet.

4.4.5 Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche

Im Fall der Experimente, die mit der Dreielektrodenkonfiguration in der Glaszelle durchgeführt wurden, wurde das Potential automatisch von dem verwendeten Programm ECLabs um den Beitrag des Zellwiderstandes korrigiert. Hierzu wurde der Hochfrequenzwiderstand bei 0 V, einer Frequenz von 100 kHz und einer Amplitude von 10 mV gemessen.

Um die Platinoberfläche der zu untersuchenden Katalysatoren von Organik zu reinigen, wurden 100 Zyklen im Bereich von 0,05 bis 1,2 V vs. RHE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 400 mV s^{-1} durchgeführt. Für die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche wurde die Vorschubgeschwindigkeit auf 20 mV s^{-1} herabgesetzt und 10 Zyklen wurden aufgezeichnet. Anschließend wurde die anodische Kurve des letzten Zyklus im Bereich von 0,05 bis 0,4 V vs. RHE integriert, der Anteil der Doppelschichtkapazität abgezogen und mittels Gleichung 3.4 wurde die elektrochemisch aktive Oberfläche berechnet. Dieser Vorgang wurde 5 mal mit unterschiedlichen Scheibenelektroden und 3 mal mit Gasdiffusionselektroden wiederholt und der Mittelwert samt Standardabweichung bestimmt.

4.4.6 Bestimmung der Austauschstromdichte

Im Fall der Experimente, die mit der Dreielektrodenkonfiguration in der temperierten Glaszelle durchgeführt wurden, wurde das Potential automatisch von dem verwendeten Programm ECLabs um den Beitrag des Zellwiderstandes korrigiert. Hierzu wurde der Hochfrequenzwiderstand bei 0 V, einer Frequenz von 100 kHz und einer Amplitude von 10 mV gemessen.

Die Messung der Voltammogramme für die Bestimmung der Austauschstromdichte wurde unverzüglich nach der Messung der elektrochemisch aktiven Oberfläche durchgeführt.

Hierzu wurde der Elektrolyt solange mit Wasserstoff durchspült, bis eine offene Klemmspannung der Arbeitselektrode von 0 V vs. RHE gemessen wurde. Anschließend wurde ein Voltammogramm im Bereich von 0,005 bis - 0,03 V vs. RHE aufgezeichnet. Mittels der zuvor gemessenen elektrochemisch aktiven Oberfläche wurde die erhaltene Kurve auf die tatsächlich Platinoberfläche normiert. Zuletzt wurde eine Geradenanpassung im Bereich von 0 bis -0,01 V vs RHE durchgeführt. Aus der erhaltenen Steigung wurde die Austauschstromdichte berechnet. Dieser Vorgang wurde 5 mal mit unterschiedlichen Scheibenelektroden und 3 mal mit Gasdiffusionselektroden wiederholt und der Mittelwert samt Standardabweichung bestimmt.

4.4.7 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie musste die Austauschstromdichte bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden. Dies geschah bei 10, 15, 20, 25 und 30 °C. Bei höheren Temperaturen war eine Verdunstung des Elektrolyten zu erkennen, was eine Veränderung der Protonenkonzentration bewirkt hatte. Zwischen jeder Temperaturumstellung und Messung wurde 1 h gewartet, damit der Elektrolyt die eingestellte Temperatur erreichen konnte. Anschließend wurde die Messung wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben durchgeführt. Nachdem die letzte Messung bei 30 °C beendet war, wurde der Elektrolyt als auch die Gasdiffusionselektrode ausgetauscht. Diese Messung wurde jeweils 3 mal durchgeführt und der Mittelwert samt Standardabweichung bestimmt.

4.4.8 Identical location TEM

Die Experimente wurden in einer temperierten Dreielektrodenmesszelle, die mit einer 0,5 mol L⁻¹ Schwefelsäurelösung (Suprapur, Merck) gefüllt war. Je nach Versuch wurde die Lösung mit Wasserstoff oder Argon gespült. Als Referenzelektrode diente eine RHE der Firma Gaskatel und als Gegenelektrode ein Platinnetz. Für diese Messungen wurde der Potentiostat VSP der Firma Biologic benutzt.

Bei diesen IL-TEM Versuchen wurde eine stark verdünnte Katalysatorfarbe verwendet, die aus dem Katalysator Hispec 9100 (2 mg), Reinstwasser (15,868 mL), *iso*-Propanol (4 mL) und 15% Nafionlösung (0,132 mL) bestand. Nach einer Ultraschallbehandlung dieser Farbe wurden 10 µL auf ein Gold-TEM-Netzchen mit einer Suchmaske aufgetropft (S147A9, Plano). Nach dem Trocknen wurde das Netzchen in das TEM FEI TECNAI F20 g² überführt, wo die Aufnahmen bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV angefertigt wurden. Für jedes Experiment wurde ein frisch präpariertes Netzchen an drei unterschiedlichen Stellen untersucht, wo jeweils 5 unterschiedliche Katalysatoragglomerate analysiert wurden. Um eine Änderung der Partikeldurchmesser während der elektrochemischen Versuche zu beobachten, wurden 200 freistehende, nicht aggregierte Platinprimärpartikel vor

und nach den Experimenten analysiert. Ebenfalls wurden die Positionen von 1000 freistehenden, nicht-aggregierten Platinprimärpartikel vor und nach den Experimenten auf Partikelmigration und -ablösung untersucht.

Nach der Voruntersuchung des frischen Netzchens wurde dieses auf das schmale Ende einer Glaskohlenstoffplatte ($5 \cdot 1 \text{ cm}^2$) gelegt und mit einer anderen, gleich großen Glaskohlenstoffplatte fixiert. Mit Hilfe von PTFE-Band wurde diese Konstruktion fixiert und das TEM-Netzchen an die Glaskohlenstoffoberfläche angedrückt. Anschließend wurden die Glaskohlenstoffplatten in die Messzelle eingetaucht, sodass 1,5 cm aus dem Elektrolyten herausragten. Mittels einer Klemme wurde die Glaskohlenstoffplatte elektrisch kontaktiert. Das Potential wurde automatisch von dem verwendeten Programm ECLabs um den Beitrag des Zellwiderstandes korrigiert. Hierzu wurde der Hochfrequenzwiderstand bei 0 V, einer Frequenz von 100 kHz und einer Amplitude von 10 mV gemessen.

Für das erste Experiment wurde ein Netzchen in einen mit Wasserstoff gesättigten Elektrolyten für 168 h bei 333 K getaucht. Für die Simulation des Dauerbetriebes bei einer konstanten Stromdichte wurde ein Potential von -0,1 V vs RHE für 168 h angelegt. Das dritte Experiment bestand aus einer Simulation der An- und Abfahrvorgänge eines Elektrolyseurs. Hierzu wurde ein Potential von -0,1 V vs. RHE für 4 h angelegt und anschließend wurde die Stromzufuhr für 4 h unterbrochen, sodass die offene Klemmspannung gemessen wurde. Diese Abfolge wurde 20 mal wiederholt um eine Gesamtdauer des Experiments von 168 h zu erreichen. Während dieser Zeit wurde der Elektrolyt mit Wasserstoff durchströmt, sodass das gemessene Potential in der Phase der offenen Klemmspannung annähernd bei 0 V lag. Wurde der Elektrolyt nicht mit Wasserstoff gesättigt, überstieg das Potential 0,8 V und eine Auflösung des Goldnetzchens bzw. eine Reduktion der Goldionen wurde beobachtet, was zu einer Abscheidung des Goldes auf den Platinpartikeln führte. Zuletzt wurde ein beschleunigter Alterungstest durchgeführt bei dem das Potential zwischen -0,1 und 0,6 V 15000 mal zyklert wurde. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug $0,4 \text{ V s}^{-1}$. Dieser Test sollte alle An- und Abfahrvorgänge eines Elektrolyseurs während seiner Betriebszeit simulieren.

Um den Einfluss der Überspannung auf die Platinpartikeldegradation zu überprüfen, wurden jeweils -0,2, -0,1, 0 und 0,1 V vs. RHE an ein frisches Netzchen für 24 h angelegt und jeweils mit einem frischen Netzchen 3 mal wiederholt. Die gleichen Versuche wurden ebenfalls mit Gasdiffusionselektroden durchgeführt, damit die elektrochemisch aktive Oberfläche und die Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode mittels XPS untersucht werden konnte.

4.5 Elektrochemische Untersuchungen in Elektrolysezellen

4.5.1 Herstellung der katalysatorbeschichteten Membranen

Anodenherstellung

In einem Glasgefäß wurde IrO_2 (600 mg) eingewogen, mit 1,3 mL Reinstwasser benetzt und mit einem Laborschüttler homogenisiert. Anschließend wurde eine 10 Gew.-% Nafionlösung auf Alkoholbasis (2002 mg) hinzugefügt, so dass der Nafionanteil 25 Gew.-% bezogen auf den Feststoffanteil betrug. Diese Suspension wurde erneut homogenisiert. Bei einer Amplitude von 10% wurde diese Suspension, die mit einem Wasserbad gekühlt, mit einem Ultraschalldispersierer (Bandelin HD 3200 Sonoplus) für 2,5 min behandelt. Nach der Zugabe von *n*-Heptanol (200 μL) wurde diese Dispersion mit dem Rührer Ultra-Turrax (IKA) für 2,5 min gerührt.

Kathodenherstellung

Für die Herstellung von Kathoden mit einer Beldaung von $0,8 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ wurde in einem ultraschallresistenten Glasgefäß Hispec 9100 (500 mg) eingewogen, mit Reinstwasser (1,35 mL) benetzt und mit einem Laborschüttler (IKA) homogenisiert. Anschließend wurde eine 15 Gew.-% Nafionlösung auf Alkoholbasis (840 mg) hinzugefügt, so dass der Nafionanteil 20 Gew.-% bezogen auf den Feststoffanteil betrug. Diese Suspension wurde erneut homogenisiert. Anschließend wurde die Suspension mit einer Lösung (5 mL), die aus *iso*-Propanol und *n*-Propanol bestand (1 : 1, Vol.-%), versetzt. Bei einer Amplitude von 10 % wurde diese Suspension, die mit einem Wasserbad gekühlt wurde, mit einem Ultraschalldispersierer (Bandelin HD 3200 Sonoplus) für 2,5 min behandelt. Anschließend wurde Ethylenglykol (200 μL) hinzugegeben und diese Dispersion wurde mit dem Rührer Ultra-Turrax (IKA) für 2,5 min gerührt. Bei der Herstellung von $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ Kathoden wurde Hispec 3000 (100 mg) und eine 15 Gew.-% Nafionlösung auf Alkoholbasis (168 mg) eingewogen, während für die $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ Kathoden der Katalysator Hispec 2000 (50 mg) und eine 15 Gew.-% Nafionlösung auf Alkoholbasis (84 mg) verwendet wurde.

Rakelprozess

Die Elektroden für die katalysatorbeschichteten Membranen wurden nach dem DECAL-Prozess hergestellt. Aus einer selbstklebenden Folie wurden 42 mm x 42 mm große Quadrate herausgeschnitten und diese bearbeitete Folie wurde auf eine PTFE-beschichtete Glasfaserfolie aufgeklebt. Diese Glasfaserfolie wurde nun auf einem Beschichtungsgerät (Erichsen Coat-Master 510) fixiert. Die Anoden- oder Kathodensuspension wurde in eine 0

μm Rakel überführt und die Beschichtung gestartet. Bei der Herstellung der Anoden betrug die Vorschubgeschwindigkeit 6 mm s^{-1} , während bei der Kathodenherstellung die Rakel mit einer Geschwindigkeit von 7 mm s^{-1} bewegt wurde. Nach 15 min wurde die selbstklebende Folie entfernt. Die beschichtete Glasfaserfolie wurde nach 1 h in den Trockenofen (60°C) überführt und dort für 4 h belassen. Für die Herstellung der Gasdiffusionselektroden, die in den IL-TEM-Untersuchungen zum Einsatz kamen, wurde dieser Prozess auf Kohlenstoffpapier (Toraypaper) durchgeführt.

Verpressen der katalysatorbeschichteten Membran

Das Heißpressen wurde mit einer hydraulischen Presse (Weber Presse PW 30 Laborpresse) durchgeführt, die zuvor auf 130°C aufgeheizt wurde. Vor dem Pressen wurden die Negative der Elektroden gewogen. Anschließend wurden die beiden Elektroden deckungsgleich auf die beiden Seiten einer Nafionmembran (N117) in eine Pressform gelegt, in die Presse überführt und dann handfest in der Presse eingespannt. Nach einer 15 minütigen Aufheizphase wurde ein Anpressdruck von 1 kN cm^{-2} für 3 min eingestellt. Anschließend wurde die Pressform ausgespannt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zuletzt wurden die Glasfolienstücke erneut gewogen und aus der Differenz wurde die Beladung ermittelt. Die Reproduzierbarkeit der Beladung lag bei $\pm 10 \text{ Gew.-%}$ für $0,8$ und $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ und $\pm 20 \text{ Gew.-%}$ für $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

4.5.2 Zusammenbau der Elektrolysezellen

Für die Messungen an den Testständen wurden am Forschungszentrum Jülich angefertigte Zellen verwendet. Die quadratischen Endplatten bestanden aus Edelstahl und hatten eine Kantenlänge von 9 cm. Auf der Anodenseite wurden platinbeschichtete und auf der Kathodenseite goldbeschichtete Meanderflowfields eingesetzt. Sowohl auf der Kathode als auch auf der Anode wurden quadratische PTFE-Dichtungen mit einer Stärke von 0,25 mm und einer Kantenlänge von 9 cm benutzt, die in der Mitte ein quadratische Aussparung von $4,2 \text{ cm} \cdot 4,2 \text{ cm}$ hatten. In diese Aussparung wurde auf beiden Seiten ein $4,2 \text{ cm} \cdot 4,2 \text{ cm}$ großes Stück Torraypaper gelegt. Zwischen die Dichtungen wurde die katalysatorbeschichteten Membran so gelegt, dass die Elektroden auf dem Kohlenstoffpapier lagen. Die 8 Schrauben der Zelle, die sich in den Ecken und den Mitten der Kanten befanden, wurden zuerst mit 2, 6 und zuletzt mit 8,4 Nm angezogen.

4.5.3 Einfahren der katalysatorbeschichteten Membran in einem Elektrolyseteststand

Alle Messungen an katalysatorbeschichteten Membranen wurden bei einer Temperatur von 80°C und einem beidseitigen Wasserdurchfluss von 25 mL min^{-1} an einem Teststand

der Firma Greenlight durchgeführt. Das Wasser (VE-Wasser) wurde ebenfalls auf diese Temperatur vorgewärmt. Die Zelle wurde durch zwei Heizpatronen, die in Bohrungen in der Kathoden- und Anodenendplatte eingeführt wurden, aufgeheizt und die Temperatur wurde mit einem Thermoelement (NiCr) kontrolliert. Nachdem die Temperatur der Zelle auf 80°C angestiegen war, wurde ein Strom von 5 A für 1 h angelegt. Anschließend konnten elektrochemische Messungen durchgeführt werden.

4.5.4 Messungen der Polarisationskurven

Nach dem Einfahren der Zelle wurden bestimmte Ströme an die Zelle angelegt, für 3 min gehalten und anschließend wurde die Zellspannung aufgezeichnet. Hierzu wurde der Mittelwert der Zellspannungen gebildet, die in einem Zeitraum von 10 s aufgezeichnet wurden. Messpunkte wurden aufgenommen bei 0,353, 0,706, 1,412, 1,764, 3,528, 7,056, 10,584, 14,112, 17,64, 21,168, 24,696, 28,224, 31,752, 35,28, 38,808, 42,336, 45,864, 49,392 und 52,92 A. Anschließend wurde der Hochfrequenzwiderstand bei 1,85 V, einer Frequenz von 100 kHz und einer Amplitude von 10 mV mit dem Potentiostaten HCP-1005 der Firma Biologic aufgezeichnet. Für jede Kathodenbeladung wurden jeweils 3 unterschiedliche katalysatorbeschichtete Membranen gemessen und mit Hilfe des Programms Origin wurden die erhaltenen Polarisationskurven gemittelt.

4.5.5 Beschleunigter Alterungstest

Nach der Aufzeichnung der Polarisationskurve wurde der kathodische Wasserkreislauf für 15 min mit Argon gespült. Die Elektrolysezelle wurde auf ein Gefäß, das mit 0,5 mol L⁻¹ Schwefelsäure gefüllt war, gestellt, sodass der rausstehende Nafionstreifen in den Elektrolyten eintauchte. Eine Referenzelektrode (HydroFley, Gaskatel) wurde ebenfalls in diesen Elektrolyten positioniert, arretiert und mit einem Potentiostaten (Autolab PGSTAT302N) verbunden. Die Kathode der Elektrolysezelle wurde als Arbeitselektrode und die Anode als Gegenelektrode geschaltet. Anschließend wurde die elektrochemisch aktive Oberfläche (siehe Abschnitt 4.4.5) bestimmt. Danach wurde ein Protokoll gestartet, bei dem die Arbeitselektrode zwischen -0,01 und 0,9 V vs. RHE 15000 mal mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 V s⁻¹ zyklisiert wurde. Anschließend wurde die elektrochemisch aktive Oberfläche erneut bestimmt.

Kapitel 5

Katalysatoren

In diesem Kapitel wird untersucht, inwiefern eine Veränderung der elektronischen Struktur des Platins zu einer Steigerung der Aktivität hinsichtlich der Wasserstoffentstehungsreaktion führt. Zu diesem Zweck wurden Katalysatoren auf Basis unterschiedlicher Platinlegierungen synthetisiert.

Die synthetisierten Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer physiko- und elektrochemischen Eigenschaften analysiert und mit kommerziell erhältlichen Katalysatoren verglichen. Anschließend wurde ein Ranking der untersuchten Katalysatoren erstellt und die physikochemischen Merkmale der Katalysatoren wurden mit ihren elektrochemischen Aktivitäten korreliert.

5.1 Ranking der kommerziellen Katalysatoren

Es wurde der leistungsfähigste, kommerziell erhältliche Katalysator identifiziert und als Bezugsnorm für eigens synthetisierte Katalysatoren verwendet. Hierzu wurden vier kommerziell erhältliche Katalysatoren analysiert, die sich in der Platinbeladung unterscheiden. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde der Einfluss der Platinpartikelgröße und der Beladung auf die Aktivität bzw. Katalysatorausnutzung untersucht (siehe Abschnitt 2.4.1).

5.1.1 Physikochemische Eigenschaften der Katalysatoren

Um Struktur-Aktivitätsbeziehungen der Katalysatoren zu erhalten, ist es zwingend notwendig, wichtige Eigenschaften wie die Morphologie, Partikelgrößenverteilung, Kristallinitätsgrad und die Oberflächenzusammensetzung der Katalysatoren zu kennen. Die ersten beiden der genannten strukturellen Eigenschaften können mittels TEM-Aufnahmen untersucht werden. Abbildung 5.1 zeigt repräsentative TEM-Aufnahmen der kommerziellen Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100.

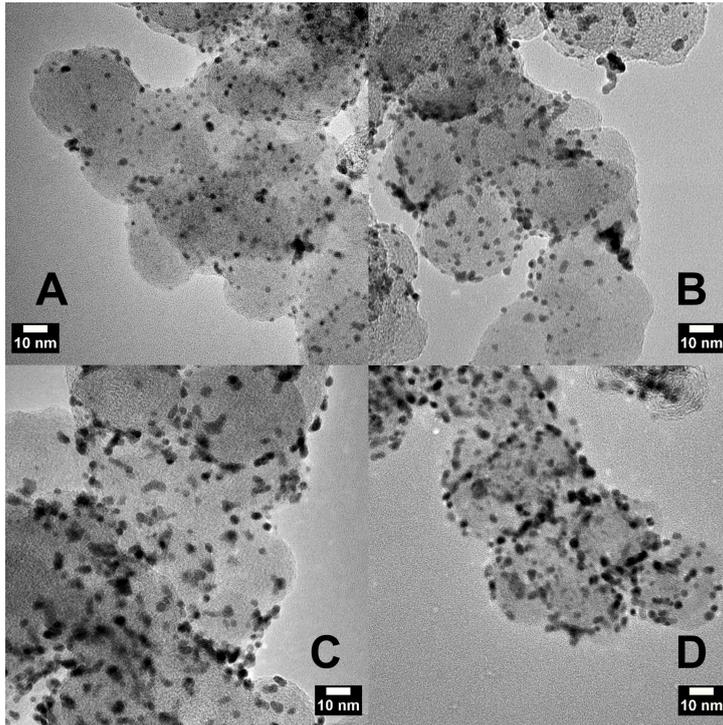


Abbildung 5.1: Repräsentative TEM-Aufnahmen der kommerziell erhältlichen Katalysatoren A) Hispec 2000 (9 Gew.-% Pt) B) Hispec 3000 (18,7 Gew.-% Pt) C) Hispec 4000 (38,5 Gew.-% Pt) und D) Hispec 9100 (55,6 Gew.-% Pt).

Die mittleren Partikeldurchmesser der Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100 betragen $2,3 \pm 0,6$ nm, $3,2 \text{ nm} \pm 0,6$ nm, $3,9 \pm 1,0$ nm und $3,0 \pm 0,8$ nm. Die Partikel weisen eine annähernd sphärische Morphologie auf. Vereinzelt treten auch längliche Partikel auf. Diese Daten sind nochmal in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Partikeldurchmesser der kommerziellen Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100, die aus TEM-Aufnahmen und Pulverdiffraktogrammen bestimmt wurden.

Hispec	Pt/ Gew.-%	d_{xrd} / nm	d_{tem} / nm
2000	9	2,2	$2,3 \pm 0,4$
3000	18,7	3,2	$3,2 \pm 0,6$
4000	38,5	3,5	$3,9 \pm 1,0$
9100	55,6	3	$3,0 \pm 0,8$

Des Weiteren sind Unterschiede des Trägermaterials zu erkennen. Während die Katalysatoren Hispec 2000, 3000 und 4000 auf dem Ruß Vulcan XC72R basieren, wird ein

unbekanntes, modifiziertes Ruß für den Katalysator Hispec 9100 verwendet. Die Rußpartikel des XC72R besitzen einen Durchmesser von 40 bis 70 nm und heben sich deutlicher vom Kohlenstofffilm des TEM-Netzchens ab. Der mittlere Partikeldurchmesser des unbekanntes Rußes des Hispec 9100 hingegen liegt bei 25 nm bis 50 nm. Der Kontrast zwischen dem TEM-Kohlenstofffilm und dem Ruß ist gering, was auf ein weniger dichtes Material schließen lässt. Laut den in Abbildung 5.2 gezeigten Partikelgrößenverteilungen dieser Katalysatoren ist das Platin monodispers. Aus den Aufnahmen der unterschiedlichen Katalysatoren ist eine Zunahme der Menge von Platinagglomeraten mit steigendem Platinanteil zu erkennen.

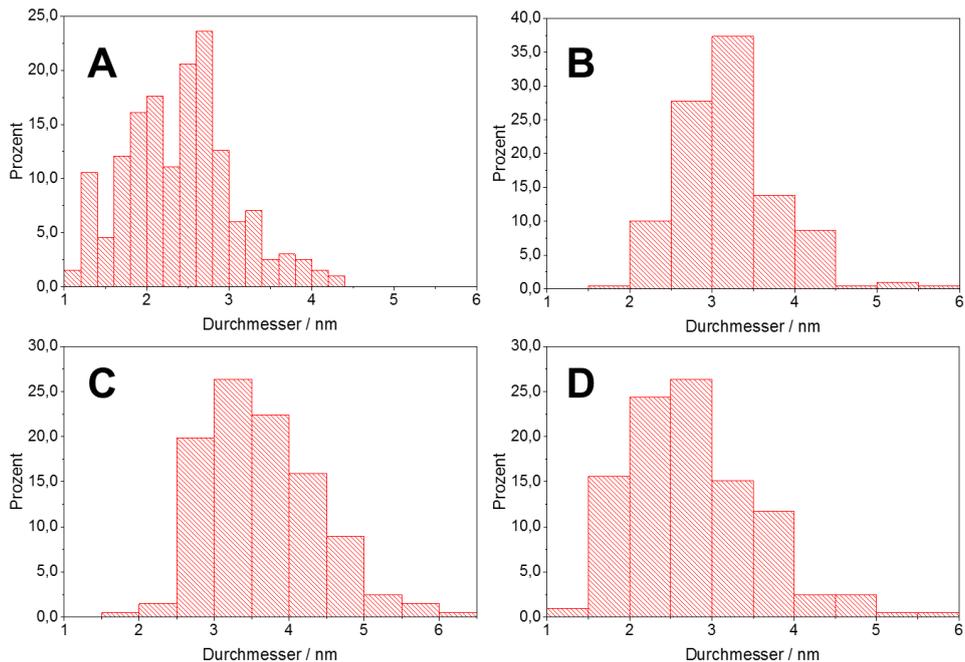


Abbildung 5.2: Größenverteilung der Platinpartikel der kommerziell erhältlichen Katalysatoren a) Hispec 2000 (9 % Pt) b) Hispec 3000 (18,7 % Pt) c) Hispec 4000 (38,5 % Pt) und d) Hispec 9100 (55 % Pt), die mit Hilfe der TEM-Aufnahmen ermittelt worden ist. Für jede Analyse wurden 200 Partikel gezählt.

Die Pulverdiffraktogramme der kommerziell erhältlichen Katalysatoren sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Alle Katalysatoren weisen die charakteristischen Platinreflexe bei (111), (200), (220), (311) und (222) auf, die einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit einer Gitterkonstanten von 3,928 Å entsprechen.[160] Ebenfalls ist ein weiterer Reflex des Kohlenstoffträgermaterials bei einem Winkel von 25° zu erkennen. Dieser entspricht dem (002)-Reflex einer idealen Graphitphase. Aufgrund der Breite, geringen Intensität und Verschiebung dieses Reflexes von 26° auf 25° besitzen die Trägermaterialien der untersuchten Katalysatoren einen geringen Graphitisierungsgrad.[161] Die aus den Diffraktogrammen berech-

neten Kristallitdurchmesser der Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100 liegen bei $2,2 \pm 0,1$ nm, $3,2 \pm 0,2$ nm, $4,2 \pm 0,3$ nm und $3,0 \pm 0,2$ nm und stimmen mit den gemessenen Partikeldurchmessern der TEM-Aufnahmen überein. Somit liegen die im TEM beobachteten Platinprimärpartikel nicht als Agglomerate sondern als Primärpartikel vor.

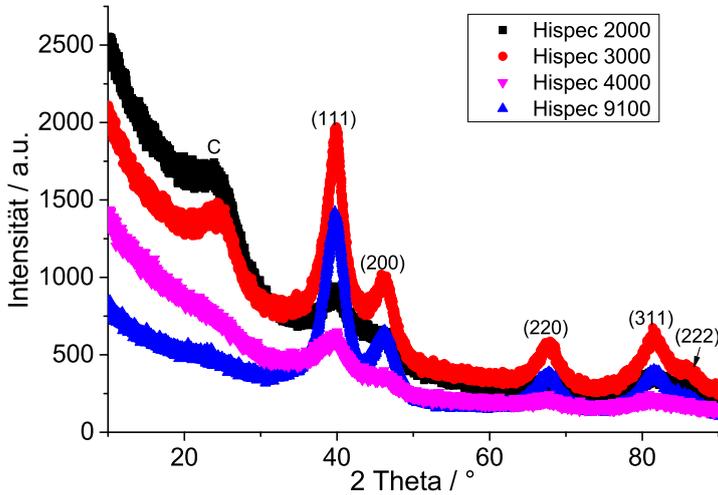


Abbildung 5.3: Pulverdiffraktogramme der kommerziellen Katalysatoren Hispec 2000, Hispec 3000, Hispec 9100 und Hispec 4000. Der mit C markierte Bereich rührt vom amorphen Kohlenstoff des Supports her.

Die chemische Zusammensetzung der Katalysatoren wurde mit der Methode XPS untersucht. In Abbildung 5.4 ist ein repräsentatives XPS-Spektrum eines Pt/C-Katalysators dargestellt. In allen Katalysatoren wurde graphitischer Kohlenstoff, sp^3 -hybridisierter Kohlenstoff in C-H- und C-OH-Bindungen und Sauerstoff in adsorbiertem Wasser bzw. OH-Gruppen nachgewiesen. Das Sauerstoff-Kohlenstoffverhältnis liegt bei allen Katalysatoren bei 0,15. Die Peaks bei 71,3 bis 71,6 eV und 72,1 bis 72,6 eV können $Pt(0)[162]$ bzw. Pt^{2+} zugeordnet werden. Dieses Signal entspricht den 4f Kernelektronen des Platins und gibt Auskunft über den Oxidationszustand. Im Vergleich zu XPS-Messungen an einer Platinfoolie[163] weisen die XPS-Spektren der kohlenstoffgeträgerten Platinpartikel eine Verschiebung dieses Signals von 70,7 eV auf 71,4 eV bzw. 71,6 eV auf 72,2 eV. In der Literatur wird dies auf eine Metall-Support-Wechselwirkung[164] oder auf einen Größeneffekt der Platincluster zurückgeführt.[165]

In Tabelle 5.2 sind Konzentrationen der Platinspezies in At.-% angegeben. Hier ist eine Abhängigkeit des 4f 7/2 Signals und der Menge an Pt^{2+} vom Partikelradius zu erkennen. Mit steigendem Partikelradius verschiebt sich die Position des Pt 4f 7/2 Signal zum Wert von massiven Platin und der Pt^{2+} -Anteil sinkt. Dieser Größeneffekt ist mit den koordinativungesättigten Platinatomen, deren Anteil mit sinkendem Platinpartikeldurchmesser steigt, zu erklären.[123] Jedoch kann ein Metall-Support-Effekt nicht ausgeschlossen werden.

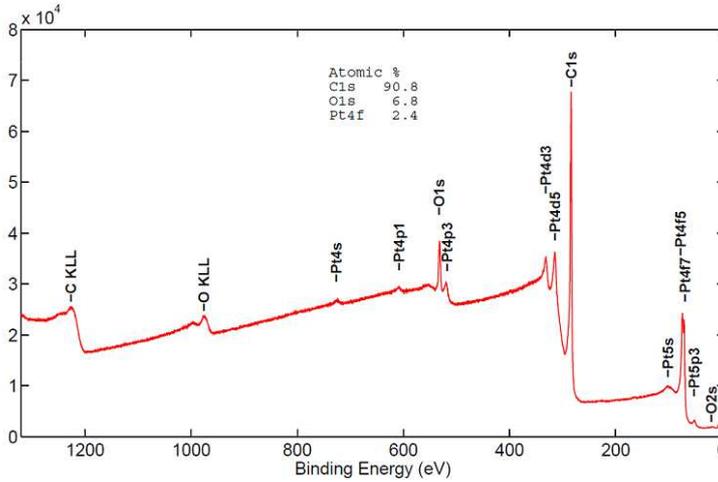


Abbildung 5.4: Repräsentatives XPS-Spektrum eines kommerziellen Pt/C-Katalysators (Hispec 3000).

Der höhere Oxidanteil der kleinen Platinpartikel hat zur Folge, dass das Oxid sich negativ auf die Stabilität der Platinpartikel auswirkt. Cherevko *et al.*[166] konnten mittels Massenspektroskopie nachweisen, dass eine der Ursachen für die Platinauflösung die Reduktion des an der Oberfläche liegenden Platinoxids ist. Aufgrund der negativen Überspannung während der Wasserstoffentstehungsreaktion wird die Oberfläche der Platinpartikel reduziert und es kommt zu einem Verlust an Kontaktfläche zwischen Support und den Platinpartikeln, was eine höheren Mobilität der Partikel auf dem Support zur Folge hat.[167]

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der XPS-Messungen an den kommerziellen Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100.

Hispec	Pt/ Gew.-%	Pt(0)/ At.-%	Pt ²⁺ / At.-%	Pt/Pt ²⁺	Pt 4f(7/2)/ eV	d/ nm
2000	9	0,9	0,78	1,15	71,59	2,2
3000	18,7	1,58	1,25	1,26	71,48	3,2
4000	38,5	2,14	1,56	1,37	71,3	3,5
9100	55,6	3,8	2,48	1,53	71,4	3

5.1.2 Elektrochemische Eigenschaften

Die elektrochemischen Eigenschaften der Katalysatoren wurden in Zellen mit einer Dreielektrodenkonfiguration in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ bei 25°C untersucht. Hierzu wurden die rotierenden Scheibenelektroden mit 10 µg Katalysator beladen und in den mit Argon gesättigten Elektrolyten eingetaucht. Nach einer Konditionierungsprozedur wurden Zykelvoltammogramme bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV s⁻¹ aufgenommen. Durch

Integration des Wasserstoffadsorptionsbereichs und Anwendung der Gleichung 3.4 wurde die elektrochemisch aktive Oberfläche berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Repräsentative Zyklovoltammogramme sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

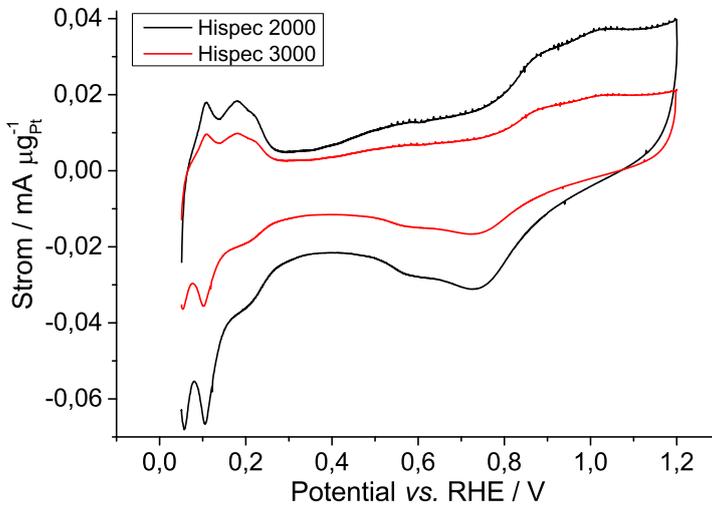


Abbildung 5.5: Repräsentative Zyklovoltammogramme der kommerziell erhältlichen Katalysatoren Hispec 2000 und 3000, die bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV s^{-1} in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C aufgenommen wurden.

Aus den Zyklovoltammogrammen, die auf die eingesetzte Platinmenge normiert wurden, ist deutlich ein Unterschied in der Fläche des Wasserstoffadsorptionsbereiches zu sehen, was auf unterschiedlich große elektrochemisch aktive Oberflächen schließen lässt. Weiterhin ist keine Änderung der Peaklage der unterschiedlichen Platinfacetten zwischen den einzelnen Zyklovoltammogrammen der unterschiedlichen Katalysatoren zu erkennen, was zu dem Schluss führt, dass eine Veränderung des mittleren Partikeldurchmessers keinen Einfluss auf die Wasserstoffadsorption der untersuchten Partikel bzw. auf deren Oberflächenorientierung hat.

Die elektrochemisch aktive Oberfläche der kommerziellen Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100 beträgt jeweils $121, 73, 59$ und $75 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$.

Aus den gemessenen, elektrochemisch aktiven Oberflächen geht hervor, dass der Durchmesser der Platinpartikel umgekehrt proportional zu der ECSA ist.[77] Anschließend wurde die elektrochemisch aktive Oberfläche aus den mittleren Platinpartikeldurchmessern der jeweiligen, kommerziell erhältlichen Katalysatoren mittels Gleichung 3.5 berechnet. Diese betragen jeweils $93, 87$ und $121 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ für die Katalysatoren Hispec 9100, 3000 und 2000. Während die ECSA und ECSA_{TEM} -Werte des Hispec 2000 Katalysators übereinstimmen, weichen diese Messgrößen für die anderen untersuchten Katalysatoren Hispec 9100, 4000 und 3000 um 15 bis $22 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ von einander ab. Bei der Berechnung der ECSA_{TEM} mittels Gleichung 3.5 werden sphärische Partikel mit einer engen Partikelgrö-

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der gemessenen elektrochemisch aktiven Oberflächen der kommerziellen Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100, die bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV s^{-1} in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C aufgenommen wurden. Jeder Katalysator wurde jeweils 5 Messungen an unterschiedlichen Scheibenelektroden unterzogen und der Mittelwert wurde gebildet.

Hispec	Pt/ Gew.-%	d_{TEM}/ nm	$\text{ECSA}/ \text{m}^2 \text{g}_{Pt}^{-1}$	$\text{ECSA}_{TEM}/ \text{m}^2 \text{g}_{Pt}^{-1}$
2000	9	$2,3 \pm 0,4$	$121,4 \pm 5$	123 ± 21
3000	18,7	$3,2 \pm 0,6$	73 ± 5	$87,4 \pm 16$
4000	38,5	$3,9 \pm 1,0$	59 ± 4	$71,4 \pm 16$
9100	55,6	$3,0 \pm 0,8$	75 ± 7	$93,2 \pm 25$

Benverteilung angenommen, deren Oberfläche frei zugänglich und vom Ionomer bedeckt ist.[168] Aus den TEM-Aufnahmen des Katalysators Hispec 2000 geht eine monodisperse Verteilung der Partikel hervor, wobei keine Bildung von Agglomeraten und keine anderen Partikelformen zu beobachten sind. Somit stimmen die getroffenen Annahmen in diesem Fall. Im Gegensatz dazu können Agglomerate im Fall von Hispec 9100, 4000 und 3000 gefunden werden, die zu einer Verkleinerung der aktiven Oberfläche führen.

Als nächstes wurde die elektrochemische Aktivität der Katalysatoren untersucht. Hierzu wurde ein Voltammogramm in kathodischer Richtung zwischen $0,005$ und $-0,01 \text{ V vs. RHE}$ aufgenommen und der gemessene Strom wurde auf die elektrochemisch aktive Oberfläche normiert. Während der Messung wurde der Elektrolyt mit Wasserstoff gespült und die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode lag bei 3600 RPM . Repräsentative Kurven der Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100 sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Hier ist zu beobachten, dass der Betrag der Stromdichte mit sinkender Überspannung steigt. Die Kurven der Katalysatoren Hispec 2000, 3000 und 9100 zeigen ein lineares Verhalten im Bereich von 0 bis -10 mV an, während die Kurve des Katalysators Hispec 4000 im Bereich von 0 bis -5 mV linear ist. Die Voltammogramme der Katalysatoren Hispec 3000 und 9100 zeigen keinen Stromfluss bei 0 V an, während bei den Katalysatoren Hispec 2000 und 4000 ein Strom von 20 bzw. $63 \mu\text{A cm}_{Pt}^{-2}$ gemessen wurde. Die Reduktionsreaktion fängt hier schon bei einem Potential von 1 mV bzw. $1,5 \text{ mV vs. RHE}$ an. Dies kann mit einer Schwankung des Bezugspotentials bzw. der Referenzelektrode begründet werden. Für die Bestimmung der Austauschstromdichte ist dies jedoch unerheblich, da die Steigung der Kurve für die Berechnung herangezogen wird. Da das Referenzpotential nur leicht abweicht (1 bis $1,5 \text{ mV}$), ist die Steigung des Voltammogramms unabhängig vom Schnittpunkt mit der Y-Achse. Zwischen 0 und -5 mV sind die Kurven annähernd parallel, die Steigung dieser Kurven ist demnach ebenfalls annähernd gleich.

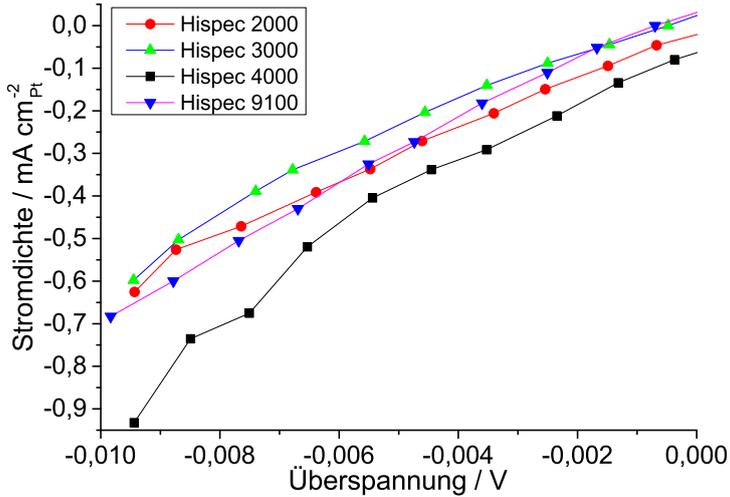


Abbildung 5.6: Repräsentative Voltammogramme der kommerziellen Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100, die in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C mit einer rotierenden Scheibenelektrode unter einer Wasserstoffatmosphäre gemessen wurden.

Aus den einzelnen Kurven wurde die Steigung im Bereich von 0 bis $-0,005 \text{ V}$ vs. RHE ermittelt, aus welcher dann mittels Gleichung 2.13 die Austauschstromdichte j_0 berechnet wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 zusammengefasst.

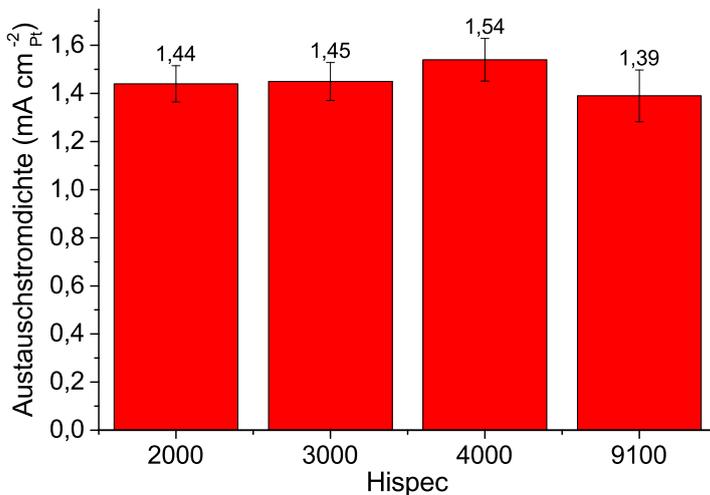


Abbildung 5.7: Zusammenstellung der auf der rotierenden Scheibenelektrode gemessenen, gemittelten Austauschstromdichten der unterschiedliche, kommerziell erhältlichen Katalysatoren.

Die gemessenen Austauschstromdichten liegen zwischen $1,39$ und $1,54 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{Pt}}$ und

stimmen mit dem Literaturwert[154] für die rotierende Scheibenelektrode von $1,4 \text{ mA cm}_{Pt}^{-2}$ überein. Die erhöhte Austauschstromdichte des Katalysators Hispec 4000 kann auf die Normierung der Voltammogramme mit der ermittelten elektrochemisch aktiven Oberfläche, die in diesem Fall bei $59 \text{ m}^2 \text{ g}_{Pt}^{-1}$ liegt, zurückgeführt werden. Wird bei der Berechnung der Austauschstromdichte der aus den TEM-Aufnahmen ermittelte ECSA-Wert verwendet, so liegt die Austauschstromdichte bei $1,39 \text{ mA cm}_{Pt}^{-2}$. Da ähnliche j_0 -Werte für die untersuchten Katalysatoren mit variierenden Durchmessern ermittelt worden sind, kann im Rahmen der Messgenauigkeit der Schluss gezogen werden, dass der Durchmesser der Platinpartikel ($d \geq 2 \text{ nm}$) keinen Einfluss auf die Austauschstromdichte hatte. Die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Platinpartikel sind im Bereich von 2 bis 4 nm unabhängig vom Durchmesser. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangten auch Durst *et al.*[11] in einer Untersuchungen der Wasserstoffentstehungs- und -oxidationsreaktion im sauren Milieu mittels einer Wasserstoffpumpe. Jedoch liegen die hier gemessenen Werte im Vergleich zu den Austauschstromdichten, die mit Hilfe der Wasserstoffpumpe bestimmt worden sind, um den Faktor 50 zu niedrig. Um den Einfluss der Gasblasenbildung auf die HER auszuschließen, wurde die Messung der Austauschstromdichte mit Gasdiffusionselektroden wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.8 zu sehen.

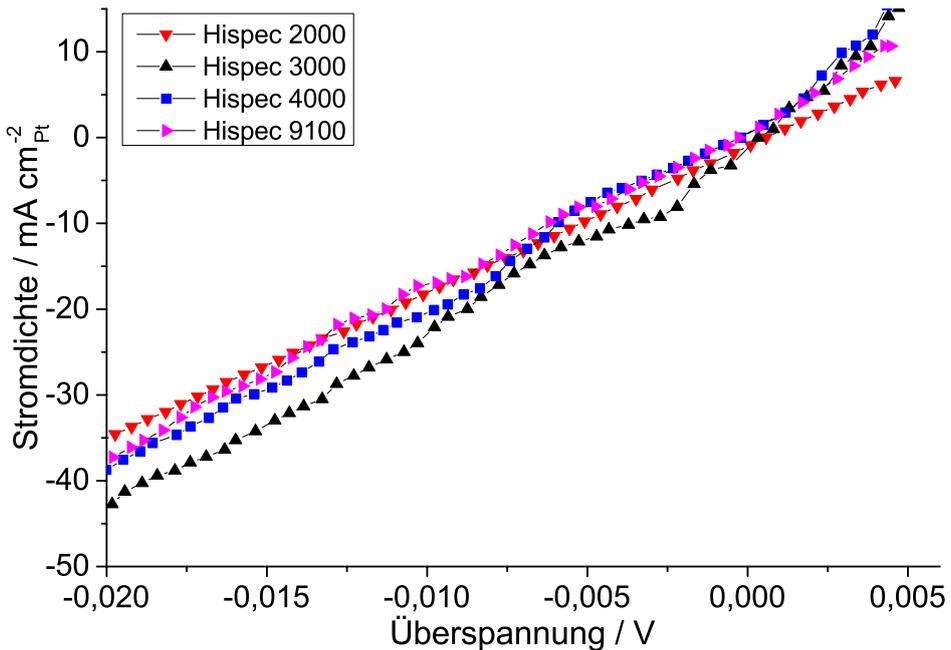


Abbildung 5.8: Repräsentative Voltammogramme der kommerziell erhältlichen Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100, die in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C mit Gasdiffusionselektroden unter einer Wasserstoffatmosphäre gemessen wurden.

In Abbildung 5.8 ist die gemessene Stromdichte der Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100 als Funktion der Überspannung aufgetragen. Während die Messpunkte des Hispec 2000 Katalysators auf einer Geraden liegen, zeigen die Kurven der anderen Katalysatoren eine Streuung auf. Dies kann durch Druckschwankungen des Wasserstoffstromes, der die Messzelle flutet, erklärt werden. Die Gleichung 5.1 stellt einen Zusammenhang zwischen der Austauschstromdichte und der Wasserstoffkonzentration im Elektrolyten her. Schwankt der Druck des Wasserstoffes, verändert sich die Wasserstoffkonzentration im Elektrolyten bzw. in der GDE. Dies führt zu einer leichten Veränderung der Austauschstromdichte und zu streuenden Messwerten. Aus dem Vergleich der Abbildungen 5.6 und 5.8 wird deutlich, dass die neue Messmethode zu deutlich größeren Stromdichten bzw. Austauschstromdichten führt. Erneut wurde mit Hilfe der Gleichung 2.13 die Austauschstromdichten bestimmt. Diese sind in Abbildung 5.9 zusammengetragen.

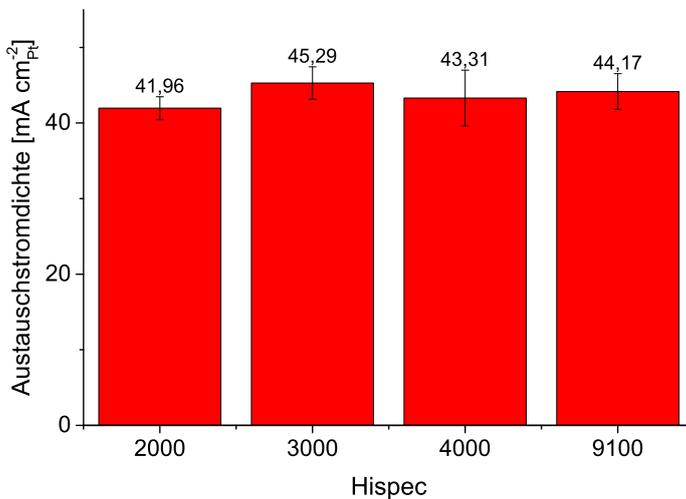


Abbildung 5.9: Zusammenfassung der gemessenen Austauschstromdichten der kommerziellen Katalysatoren, die mittels Gasdiffusionselektroden in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ unter einer Wasserstoffatmosphäre bei 25°C gemessen wurden.

Die gemessenen Austauschstromdichten betragen zwischen 41,96 und 45,29 mA cm⁻². Jedoch liegen diese Werte unter der Austauschstromdichte, die Durst *et al.*[106] mittels des Wasserstoffpumpenaufbaus erfasst hat. Dies ist auf die unterschiedlichen pH-Werte der verwendeten Messsysteme zurückzuführen. Die Austauschstromdichte der HER/HOR ist wie folgt von der Konzentration der reagierenden Spezies[1, S. 171], also den Protonen, abhängig:

$$j_0 = 2 \cdot F \cdot k_0 \cdot c_{H^+}^{0,5} \cdot c_{H_2}^{0,5} \quad (5.1)$$

Hierbei ist k_0 die Standardreaktionskonstante der Wasserstoffentstehungsreaktion, c_{H_2} die

Konzentration von Wasserstoff und c_{H^+} ist die Konzentration der Protonen. Die Löslichkeit von Wasserstoff in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C beträgt $9,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ [169]. Da der Elektrolyt während der Messungen mit Wasserstoff gesättigt wurde, war die Wasserstoffkonzentration im Elektrolyten konstant. Somit hat ausschließlich der pH-Wert einen Einfluss auf die Austauschstromdichte. Wird der pH-Wert erniedrigt, tritt eine Beschleunigung der Reaktion ein. Die hier vorliegenden Messungen wurden in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ Lösung durchgeführt, was einer Protonenkonzentration von annähernd $0,63 \text{ mol L}^{-1}$ entspricht [169]. Für die Wasserstoffpumpenmessungen hatten Durst *et al.*[106] kohlenstoffgetragerte Platinelektroden (Kathode $0,003 \text{ mg cm}^{-2}$, Anode $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$) auf eine Nafion N212 Membran aufgepresst. Laut Literatur liegt die Protonenkonzentration in den Wasserkanälen von Nafion bei mindestens $1,4 \text{ mol L}^{-1}$. [170] Werden die in dieser Arbeit gemessenen Austauschstromdichten um den Beitrag der unterschiedlichen Protonenkonzentration korrigiert, so werden Werte zwischen 63 und 68 mA cm^{-2} erhalten. Die gemessene Austauschstromdichte, die mit Gleichung 5.1 korrigiert wurde, stimmt sehr gut mit Literaturwerten von 60 bis 80 mA cm^{-2} überein. [106, 154] Zalitis *et al.*[159] haben die pH-Abhängigkeit der Wasserstoffentstehungsreaktion und der Wasserstoffoxidiationsreaktion untersucht. Sie konnten zeigen, dass eine lineare Abhängigkeit des dekadischen Logarithmus der Austauschstromdichte vom pH-Wert des Elektrolyten besteht. Mit steigendem pH-Wert sank die Austauschstromdichte. Nach einer Korrektur der Austauschstromdichte um den Beitrag des pH-Wertes konnten literaturbekannte Werte für die Austauschstromdichte des Platins reproduziert werden. Im Gegensatz zu der rotierenden Scheibenelektrode liegt bei Gasdiffusionselektroden keine Beeinflussung der Wasserstoffentstehungsreaktion durch Wasserstoffblasen vor, die Ergebnissen sind nicht verfälscht. Da die spezifische Aktivität der Platinpartikel im Bereich von $d \geq 2 \text{ nm}$ unabhängig von ihrem Durchmesser ist, ist die elektrochemisch aktive Oberfläche bzw. der Partikeldurchmesser die einzige Größe, die für die Überspannung entscheidend ist. Da die ECSA umgekehrt proportional zum Partikelradius ist, sinkt die Überspannung der Kathode mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser bei einer gleichen Platinbeladung. [11] Die Ergebnisse bezüglich der Austauschstromdichte j_0 von Durst *et al.* [106] wurden reproduziert. Anhand des Katalysators Pt/C und einem Vergleich mit der Literatur wurde gezeigt, dass der verwendete Aufbau auf Basis der Gasdiffusionselektrode in der Lage ist, die wahren kinetischen und elektrochemischen Eigenschaften eines Katalysators zu erfassen. Der Einfluss von Gasblasen auf die Wasserstoffentstehungsreaktion wurde minimiert. Da der Katalysator Hispec 2000 die größte elektrochemisch aktive Oberfläche besitzt, wurde dieser als Bezugsnorm gewählt.

5.2 Ranking der selbsthergestellten Katalysatoren

In diesem Abschnitt werden die neuen Katalysatoren für die Wasserstoffentwicklungsreaktion evaluiert. Als Basis für die neuen Katalysatoren wurden Platinlegierungen aus Bismut[111] und Nickel[110] gewählt, die auf Kohlenstoff geträgert sind, um die Aktivität des Platins bezüglich der HER zu steigern (siehe Abschnitt 2.4.5). Für die Synthese dieser Katalysatoren wurde die Vorschrift von Wang *et al.* [90] verwendet. Die Wahl fiel auf Pt_1Ni_3 und Pt_1Bi_3 , da zum einen der Gesamtplatinanteil gering ist und zum anderen eine hohe ECSA[171] erreicht werden kann, wenn die unedle Komponente des Katalysators durch eine saure Behandlung herausgelöst wird.[100, 101]

5.2.1 Physikochemische Charakterisierung

Die physikochemische Charakterisierung der Katalysatoren wurde mit der Analyse der elementaren Zusammensetzung begonnen. Die Ergebnisse der ICP-OES-Messungen sind in Abbildung 5.10 und 5.11 dargestellt. Bei der Platinnickellegierung beträgt der Gesamtmetallanteil 20 Gew.-% und das Platin/Nickelverhältnis entspricht dem eingestellten Wert von 1 zu 3. Im Gegensatz dazu beträgt der Gesamtmetallanteil des $PtBi_3$ -Materials nur 11 Gew.-%. Laut der Synthesvorschrift von Wang *et al.* [90] sollte bei einer Temperatur von 150°C die Reduktion der Edukte stattfinden und bei 800 °C die Bildung der Legierung. Die Haltezeit von 2 h bei 150°C (siehe Abschnitt 4.2.1) war nicht ausreichend, um das Edukt Bismutchlorid vollständig zu reduzieren. Bevor die Bildung einer Legierung zwischen Bismut und Platin bei 800 °C stattfinden konnte, ist das nicht umgesetzte Bismutchlorid (Siedepunkt 447 °C)[150, S. 825] aufgrund der hohen Temperatur (800 °C) verdampft. Die beiden Platinlegierungen wurden in verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt, um eine mikroporöse Struktur der Legierungspartikel zu erhalten.[101] Diese gebildete Struktur soll eine große Oberfläche haben, so dass die elektrochemisch aktive Oberfläche ebenfalls groß ausfällt. Bei diesem Vorgang wurden 97 % des Bismuth und 82 % Nickel aus den jeweiligen Legierungen herausgelöst.

Die Katalysatoren wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Phasenzusammensetzung analysiert und der Nachweis der Legierungsbildung sollte so erbracht werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.12 zusammengefasst.

Die Position der Reflexe der Platinbismutverbindung und ihrer mit Säure ausgelaugten Form entsprechen reinem Platin.[160] Aus den Halbwertsbreiten der Reflexe wurde mit der Scherergleichung eine Kristallitgröße der Platinpartikel von 3,5 nm in beiden Fällen berechnet. Obwohl Bismut mit Hilfe von ICP-OES nachgewiesen wurde, wurden keine Bismutreflexe oder eine Verschiebung der Platinreflexe beobachtet. Somit liegt das Bismut amorph vor und eine Bismutplatinlegierung wurde nicht nachgewiesen. Laut Okamoto[172] sollte sich eine Platin-Bismutphase ab 730 °C bilden.

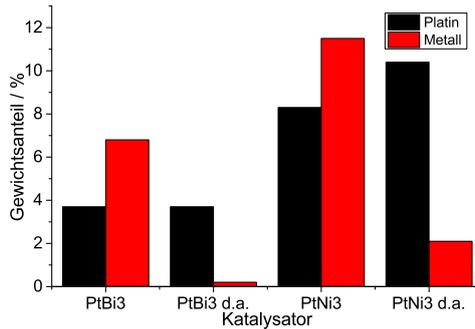


Abbildung 5.10: Zusammenfassung der ICP-OES Ergebnisse der selbsthergestellten Legierungskatalysatoren: Massenanteile des Platins und der anderen Legierungskomponente. d.a. steht in diesem Zusammenhang für dealloyed bzw. nach der Säurebehandlung.

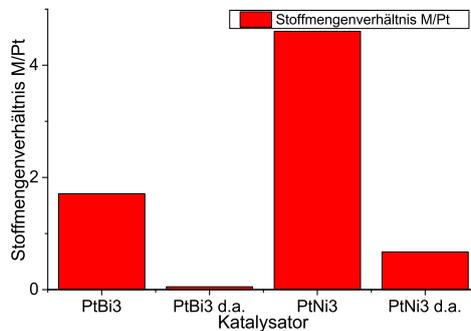


Abbildung 5.11: Zusammenfassung der ICP-OES Ergebnisse der selbsthergestellten Legierungskatalysatoren: Stoffmengenverhältnis des Platins und der anderen Legierungskomponente. d.a. steht in diesem Zusammenhang für dealloyed bzw. nach der Säurebehandlung.

Im Gegensatz dazu wurden drei Reflexe im Diffraktogramm der Pt_1Ni_3 -Legierung beobachtet, deren Positionen nicht den Reflexen des reinen Platins entspricht. Die Reflexe wurden $Pt_{0,28}Ni_{0,72}$, $Pt_{0,25}Ni_{0,75}$ und reinem Nickel zugeordnet.[160] Zwischen den $Pt_{0,28}Ni_{0,72}$ - und Nickelreflexen ist jeweils ein breiter Reflex zu erkennen. Dieser kann durch schwach kristallisierte Anteile der Legierung oder durch Mischphasen mit einem variierendem Nickel/Platinverhältnis verursacht werden. Das Diffraktogramm des $PtNi_3$ -Katalysators weist nach der Säurebehandlung nur Reflexe von $Pt_{0,28}Ni_{0,72}$ und $Pt_{0,25}Ni_{0,75}$ auf. Das reine Nickel wurde demnach aufgelöst. Während des Auslaugens nahm der Kristallitdurchmesser der $Pt_{0,28}Ni_{0,72}$ -Verbindung von 27 nm auf 20 nm ab. Aufgrund der geringen Intensität der Reflexe der anderen Mischphase konnte der Kristallitdurchmesser nicht berechnet werden.

Die Auswirkung des Auslaugungsprozesses wurde mit Hilfe von TEM-Aufnahmen untersucht. In Abbildung 5.13 sind Aufnahmen von repräsentativen Katalysatorpartikeln vor und

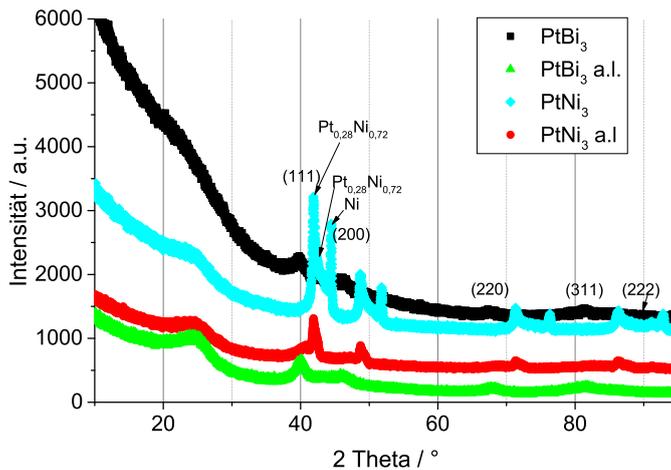


Abbildung 5.12: Pulverdiffraktogramme der PtNi- und PtBi-Verbindungen vor und nach dem Auslaugen. In diesem Zusammenhang steht a.l. für die ausgelagte Form des entsprechenden Katalysators.

nach der Säurebehandlung des Platinbismutkatalysators zu sehen. Eine Folge der Säurebehandlung ist eine Abnahme der mittleren Partikelgröße von $17,9 \pm 10,4$ auf $6,4 \pm 4,1$ nm. Des Weiteren ist die Partikelgrößenverteilung nicht mehr monomodal. Nach der Säurebehandlung können nur vereinzelt Partikel mit einem Durchmesser über 30 nm vorgefunden werden.

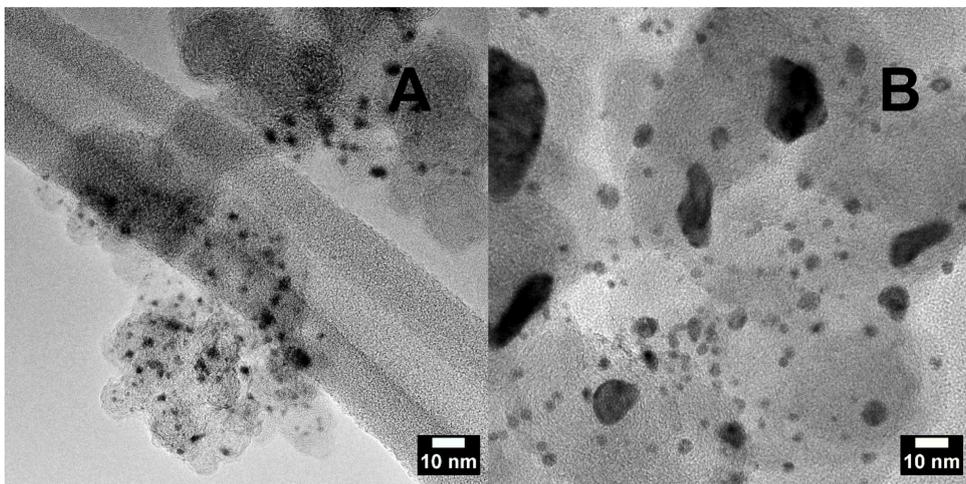


Abbildung 5.13: Repräsentative TEM-Aufnahmen der PtBi-Legierung A) vor und B) nach dem Auslaugen in $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure bei 100°C für 1 h.

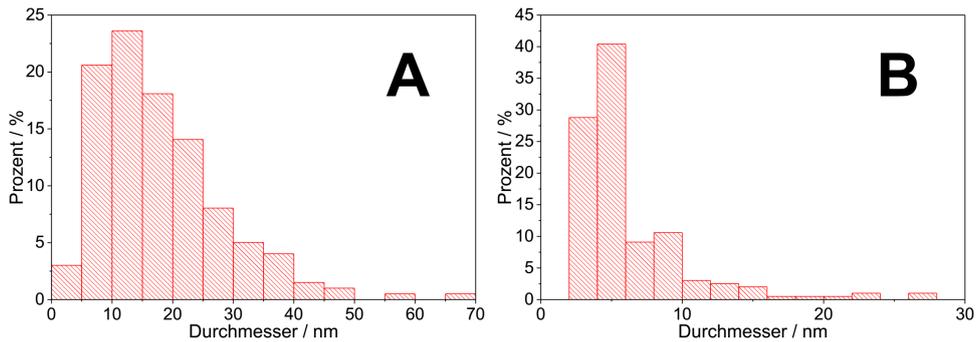


Abbildung 5.14: Partikelgrößenverteilung der PtBi-Legierungspartikel A) vor und B) nach dem Auslaugen in $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure bei 100°C für 1 h. Hierzu wurden 200 Partikel gezählt.

Zudem ist der Anteil der Partikel, die einen Durchmesser unter 10 nm besitzen, nach der Säurebehandlung angestiegen. Aus den TEM-Aufnahmen kann auf eine Auflösung und Zerfall der großen Legierungspartikel geschlossen werden. Nach dem Auslaugen wurden vereinzelt große, platinreiche Strukturen beobachtet, die eine große Variation im Transmissionsgrad des Elektronenstrahls bzw. des Dickenkontrastes aufwiesen. Dies ist ein Hinweis auf poröse Strukturen, die durch das Entfernen der unedlen Komponente der Legierung erzeugt wurden. Um die genau elementare Zusammensetzung der Partikel zu untersuchen, wurden hoch-aufgelöste STEM-Aufnahmen mit einer örtlichen Elementverteilung angefertigt. Diese sind in Abbildung 5.15 zu sehen.

Die STEM-Aufnahme eines repräsentativen Partikels der PtBi-Verbindung vor der Säurebehandlung zeigt eine wabenartige Struktur mit einer hohen Variation des Dickenkontrastes. Hieraus wurde geschlossen, dass die großen Partikel schon vor dem Auslaugen porös waren. In der Literatur zu Platin-Bismut-Legierungen konnte eine ähnliche Beobachtung nicht gefunden werden. Diese Struktur kann durch die Verdampfung des nicht umgesetzten Bismutchlorids erklärt werden. Aus der Analyse der elementaren Zusammensetzung mittels ICP-OES (siehe Abbildung 5.11) geht hervor, dass ein Teil des Bismuts während der Synthese verschwunden ist, da bei der Synthesetemperatur von 800°C das Edukt Bismutchlorid gasförmig vorliegt. Wird es während der Synthese in einem Partikel eingeschlossen, führt dies zur Bildung von Hohlräumen in dem Partikel. Die Aufnahmen der Elementverteilung zeigen eine gleichförmige Verteilung von Platin und Bismut in dieser Struktur mit 3,6 Gew. % Platin und 13,4 Gew. % Bismut an. Dies ändert sich nach der Säurebehandlung. Die Strukturen bestehen nun hauptsächlich aus Platin, denn der Bismutanteil sinkt auf 0,4 Gew. %. Ebenfalls verändert sich die Partikelstruktur. Die Partikel sind noch porös, jedoch sinkt der Durchmesser der Hohlräume von 3 nm auf 0,5 nm. Aus den Röntgendiffraktogrammen der Proben der PtBi-Verbindung vor und nach dem Auslaugen geht hervor, dass die Platinkristallite in beiden Fällen einen Durchmesser von

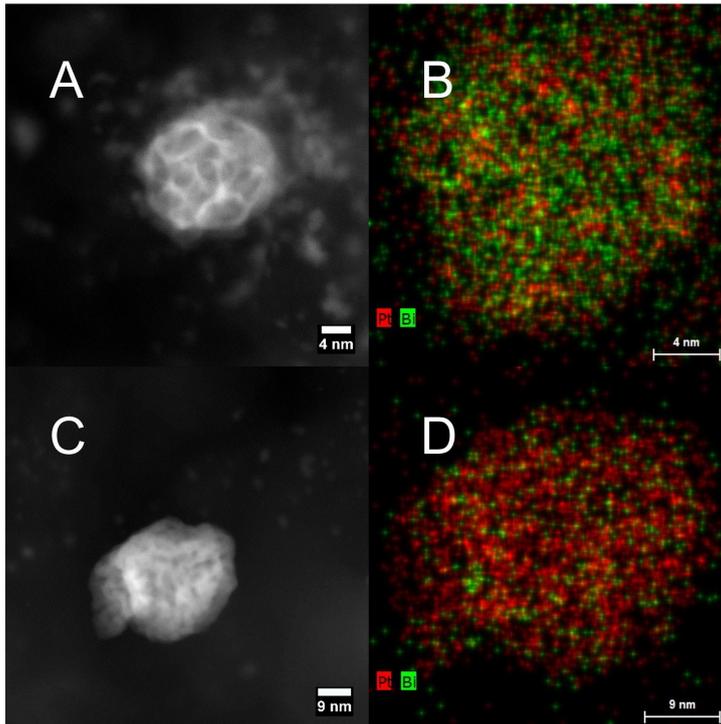


Abbildung 5.15: Repräsentative STEM-Aufnahmen der PtBi-Legierung A) vor und C) nach der Säurebehandlung. Ebenfalls ist die Elementverteilung B) vor und D) nach der Säurebehandlung zu sehen.

3,5 nm haben. Obwohl Bismut in der ausgelaugten Form des Katalysators mit der ICP-OES-Methode und der STEM-Messung nachgewiesen wurde, können keine Reflexe von Bismut beobachtet werden (siehe Abbildung 5.12). Dies ist ein weiterer Hinweis auf den amorphen Zustand des Bismuts. Ebenfalls kann keine Platinbismutlegierung nachgewiesen werden, da die Platinreflexe nicht verschoben sind. Die STEM- und XRD-Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass das amorphe Bismut als strukturbildendes Element zwischen den Platinkristalliten liegt. Das Auflösen des unedleren Bismut hat einen Kollaps der wabenartigen Strukturen zur Folge. Eine Kern-Schale-Architektur konnte nicht erzielt werden, jedoch eine mikroporöse Struktur.

In Abbildung 5.16 sind TEM-Aufnahmen des Pt_1Ni_3 Katalysators vor und nach der Säurebehandlung dargestellt. Vor dem Auslaugen weisen die Legierungspartikel eine sphärische Morphologie auf, deren mittlerer Durchmesser bei $9,4 \pm 7,6$ nm liegt. Vereinzelt sind auch Partikel mit einem Durchmesser über 30 nm vorzufinden. Die Analyse der Partikel mit einem Durchmesser von 2 bis 5 nm mittels EDX im TEM-Modus zeigt, dass diese ausschließlich aus Nickel bestehen. Nach der Säurebehandlung wurden Partikel in diesem Größenbereich nicht mehr beobachtet, was mit den Ergebnissen aus der XRD-

Untersuchung übereinstimmt (siehe Abbildung 5.12). Ebenfalls ist eine Verkleinerung des mittleren Partikeldurchmessers von $9,4 \pm 7,6$ auf $5,6 \pm 4$ nm nach der Säurebehandlung eingetreten.

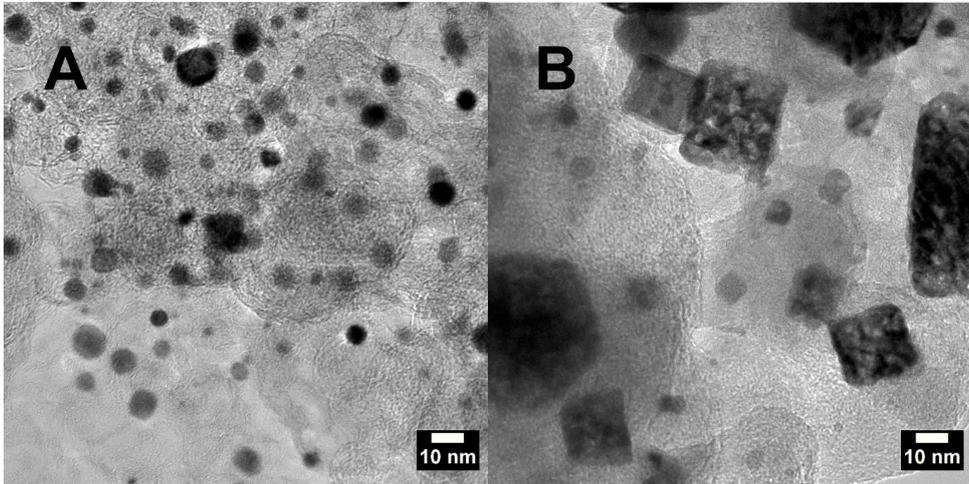


Abbildung 5.16: Repräsentative TEM-Aufnahmen der PtNi-Legierung A) vor und B) nach dem Auslaugen in $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure bei 100°C für 1 h.

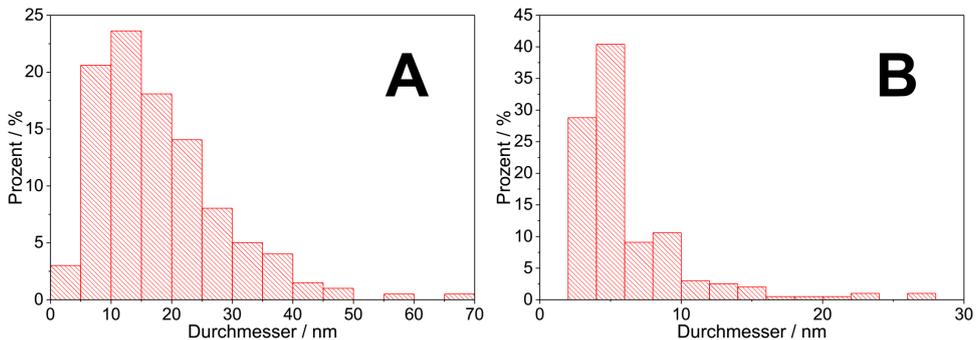


Abbildung 5.17: Partikelgrößenverteilung der Legierungspartikel A) vor und B) nach dem Auslaugen in $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure bei 100°C für 1 h. Hierzu wurden 200 Partikel gezählt.

Das Auslaugen des Nickels aus den großen Partikeln führte ebenfalls zu einer Änderung der Partikelform bzw. Struktur. Die großen sphärischen Partikel wurden nicht mehr aufgefunden, jedoch sind vereinzelt Würfel zu erkennen. Diese weisen ebenfalls eine hohe Variation des Elektronentransmissionsgrades auf, was auf eine poröse Struktur schließen lässt. Das Auslaugen bei einer erhöhten Temperatur kann zu einer Entmischung der Legierungskomponenten zur Folge haben.[173] Aus der Literatur[174] ist bekannt, dass

auf PtNi (111) Oberflächen eine Anreicherung an Platin und auf den (110) Oberflächen eine Anreicherung an Nickel beobachtet wird. Aufgrund der Säurebehandlung verarmt die (110)-Oberfläche an Nickel und weitere Nickelatome diffundieren aus dem Partikelinneren an diese Oberfläche. Eine Verarmung des Partikelkerns an Nickel tritt ein und es bildet sich eine poröse Struktur aus.[175] Die PtNi₃-Legierung wurde ebenfalls mittels STEM untersucht und repräsentative Aufnahme von Katalysatorpartikeln vor und nach der Säurebehandlung sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Vor dem Auslaugen besitzen die Legierungspartikel eine annähernd kuboktaedrische Form, während nach der Säurebehandlung poröse Strukturen beobachtet wurden, deren Form nicht klassifiziert werden kann. Die Abbildung 5.18 (B und D) zeigt ebenfalls die Verteilung der Elemente Platin (rote Punkte), Nickel (grüne Punkte) und Sauerstoff (blaue Punkte). Demnach besteht der abgebildete Partikel vor der Säurebehandlung hauptsächlich aus Nickel. Vereinzelt sind auch Signale von Platin zu erkennen. Am Rand dieses Partikels sind auch Spuren von Sauerstoff zu beobachten, was ein Hinweis auf eine Nickeloxidschicht ist. Jedoch wurde im XRD dieser Verbindung (Abbildung 5.12) kein Nickeloxid beobachtet. Diese Schicht ist entweder zu dünn, sodass die Reflexe durch das Hintergrundrauschen bei der Messungen verdeckt werden, oder aber diese Oxidschicht ist amorph. Diese Schicht ist nach der Synthese durch eine Oxidationsreaktion von Nickelatomen, die auf der Oberfläche des Partikel liegen, mit dem Luftsauerstoff entstanden. Aus der Literatur ist bekannt, dass durch die kuboktaedrische Form der Platinpartikel (vor dem Auslaugen) die Oberfläche dieser Partikel aus Platin (111) Facetten besteht.[126] Diese Facetten sind bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion weniger aktiv (siehe Abschnitt 2.4.1). Wie die Abbildung 5.16 zeigt, bestehen die Platinpartikel nach der Säurebehandlung aus porösen Würfeln. Aus dieser Änderung der Partikelmorphologie kann auf eine gesteigerte Aktivität des Katalysators geschlossen werden, da durch die Würfelmorphologie nun die wesentlich aktiveren (100)-Facetten auf der Oberfläche vorzufinden sein sollten. Laut den STEM-Aufnahmen führt das Auslaugen der PtNi₃ nicht zu einer Bildung einer Kern-Schale-Architektur, da ein Großteil des Nickels (82 Gew.%) entfernt wurde. Das Röntgendiffraktogramm des säure-behandelten Platin-Nickel-Katalysators weist keine Reflexe von reinem Platin auf. Die Aktivkomponente besteht aus zwei Phasen, deren Gitterparameter a jeweils bei 3,835 bzw. 3,735 Å liegen. Aus der verkleinerten Gitterkonstante kann auf eine Änderung der Platin-Platin-Bindungsabstände und somit eine Änderung der elektronischen Struktur der Legierung im Vergleich zu reinem Platin geschlossen werden.

5.2.2 Elektrochemische Evaluierung der Katalysatoren

Die selbst-hergestellten Katalysatoren wurden den gleichen elektrochemischen Untersuchungsmethoden unterzogen wie die kommerziellen Katalysatoren. Für die Bestimmung der elektrochemische aktiven Oberfläche wurden Zykelvoltammogramme aufgezeichnet.

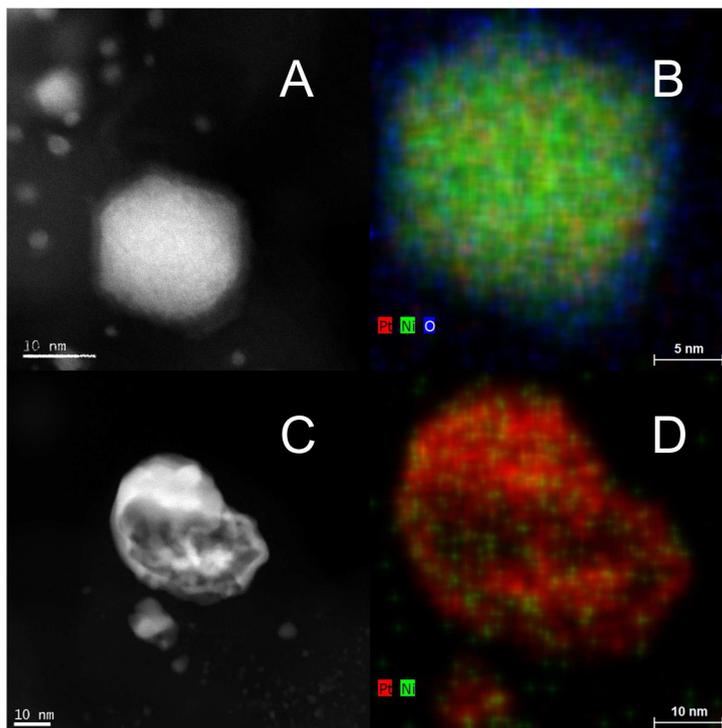


Abbildung 5.18: Repräsentative STEM-Aufnahmen der PtNi-Legierung A) vor und C) nach der Säurebehandlung. Ebenfalls ist die Elementverteilung B) vor und D) nach der Säurebehandlung zu sehen.

Die Abbildung 5.19 zeigt repräsentative Zyklovoltammogramme der ausgelaugten Katalysatoren auf PtBi- und PtNi-Basis. Im Vergleich zu den Zyklovoltammogrammen der kommerziellen Katalysatoren (vgl. Abbildung 3.1) ist keine Veränderungen der Peaklagen zu beobachten bzw. es sind keine neuen Peaks zu erkennen, was den Schluss zulässt, dass die Oberflächenatome des aktiven Katalysatormaterials aus Platin bestehen und frei von anderen Metallen, die Oxidationspeaks hervorrufen würden, sind. Wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, wurde mittels Integration der Wasserstoffdesorptionpeaks die ECSA bestimmt. Die Ergebnisse der Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Die elektrochemisch aktive Oberfläche der Legierungen PtBi und PtNi vor dem Auslaugen liegt bei 5 bzw. 22 $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ und nach dem Auslaugen steigen die Werte auf 92 und 34 $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Ein Vergleich der gemessenen und der berechneten elektrochemisch aktiven Oberfläche zeigt eine große Diskrepanz dieser Werte auf. Die berechnete ECSA der Bismutverbindung liegt bei 15 $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ im ursprünglichen Zustand und bei 46 $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ nach der Säurebehandlung. Bei der Nickellegierung wurden Abweichungen zwischen den beiden ECSA-Werten von 25 % für PtNi und 30 % für die ausgelaugte Form des Katalysators

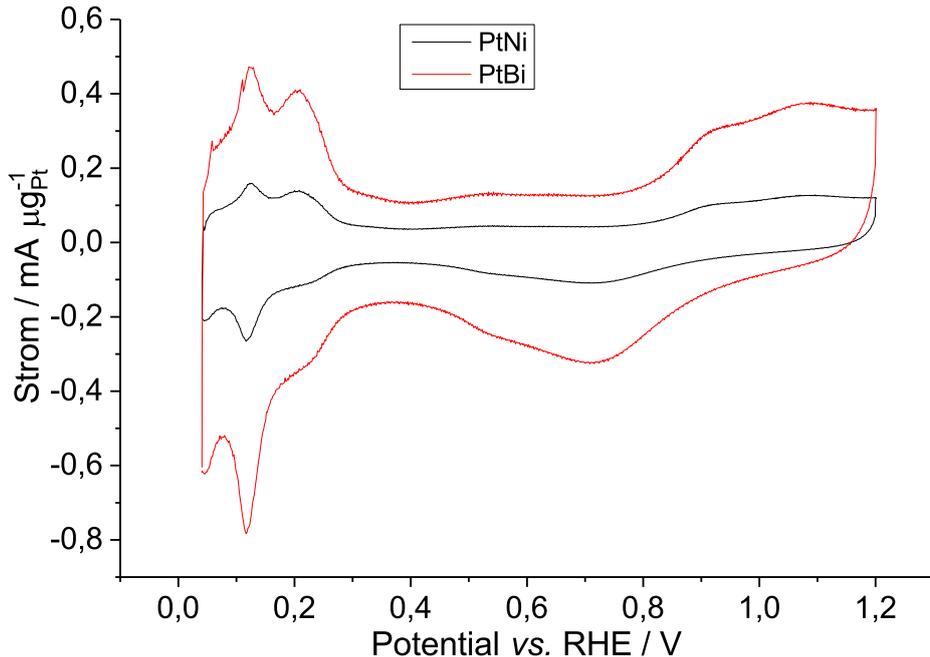


Abbildung 5.19: Repräsentative Zyklovoltammogramme der ausgelaugten Katalysatoren auf PtBi- und PtNi-Basis, die bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C aufgenommen wurden.

vorgefunden. Im Fall des unbehandelten PtBi-Katalysators kann der Unterschied zwischen den beiden ECSA-Werten mit der Dispersität der Legierungspartikel erklärt werden. Durch die weite Partikeldurchmesserverteilung stimmte die Annahme, die Partikelgrößenverteilung sei monodispers, nicht, mit der die ECSA berechnet wurde. Des Weiteren kann eine Vergiftung der Platinoberfläche durch adsorbierte Bismutatome erfolgt sein, so dass ein Teil der aktiven Zentren blockiert ist.[176] Nach der Säurebehandlung liegt die gemessene elektrochemisch aktive Oberfläche um 63 % höher als die berechnete. Aufgrund der porösen Struktur der Partikel steht mehr Oberfläche für die Wasserstoffad- und -desorption zur Verfügung.[101] Bei der Berechnung der ECSA mittels Gleichung 3.5 wird nur die äußere Oberfläche der Partikel miteinbezogen. Die innere Oberfläche wird hiermit nicht erfasst. Wie bei den unbehandelten PtBi-Partikeln führt das saure Herauslösen des Nickelanteils in dem PtNi-Katalysator zu einer Vergrößerung der elektrochemischen Oberfläche. Da diese jedoch nur um $10 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ anstieg und nicht wie bei der PtBi-Legierung um $87 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ erhöht wurde, kann die Bildung einer nanoporösen Struktur ausgeschlossen werden.[99] Wie im vorherigen Kapitel festgestellt wurde, ist die Überspannung umgekehrt proportional zur elektrochemisch aktiven Oberfläche bei gleichbleibender Beladung. Da die ECSA des ausgelaugten PtNi-Katalysators 30 % des PtBi- und 25 % des Hispec 2000-Katalysators

Tabelle 5.4: Zusammenstellung der Partikeldurchmesser der selbst hergestellten Katalysatoren und deren elektrochemisch aktiven Oberflächen vor und nach der Säurebehandlung.

Legierung	Pt/ Gew.-%	d_{tem}/ nm	$\text{ECSA}/ \text{m}^2 \text{g}_{Pt}^{-1}$	$\text{ECSA}_{TEM}/ \text{m}^2 \text{g}_{Pt}^{-1}$
PtBi	3,8	$17,9 \pm 10,4$	5 ± 2	15 ± 9
PtBi d.a.	3,6	6 ± 4	92 ± 15	46 ± 36
PtNi	10	$9,4 \pm 7,6$	22 ± 4	30 ± 25
PtNi d.a.	8	$5,6 \pm 4$	34 ± 7	50 ± 36

beträgt, liegt die zu erwartende Überspannung der behandelten PtNi-Legierung bei gleicher Beladung und Stromdichte deutlich über der der anderen Katalysatoren. Aufgrund dieser Überlegung wurden nur für die ausgelaugte PtBi-Legierung Voltammogramme mit der rotierenden Scheibenelektrode aufgezeichnet. Die gemittelten Voltammogramme für die säure-behandelte PtBi-Legierung und den Hispec 2000 Katalysator sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Beide Kurven zeigen einen ähnlichen, annähernd linearen Verlauf. Mit sinkender Überspannung steigt der Betrag der Stromdichte an. Bei beiden Kurven ist zu beobachten, dass ab einer Überspannung von - 5 mV die Streuung der Messwerte bzw. die Standardabweichung zunimmt, wobei dieser Effekt bei der Kurve des kommerziellen Katalysators stärker ausgeprägt ist. Dies kann durch eine Gasblasenbildung erklärt werden.

Die Austauschstromdichte wurde erneut nach Gleichung 2.13 durch Anpassen einer Geraden an die abgebildeten Kurven im Bereich von 0 bis -5 mV ermittelt. Die Austauschstromdichte des ausgelaugten PtBi-Katalysators liegt bei $1,63 \text{ mA cm}_{Pt}^{-2}$. Der Mittelwert der Austauschstromdichten der säure-behandelten PtBi-Legierung liegt 15 % über der Austauschstromdichte des kommerziell erhältlichen Katalysators, jedoch wurde im Rahmen des Messfehlers kein Unterschied zwischen den beiden gemittelten Kurven festgestellt. Diese Messungen wurden mit Gasdiffusionselektroden wiederholt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.21 gezeigt. Beide Kurven zeigen einen annähernd linearen Verlauf. Mit sinkender Überspannung steigt der Betrag der Stromdichte an. Jedoch besitzen beide Kurven eine unterschiedliche Steigung, sie sind nicht parallel. Im Fall der PtBi-Kurve liegt die Steigung bei $-2587 \text{ mA cm}_{Pt}^{-2} \text{ V}^{-1}$ und bei der Kurve des kommerziellen Katalysators beträgt diese $-1640 \text{ mA cm}_{Pt}^{-2} \text{ V}^{-1}$.

Die Austauschstromdichte der ausgelaugten PtBi-Verbindung beträgt bei 25 °C $63 \pm 8 \text{ mA cm}_{Pt}^{-2}$ und ist um 39 % größer als die Austauschstromdichte des kommerziell erhältlichen Katalysators Hispec 3000. Diese liegt bei $45,29 \text{ mA cm}_{Pt}^{-2}$. Zuletzt wurde der Durchtrittsfaktor α durch Anpassen der Butler-Volmer-Gleichung an die Voltammogramme im Bereich von 4 mV bis -4 mV vs. RHE des ausgelaugten PtBi-Katalysators bestimmt. Der Durchtrittsfaktor α liegt bei $0,6 \pm 0,05$, während dieser Wert bei reinem Platin 0,5 beträgt.[106] Aus der Literatur ist bekannt, dass bei einem Durchtrittsfaktor $\alpha > 0,5$ die Oxi-

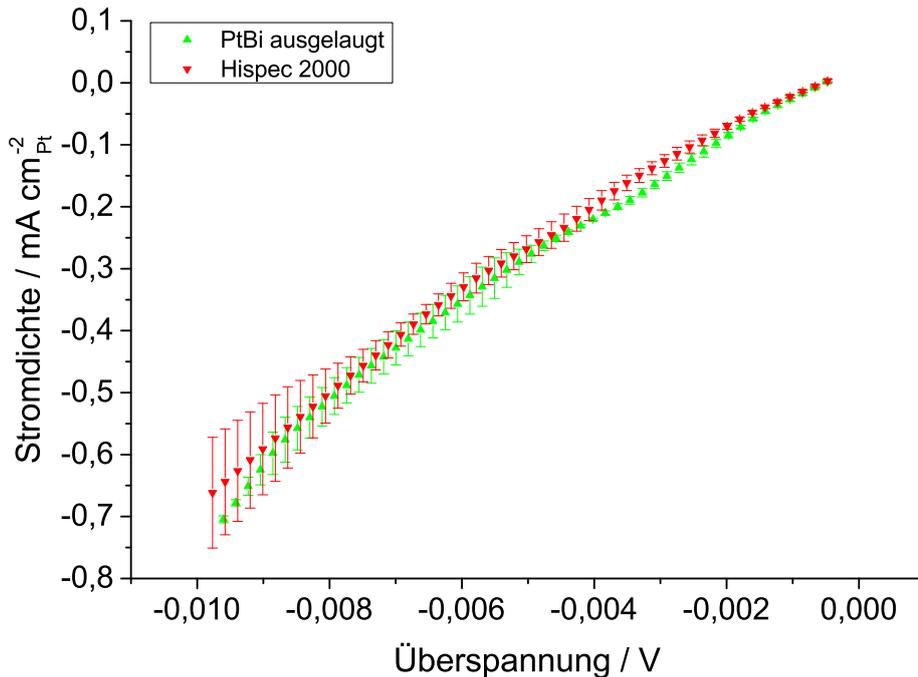


Abbildung 5.20: Vergleich der Voltammogramme der säure-behandelte PtBi-Legierung und des Hispec 2000 Katalysators. Diese Voltammogramme wurden in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C mit RDEs unter einer Wasserstoffatmosphäre gemessen.

dationsreaktion schneller verläuft als die Reduktionsreaktion.[1, S.169] Im Fall des ausgelauten PtBi-Katalysators steigt der Betrag der Stromdichte im kathodischen Bereich der Überspannung langsamer an als im anodischen Bereich. Dies führt zu dem Schluss, dass die HOR bevorzugt abläuft.[106]

Eine weitere Größe für die Beschreibung eines Katalysators ist die Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie E_A wird mittels einer Arrheniusauftragung der Austauschstromdichte j_0 gemäß

$$\ln j_0 = \text{const} - \frac{E_A}{R} T^{-1} \quad (5.2)$$

bestimmt.[159] Hierbei ist T die Temperatur in Kelvin und R die Gaskonstante. Die Austauschstromdichte wird für fünf Temperaturen im Bereich von 283,15 bis 303,15 K bestimmt und logarithmisch als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen. Aus der Steigung dieser Kurve kann die Aktivierungsenergie berechnet werden. Diese Messreihe wurde an drei unterschiedlichen Gasdiffusionselektroden durchgeführt und die Mittelwerte der Austauschstromdichten wurden gebildet. Das Ergebnis dieser Untersuchung an dem ausgelauten PtBi-Katalysator ist in Form einer Arrheniusauftragung in Abbildung 5.22 zu sehen.

Die Steigung dieser Gerade beträgt $-1728,81 \text{ K}$ und der Schnittpunkt mit der y-Achse

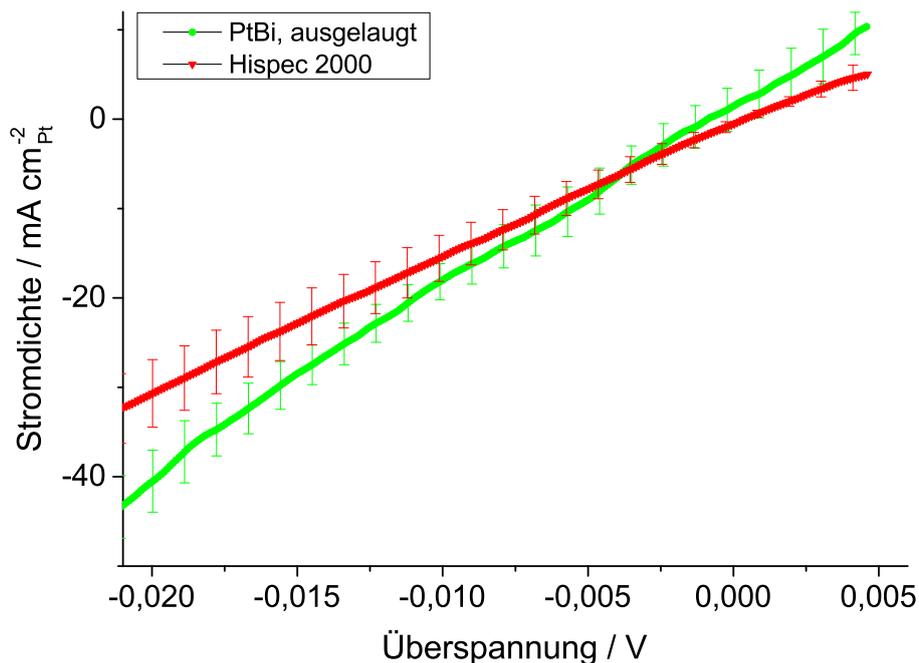


Abbildung 5.21: Gemittelte Voltammogramme des kommerziell erhältlichen Katalysators Hispec 2000 und des ausgelaugten Katalysators auf Basis von PtBi, die in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C in Form von Gasdiffusionselektroden unter einer Wasserstoffatmosphäre gemessen wurden. Für jeden Katalysator wurden drei Kurven gemessen.

10,10. Mit Gleichung 3.8 kann eine Aktivierungsenergie für die HER von $14,8 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet werden. Laut Durst *et al.* liegt die Aktivierungsenergie der HE/HO-Reaktion an Platin bei 16 kJ mol^{-1} . Da die Aktivierungsenergie für die HER der ausgelaugten PtBi-Verbindung niedriger ist als die des Platins, verläuft die Wasserstoffentwicklungsreaktion schneller an dem PtBi-Material.

Die von Greeley [111] beobachtete Steigerung der Aktivität bezüglich der Wasserstoffentwicklungsreaktion um 50 % durch den Einbau von Bismut ins Platingitter konnte unter realen Bedingungen annähernd reproduziert werden. Für ihre Experimente nutzten Greeley *et al.*[111] Platineinkristalle mit einer (111) Facettierung. Wie im Grundlagenteil dargestellt (siehe Abschnitt 2.4.1), besitzt diese Platinoberfläche die geringste Aktivität bezüglich der Wasserstoffentwicklungsreaktion. Durch den Einbau des Bismuts in das Platingitter wurde eine Oberflächenlegierung hergestellt, deren erste Schicht aus einer Monolage Platin, die zweite Schicht aus einer Monolage Bismut und die restlichen Schichten wiederum aus Platin bestanden.[111] Die genaue Facettierung der obersten Schicht nach dem Einbau des Bismuts wurde in dieser Publikation nicht untersucht, sodass nicht geklärt wurde, ob der aktivitätssteigernde Effekt auf die veränderte elektronische Struktur

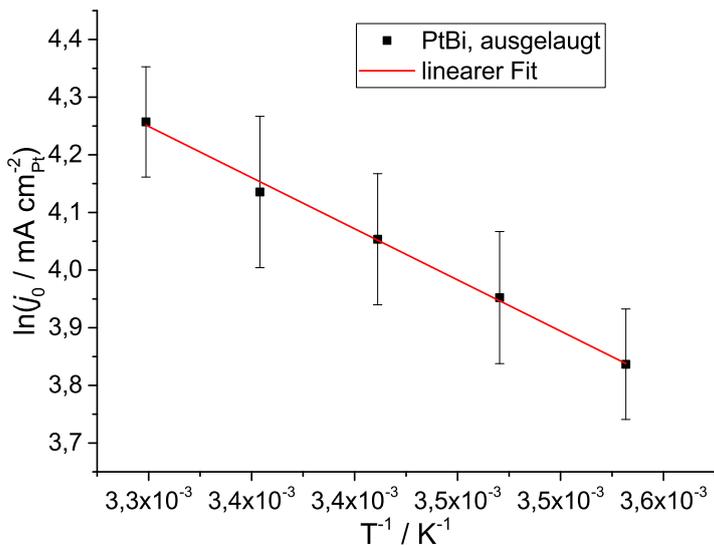


Abbildung 5.22: Logarithmische Auftragung der Austauschstromdichten, die bei fünf unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 283,15 bis 303,15 K bestimmt wurden, als Funktion der inversen Temperatur.

oder auf die veränderte Platinoberfläche bzw. deren Facettierung zurückzuführen ist. Aus den STEM-Aufnahmen der ausgelauten PtBi-Legierung ist eine gleichmäßige Verteilung des Bismuts in dem Katalysatorpartikel zu erkennen (siehe Abbildung 5.15), sodass von einem elektronischem Einfluss des Bismuts auf das umliegende Platin ausgegangen werden kann. Ein geometrischer Effekt, also eine Veränderung der Bindungsabstände des Platins, kann ausgeschlossen werden, da das Röntgendiffraktogramm des ausgelauten PtBi-Katalysators nur Reflexe von reinem Platin zeigt. Es wurde keine Verschiebung der Reflexe beobachtet (siehe Abbildung 5.12). Somit kommen nur Ligandeneffekte in Frage (vgl. Abschnitt 2.3.2). Mögliche Effekte des Bismuts auf die Aktivität des Platins werden ebenfalls von der Position der Fremdatome im Platingitter beeinflusst. Strasser [73] und Schlapka [177] konnten experimentell und gestützt auf DFT-Rechnungen zeigen, dass geometrische und elektronische Effekte in einem Platinpartikel nur drei Schichten weit reichen. Liegen die Bismutatome nun zu tief in den Katalysatorpartikeln, nehmen sie keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität.

Ein Vergleich der Austauschstromdichten der kommerziellen und selbst hergestellten Katalysatoren, die mit der rotierenden Scheibenelektrode gemessen wurden, mit den Austauschstromdichten, die mit der Gasdiffusionselektrodenmethode ermittelt wurden, zeigt, dass die Messwerte der RDE-Messungen weit unter den tatsächlichen Werten liegen. Jedoch liegen die Austauschstromdichten des ausgelauten PtBi-Katalysators bei den rotierenden Scheibenelektrodenmessungen um 15 % und den Messungen an den Gasdiffusi-

onselektroden um 39 % höher als die Austauschstromdichte der kommerziell erhältlichen Platinkatalysatoren. Somit werden relative Änderungen der Austauschstromdichte mit der rotierenden Scheibenelektrode erfasst, doch die absoluten Werte sind zu gering. Der im Vergleich zu Platin (α_{Pt} 0,5) hohe Durchtrittsfaktor des ausgelaugten PtBi-Katalysators hat zur Folge, dass der Betrag der Überspannung einer Kathode mit dem Pt-Bi-Katalysator bei einer Erhöhung der Stromdichte schneller ansteigt als bei einer Kathode, die kohlenstoffgeträgerte Platinpartikel als Katalysator verwendet. Die Ursache hierfür ist vermutlich die mikroporöse Struktur des Katalysators. Aus der Literatur zur PEM-Brennstoffzelle ist in Bezug zu mikroporösen Katalysatoren der *confinement effect* bekannt.[102] Aufgrund der mikroporösen Struktur der ausgelaugten Katalysatoren verbleiben Reaktanden länger innerhalb des Katalysators. Im Fall der hier untersuchten, ausgelaugten PtBi-Verbindung kann der gebildete Wasserstoff nicht schnell genug aus dieser Struktur entweichen und aktive Zentren werden blockiert.

Es konnte eine Steigerung der Aktivität beobachtet werden, die auf Ligandeneffekte zurückzuführen ist. Jedoch hat die mikroporöse Struktur der auslaugten PtBi-Legierung weitere Vorteile gegenüber sphärischen, nanoskaligen Pt/C-Katalysatoren. Durch den großen Durchmesser der Partikel und dem weiten Partikelabstand des ausgelaugten Materials auf dem Kohlenstoffträgermaterial werden Degradationsmechanismen wie Ostwaldreifung und die Migration von Platinpartikeln auf dem Trägermaterial unterbunden, da zum einen eine erhöhte Stabilität bezüglich der Partikelauflösung festgestellt wurde, und zum anderen die Migrationsgeschwindigkeit der Partikel auf dem Kohlenstoffträgermaterial wesentlich geringer ist.[178, 179] Baldizzone *et al.* konnten mittels beschleunigter Alterungstests eine höhere Stabilität von mikroporösen Katalysatorpartikeln gegen über kommerziellen Katalysatoren nachweisen.[101] Nach 10000 Zyklen im Bereich von 0,4 bis 1 V betrug der Verlust der elektrochemische aktive Oberfläche 20 %, während Takahashi [180] in einer Untersuchung der Stabilität von kommerziellen Katalysatoren ($d = 2,3 \text{ nm}$) einen Verlust von bis zu 40 % der elektrochemisch aktive Oberfläche nach 7200 Zyklen nachweisen konnte.

5.3 Zusammenfassung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der physikochemischen und elektrochemischen Charakterisierung der kommerziellen und selbst-hergestellten Katalysatoren. Die Analyse der kommerziell erhältlichen Katalysatoren zeigt eine Abnahme der Platinpartikeldurchmesser mit sinkendem Platinanteil des Katalysators. Damit einhergehend ist ebenfalls eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche. Bei den kommerziell erhältlichen Katalysatoren wurden ähnliche Austauschstromdichten zwischen $41,96$ und $45,29 \text{ mA cm}^{-2}$ mit Gasdiffusionselektroden gemessen. Somit ist bei gleicher Beladung die elektrochemisch aktive Oberfläche für die Überspannung ausschlaggebend. Bei der Synthese von neuar-

tigen Katalysatoren wurde erfolgreich ein neues Material mit einer mikroporösen Struktur, die aus Platin und Bismut besteht, hergestellt. Die Austauschstromdichte bei 25 °C dieses neuartigen Katalysators bezüglich der HER liegt bei $63 \text{ mA cm}_{Pt}^{-2}$ und um 37 % über dem Wert von Platin. Durch das Vorhandensein von Bismut in den Platinpartikeln des Katalysators wurde die Aktivität mittels eines Ligandeneffektes erhöht. Im Vergleich zu literaturbekannten, nickelbasierten Strukturen zeichnet sich die ausgelaugte PtBi-Legierung durch eine große elektrochemisch aktive Oberfläche von $92 \text{ m}^2 \text{ g}_{Pt}^{-2}$ aus. Aufgrund der Stabilität von mikroporösen Strukturen ist eine hohe Langlebigkeit von Kathoden, die auf diesem neuartigen Katalysator basieren, zu erwarten.[101] Dies wird in dem Kapitel 7.1 untersucht.

Kapitel 6

Reduktion des Platinanteils in der Kathode

Eine Reduzierung des Platinanteils ist notwendig, um die Investitionskosten des PEM-Elektrolyseurs zu senken. Im Rahmen dieses Kapitels wird zuerst die im Abschnitt 2.4.1 vorgestellte Methode, und zwar die Erhöhung der Katalysatorausnutzung, verfolgt. Der Platinanteil der Kathode einer CCM wird zuerst mit Hilfe unterschiedlicher, kommerziell erhältlicher Katalysatoren, die jeweils einen unterschiedlichen Platinanteil aufweisen, gesenkt. Diese selbsthergestellten CCMs werden mit kommerziell erhältlichen CCMs verglichen. Hierbei wird der Einfluss der Reduzierung des Platinanteils in der Kathode von 0,8 auf 0,05 bzw. 0,01 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ auf die elektrochemisch aktive Oberfläche, die Kathodenüberspannung und die Katalysatorausnutzung dieser Elektrode untersucht. Es soll ein Optimum zwischen der Reduzierung der Kathodenbeladung und dem Ansteigen der Kathodenüberspannung ermittelt werden.

Zuletzt wird der Katalysator auf Basis der ausgelaugten PtBi-Verbindung in einer Elektrolysezelle untersucht und mit CCM-Ergebnissen des kommerziell erhältlichen Benchmarkkatalysator Hispec 2000 verglichen.

6.1 Reduktion des Platingehaltes der Kathode

Für die Darstellung der Elektroden mit den verschiedenen Beladungen von 0,8, 0,05 und 0,01 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ wurden jeweils die Katalysatoren Hispec 9100, 3000 und 2000 verwendet. Diese unterscheiden sich in dem Platingewichtsanteil, der bei 55, 18,7 und 9 Gew.-% liegt. Der Wechsel des Katalysators ist notwendig, da bei einer Reduzierung der Kathodenbeladung die Dicke der erhaltenen Elektrode abnimmt. Mit dem Katalysator Hispec 9100 ist es nicht möglich, eine durchgängige Kathode mit einer Beladung von 0,05 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ zu erzeugen, so dass ein Wechsel zum Hispec 3000 erfolgen muss. Die gleiche Aussage gilt auch für eine Reduzierung der Beladung auf 0,01 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$.

Neben den gemittelten Polarisationskurven samt Standardabweichung der CCMs mit den unterschiedlichen Kathodenbeladungen von 0,8 bis 0,01 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$, einem Kathodenanionengehalt von 20 % und einer gleichbleibenden Anodenbeladung von 2,25 $\text{mg}_{\text{Ir}} \text{cm}^{-2}$ zeigt Abbildung 6.1 außerdem die iR-korrigierten Strom-Spannungskennlinien. Für diese Korrektur wurde der Hochfrequenzwiderstand bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} herangezogen. Diese Messungen wurden bei 80 °C, einem beidseitigem Wasserfluss von 25 mL/min und Umgebungsdruck aufgezeichnet. Mit Hilfe von Zyklovoltammogrammen wurde aus dem Wasserstoffdesorptionsbereich die elektrochemisch aktive Oberfläche bestimmt. Die elektrochemisch-aktiven Oberflächen (auf den Platingehalt normiert und die tatsächliche Oberfläche) und der Zellenwiderstand sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

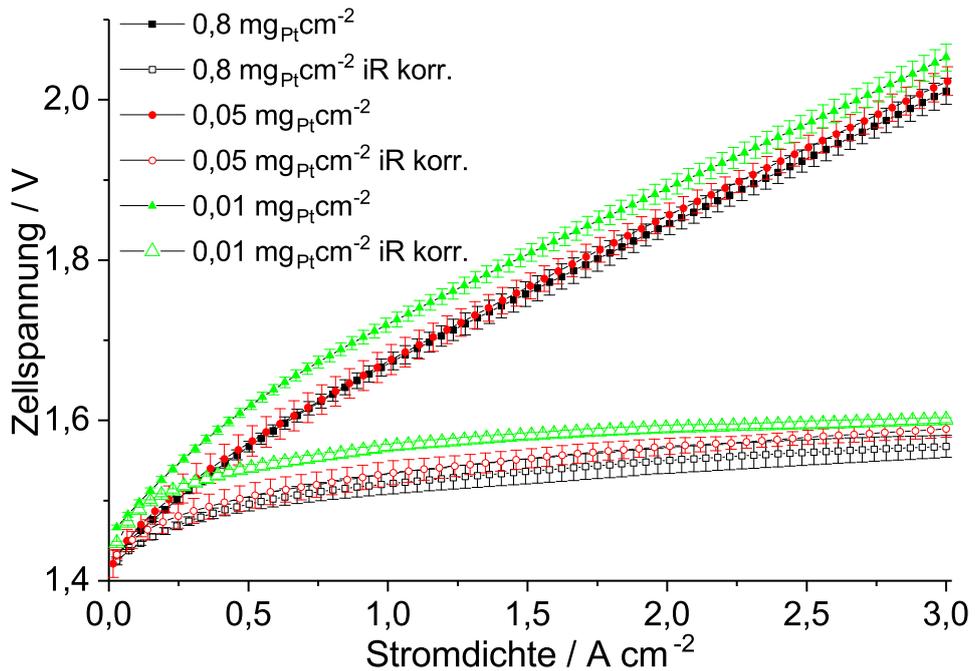


Abbildung 6.1: Gemittelte Polarisationskurven von unterschiedlich beladenen katalysatorbeschichteten Membranen (Nafion 117) mit Kathodenbeladungen zwischen 0,8 und 0,01 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ und einer Anodenbeladung von 2,25 $\text{mg}_{\text{Ir}} \text{cm}^{-2}$. Die Messungen wurden bei Atmosphärendruck, einer Temperatur von 80°C, beidseitigem Wasserfluss von 25 ml min^{-1} aufgezeichnet. Die Zellfläche lag bei 17,64 cm^{-2} . Für jede Beladung wurden drei CCMs gemessen.

Die Polarisationskurven aus Abbildung 6.1 können in zwei Bereiche eingeteilt werden. In dem Stromdichtebereich von 0 bis 0,3 A cm^{-2} wird die Zellspannung bzw. die Form der Polarisationskurve durch die Durchtrittsüberspannungen der Wasserstoffentstehungs- und Sauerstoffentstehungsreaktion geprägt.[57] Der weitere Verlauf der Kurven wird durch den Zellwiderstand dominiert. Da die Anoden der hier vermessenen CCMs die gleiche

Beladung von $2,25 \text{ mg}_{\text{Ir}}\text{cm}^{-2}$ aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die unterschiedlichen Kurvenverläufe durch die variierenden Kathodenbeladungen zu Stande kommen. Die Steigung der gemittelten Polarisationskurven ist annähernd gleich, was auf die ähnlichen Zellenwiderstände zurückgeführt wird (siehe Tabelle 6.1). Diese liegen zwischen $8,2$ und $8,5 \text{ m}\Omega$. Die unterschiedlichen Katalysatoren führen zu unterschiedlichen Dicken der Kathoden. Da der Zellwiderstand der unterschiedlich beladenen Kathoden im Rahmen des Messfehlers gleich bleibt, hat die Dicke der Kathode keinen Einfluss auf den Zellwiderstand. Aus den in Tabelle 6.1 zusammengefassten Zellwiderständen kann kein Zusammenhang zwischen der Kathodenbeladung und dem Zellwiderstand ermittelt werden.

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der gemessenen elektrochemisch aktiven Oberflächen und den daraus berechneten Überspannungen der unterschiedlich beladenen katalysatorbeschichteten Membranen mit Kathodenbeladungen von $0,8$, $0,05$ und $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. Die Zellfläche beträgt $17,64 \text{ cm}^{-2}$. Für jede Beladung wurden drei CCMs gemessen.

Beladung / $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$	$R_{\text{Cell}} / \text{m}\Omega$	ECSA / m_{Pt}^2	ECSA / $\text{m}^2\text{g}_{\text{Pt}}^{-2}$	ECSA _{TEM} / $\text{m}^2\text{g}_{\text{Pt}}^{-2}$	$\eta_{\text{HER}}^a / \text{mV}$
0,8	$8,4 \pm 0,2$	$1,268 \pm 0,049$	$74,1 \pm 3,5$	93 ± 25	-1
0,05	$8,2 \pm 0,4$	$0,064 \pm 0,006$	$72,1 \pm 5,2$	87 ± 16	-11
0,01	$8,55 \pm 0,4$	$0,022 \pm 0,001$	$121,2 \pm 7$	123 ± 21	-31

a) @ 3 A cm^{-2}

Die um den Beitrag des Zellenwiderstandes korrigierten Polarisationskurven weisen eine Parallelverschiebung auf: Die gemittelten Zellspannungen bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} der unterschiedlichen CCMs mit Kathodenbeladungen von $0,8$, $0,05$ und $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ liegen bei $1,567$, $1,589$, und $1,600 \text{ V}$. Somit steigt die Zellspannung mit sinkender Kathodenbeladung. Wie aus Tabelle 6.1 hervorgeht, führt eine Reduzierung des Platinanteils zu einer Verkleinerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche. In diesem Fall wird die effektive, elektrochemische Oberfläche der Kathode betrachtet, die nicht auf die eingesetzte Platinmenge normiert ist. Diese fällt von $1,268 \text{ m}_{\text{Pt}}^2$ bei einer Beladung von $0,8 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ um den Faktor 58 auf $0,022 \text{ m}_{\text{Pt}}^2$ bei $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$. Bei einer Reduzierung der Kathodenbeladung von $0,8$ auf $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ beträgt der theoretische Faktor 80. Die Abweichung vom theoretisch zu erwartenden Faktor von 80 wird mit den unterschiedlichen mittleren Platinpartikeldurchmesser begründet. Wie in Tabelle 5.1 (siehe Abschnitt 5.1.1) zusammengefasst, liegen die mittleren Durchmesser der Platinpartikel der Katalysatoren Hispec 9100 und 3000 bei 3 und $3,2 \text{ nm}$. Durch die ähnlichen Radien besitzen diese Partikel ein annähernd gleiches Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis(O/V-Verhältnis), was sich in den gleichen elektrochemisch aktiven Oberflächen von $74,1$ und $72,1 \text{ m}^2\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ (normiert auf die Platinmenge) widerspiegelt. Im Gegensatz dazu führt der kleinere mittlere Durchmesser der Platinpartikel des Hispec 2000 Katalysators zu einem

höheren O/V-Verhältnis, was gleichbedeutend mit einer größeren elektrochemisch aktiven Oberfläche, die im Fall von Hispec 2000 bei $121,2 \text{ m}^2\text{g}_{\text{Pt}}^{-2}$ liegt, ist. Die elektrochemisch aktive Oberfläche $ECSA_{TEM}$ wurde aus den mittleren Platinpartikeldurchmessern mittels Gleichung 3.5 berechnet. Die berechneten elektrochemisch aktiven Oberflächen betragen jeweils 93, 87 und $121 \text{ m}^2\text{g}_{\text{Pt}}^{-2}$ für die Katalysatoren Hispec 9100, 3000 und 2000. Während die ECSA und $ECSA_{TEM}$ -Werte des Hispec 2000 Katalysators übereinstimmen, weichen diese Größen für die anderen verwendeten Katalysatoren Hispec 9100 und 3000 um 19 bzw. $15 \text{ m}^2\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ von einander ab. Bei der Berechnung der $ECSA_{TEM}$ mittels Gleichung 3.5 werden sphärische Partikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung angenommen, deren Oberfläche frei zugänglich und vom Ionomer bedeckt ist.[168] Aus den TEM-Aufnahmen des Katalysators Hispec 2000 (siehe Abschnitt 5.1) geht eine monodisperse Verteilung der Partikel hervor, wobei keine Bildung von Agglomeraten und keine anderen Partikelformen zu beobachten sind. Somit stimmen die getroffenen Annahmen für die Berechnung der $ECSA_{TEM}$ mittels Gleichung 3.5 in diesem Fall. Im Gegensatz dazu sind auf den TEM-Aufnahmen der Hispec 9100 und 3000 Katalysatoren Agglomerate zu sehen, die zu einer Verkleinerung der aktiven Oberfläche führen können. Als nächstes wird der Einfluss der reduzierten Kathodenbeladung auf die Überspannung bzw. Zellspannung untersucht. Hierzu wurde die Kathodenüberspannung mittels der Butler-Volmer-Gleichung bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} und 80°C berechnet:[63]

$$i = i_0 \cdot 10 \cdot ECSA_{Pt,el} \cdot L_{Pt} \left(\left(e^{\alpha \cdot \frac{F}{RT} \cdot \eta} \right) - \left(e^{-\alpha \cdot \frac{F}{RT} \cdot \eta} \right) \right) \quad (6.1)$$

Die Werte für die Austauschstromdichte $i_0 = 0,24 \text{ A cm}^{-2}$ und den Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,5$ wurden aus [106] entnommen. Für die Berechnung der Rauigkeit der Kathode wurden die entsprechenden Messwerte der elektrochemisch aktiven Oberflächen $ECSA_{Pt,el}$ und der Beladungen L_{Pt} der untersuchten CCMs verwendet. Für Kathoden mit einer Beladung von 0,8, 0,05 und $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ wurden jeweils Überspannungen η_{HER} von -1, -11 und -31 mV berechnet. Bei Berechnungen von η_{HER} , die von Durst[59], Gasteiger[77] und Neyerlin[63] durchgeführt worden sind, wurden ebenfalls sehr kleine Überspannungen von 1 mV für Kathoden mit einer hohen Beladung ($> 0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$) ermittelt. Für Beladungen mit $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ wurden Überspannungen zwischen 10 und 15 mV berechnet, was mit dem hiesigen Wert von -11 mV übereinstimmt. Bei dem Vergleich der iR-korrigierten Zellspannungen der unterschiedlich beladenen CCMs bei 3 A cm^{-2} wird ersichtlich, dass die Änderung der Zellspannung bei der Reduzierung des Platinanteils von 0,8 auf $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ 21 mV beträgt und bei der Verringerung des Platinanteils von 0,8 auf $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ bei 33 mV liegt, also der berechneten Erhöhung der Kathodenüberspannung entspricht. Die Abweichungen können durch eine Diffusionsüberspannung erklärt werden.[181, S. 248] Diese Überspannung tritt auf, wenn der Protonentransport durch die Membran oder die Katalysatorschicht zu langsam ist, oder, wenn der Medien-

transport in der Katalysatorschicht gehemmt wird. Im Vergleich zu den Überspannungen an der Kathode kann die Anodenüberspannung bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} bis zu 400 mV betragen.[181, S. 248] Des Weiteren verursacht der Zellwiderstand einen Spannungsabfall U_{Ω} , der bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} 455 mV beträgt. Bei dem Vergleich der Beiträge zur Zellspannung, die von der Anode und dem Zellenwiderstand verursacht werden, mit der Kathodenüberspannung bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} , wird offensichtlich, dass der Einfluss der Kathodenbeladung auf die Gesamtzellenspannung selbst bei hohen Stromdichten gering ausfällt. Die Kathodenüberspannung beträgt nur 5% der zuvor erwähnten Beiträge der anderen Komponenten. In der Literatur wird der Quotient aus der thermoneutralen Spannung und der Zellspannung U_{Zelle} als Maß für die Zelleffizienz verwendet. Die Zelleffizienz kann mittels Gleichung 6.2

$$\epsilon_{\text{Zelle}} = \frac{1,48V}{U_{\text{Zelle}}} \quad (6.2)$$

berechnet werden. Die Zelleffizienz der Zellen mit einer Kathodenbeladung von $0,8$, $0,05$ und $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ bei 1 A cm^{-2} beträgt $88,9$, $88,6$ und $86,0 \%$ und bei 3 A cm^{-2} $73,6$, $73,2$ und $72,0 \%$. Bei einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} führt die Reduktion der Beladung von $0,8$ auf $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ zu einer Senkung der Effizienz um 3% und um $1,6 \%$ bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} . Bei einer Reduzierung der Kathodenbeladung auf $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ fällt der Effekt auf die Zelleffizienz gering aus. Hier fällt die Zelleffizienz um $0,3$ bzw. $0,4 \%$ ab. Ein Vergleich mit publizierten Polarisationskurven gestaltet sich schwierig, da jede Arbeitsgruppe unterschiedliche Messbedingungen, Membranen und Anodenbeladungen verwendet. In 2008 untersuchten Grigoriev *et al.*[105] den Ersatz von platinbasierten Katalysatoren mit Palladiumkatalysatoren. Hierfür verwendeten die Autoren eine Kathodenbeladung von $0,7 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ und als Referenz $0,7 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ mit jeweils einer Anodenbeladung von $2,4 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$. Obwohl sie eine Nafion 115 Membran mit einer Dicke von ca. $127 \mu\text{m}$ verwendeten (in den hier durchgeführten Untersuchungen wurden jeweils Nafion 117 Membranen mit einer Dicke von $178 \mu\text{m}$ genutzt), weisen die publizierten Polarisationskurven ähnliche Verläufe auf, wie sie in Abbildung 6.1 zu sehen sind. Eine dünnere Membran bewirkt einen geringeren, ohmschen Spannungsabfall, so dass niedrigere Zellspannungen erreicht werden. Somit ist die Zelleffizienz der hiesigen katalysatorbeschichteten Membranen höher als die der von Grigoriev *et al.*[105] publizierten CCMs. Lee *et al.* [182] hat die Stromdichten, die bei einer Zellspannung von $1,6 \text{ V}$ gemessen wurden, aus aktuellen Studien zusammengestellt. Diese liegen im Bereich von $0,25$ bis $1,3 \text{ A cm}^{-2}$, was durch die unterschiedlichen, verwendeten Membranen bzw. Membrandicken, variierenden Temperaturen und Anodenbeladungen, die zwischen $0,01$ und $4 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ liegen, verursacht wird. Aus diesem Grund werden die selbsthergestellten katalysatorbeschichteten Membranen, die eine Kathodenbeladung von $0,8 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ haben, mit kommerziellen Produkten verglichen, die identische Kathoden- und Anodenbeladungen aufweisen. Die-

se Kurven sind im Anhang zu finden (siehe Abschnitt C.1: Abbildung C.2). Das Ergebnis dieses Vergleiches ist, dass im Rahmen der Messgenauigkeit annähernd gleiche Zellspannungen bei gleichen Stromdichten gemessen wurden.

PEM-Elektrolyseure sollen in der Lage sein, die Energie der Stromspitzen, die von erneuerbaren Energiequellen erzeugt werden, mit einer hohen Effizienz in Form von Wasserstoff zu speichern. Bei einem hohen Windaufkommen oder einer hohen Intensität der Sonneneinstrahlung muss der Elektrolyseur bei hohen Stromdichten betrieben werden können. Dabei müssen die auftretenden Verluste wie Überspannungen an den Elektroden und der Zellenwiderstand möglichst gering gehalten werden. Um den Einfluss der Kathode auf die Zelleffizienz bei hohen Stromdichten abschätzen zu können, wurden die Überspannungen für unterschiedliche Stromdichten und unterschiedliche Kathodenbeladungen bei 80°C mittels Gleichung 2.9 berechnet und in Abbildung 6.2 zusammengefasst. Hierzu wurden die ECSA-Werte der kommerziellen Katalysatoren verwendet.

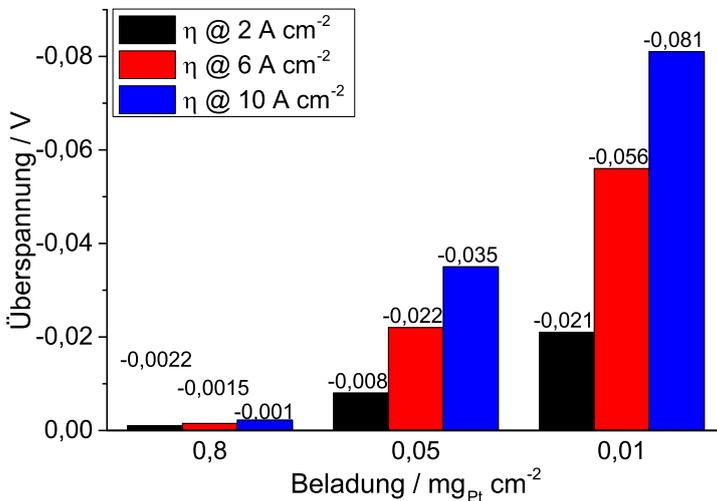


Abbildung 6.2: Mittels Gleichung 2.9 berechnete Kathodenüberspannungen für unterschiedliche Stromdichten und unterschiedliche Kathodenbeladungen bei 80 °C.

Aus Abbildung 6.2 wird ersichtlich, dass bei einer Beladung von 0,8 mg_{Pt} cm⁻² eine Erhöhung der Stromdichte von 2 auf 10 A cm⁻² zu einem geringen Anstieg der Überspannung η_{HER} von -1 mV auf -2,2 mV führt. Der Effekt einer erhöhten Stromdichte fällt bei Kathoden mit einer reduzierten Beladung von 0,05 mg_{Pt} cm⁻² stärker aus. Die Überspannung steigt von -8 mV bei 2 A cm⁻² auf -35 mV bei 10 A cm⁻² an. Wird die Stromdichte einer Elektrolysezelle mit einer Kathodenbeladung von 0,01 mg_{Pt} cm⁻² von 2 auf 10 A cm⁻² erhöht, so nimmt die Kathodenüberspannung η_{HER} von -21 mV auf -81 mV zu. Für die Betrachtung der Zelleffizienz bei hohen Stromdichten fehlen die notwendigen Daten. Um die Zelleffizienz abschätzen zu können, wird im folgenden auf die Effekte der einzelnen

Komponenten einer Elektrolysezelle auf die Zelleffizienz eingegangen. Der Zellwiderstand der hier vorgestellten Messungen liegt bei $8,6 \text{ m}\Omega$ beziehungsweise $152 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und wird hauptsächlich durch die verwendete Nafion 117 Membran verursacht. Diese hat eine Dicke von $178 \text{ }\mu\text{m}$ und einen Widerstand von $230 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. [183] Wie in Abschnitt 2.1 dargelegt, können dünnere Membranen eingesetzt werden, um den Zellwiderstand zu senken. In einer Untersuchung zur Reduktion der Iridiumbelastung von PEM-Elektrolyseuranoden konnten Lewinski *et al.* [184] den Iridiumanteil auf $0,25 \text{ mg}_{Ir} \text{ cm}^{-2}$ ohne eine Verschlechterung der Zellperformance senken. Bei dieser Untersuchung wurde eine Kathodenbelastung von $0,25 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ und eine PFSA Membran mit einer Dicke von $50 \text{ }\mu\text{m}$ der Firma 3M eingesetzt. So konnten die Autoren bei den Stromdichten von 2, 6, und 10 A cm^{-2} Zellspannungen von 1,71, 1,84 und 2,01 V erreichen. Diese Zelle wird bei den folgenden Berechnungen der Zelleffizienz, bis auf die Kathodenbelastung, als ideal angesehen. Es wird angenommen, dass die Effekte aller Zellkomponenten, bis auf die Kathode, auf die Zellspannung minimiert wurden. Da die Autoren keine Angaben zu dem verwendeten Kathodenkatalysator gemacht haben, werden die Werte des Hispec 2000 für die Berechnung der Überspannungen bei den Stromdichten 2, 6, und 10 A cm^{-2} verwendet. Bei einer Stromdichte von 2, 6, und 10 A cm^{-2} beträgt die Überspannung der Kathode mit einer Beladung von $0,25 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ -1,2, -2,5 und -4,1 mV. Diese Beiträge der Kathode werden von den Zellspannungen 1,71, 1,84 und 2,01 V subtrahiert. Auf Basis der um den Beitrag der Kathode korrigierten Zellspannungen (1,709, 1,839 und 2,006 V) wird nun die Zelleffizienz von Zellen mit einer reduzierten Kathodenbelastung berechnet. Hierzu werden die in Abbildung 6.2 dargestellten Kathodenüberspannungen der Zellen mit einer Beladung von 0,8, 0,05 und $0,01 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ bei den Stromdichten 3, 6 und 10 A cm^{-2} zu den um den Beitrag der Kathode korrigierten Zellspannungen von Lewinski *et al.* addiert, um die Zelleffizienz bei hohen Stromdichten ausrechnen zu können. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Mit Hilfe dieser Ergebnisse wurde die Zelleffizienz berechnet und in Abbildung 6.4 zusammengefasst.

Aus Abbildung 6.4 geht hervor, dass bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} die Reduktion der Kathodenbelastung von 0,8 auf $0,01 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ eine Erniedrigung der Zelleffizienz um 1 % zur Folge hat. Wird die Zelle bei einer Stromdichte von 10 A cm^{-2} betrieben, sinkt die Effizienz bei einer Reduktion der Beladung von 0,8 auf $0,01 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ um 3 %. Demnach würde die Reduktion der Kathodenbelastung auf $0,01 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ zu einer Senkung der Investitionskosten beitragen, da Platin eingespart wird, jedoch würde dies zu einer Erhöhung der Betriebskosten führen, da mehr elektrische Energie benötigt wird, um die gleiche Stromdichte zu erreichen. Demnach sollte die Kathodenbelastung nicht auf $0,01 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ mit diesem Katalysator, Hispec 2000, reduziert werden. Eine Möglichkeit diese niedrige Beladung von $0,01 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ zu realisieren, ist die Erhöhung der ECSA oder der Austauschstromdichte (siehe Abschnitt 2.2.1, Gleichung 2.9). Aus Gleichung 2.9 wird deutlich, dass bei einer konstanten Stromdichte eine Erhöhung der Austauschstromdichte

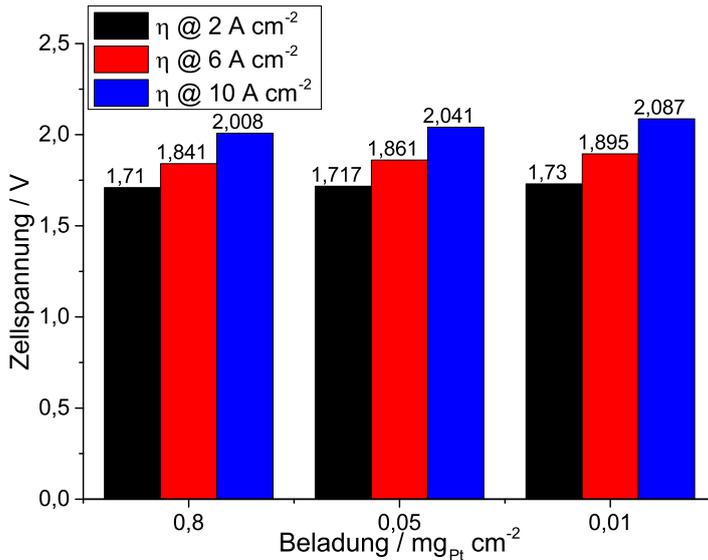


Abbildung 6.3: Berechnete Zellspannungen anhand von Daten aus [184] und der Überspannungen aus Abbildung 6.2.

oder der ECSA zu einer Senkung der Überspannung η führt. Es werden nun die Ergebnisse einer Abschätzung des Effektes der Platinpartikelradien auf die elektrochemisch aktive Oberfläche bzw. auf die Überspannung η_{HER} vorgestellt. Mittels Gleichung 3.5 wurde die ECSA für Platinpartikel mit einem Durchmesser von 2,3, 2 und 1 nm berechnet und in Gleichung 2.9 eingesetzt. Diese Berechnung wurde für Kathodenbelastungen von 0,01, 0,005 und 0,001 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ durchgeführt. Die berechneten Kathodenüberspannungen bei $\vartheta = 80^\circ\text{C}$ und 3 A cm^{-2} sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

Bei der Reduzierung der Kathodenbelastung von 0,01 auf 0,001 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ mit dem Katalysator Hispec 2000 als Aktivkomponente ($d_{\text{Pt-Partikel}} = 2,3 \text{ nm}$) sinkt die Kathodenüberspannung η_{HER} bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} von -31 auf -144 mV ab. Wird der Partikeldurchmesser auf 2 nm verkleinert, so beträgt die Überspannung -27 mV bei einer Kathodenbelastung von 0,01 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ und -136 mV bei 0,001 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$. Bei einer weiteren Reduzierung der Partikeldurchmesser auf 1 nm liegt η_{HER} für eine Belastung von 0,01 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ bei -14 mV und -96 mV bei 0,001 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$. Eine Reduzierung der Platinpartikeldurchmesser führt bei der gleichen Platinmenge zu einer Vergrößerung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses, welches proportional zur elektrochemisch aktiven Oberfläche ist. Sinkt der Partikeldurchmesser bei einer gleichbleibenden Kathodenbelastung, steigt die elektrochemisch aktive Oberfläche der Elektrode. Bei einer konstanten Stromdichte führt dies laut Gleichung 2.9 zu einer Senkung der Überspannung. Eine Senkung des Durchmesser von 2,3 nm auf 2 nm führt zu einer Erhöhung der ECSA um 16 %. Wie in Abbildung 6.5 zu sehen ist, ist der Effekt dieser ECSA-Vergrößerung auf die Katho-

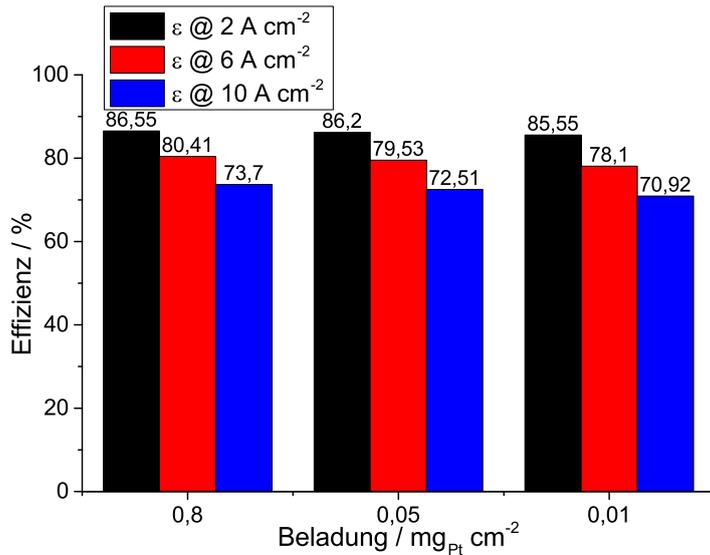


Abbildung 6.4: Berechnete Zelleffizienzen der Daten aus Abbildung 6.3.

denüberspannung gering. Bei diesen drei Partikelgrößen, und der daraus resultierenden ECSA, folgt aus einer Reduzierung der Kathodenbeladung auf $0,001 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ ein Ansteigen der Überspannung auf Werte von -96 bis -144 mV. Diese Art der Reduzierung wirkt sich negativ auf die Zelleffizienz aus und führt zu einer Erhöhung der Betriebskosten aufgrund eines höheren Energieverbrauches. Im Fall einer Kathodenbeladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ kann die Überspannung von -31 auf -14 mV durch eine Halbierung des Platinpartikeldurchmessers auf 1 nm verändert werden. Somit würde Platin eingespart werden und durch eine verbesserte Zelleffizienz werden die Betriebskosten gesenkt. Hierbei muss angemerkt werden, dass der Effekt der Partikelradienverkleinerung auf die Aktivität des Platins nicht miteinbezogen wurde. In der Literatur[185] wird vermutet, dass neben einer Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche eine Steigerung der Aktivität durch eine Verkleinerung des Platinpartikeldurchmessers auf 1 nm oder weniger erzielt wird. Wei *et al.*[185] erklären diese Annahme mit einer Umstrukturierung von Platinpartikeln, die sie mittels DFT berechnet haben. Die Autoren gehen von einem Pt_{44} -Oktaeder mit einem Durchmesser von 1 nm aus, dessen Kern aus sechs Platinatomen und dessen Hülle aus 38 Atomen besteht. Die Oberflächen bestehen aus Platin(111). Durch die Adsorption von Wasserstoff wird nun eine Rekonstruktion des Partikels möglich, bei der die Partikelenergie minimiert wird. Der untersuchte Partikel ist nun ein Oktaederstumpf. Die Hälfte der Oberfläche weist nun eine (100)-Facetten auf. Hierbei entstehen unterkoordinierte Platinatome an den Spitzen des Oktaederstumpfes, die eine um 50 % geringere freie Enthalpie bezüglich der Wasserstoff-Wasserstoffbindungsbildung aufweisen als die aktiven (100)-Platinoberflächen. Die dabei entstehenden aktiven Zentren sorgen für eine

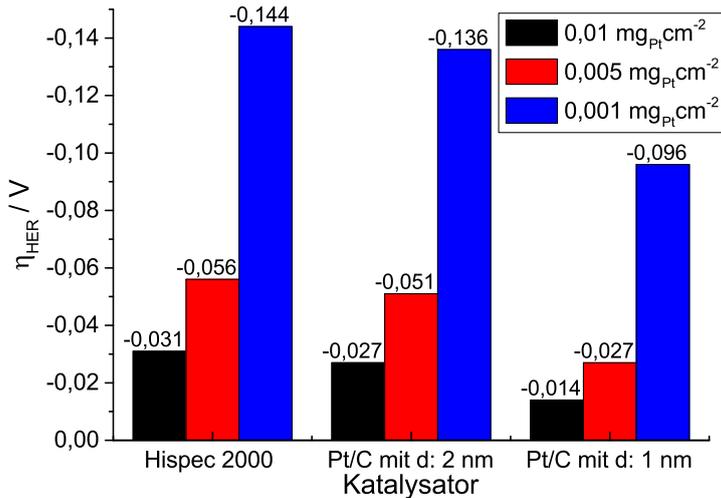


Abbildung 6.5: Auswirkung der Platinpartikelradien auf die Überspannung η_{HER} bei $\vartheta = 80^\circ\text{C}$ und 3 A cm^{-2} .

Erhöhung der Aktivität der Wasserstoffreaktion.

Im Gegensatz dazu wurde bei der DFT-Analyse des Einflusses der Partikelgröße auf die Wasserstoffentstehungsreaktion von Tan [29] keine Rekonstruktion der Partikeloberfläche beobachtet. In dieser Untersuchung hat die Abnahme der Platinpartikelradien ein Verschwinden bzw. Ersatz von (100)-Facetten durch weniger aktive Platinoberflächen zur Folge. Diese Studie kommt zu dem Schluss, dass der ideale Platinpartikeldurchmesser eines Katalysators bei 2 nm liegen sollte, da bei diesem Durchmesser die höchste Massenaktivität zu erwarten sei. Shao *et al.* [186] untersuchten die Abhängigkeit der Massenaktivität der ORR an Platin von der Partikelgröße. Bei ihren elektrochemischen Experimenten an unterschiedlichen Platinkatalysatoren kommen die Autoren ebenfalls zu dem Schluss, dass ein Maximum der Aktivität bei einer Partikelgröße von etwa 2 nm erreicht wird. Aus der Literatur kann nicht eindeutig geschlossen werden, ob eine Partikelverkleinerung unter 2 nm zu einer Aktivitätssteigerung oder -minderung führt.

Die hier vorgestellten Studien beschäftigen sich ausschließlich mit der elektrochemischen Aktivität der Platinpartikel, jedoch wird eine andere wichtige Eigenschaft des Katalysators außer Acht gelassen, und zwar die Stabilität der Partikel. Anhand von Gleichung 2.21 kann das chemische Potential von sphärischen Platinpartikeln berechnet werden. Bei einem Partikeldurchmesser von 5 nm beträgt das chemische Potential $0,18 \text{ eV/Atom}$ und bei 1 nm $0,91 \text{ eV/Atom}$. [187] Das Auflösungspotential $E_{\text{Pt/Pt}^{+2}}$ nimmt ab (siehe Abschnitt 2.5.2). Die Stabilität der Platinpartikel sinkt mit einem kleiner werdendem Durchmesser. [187] Diese Ergebnisse werden von Wang *et al.* [126] durch DFT-Rechnungen zu Partikelgeometrien und -Durchmessern von Platin untermauert. Bei der Berechnung der Bindungsener-

gie des Platins bei unterschiedlichen Partikeldurchmessern kommen die Autoren zu dem Schluss, dass mit sinkendem Platinpartikeldurchmesser die kohäsive Energie der Partikel von $563,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Pt_{Bulk} auf $369,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Pt_{20} sinkt.[188] Des Weiteren führt eine Reduzierung der Platinpartikeldurchmesser von 5 nm auf 1 nm zu einer Steigerung der Gitterspannung um 400 %.[126] Solch hohe Gitterspannungen und niedrigen kohäsiven Energien bewirken eine Beschleunigung von Degradationsmechanismen wie die Ostwaldreifung und die Smochulowskireifung (siehe Abschnitt 2.5.2). Mukherjee führte beschleunigte Alterungstest an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit einem Platinpartikeldurchmesser von 1 nm durch, was zu einer Vergrößerung des Durchmessers auf 2 nm führte.[189] Infolge der geringen Stabilität der Platinpartikel mit 1 nm Durchmesser wird der Vorteil von Partikel mit einem Durchmesser von 1 nm - eine geringe Überspannung aufgrund einer hohen elektrochemisch aktiven Oberfläche - zu Nichte gemacht. Katalysatoren, die auf Platinpartikel mit einem Durchmesser von 1 nm basieren, sollten in der Kathode eines PEM-Elektrolyseurs nicht eingesetzt werden.

Im folgenden wird nun untersucht, ob die Realisation einer niedrigen Beladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ durch den Einsatz von neuartigen Katalysatoren, deren Austauschstromdichte über der von Platin liegt, erfolgen kann. Aufgrund der zu erwartenden Stabilitätsprobleme mit Platinpartikeln in der Größenordnung von 1 nm werden für diese Betrachtung Platinpartikel mit einem Durchmesser von 2 nm mit einer theoretischen ECSA von $140 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ angenommen. Für diese Berechnung werden die Austauschstromdichten $0,24$, $0,36$ und $0,48 \text{ A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ verwendet. Der Wert $0,24 \text{ A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ ist die Austauschstromdichte von Platin bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Austauschstromdichte $0,36 \text{ A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ folgt aus der Steigerung der Aktivität um 50 %, die Greeley *et al.* [111] in Bezug auf eine PtBi-Legierung beobachtet haben. Der Wert $0,48 \text{ A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ wurde aus der Publikation von Wang *et al.* [108] entnommen. Für die Stromdichten 2 , 6 und 10 A cm^{-2} wurden mit Gleichung 2.9 die jeweiligen Kathodenüberspannungen berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.6 zu sehen. Bei der Erhöhung der Stromdichte von 2 A cm^{-2} auf 10 A cm^{-2} sinkt die Überspannung einer Kathode, deren platinbasierter Katalysator eine Austauschstromdichte von $0,24 \text{ A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ besitzt, von -17 mV auf -70 mV ab. Bei einer Austauschstromdichte von $0,36 \text{ A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ nimmt die Überspannung von -12 auf -53 mV ab. Wird die Austauschstromdichte auf $0,48 \text{ A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ erhöht, beträgt die Kathodenüberspannung bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} -9 mV und bei 10 A cm^{-2} -42 mV . Durch den Einsatz eines theoretischen Katalysators, dessen ECSA bei $140 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ und dessen Austauschstromdichte bei $0,48 \text{ A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ liegt, können mit einer Kathodenbeladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ähnliche Kathodenüberspannungen erreicht werden, die bei einer Kathode mit einer Beladung von $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ auftreten sollten.

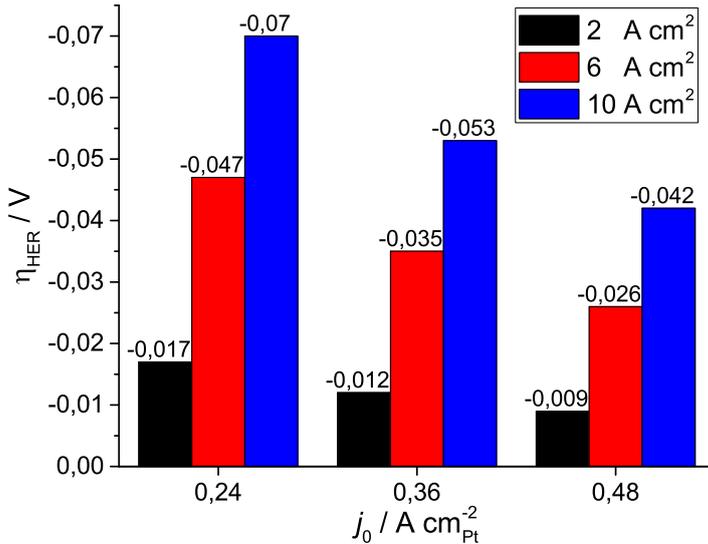


Abbildung 6.6: Auswirkung der Austauschstromdichte auf die Überspannung η_{HER} bei $\vartheta = 80^\circ\text{C}$ und 3 A cm^{-2} .

Wang *et al.* [108] haben eine ternäre $\text{Pt}_{0,68}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,02}$ Legierung durch Sputtern synthetisiert, deren Austauschstromdichte bei 80°C den Wert $0,48 \text{ A cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ beträgt. Jedoch weist dieser Katalysator einen entscheidenden Nachteil auf: die elektrochemisch aktive Oberfläche dieses Katalysators liegt im Bereich von 9 bis 11 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. Werden diese Größen in die Butler-Volmer-Gleichung (siehe Abschnitt 2.2.1, Gleichung 2.9) eingesetzt, kann eine Kathodenüberspannung von -100 mV bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} berechnet werden. Diese Kathodenüberspannung bewirkt eine hohe Zellspannung und einen erhöhten Stromverbrauch, der sich negativ auf die Betriebskosten auswirkt. Die ECSA dieses Katalysators muss auf Werte von $100 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ erhöht werden, damit die Kathodenüberspannung Werte unter -20 mV annimmt. Trotzdem beweist dieses Beispiel eindeutig, dass die Menge an Platin in der Kathode durch den Einsatz neuartiger Materialien mit hohen Austauschstromdichten reduziert werden kann.

6.1.1 Reduzierung des Plattingehaltes der Kathode mittels neuartiger Katalysatoren

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von elektrochemischen Untersuchungen an CCMs mit dem neuartigen, ausgelaugten PtBi-Katalysator auf der Kathode vorgestellt. Die Kathodenbeladung beträgt $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, so dass diese Ergebnisse mit CCMs mit kommerziell erhältlichen Katalysatoren (Hispec 2000, $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) verglichen werden können. Der Nafiongehalt der Kathode beträgt jeweils 20 Gew.%. Die Polarisationskurven wurden unter den im Abschnitt 6.1 beschriebenen Bedingungen aufgezeichnet. Der

Vergleich der gemittelten Polarisationskurven des PtBi-Katalysators mit dem kommerziell erhältlichen Material ist in Abbildung 6.7 zu sehen.

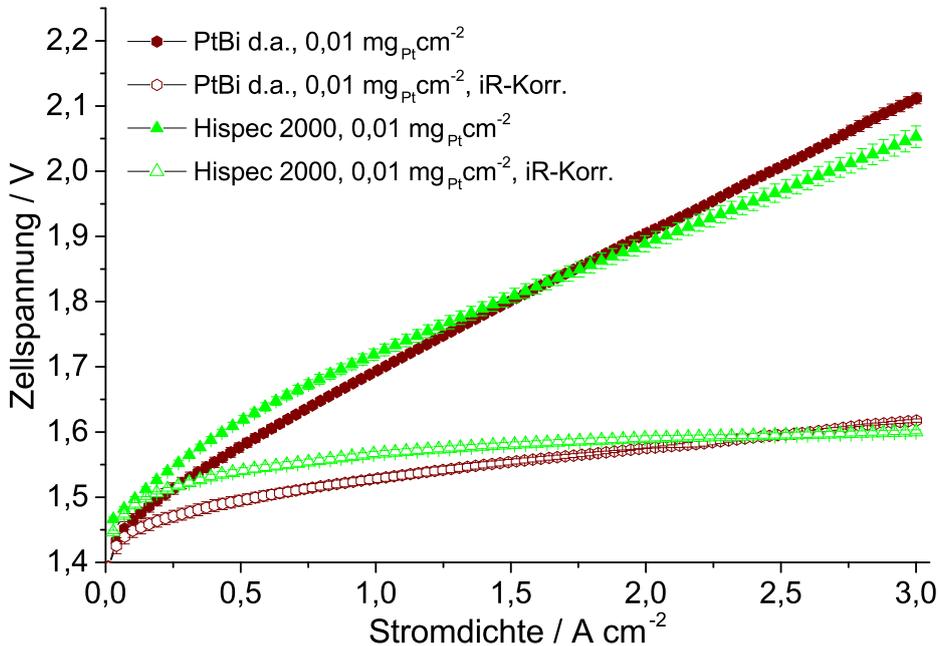


Abbildung 6.7: Gemittelte Polarisationskurven von unterschiedlichen katalysatorbeschichteten Membranen (Nafion 117) mit Kathodenbeladungen von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ (PtBi und Hispec 2000) und einer Anodenbeladung von $2,25 \text{ mg}_{\text{Ir}}\text{cm}^{-2}$. Die Messungen wurden bei Atmosphärendruck, einer Temperatur von 80°C und beidseitigem Wasserfluss von 25 ml min^{-1} aufgezeichnet. Die Zellfläche beträgt $17,64 \text{ cm}^{-2}$.

In Abbildung 6.7 ist die Zellspannung als Funktion der Stromdichte aufgetragen. Der Verlauf der beiden gemittelten Polarisationskurven unterscheidet sich voneinander. Die Zellspannung im Bereich $0 - 1,63 \text{ A cm}^{-2}$ der PtBi-basierten CCMs liegt im Mittel 10 bis 30 mV unter der Zellspannung der CCMs mit Hispec 2000 als Kathodenmaterial. Bei einer Stromdichte von $1,63 \text{ A cm}^{-2}$ schneiden sich die beiden Kurven. Die mittlere Zellspannung der CCMs mit dem PtBi-Katalysator beträgt bei 3 A cm^{-2} $2,111 \text{ V}$ und die der Zellen mit Hispec 2000 liegt bei $2,053 \text{ V}$. Ein Vergleich der linearen Abschnitte der Polarisationskurven zeigt unterschiedliche Steigungen und somit unterschiedliche Zellwiderstände an. Der Zellwiderstand der Zellen mit PtBi basierten CCMs liegt im Durchschnitt bei $9,3 \text{ m}\Omega$, während der Zellwiderstand der Zellen mit kommerziellen Katalysatoren $8,5 \text{ m}\Omega$ beträgt. Aufgrund der sauren Umgebung kann eine weitere Auflösung des Bismuts erfolgen, die eine Vergiftung des Ionomers bewirken kann. Durch den Austausch der Protonen der Sulfongruppen des Nafions mit Bismutionen wird die Leitfähigkeit des Ionomers in der Katalysatorschicht verringert und der Zellwiderstand erhöht.

Bei der Bestimmung der Zelleffizienz bei 1 und 3 A cm⁻² des PtBi-Katalysators wurde ein Wert von 87,6 und 70,3 % erhalten. Die Werte des kommerziellen Katalysators liegen bei 86 und 72 %. Bei einem Betrieb eines PEM-Elektrolyseurs mit dem PtBi-Material bei 3 A cm⁻² würde die geringere Zelleffizienz zu einem höheren Energieverlust führen und somit die laufenden Betriebskosten erhöhen.

Die Polarisationskurven, die um den Beitrag des Zellenwiderstandes korrigiert wurden, zeigen ebenfalls ein unterschiedlichen Verlauf auf. Die Steigung des linearen Abschnitts der beiden gemittelten Polarisationskurven wurde im Bereich zwischen 1 und 3 A cm⁻² bestimmt. Die Steigung der Polarisationskurve des Hispec 2000 Katalysators in diesem Bereich beträgt 0,015 V A⁻¹ und die Steigung des PtBi-Materials liegt bei 0,043 V A⁻¹. Die Zellspannung des PtBi-Katalysators steigt im Vergleich zu der gemittelten Polarisationskurve des Hispec 2000 Katalysators in diesem Bereich dreimal so schnell an. Da die Beiträge der anderen Zellkomponenten mit Hilfe der iR-Korrektur entfernt worden sind und da die gleichen Anodenkatalysatoren mit einer gleichbleibenden Beladung verwendet wurden, kann dieser Unterschied auf die unterschiedlichen Kathodenkatalysatoren zurückgeführt werden. Aus Abschnitt 5.2.2 geht hervor, dass die hier untersuchten Katalysatoren bei 25 °C unterschiedliche Austauschstromdichten aufweisen. Es werden nun die Austauschstromdichten bei 80 °C verglichen. Die Austauschstromdichte des ausgelaugten PtBi-Materials wurde nicht bei 80 °C bestimmt, jedoch kann diese mit Hilfe der Arrheniusgleichung berechnet werden. Bei einer Temperatur von 80 °C und einer Protonenkonzentration von 0,63 mol L⁻¹ (0,5 mol L⁻¹, wässrige Schwefelsäurelösung) beträgt die Austauschstromdichte 183 mA cm⁻². Mit Hilfe von Gleichung 5.1 (siehe Abschnitt 5.1.2) kann die Austauschstromdichte um den Beitrag des pH-Wertes korrigiert werden. Bei einem molaren Wasser/Nafionverhältnis von 22 beträgt laut Spry *et al.* [170] die Protonenkonzentration in der Grenzfläche zwischen Wasser und Nafion 1,4 mol L⁻¹. Die Autoren vermuten, dass die Protonenkonzentration in Nafion sogar bei 2,5 mol L⁻¹ liegen kann. Die Konzentration von Wasser in Wasser beträgt 55,41 mol L⁻¹. Unter der Annahme, dass bei einer vollständigen Sättigung von Nafion mit Wasser ein molares Wasser/Nafionverhältnis von 22 besteht, beträgt die theoretische Protonenkonzentration einer mit wassergesättigten Nafionmembran 2,5 mol L⁻¹. Nach der Korrektur auf die vermeintliche Protonenkonzentration von Nafion (1,4 mol L⁻¹) mittels Gleichung 5.1 (siehe Abschnitt 5.1.2) [170] liegt die Austauschstromdichte des PtBi-Materials bei 273 mA cm⁻². Dieser Wert ist um 14 % größer als die literaturbekannte Austauschstromdichte von Platin bei 80 °C. [106] Wird eine vermeintliche Protonenkonzentration von 2,5 mol L⁻¹ angenommen, liegt die Austauschstromdichte bei 364 mA cm⁻². Diese hohe Austauschstromdichte bewirkt eine geringe Kathodenüberspannung und somit eine geringe Zellspannung im Bereich von 0 bis 1,64 A cm⁻² der Zellen mit dem ausgelaugten PtBi-Material als Kathodenkatalysator.

Tabelle 6.2: Zusammenstellung der gemittelten elektrochemisch aktiven Oberfläche und des gemittelten Zellwiderstandes der Zellen, die eine Kathodenbeladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ mit dem PtBi-Katalysator aufweisen, und Vergleichszellen mit Hispec 2000 auf der Kathode ($0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$).

Katalysator	ECSA / $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$	$R_{\text{Zelle}} / \text{m}\Omega$	$\eta_{\text{HER}}^a / \text{mV}$
Hispec 2000	121 ± 7	$8,7 \pm 0,7$	-31
PtBi d.a.	82 ± 6	$9,3 \pm 0,3$	n.b. ^b

a) @ 3 A cm^{-2} , b) die Überspannung bei 3 A cm^{-2} konnte nicht berechnet werden.

Die elektrochemisch aktive Oberfläche des ausgelaugten PtBi-Katalysators in der CCM beträgt $82 \text{ m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-2}$, also 90 % des Wertes, der mit der RDE gemessen wurde (siehe Abschnitt 5.2.2, Tabelle 5.4). Die Senkung der ECSA des PtBi-Materials in der Kathode kann mit einer geringeren Katalysatorausnutzung erklärt werden. Die verwendete Pastenrezeptur für die Kathode ist für die Herstellung von Elektroden optimiert, die aus Katalysatormaterial mit sphärischen Partikeln bestehen. Aufgrund der porösen Struktur der ausgelaugten PtBi-Verbindung werden vermutlich nicht alle Poren mit Ionomer benetzt.[190] Dies hätte zur Folge, dass nicht alle aktiven Zentren des Katalysators ionisch kontaktiert sind.

Im folgenden sollen die Gründe für die im Vergleich zu Platin doppelt so große Steigung der iR -korrigierten Polarisationskurve des PtBi-Katalysators diskutiert werden. Aufgrund der iR -Korrektur wurden die Beiträge der Zellkomponenten (Widerstände der Membran, der Flowfields, der Stromkollektoren und der Elektroden) zur Zellspannung entfernt. Der Verlauf der iR -korrigierten Kurve wird nur durch die Überspannungen an den Elektroden und einer möglichen Diffusionsüberspannung bestimmt.[181, S. 248] Bei den Versuchsreihen mit dem ausgelaugten PtBi-Katalysator und dem kommerziell erhältlichen Katalysator wurde die gleiche Zelle mit jeweils neuen Dichtungen und neuen Kohlenstoffliesen verwendet, sodass Effekte durch unterschiedliche Anzugmomente während des Zusammenbaus der Zelle oder Einflüsse von beschädigten Stromkollektoren ausgeschlossen werden können. Die Zellen unterscheiden sich nur durch den verwendeten Kathodenkatalysator. Hieraus folgt, dass der Einfluss der Anode auf die Verdopplung der Steigerung der iR -korrigierten Polarisationskurve des PtBi-Materials ausgeschlossen werden kann. Aus der Literatur[181, S. 248] ist bekannt, dass eine Diffusionsüberspannung auftreten kann, wenn der Medientransport zu und von den Elektroden beeinträchtigt ist. Diese Überspannung würde einen rapiden, exponentiellen Anstieg der Zellspannung bei hohen Stromdichten bewirken und nicht zu einer Änderung der Steigung in dem Bereich von 1 bis 3 A cm^{-2} führen.

Der Durchtrittsfaktor des PtBi-Materials beträgt $0,6 \pm 0,05$ und liegt über dem Wert von Platin.[106] Aus der Butler-Volmer-Gleichung geht hervor, dass ein Durchtrittsfaktor von 0,6 zu einer asymmetrischen Zunahme der kathodischen Stromdichte führt.[1, S. 167] Im Vergleich zu Platin steigt bei einer Erhöhung der Stromdichte die Überspannung der

Kathode für die HER mit PtBi als Katalysator im Betrag stärker an. Bei der Analyse der Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) an dem PtBi-Katalysator mittels der Butler-Volmer-Gleichung fällt auf, dass die Stromdichte mit steigender Überspannung der HOR schneller zunimmt als bei Platin. Mit Hilfe des PtBi-Materials verläuft die HOR schneller ab als an reinem Platin. Diese Beobachtung kann mit dem *confinement effect* erklärt werden.[102] Aufgrund der porösen Struktur des Katalysators verbleibt der Wasserstoff länger im inneren des Katalysators, was in Bezug zu der HOR zu einer Erhöhung der Reaktionsrate führt.[102] Jedoch führt bei der HER die hohe Verweildauer des gebildeten Gases zu einer Blockierung der aktiven Oberfläche und zu einer Rückreaktion.[191] In dem Stromdichtebereich von 0 bis $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ liegt die Zellspannung der katalysatorbeschichteten Membran, die den PtBi-Katalysator verwendet, unter der des kommerziell erhältlichen Katalysators Hispec 2000. Demnach sollte der neuartige Katalysator nur in PEM-Elektrolyseuren eingesetzt werden, die bei geringen Stromdichten betrieben werden. Dieser Katalysator kann hinsichtlich der Porengröße weiterentwickelt werden. Durch eine Vergrößerung der Porendurchmesser könnte die Verweilzeit des Wasserstoffes innerhalb der Partikel verkürzt werden, was zu einer Senkung des Durchtrittsfaktors führen sollte. Somit würde bei einer Erhöhung der Stromdichte die Kathodenüberspannung im Betrag langsamer ansteigen.

6.2 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurde der Einfluss der Kathode auf die Zellspannung einer Elektrolysezelle untersucht. Dazu wurden CCMs mit drei unterschiedlichen Kathodenbeladungen ($0,8$, $0,05$ und $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) bei gleichbleibender Anodenbeladung ($2,25 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$) hergestellt. Die Reduzierung der Kathodenbeladung von $0,8$ auf $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ hatte eine Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche von $1,268 \text{ m}^2_{\text{Pt}}$ auf $0,022 \text{ m}^2_{\text{Pt}}$ und eine Parallelverschiebung der Polarisationskurve zu größeren Zellspannungen zur Folge. Außerdem steigt aufgrund der reduzierten Kathodenbeladung die Zellspannung um 45 mV bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} an. Mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung wurde die Kathodenüberspannung berechnet und eine Korrelation zwischen der Veränderung der Kathodenüberspannung und dem Anstieg der Zellspannung aufgezeigt. Eine Reduzierung der Beladung bewirkt eine Verkleinerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche, was eine Erniedrigung der Kathodenüberspannung zur Folge hat. Anschließend wurde die elektrochemisch aktive Oberfläche für Platinpartikel mit einem Durchmesser von 1 und 2 nm abgeschätzt. Mit diesen Werten wurde die Kathodenüberspannung für eine Beladung der Kathode mit $0,01$, $0,005$ und $0,001 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass eine Reduzierung der Platinbeladung der Kathode unter einen Wert von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ sehr negative Kathodenüberspannungen bewirkt, was die Zelleffizienz senkt, und somit unwirtschaftlich ist. Soll ein PEM-Elektrolyseur bei hohen

Stromdichten betrieben werden, darf eine Kathodenbeladung von $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ nicht unterschritten werden.

Der neuartige PtBi-Katalysator wurde in einer Elektrolysezelle untersucht. Hierzu wurden CCMs mit einer Kathodenbeladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ angefertigt, vermessen und mit den Ergebnisse von CCMs verglichen, bei denen der Katalysator Hispec 2000 mit einer Kathodenbeladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ in der Kathode eingesetzt wurde. In dem Stromdichtebereich von 0 bis $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ lag die Zellspannung der CCMs mit dem PtBi-Katalysator unter der Zellspannung der CCMs, in denen der kommerziell erhältliche Katalysator eingesetzt wurde. Jedoch weist die iR-korrigierte Polarisationskurve des PtBi-Katalysators nach dem Aktivierungsbereich (0 bis $0,3 \text{ cm}^{-2}$) eine deutlich höhere Steigung auf als die Polarisationskurve des kommerziell erhältlichen Katalysators. Dies wurde mit einem höheren Durchtrittsfaktor (0,6) des PtBi-Katalysators begründet. In dem Stromdichtebereich von 0 bis $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ liegt die Zellspannung der katalysatorbeschichteten Membran, die den PtBi-Katalysator verwendet, unter der des kommerziell erhältlichen Katalysators Hispec 2000. Demnach sollte der neuartige Katalysator nur in PEM-Elektrolyseuren eingesetzt werden, die bei geringen Stromdichten betrieben werden.

Kapitel 7

Degradationsuntersuchungen

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass eine Reduzierung der Kathodenbeladung auf $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ eine geringe Erhöhung der Zellspannung von 45 mV bei 3 A cm^{-2} bewirkt. Im Rahmen dieses Kapitels wird nun die Alterung der Kathoden von katalysatorbeschichteten Membranen mit unterschiedlich beladenen Kathoden untersucht. Der Einfluss der geringeren Beladung auf die Kathodendegradation wird analysiert. Hierzu werden die Kathoden einem beschleunigten Alterungstest unterzogen und die Änderung der Platinpartikeldurchmesser, der elektrochemisch aktiven Oberfläche und der Polarisationskurve wird bestimmt und in Bezug zueinander gesetzt. Zuletzt wurde die Alterung mittels der Transmissionselektronenmikroskopie an identischen Probenstellen untersucht.

7.1 Untersuchung zur Stabilität der Katalysatoren unter realen Bedingungen

Neben der Reduktion der Platinbeladung ist die Untersuchung der Langlebigkeit der Kathode ein wichtiger Teil dieser Arbeit. Die Reduktion des Platinanteils soll nicht zu einer beschleunigten Alterung der Kathode führen. In diesem Abschnitt wird die Degradation von kohlenstoffgeträgerten Platinpartikeln unter PEM-Elektrolysebedingungen untersucht. Im Abschnitt 2.5.2 wurde festgestellt, dass im laufenden Betrieb eines PEM-Elektrolyseurs die Kathodenüberspannung $< 0 \text{ V}$ ist. Die Degradationsmechanismen wie Ostwaldreifung, Kohlenstoffkorrosion und Platinauflösung sind bei diesen Potentialen thermodynamisch nicht möglich.[115] Nach dem Abschalten des Elektrolyseurs erfolgt aufgrund der Permeation des Sauerstoffs von der Anode zur Kathode eine Erhöhung des Kathodenpotentials von 0 auf $0,9 \text{ V vs. RHE}$ (siehe Abschnitt 2.5.2). Bei diesem Potential findet eine Bildung eines Suboxides auf den Platinpartikeln statt, welches beim Einschalten des Elektrolyseurs wegen des negativen Potentials der Kathode wieder reduziert wird. Aus Untersuchungen zur Stabilität von Platinpartikeln in der PEM-Brennstoffzelle ist bekannt, dass das wiederholte Oxidieren und Reduzieren der Platinoberfläche zur Platinauflösung und Wiederab-

scheidung auf anderen Partikeln führt. Dieser Vorgang wurde ausführlich entweder mittels der rotierenden Scheibenelektrode in verdünnter Schwefel- oder Perchlorsäure[124] und/oder in der Kathode einer Brennstoffzelle[192] untersucht. Die Langzeitstabilität der Platinkatalysatoren unter PEM-Elektrolysebedingungen wurde noch nicht analysiert. Um die Langzeitstabilität abzuschätzen, werden die Ausschalt- und Anfahrvorgänge durch Zyklieren des Kathodenpotentials zwischen $-0,01$ V und $0,9$ V vs. RHE simuliert. Die Anzahl der Zyklen beträgt jeweils 15000. Die für diese Untersuchung eingesetzten CCMs verfügten über eine Nafionbrücke, sodass das Potential der Kathode mit einer Referenzelektrode bestimmt werden konnte. Diese Messungen wurden bei einer Temperatur von 80 °C, einem beidseitigem Wasserfluss von 25 mL min^{-1} und Atmosphärendruck aufgezeichnet. Mit Hilfe von Zyklovoltammogrammen wurde aus dem Wasserstoffdesorptionsbereich die elektrochemisch aktive Oberfläche bestimmt. In Abbildung 7.1 sind repräsentative TEM-Aufnahmen des Katalysators Hispec 2000 vor und nach dem Alterungsversuch zu sehen. Die Aufnahmen der anderen Katalysatoren sind im Anhang zu finden (siehe Abschnitt B.1: Abbildung B.1 zeigt die TEM-Aufnahmen des Katalysators Hispec 3000 und in Abbildung B.3 sind die TEM-Aufnahmen des Katalysators Hispec 9100 zu sehen).

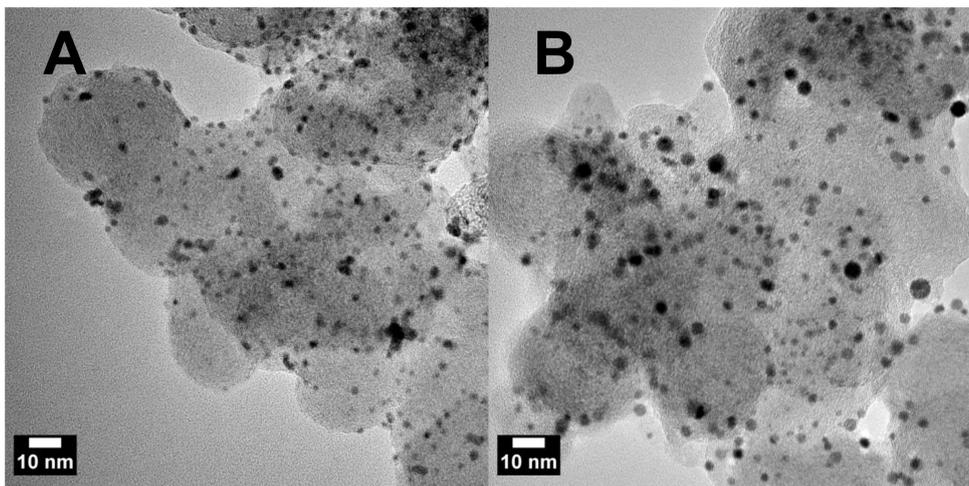


Abbildung 7.1: Repräsentative TEM-Aufnahme des kommerziell erhältlichen Katalysators Hispec 2000 A) vor und B) nach dem beschleunigten Alterungstest. Hierzu wurde die Kathode 15000 Zyklen zwischen $-0,01$ V und $0,9$ V vs RHE ausgesetzt. Dieser Katalysator wurde in Kathoden mit einer Beladung von $0,01$ $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ eingesetzt.

Die Analyse der TEM-Aufnahmen vor und nach den beschleunigten Alterungstests aller kommerziell erhältlicher Katalysatoren ergibt, dass eine Zunahme der mittleren Platinpartikeldurchmesser erfolgt ist. Der mittlere Platinpartikeldurchmesser des Katalysators Hispec 2000 ist von $2,3$ auf $3,1$ nm gestiegen. Bei dem Katalysator Hispec 3000 ist ein Zuwachs des mittleren Partikeldurchmessers um 28 % auf $4,1$ nm zu beobachten. Nach

dem beschleunigten Alterungstest beträgt der mittlere Partikeldurchmesser des Katalysators Hispec 9100 3,8 nm. Ein Wachstum des Durchmessers um 26 % ist zu verzeichnen. Aus den Histogrammen vor und nach den Versuchen geht ebenfalls hervor, dass eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung stattgefunden hat. Der Anteil an Platinpartikeln des Katalysators Hispec 2000 unter 2,5 nm hat von 53 auf 20 % abgenommen. Bei den Katalysatoren Hispec 3000 und 9100 sank dieser Anteil von 12 auf 4 % bzw. von 40 auf 10 %. Vor dem Alterungstest entspricht die Form der Partikelgrößenverteilung einer Gaußverteilung, während die Größenverteilung nach dem Experiment einer logarithmischen Normalverteilungskurve ähnelt. Dies ist ein Hinweis auf die Smoluchowskireifung (siehe Abschnitt 2.5.2). Die Ergebnisse der TEM-Analyse sind in Tabelle 7.1 zu finden. Hier wurden die mittleren Partikeldurchmesser vor und nach dem beschleunigten Alterungstest, der prozentuale Zuwachs des Durchmessers, die Anzahl der Platinatome pro Platinpartikel und die mit Gleichung 2.22 (siehe Abschnitt 2.5.2) berechnete, kohäsive Energie dieser Platinpartikel zusammengetragen.

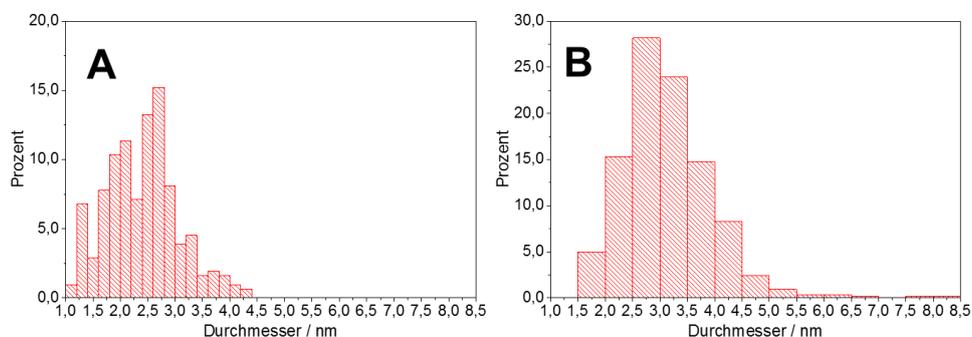


Abbildung 7.2: Partikelgrößenverteilungen des kommerziell erhältlichen Katalysators Hispec 2000 vor und nach dem beschleunigten Alterungstest. Hierzu wurde die Kathode 15000 Zyklen zwischen -0,01 V und 0,9 V vs RHE ausgesetzt. Es wurden jeweils 200 Partikel analysiert.

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der gemittelten elektrochemisch aktiven Oberfläche und des gemittelten Zellwiderstandes der Zellen mit dem angezeigten Durchmesser der unterschiedlichen katalysatorbeschichteten Membranen mit Kathodenbelastungen von 0,8, 0,05 und 0,01 mg_{Pt} cm⁻².

Beladung / mg cm ⁻²	d _{vor} / nm	d _{nach} / nm	Δ _d / %	N ^d _{Atomanz.}	E _{coh} ^e / eV
0,01 ^a	2,3 ± 0,7	3,1 ± 0,8	35	201	4,98
0,05 ^b	3,2 ± 0,6	4,1 ± 1,1	28	1067	5,34
0,8 ^c	3,0 ± 0,6	3,8 ± 1,0	26	807	5,31

a) Hispec 2000, b) Hispec 3000, c) Hispec 9100, d) Atomanzahl eines Platinclusters und e) Kohäsionsenergie eines Clusters mit N_{Atomanz.}

Während des beschleunigten Alterungstests wuchs der mittlere Partikeldurchmesser der Katalysatoren Hispec 3000 und 9100 um 28 % bzw. 26% an. Die ähnliche Veränderung der Partikeldurchmesser ist auf die gleichen, mittleren Anfangsdurchmesser der Platinpartikel dieser Katalysatoren zurückzuführen. Diese liegen bei 3 und 3,2 nm. Aufgrund dieser annähernd gleich großen Durchmesser folgt laut Gleichung 2.21 (siehe Abschnitt 2.5.2), dass das chemische Potential $\mu(r)$ den gleichen Betrag für beide Katalysatoren aufweisen muss, so dass ähnliche Degradationsraten beobachtet werden können. Um die Stabilität der verwendeten Platinpartikel abzuschätzen, wurde die kohäsive Energie der Partikel mit Gleichung 2.22 (siehe Abschnitt 2.5.2) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 zu sehen. $|E_{coh}|$ von Bulk-Platin beträgt 5,85 eV.[193] Bei dem Katalysator Hispec 2000 wurde eine geringere Kohäsionsenergie der Platinclusters mit 201 Atomen von 4,98 eV berechnet. Es ist weniger Energie erforderlich, um ein Platinatom aus dem Cluster zu entfernen. Partikel mit einem Durchmesser von 2,3 nm sind weniger stabil als *bulk* Platin. Ab einem Potential von 0,9 V vs. RHE kann eine Korrosion des Kohlenstoffes stattfinden, die eine Migration der Platinpartikel auf dem Kohlenstoffsupport ermöglicht.[130] Bei der Migration über den Support kann es zu einem Zusammenstoß zweier Platinpartikeln kommen. Falls diese Platinpartikel unterschiedliche Durchmesser aufweisen und somit unterschiedliche chemische Potentiale besitzen, kann eine Minimierung des chemischen Potentials durch ein Partikelwachstum mittels der Smoluchowskireifung eintreten. Aus den Untersuchungen mittels EXAFS an Platinpartikeln von Frenkel *et al.*[194] geht hervor, dass die Koordinationszahl von Platinatomen in der Hülle eines 3 nm großen Platinpartikels zwischen 12 und 10 liegt. Bei einem 2 nm Partikel sinkt die Koordinationszahl auf 8 bis 6.[126] Diese unterkoordinierten Atome werden beim Zyklieren oxidiert und bilden über eine chemische Auflösungsreaktion Platinionen. Diese Ionen können dann auf der Oberfläche von anderen Platinpartikeln reduziert werden (siehe Abschnitt 2.5.2, Ostwaldreifung). Bei allen untersuchten, kommerziell erhältlichen Katalysatoren nahm der Anteil an Partikeln mit einem Durchmesser < 2,5 nm ab. Diese Abnahme kann sowohl mit der Smoluchowski- als mit der Ostwaldreifung erklärt werden. Jedoch spricht die Form der Histogramme für den Smoluchowski-Mechanismus. Es ist wahrscheinlich, dass sich beide Mechanismen überlagern. Jedoch führen beide beschriebenen Mechanismen zu einem Verlust an ECSA.

Anschließend wurde der Effekt des Zyklierens auf die elektrochemische Oberfläche der Kathode untersucht. In Abbildung 7.3 ist der Wasserstoffdesorptionsbereich eines Zyklovoltammogramms einer Kathode mit einer Beladung $0,8 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ vor und nach einem beschleunigtem Alterungstest dargestellt.

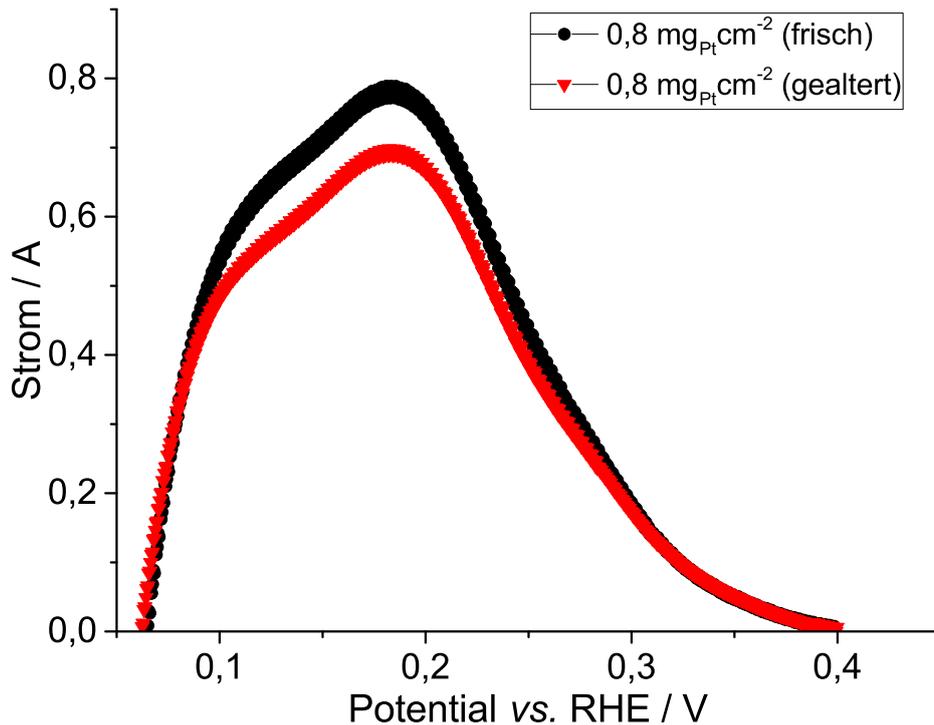


Abbildung 7.3: Vergleich der Wasserstoffadsorptionsbereiche von Zyklovoltammogrammen einer Kathode (auf Nafion 117) mit einer Beladung von $0,8 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ vor und nach einem beschleunigten Alterungstest. Die untersuchte Kathode hatte einen Nafionanteil von 20 %. Die Anodenbeladung betrug $2,25 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$. Die Messungen wurden unter Atmosphärendruck, bei einer Temperatur von 80°C und beidseitigem Wasserfluss von 25 ml m^{-1} aufgezeichnet. Während der Messung der ECSA wurde die Kathode mit Stickstoff gespült.

In Abbildung 7.3 ist der um den Beitrag der Doppelschichtkapazität des Kohlenstoffträgermaterials korrigierte Wasserstoffdesorptionsbereich eines Zyklovoltammogramms einer Kathode mit einer Beladung $0,8 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ vor und nach einem beschleunigtem Alterungstest dargestellt. Die Form und die Position der Wasserstoffdesorptionspeaks wurde während des Experimentes verändert. Das Zyklieren hatte eine Abnahme der Fläche des Wasserstoffdesorptionspeaks zur Folge, was einer Reduzierung der elektrochemisch aktiven Oberfläche während des beschleunigten Alterungsversuches entspricht. Um weitere Schlüsse auf die Mechanismen, die für die Degradation des Platins und den Verlust an ECSA verantwortlich sind, ziehen zu können, wird ein Vergleich zwischen der gemessenen ECSA und der ECSA_{TEM} durchgeführt. Die tatsächliche und die aus den TEM-Aufnahmen berechnete elektrochemisch aktive Oberfläche ECSA_{TEM} wurde vor und nach den elektrochemischen Versuchen ermittelt und in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Tabelle 7.2: Zusammenstellung der gemessenen, gemittelten elektrochemisch aktiven Oberflächen vor und nach den beschleunigten Alterungstests und den aus den Platinpartikeldurchmessern berechneten, elektrochemisch aktiven Oberflächen für Kathodenbelastungen von 0,8, 0,05 und 0,01 mg_{Pt} cm⁻².

Beladung / mg cm ⁻²	ECSA		ECSA _{TEM}	
	vorh. m ² g _{Pt} ⁻²	nachh. m ² g _{Pt} ⁻²	vorh. m ² g _{Pt} ⁻¹	nachh. m ² g _{Pt} ⁻¹
0,01 ^a	121 ± 7	74,2 ± 9	123 ± 21	90 ± 23
0,05 ^b	72 ± 5	52,6 ± 5	87 ± 16	68 ± 18
0,8 ^c	74 ± 3	65,1 ± 7	93 ± 25	73 ± 19

a) Hispec 2000, b) Hispec 3000 und c) Hispec 9100

Die elektrochemische Oberfläche des Katalysators Hispec 2000 ist während des beschleunigten Alterungstest um 39 % auf 74,2 m² g_{Pt}⁻¹ gesunken, während die elektrochemisch aktive Oberfläche der Katalysatoren Hispec 3000 und 9100 jeweils um 27 % und 12 % abnehmen. Die berechneten Werte für ECSA_{TEM} sinken ebenfalls nach dem beschleunigten Alterungstest, jedoch weichen sie von den gemessenen ECSA-Werten um 10 bis 30 % ab. Bei der Berechnung der ECSA_{TEM} mittels Gleichung 3.5 wird eine monodisperse Gaußverteilung der Partikeldurchmesser angenommen. Jedoch geht aus den Histogrammen der Platinpartikel nach dem beschleunigten Alterungstest hervor, dass nun eine logarithmische Normalverteilung vorliegt. Der Einfluss der breiten Verteilung wird durch die Gleichung 3.5 nicht miteinbezogen, und die ECSA wird als zu hoch eingeschätzt. Wie schon im obigen Abschnitt festgestellt wurde, wurde die Smoluchowskireifung als vermeintlicher Alterungsmechanismus identifiziert, jedoch können andere Degradationsmechanismen, z.B. die Auflösung von Platinpartikeln und die Bildung von Platinionen nicht ausgeschlossen werden. Das Feedwasser wurde mittels ICP-OES auf das Vorhandensein von Platin untersucht. Die gemessene Platinkonzentration entsprach der Platinkonzentration der Blindprobe (< 0,6 µg L⁻¹). Somit können keine Schlüsse gezogen werden, ob eine Auflösung des Platins stattgefunden hat. Findet eine Auflösung des Platin und eine Bildung von Platinionen statt, können zwei Effekte eintreten. Die gebildeten Ionen können auf der Oberfläche anderer Platinpartikel reduziert werden, was zu einem Verlust der ECSA führt (Ostwaldreifung). Eine Reduktion der Platinionen und Bildung von Kristalliten kann auch im Ionomer erfolgen, sodass diese Partikel nicht mehr elektrisch über die Rußpartikel bzw. den Stromkollektor kontaktiert werden. Dieser Prozess hat zum einen den Verlust von aktiven Material zur Folge, zum anderen wird die Konzentration von Platinionen im Feedwasser nicht zwangsläufig erhöht. Bei der Berechnung der ECSA wurde eine gleichbleibende Platinmasse angenommen. Wird nun durch das Zyklieren aktives Material aufgelöst und Pt(II)-Ionen gebildet, so werden die ECSA-Werte als zu klein berechnet. Weiterhin können die gebildeten Ionen zu einer Vergiftung des Ionomers führen, die Protonenleitung zu aktiven Zentren unterbrechen und so ebenfalls eine Verkleinerung der elektrochemisch

aktiven Oberfläche verursachen. Keeley *et al.* [195] und Nagai *et al.* [196] haben die Abhängigkeit der Degradation von kohlenstoffgeträgerten Platinpartikeln von der Beladung untersucht. Hierbei haben Nagai *et al.* [196] beschleunigte Alterungstest mittels Zyklieren zwischen 0,4 und 1,1 V vs. RHE mit rotierenden Scheibenelektroden, die mit 1 bis 2 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ beladen waren, bei unterschiedlichen Rotationsraten durchgeführt. Die Autoren stellten fest, dass eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit und eine Erniedrigung der Beladung zu einer Erhöhung des Verlustes an ECSA geführt hat. Den Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit erklären die Autoren mit einer Störung des Gleichgewichts zwischen dem Platin und den Platinionen, die bei den Alterungstest freigesetzt werden, durch die Rotation der RDE. Durch die Rotation bzw. die damit verbundene Strömung entlang der Oberfläche der RDE werden die Degradationsprodukte entfernt. Die gebildeten Ionen können während des Zyklierens nicht mehr zu Platin auf der Oberfläche der anderen Platinpartikel reduziert werden. Den Einfluss der Beladung auf die Degradation des Platins führen die Autoren auf die Dicke der gebildeten Katalysatorschicht auf der rotierenden Scheibenelektrode zurück. Mit einer steigenden Beladung der Elektrode mit dem gleichen Katalysatormaterial, nimmt auch die Dicke der Katalysatorschicht zu. Mit einer Zunahme der Dicke der Katalysatorschicht, steigt die Retentionszeit der Platinionen, die beim Zyklieren gebildet werden, innerhalb des Porennetzwerkes der Katalysatorschicht an. Somit wird bei einer dicken Katalysatorschicht die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass Platinionen wieder zu Platin reduziert werden. Zu dem gleichen Ergebnis kommen auch Keeley *et al.* [195]. Die Autoren haben die Auflösung Platin mit Hilfe von Massenspektroskopie untersucht. Bei der Reduzierung der Beladung unter Verwendung des gleichen Katalysators steigt die Auflösungsrate des Platins an. Bei den hier untersuchten Kathoden wurden Katalysatoren mit einem unterschiedlichen Rußanteil verwendet. Der Gewichtsanteil des Nafionionomers wurde bei 20 Gew.% belassen. Bei einer Platinbeladung von 0,8, 0,05 und 0,01 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ liegt die Kohlenstoffbeladung jeweils bei 0,53, 0,2 und 0,09 $\text{mg}_{\text{Kohlenstoff}} \text{cm}^{-2}$. Der sinkende Rußanteil bei einer sinkenden Beladung führt dazu, dass die Dicke der Kathode ebenfalls abnimmt. Mit einer sinkenden Kathodendicke nimmt die Verweilzeit der gebildeten Platinionen innerhalb der Kathode während des Alterungstest ab, was, wie oben erläutert, eine Beschleunigung der Platinauflösung und eine Erhöhung des Verlustes der ECSA bewirkt. Der Effekt des beschleunigten Alterungstest auf die Polarisationskurven und Überspannungen wurde ebenfalls untersucht. Abbildung 7.4 zeigt die gemittelten Polarisationskurven, sowie die um den iR-Beitrag korrigierten Polarisationskurven vor und nach dem beschleunigten Alterungstest. Die Änderung der gemittelten Polarisationskurven der katalysatorbeschichteten Membranen mit einer Kathodenbeladung 0,8 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ lag bei 6 mV bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} und somit im Bereich des Messfehlers. Diese Polarisationskurven sind im Anhang C.1 abgebildet.

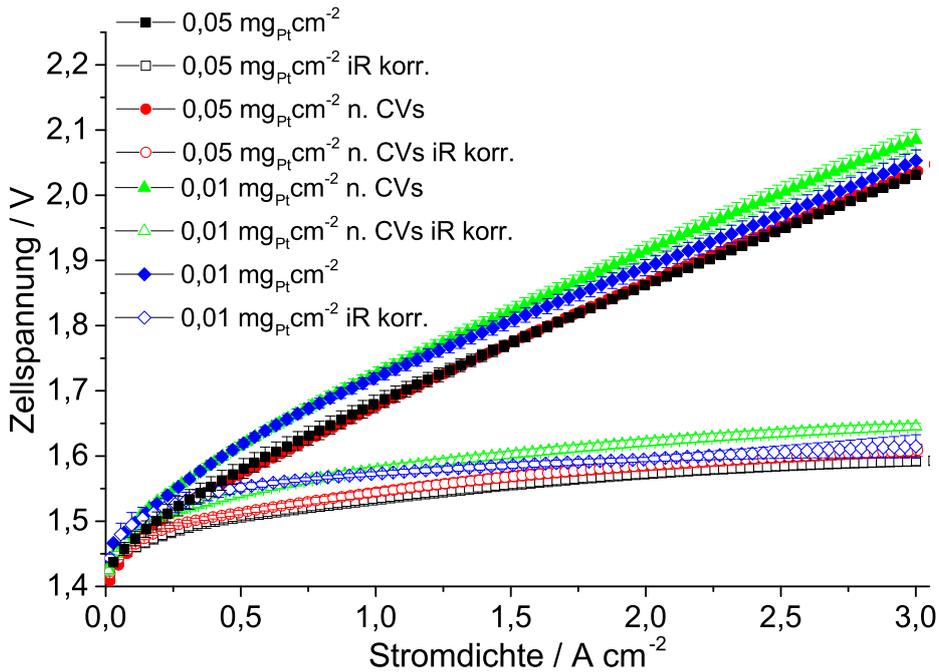


Abbildung 7.4: Gemittelte Polarisationskurven von unterschiedlichen katalysatorbeschichteten Membranen (Nafion 117) mit Kathodenbeladungen von 0,05 und 0,01 mg_{Pt} cm⁻² und einer Anodenbeladung von 2,25 mg_{Ir} cm⁻² vor und nach dem beschleunigten Alterungstest. Die Messungen wurden bei Atmosphärendruck bei 80°C und beidseitigem Wasserfluss von 25 ml min⁻¹ aufgezeichnet.

Abbildung 7.4 zeigt die Zellspannung der untersuchten Zellen als Funktion der Stromdichte. Die Polarisationskurven der Zellen mit einer Beladung von 0,05 mg_{Pt} cm⁻² besitzen in dem Stromdichtebereich von 0 bis 1,75 A cm⁻² den gleichen Verlauf. In dem Bereich 1,75 bis 3 A cm⁻² ist die Polarisationskurve der Zelle mit einer Beladung von 0,05 mg_{Pt} cm⁻² nach dem Alterungstest um 5 mV nach oben verschoben. Nach der iR-Korrektur verändert sich der Verlauf der Kurven. Im Stromdichtebereich von 0 bis 0,2 A cm⁻² sind die Kurven deckungsgleich. Ab 0,2 A cm⁻² ist eine Verschiebung der iR-korrigierten Polarisationskurve nach dem Alterungstest um 2 bis 8 mV zu beobachten. Die Polarisationskurven der Zellen mit einer Beladung von 0,01 mg_{Pt} cm⁻² sind im Stromdichtebereich von 0 bis 1 A cm⁻² deckungsgleich. Ab 1 A cm⁻² liegt die Zellspannung der gealterten Zelle 5 bis 33 mV über der Zellspannung der nicht gealterten Zelle. Vor dem Alterungstest weist die iR-korrigierte, gemittelte Zellspannung der Zellen mit einer Kathodenbeladung von 0,01 mg_{Pt} cm⁻² im Bereich von 0 bis 0,5 A cm⁻² eine große Streuung auf. Im Rahmen des Messfehlers weisen die Polarisationskurven vor und nach dem Alterungsversuch in diesem Stromdichtebereich den gleichen Verlauf auf. Ab 0,5 A cm⁻² verläuft die gemittelte, iR-korrigierte Polarisationskurve der gealterten Zellen oberhalb der Polarisationskurve, die

vor dem beschleunigten Alterungsversuch aufgezeichnet wurde. Die Differenz zwischen diesen Kurven beträgt 5 bis 23 mV. Die Polarisationskurven vor und nach den beschleunigten Alterungstests weisen eine Parallelverschiebung auf, die ein Hinweis auf eine verringerte, elektrochemisch aktive Oberfläche ist. Die Änderung der Zellspannung ΔU bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} , sowie die Änderung der berechneten Überspannung $|\Delta\eta|$, auf Basis der gemessenen elektrochemisch aktiven Oberflächen, der Kathode bei 3 A cm^{-2} und 80 °C der untersuchten CCMs wurde ermittelt und in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Tabelle 7.3: Zusammenstellung der gemessenen, iR-korrigierten Zellspannungen vor und nach den beschleunigten Alterungstests und der gemessenen und erwarteten Zellspannungsänderung für Kathodenbeladungen von 0,8, 0,05 und 0,01 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} .

Beladung / $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$	$U_{v.}^d @ 3 \text{ A cm}^{-2} / \text{V}$	$U_{n.}^d @ 3 \text{ A cm}^{-2} / \text{V}$	$\Delta^e U / \text{mV}$	$\Delta^f \eta / \text{mV}$
0,01 ^a	$1,600 \pm 0,015$	$1,623 \pm 0,003$	23	17
0,05 ^b	$1,592 \pm 0,005$	$1,600 \pm 0,003$	8	4
0,8 ^c	$1,567 \pm 0,008$	$1,573^g$	7	1

a) Hispec 2000, b) Hispec 3000, c) Hispec 9100, d) U = Zellspannung, e) Änderung der Zellspannung, f) Änderung der Überspannung und g) aufgrund eines Hardwarefehlers wurde nur eine Polarisationskurve aufgezeichnet.

Bei allen untersuchten CCMs ist eine Zunahme der Zellspannung nach dem beschleunigten Alterungstest zu beobachten. Die Zellspannung der Zellen mit einer Kathodenbeladung von $0,8 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ steigt im Durchschnitt um 7 mV an, während bei Zellen mit einer Kathodenbeladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ eine Zunahme von 23 mV zu verzeichnen ist. Aufgrund der simulierten Alterung der Kathode nimmt die Zelleffizienz bei 3 A cm^{-2} von Zellen mit einer Kathodenbeladung von $0,8 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ nicht ab. Bei einer Kathodenbeladung von $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ sinkt die Zelleffizienz um 0,5 % ab, während die Zelleffizienz bei einer Beladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ um 1,1 % absinkt. Mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung wurde die Änderung der Kathodenüberspannung $|\Delta\eta|$ berechnet, die durch die Verkleinerung der ECSA nach dem Alterungstest verursacht wird. Ein Vergleich der Änderung der gemessenen Zellspannung mit der berechneten Änderung der Überspannung der Kathode zeigt eine Abweichung von 4 bis 6 mV. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann diese Abweichung im Fall von Kathoden mit einer Beladung von 0,8 und 0,05 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ vernachlässigt werden. Der mittlere Widerstand der Zellen mit einer Beladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ steigt während der beschleunigten Alterungstest von 8,55 auf 8,7 $\text{m } \Omega$ an. Dies führt zu dem Schluss, dass noch andere Zellkomponenten während des beschleunigten Alterungstest degradiert sind. Das verwendete Ionomer Nafion kann durch das Zyklieren ebenfalls degradieren. Chandesris *et al.*[46] haben die Degradation von

Nafion unter PEM-Elektrolysebedingungen durch Messen der Konzentration Fluoridkonzentration bzw. der Fluoridfreisetzungsrates (FRR) im Feedwasser untersucht. Die FRR ist ein Maß für die Degradation perfluorierten Ionomeren. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass die Alterungsrate der Membran bzw. des Ionomers auf der Kathodenseite höher ist als auf der Anode. Sauerstoff kann von der Anode zur Kathode permeieren und dort auf der Oberfläche von Platinpartikeln mit adsorbiertem Wasserstoff zu Hydroxyl- und Hydroperoxyradikalen reagieren.[115] Diese Radikale können dann zu einer chemischen Zersetzung des Ionomers und zu einer Senkung der Protonenleitfähigkeit führen.[197] Ein gestörter Protonentransport zu den aktiven Zentren des Platins erzeugt eine Diffusionsüberspannung, die eine Erhöhung der Zellspannung zur Folge hat. Die Kathodenüberspannung der unterschiedlich beladenen CCMs wurden für elektrochemisch aktive Oberflächen von frischen und gealterten Kathoden für zwei Stromdichten berechnet und in Abbildung 7.5 gegenübergestellt.

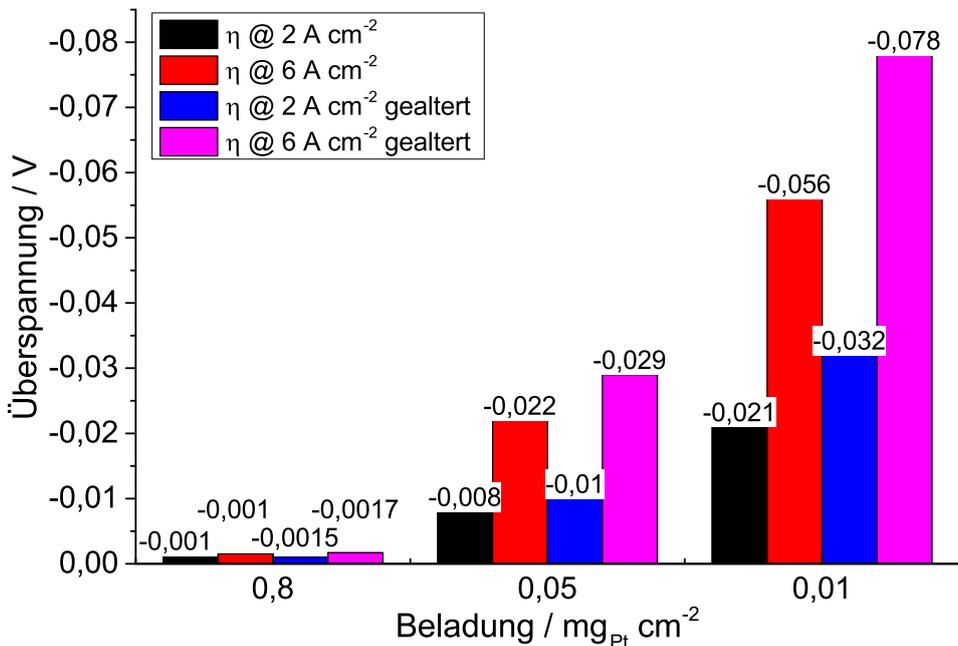


Abbildung 7.5: Anhand der der ECSA berechnete Überspannung vor und nach dem beschleunigten Alterungstest bei verschiedenen Kathodenbeladungen.

Aus Abbildung 7.5 geht hervor, dass mit sinkender Kathodenbeladung der Effekt des Verlustes an ECSA auf die Kathodenüberspannung ansteigt. Während bei einer Kathode mit $0,8 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ und der Stromdichte von 6 A cm^{-2} die Alterung zu einer Senkung der Überspannung von $-0,1 \text{ mV}$ führt, nimmt die Überspannung bei einer Kathodenbeladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ auf -75 mV ab. Auf Basis der Daten von Lewinski *et al.* [184] (siehe Ab-

schnitt 6.1) wurden erneut die Zellspannungen eines optimierten PEM-Elektrolyseurs bei Stromdichten von 2 und 6 A cm⁻² berechnet. Aus diesen Daten wurde auch die jeweilige, hypothetische Zelleffizienz berechnet. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 7.6 zusammengetragen.

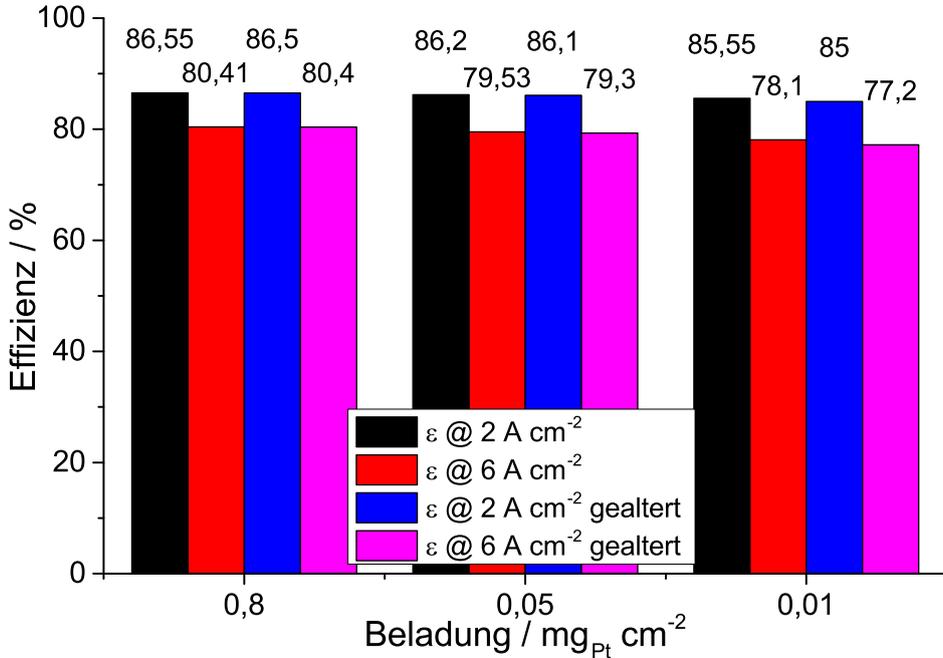


Abbildung 7.6: Zellspannungen die anhand der 3M Zellcharakteristika[184] und der Kathodenüberspannung berechnet wurden.

Wie in Abbildung 7.6 dargestellt, bewirkt die beschleunigte Alterung keine Änderung der Zelleffizienz von Zellen, deren Kathodenbeladung 0,8 mg_{Pt} cm⁻² beträgt. Wird die Beladung auf 0,05 mg_{Pt} cm⁻² reduziert, so sinkt die Zelleffizienz um 0,1 % bis 0,2 %. Der Effekt der Alterung ist bei Zellen mit einer Kathodenbeladung von 0,01 mg_{Pt} cm⁻² stärker ausgeprägt. Aufgrund der simulierten Alterung sinkt diese um 0,5 bis 1 %. Aus den im Abschnitt 2.5.1 vorgestellten Untersuchungen geht hervor, dass die Kathode eines Elektrolyseurs hauptsächlich für die Zunahme der Zellspannung aufgrund von Alterungserscheinung ist. Unter der Annahme, dass aufgrund der Degradation der Kathode diese ausschließlich für die Erhöhung der Zellspannung verantwortlich ist, sollten Kathoden mit Beladungen von 0,01 mg_{Pt} cm⁻² ausschließlich stationär, also mit einer gleichbleibenden Stromdichte und mit wenigen An- und Abfahrprozessen des Elektrolyseurs, betrieben werden, da sonst die Kathodendegradation eine Erhöhung der Zellspannung bewirkt und die Zelleffizienz senkt.

Zuletzt werden die Ergebnisse der beschleunigten Alterungstest an Kathoden, die aus dem PtBi-Katalysator bestehen, vorgestellt. Die gemittelten Polarisationskurven vor und nach dem Versuch, sowie die Polarisationskurven von Kathoden mit einer Beladung $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (Hispec 2000), sind in Abbildung 7.7 dargestellt.

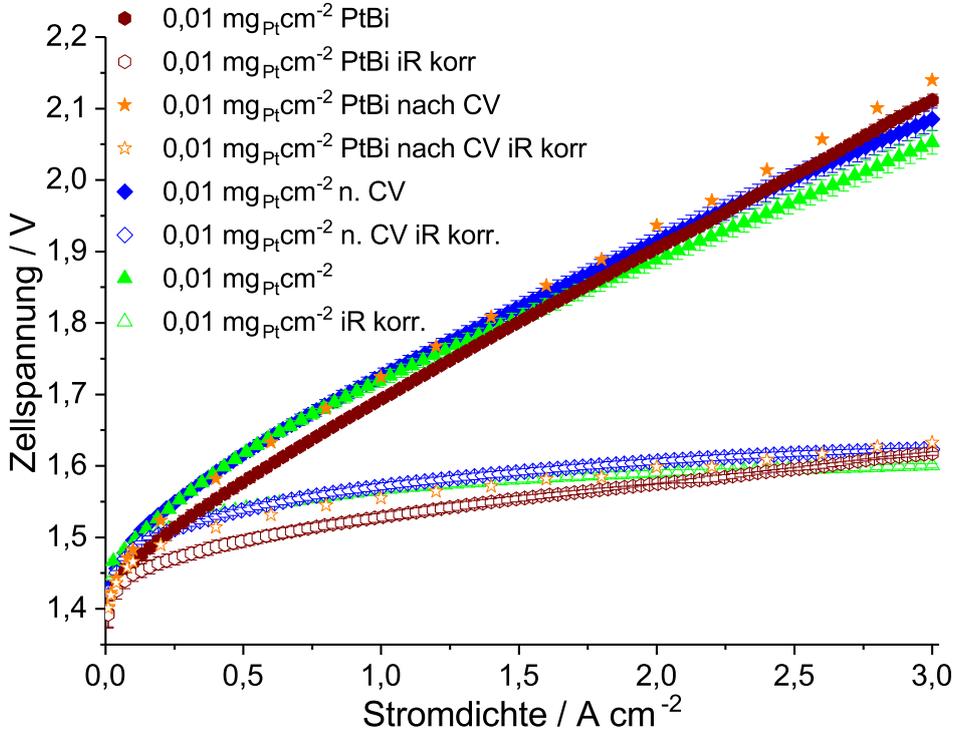


Abbildung 7.7: Gemittelte Polarisationskurven des PtBi-Katalysators vor und nach beschleunigten Alterungstests, sowie die Polarisationskurven von Kathoden mit einer Beladung $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (Hispec 2000). Aufgrund eines Hardwarefehlers wurde nur eine Polarisationskurve des PtBi-Katalysators nach dem beschleunigten Alterungstest aufgezeichnet.

Abbildung 7.7 zeigt die Zellspannung als Funktion der Stromdichte. Die Polarisationskurve als auch die iR-korrigierte Kurve des ausgelaugten PtBi-Katalysators weist nach dem beschleunigten Alterungstest eine Parallelverschiebung um 15 bis 20 mV zu einer höheren Zellspannung hin, was durch eine Verkleinerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche um 10 % verursacht wird (siehe Tabelle 7.4). Eine weitere Erklärung für die Zunahme der Zellspannung ist eine Veränderung der Zusammensetzung des Katalysators, die eine Abnahme der Aktivität bzw. der Austauschstromdichte zur Folge hat. Hierzu wurde der Katalysator nach dem beschleunigtem Alterungstest mittels TEM und EDX untersucht. Die Aufnahmen vor und nach dem beschleunigtem Alterungstest sind in Abbildung 7.8 dargestellt.

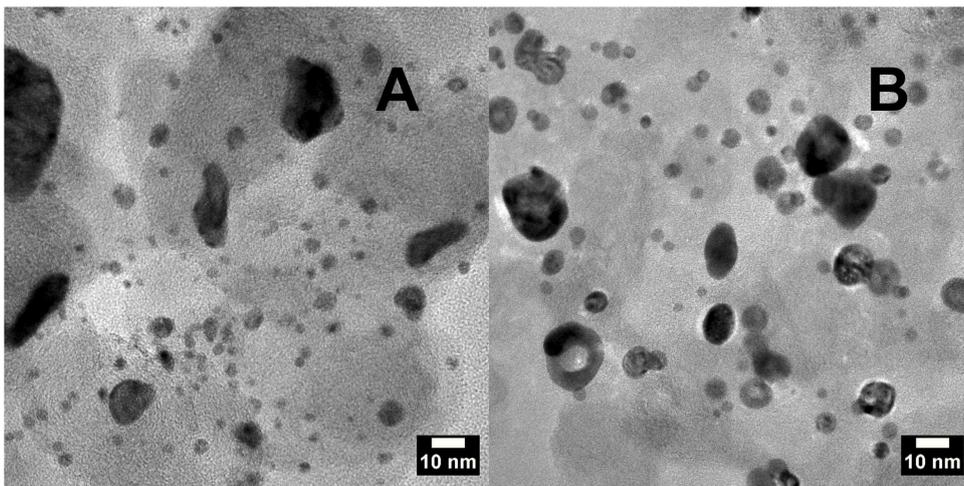


Abbildung 7.8: Repräsentative TEM-Aufnahme des Katalysators PtBi A) vor und B) nach dem beschleunigten Alterungstest. Hierzu wurde die Kathode 15000 Zyklen zwischen - 0,01 V und 0,9 V vs RHE ausgesetzt. Dieser Katalysator wurde in Kathoden mit einer Beladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ eingesetzt.

Die TEM-Aufnahmen des ausgelaugten PtBi-Materials vor und nach dem beschleunigten Alterungstest zeigen keine Änderung der Morphologie der Partikel an. Sowohl vor als auch nach dem beschleunigten Alterungstest sind Partikel zu sehen, die eine große Variation des Elektronentransmissionsgrades aufweisen. Diese Partikel sind mikroporös. Das Zyklieren hat nicht zu einer Änderung der Struktur der porösen Partikel geführt. Da jedoch eine Abnahme der ECSA um 10 % festgestellt wurde, kann eine Änderung des porösen Netzwerkes innerhalb der Partikel stattgefunden haben oder der mittlere Partikeldurchmesser hat zugenommen, was ebenfalls eine Verkleinerung der ECSA bewirken kann. In Abbildung 7.9 sind die Histogramme des Katalysators vor und nach dem beschleunigten Alterungstest dargestellt.

Die Partikelgrößenverteilung als auch der mittlere Partikeldurchmesser des PtBi-Materials wurden durch das Zyklieren geringfügig verändert. Vor dem Zyklieren liegt der mittlere Partikeldurchmesser bei $6,4 \pm 4,1 \text{ nm}$ und nach dem Zyklieren bei $6,1 \pm 3,3 \text{ nm}$. Der Anteil der Partikel mit einem Durchmesser $< 5 \text{ nm}$ ist von 58 auf 42 % gefallen, was die Erniedrigung der elektrochemisch aktiven Oberfläche um 10 % erklärt. Dies kann auf die Smoluchowski- als auch Ostwaldreifung zurückgeführt werden (siehe Abschnitt 2.5.2). Zudem wurde die chemische Zusammensetzung der Partikel (Durchmesser 25 nm) vor und nach dem Zyklieren mittels EDX untersucht. Die Spektren sind im Anhang zu finden (siehe Abschnitt B.1, Abbildung B.5 und B.6). Während des Zyklierens sinkt der Bismutanteil von 2 auf einen Wert unter 1 At.-%. Da der Fehler ebenfalls 1 At.-% beträgt kann das Vorhandensein von Bismut innerhalb der Partikel weder bestätigt noch ausgeschlos-

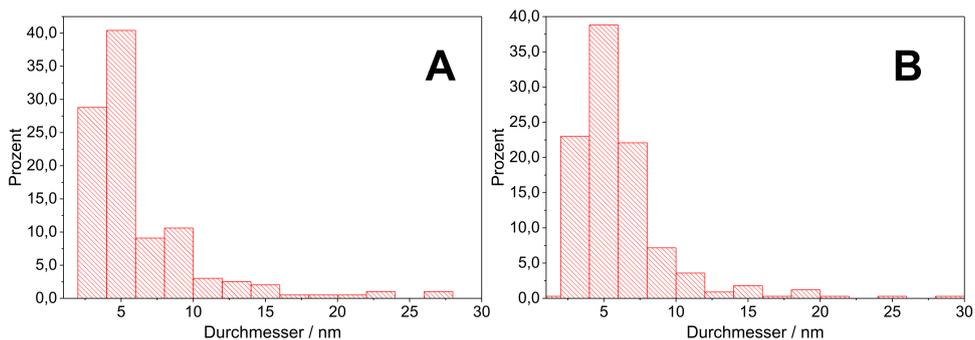


Abbildung 7.9: Partikelgrößenverteilungen des Katalysators PtBi vor und nach dem beschleunigten Alterungstest. Hierzu wurde die Kathode 15000 Zyklen zwischen -0,01 V und 0,9 V vs RHE ausgesetzt. Es wurden jeweils 200 Partikel analysiert.

sen werden. In dem Fall einer weiteren Auslaugung von Bismut aus den Partikeln durch das Zyklieren findet eine Änderung der elektronischen Eigenschaften des verbleibenden Platins statt (siehe Abschnitt 2.3.2). Das Bismut verursacht einen Ligandeneffekt (siehe [111]), der eine Steigerung der Austauschstromdichte bewirkt. Durch das Entfernen des Bismuts aus den Katalysatorpartikeln sinkt die Austauschstromdichte, was zu einer Erhöhung der Kathodenüberspannung führt. Welchen Effekt dieser Vorgang auf den Durchtrittsfaktor α hat, kann im Rahmen von Messungen an CCMs nicht ermittelt werden. Des Weiteren können die Bismutionen, die beim weiteren Auslaugen freigesetzt werden, zu einer Vergiftung des Ionomers und zu einer Senkung der Protonenkonzentration auf der Oberfläche des Katalysator führen.[198] Dies würde die effektive Austauschstromdichte ebenfalls senken. Sowohl der Verlust an ECSA als auch das weitere Auslaugen von Bismut bewirken einen Anstieg der Kathodenüberspannung, was letztendlich einen Anstieg der Zellspannung verursacht.

Tabelle 7.4: Vergleich der gemessenen, iR-korrigierten Zellspannungen von Zellen, die den ausgelaugten PtBi-Katalysator als Kathodenmaterial verwendeten, mit Messwerten des kommerziell erhältlichen Katalysators Hispec 2000 vor und nach dem beschleunigten Alterungstest. Die Kathodenbeladung betrug jeweils $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Beladung / $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$	U_{vor}^c @ 3 A cm^{-2} / V	$U_{\text{n.}}^c$ @ 3 A cm^{-2} / V	$\Delta^d U$ / mV	ECSA vorh. $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-2}$	ECSA nachh. $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-2}$
0,01 ^a	1,600 ± 0,015	1,623 ± 0,002	23	121	74
0,01 ^b	1,617 ± 0,007	1,632	15	82	74

a) Hispec 2000, b) PtBi ausgelaugt, c) U = Zellspannung und d) Änderung der Zellspannung

Nach dem beschleunigten Alterungstest nimmt die elektrochemisch aktive Oberfläche des PtBi-Katalysators um 10 % ab, während die elektrochemisch aktive Oberfläche des kommerziellen Katalysators um 39 % sinkt. Ebenfalls steigt die iR-korrigierte Zellspannung bei 3 A cm^{-2} der Zelle mit dem PtBi-Katalysator um 15 mV an, während die Zellspannung des kommerziellen Katalysators um 23 mV erhöht wurde. Die Änderung der ECSA des ausgelaugten Katalysators beträgt 30 % des ECSA-Verlust des kommerziell erhältlichen Katalysators. Bei Untersuchungen im Bereich der Brennstoffzelle an ausgelaugten PtNi-Legierungen haben Baldizzone *et al.* [101] ähnliche Beobachtungen gemacht. Sie schließen hieraus auf eine im Vergleich zu sphärischen Platinpartikeln (Durchmesser unter 3 nm) größere Stabilität der porösen Platinmaterialien. Die Zunahme der iR-korrigierten Zellspannung fällt ebenfalls geringer aus, was ebenfalls für eine größere Stabilität des ausgelaugten PtBi-Materials im Vergleich zu dem kommerziellen Materials andeutet. Die Zelleffizienz der Zellen mit PtBi als Aktivkomponente liegt bei 70 % und nach dem beschleunigten Alterungstest bei 69 %. Bei dem kommerziellen Katalysator liegen diese Werte bei 72 und 71 %. Der Zellwiderstand der Zellen mit PtBi liegt um 10 % höher als der Zellwiderstand mit Hispec 2000 als Kathodenmaterial. Da sich die gemessenen Zellen nur im Kathodenkatalysator unterscheiden, ist das ausgelaugte PtBi-Material für den höheren Zellwiderstand verantwortlich. Aufgrund der geringen Zelleffizienz von Zellen mit PtBi als Kathodenkatalysator muss von einem Einsatz in PEM-Elektrolysestacks bzw. kommerziellen Systemen abgesehen werden. Die gesamte Systemeffizienz wird durch die geringere Zelleffizienz verkleinert, was höhere Betriebskosten verursacht. Damit dieser Katalysator in Zukunft eingesetzt werden kann, muss eine Verbesserung der Kathode in Hinblick auf den Zellwiderstand und die Porosität des PtBi-Materials (siehe Abschnitt 6.1.1) muss erhöht werden.

7.2 Einfluss der Betriebsparameter auf die Katalysatordegradation

Im vorherigen Kapitel wurde die Alterung des kohlenstoffgetragerten Materials mittels beschleunigter Alterungstest untersucht. Eine Analyse der Partikelgrößenverteilung vor und nach diesen Versuchen zeigte, dass eine Vergrößerung der mittleren Partikeldurchmesser. Jedoch konnte aus diesen Partikelgrößenverteilungen nicht genau auf den vorliegenden Alterungsmechanismus geschlossen werden. Im Folgenden wird der Einfluss der Betriebsweise bei einer konstanten Stromdichte und der Effekt der Abschaltvorgänge eines Elektrolyseurs auf den Kathodenkatalysator im Nanometerbereich untersucht, um die für das Partikelwachstum verantwortlichen Mechanismen aufzuschlüsseln. Hierzu wurden Katalysatorpartikel vor und nach elektrochemischen Experimenten mittels der IL-TEM-Methode (siehe Abschnitt 2.6 und 4.4.8) analysiert. Eine stark verdünnten Tinte des Hispec 9100 Katalysators wird auf ein TEM-Netzchen getropft, sodass die Beladung des Netzchens $0,002 \text{ mg cm}^{-2}$ beträgt. Diese präparierten TEM-Netzchen wurden später als Arbeitselektroden in elektrochemischen Versuchen verwendet. Alle elektrochemischen Versuche wurden in $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Ein Teil dieser Untersuchung wurde in [199] veröffentlicht.

Für eine Abschätzung des Fehlers der IL-TEM-Methode wurden fünf TEM-Netzchen mit Katalysatortinte beschichtet, in den Netzchenhalter bzw. das Mikroskop eingebaut, analysiert, ausgebaut, wieder in den Halter eingebaut, in das Gerät eingeschleust und erneut untersucht. Hieraus wurde die Veränderung der Platinpartikelpositionen, die durch die den Ein und Ausbau der Probe hervorgerufen wird, analysiert. Nun werden die durchgeführten Experimente kurz erläutert. Bei der ersten Untersuchung handelt es sich um Auslagerungsversuche bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in in mit Wasserstoff gesättigter $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure. Die Dauer des Versuches beträgt 168 h . Das zweite Experiment stellt eine Simulation einer konstanten Betriebsweise der Kathode eines PEM-Elektrolyseurs bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} dar. Mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung wurde die notwendige Überspannung berechnet, um eine Stromdichte von 2 A cm^{-2} auf dem TEM-Netzchen zu erzeugen. Diese lag bei $-98,7 \text{ mV}$ und wurde für die Experimente auf -100 mV aufgerundet. Somit wurde ein Potential von $-0,1 \text{ V vs. RHE}$ für 168 h an ein TEM-Netzchen angelegt, welches in mit Wasserstoff gesättigter $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure getaucht war. Ein weiteres Experiment bestand aus der Simulation der Anfahr- und Ausschaltprozesse der Kathode eines PEM-Elektrolyseurs. Hierzu wurde ebenfalls ein Potential von $-0,1 \text{ V vs. RHE}$ angelegt, für 4 h gehalten und anschließend wurde die Stromzufuhr für 4 h unterbrochen. Dieser Zyklus wurde 20 mal wiederholt, um eine Experimentdauer von einer Woche zu erreichen. Dieses Experiment wurde zwei mal durchgeführt, wobei bei einem Experiment der Elektrolyt nicht mit Gas gespült wurde und bei einem weiteren Experiment Wasserstoff verwendet wurde. Bei der Variante dieses Versuches ohne Gasspülung sollte

eine extrem hohe Sauerstoffpermeation zur Kathode hin nachgebildet und dessen Einfluss auf die Platinpartikel analysiert werden. Zuletzt wurden zwei beschleunigte Alterungstest durchgeführt, bei dem das Potential zwischen -0,1 und 0,6 bzw. 0,8 V vs. RHE 15000 mal zyklert wurde. Dieser Test stellt einen beschleunigten Alterungstest dar, bei dem alle An- und Abfahrvorgänge eines Elektrolyseurs während seiner Betriebszeit simuliert wurden.

7.2.1 Bestimmung des Messfehlers der IL-TEM-Methode

Als erstes wurde der Messfehler abgeschätzt, der durch den wiederholten Einbau des TEM-Netzchens ins Mikroskop verursacht wird. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.10 zu sehen.

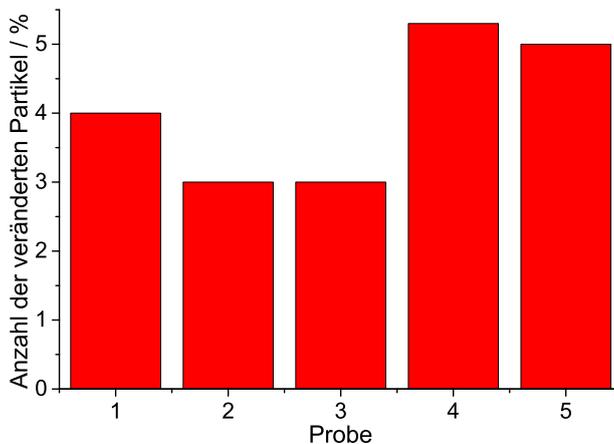


Abbildung 7.10: Abschätzung des Fehlers der IL-TEM-Methode durch die Analyse von 5 unterschiedlichen TEM-Netzchen vor und nach einem wiederholten Einbau in das Mikroskop. Pro Netzchen wurden 1000 Platinprimärpartikel auf ihre örtliche Veränderung untersucht.[199]

Aus diesem Experiment geht hervor, dass beim wiederholten Ein- und Ausbau verschiedener TEM-Netzchen die exakte Position der Netzchen nicht eingehalten werden kann. Die TEM-Netzchen sind mit einem Kohlenstofffilm bedeckt, auf dem die Katalysatorpartikel aufliegen. Durch den wiederholten Ein- und Ausbau kann eine Deformationen dieses Films stattfinden, sodass Dellen und Beulen entstehen. Hierdurch ändert sich der Blickwinkel auf die untersuchten Stellen auf dem Netzchen, so dass eine vermeintlich falsche Bewegung der Platinpartikel oder des Rußpartikel wahrgenommen wird. Der Ein- und Ausbau des TEM-Netze führt im Durchschnitt zu einer Änderung der Position von 4,1 % der Platinprimärpartikel. Dieser Wert wird im weiteren Verlauf der Untersuchung als Standardabweichung aller Ergebnisse, die mittels Auszählungen von IL-TEM-Aufnahmen erzielt worden sind, verwendet.

7.2.2 Auslagerungsversuch

Das Ziel des ersten Experiments ist es die Wirkung des sauren Elektrolyten, des Wasserstoffs und einer Temperatur von 60°C auf das Pt/C-Material zu untersuchen. Es wird ebenfalls ermittelt, welcher Anteil der Partikel lose auf der Oberfläche aufliegt. Während dieser Versuchsreihe beträgt die gemessene offene Klemmspannung 0 V vs. RHE für den mit Wasserstoff gespülten Elektrolyten. Abbildung 7.11 zeigt repräsentative TEM-Aufnahmen von Katalysatorpartikeln vor und nach einer Exposition gegenüber 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C für 1 Woche.

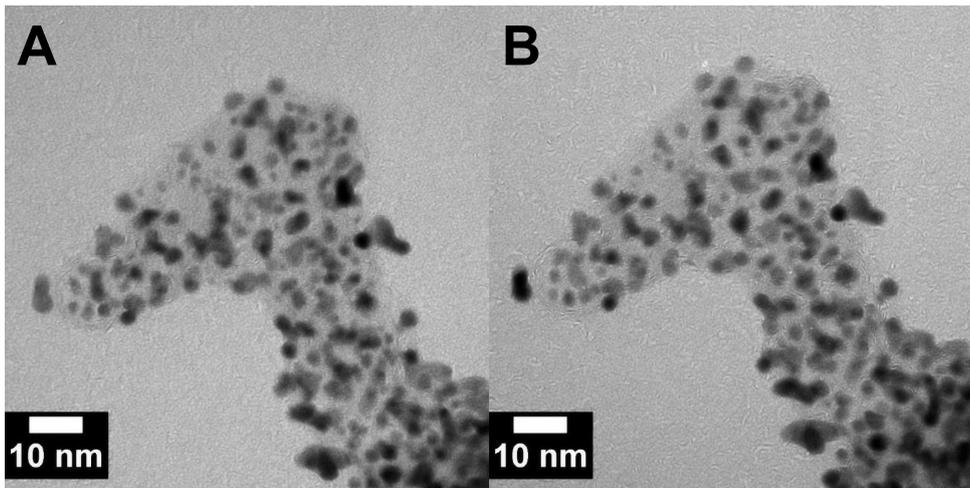


Abbildung 7.11: TEM-Aufnahme eines repräsentativen Katalysatorpartikels a) im Anfangszustand und b) nach einem einwöchigen Auslagerungsversuch in 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ bei einer Temperatur von 60 °C.[199]

Der Vergleich der Bilder der frischen und gealterten Katalysatoren und der Partikelgrößenverteilungen (Abbildung 7.12) der Platinteilchen zeigt keine strukturellen oder morphologischen Veränderungen. Eine geringe Menge der Platinpartikel, weniger als 4 %, verschwand oder veränderte die Position, was dem zuvor ermittelten Messfehler entspricht. Hieraus wird abgeleitet, dass die Faktoren erhöhte Temperatur, niedriger pH-Wert und die Anwesenheit von Wasserstoff im Elektrolyten einen geringen Effekt auf die Platinpartikel hat. Doudah *et al.*[200, 201] und Vleeming [202] konnten eine Migration des Platins, sowie eine vermehrte Bildung von Agglomeraten aufgrund der Anwesenheit von Wasserstoff im Elektrolyten nachweisen. Jedoch verwendete Doudah Aluminium- und Ceroxid geträgerte Platinpartikel. Bei ihren Untersuchungen stellten sie einen vom Substrat abhängigen Unterschied in der Widerstandsfähigkeit der Platinpartikel gegenüber der Migration und Bildung von Agglomeraten fest. Während die Bildung von Aggregaten auf Ceroxid ungehindert abläuft, wird die Migration der Nanopartikel auf Aluminiumoxid gehemmt. Die Stabilität

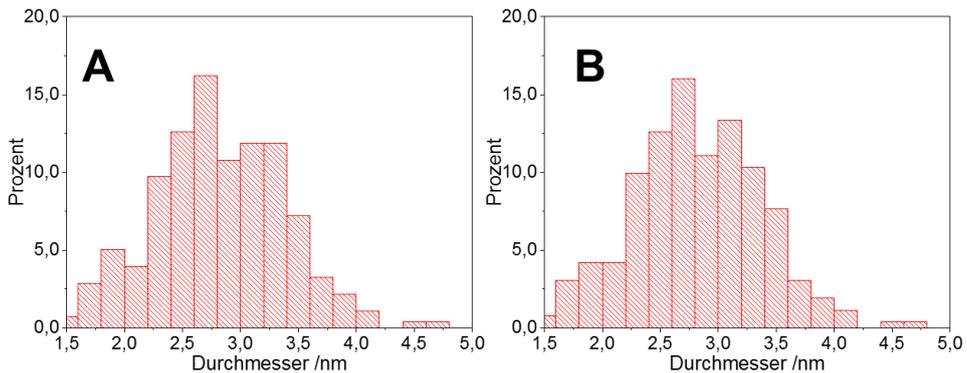


Abbildung 7.12: Repräsentative Partikelgrößenverteilung der Platinpartikel a) im Anfangszustand und b) nach einem einwöchigen Auslagerungsversuch in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$. [199]

der Platinpartikel wird durch den Support stark beeinflusst. Mit Hilfe von Simulationen der Wasserstoffadsorption an Platin kommen Besenbacher *et al.* [203] zu dem Schluss, dass das Diffusionsvermögen von Platinatomen, die an der Oberfläche der Platinpartikel liegen und ein Wasserstoffatom adsorbieren, stark erhöht ist und somit die Migration und Bildung von Platinaggregaten begünstigt. Die Ergebnisse des Auslagerungstests zeigen eine ausreichend hohe Stabilität der Bindung der Platinpartikel zum Kohlenstoffträgermaterials, um die Wasserstoff induzierten Effekte zu unterdrücken. Somit können Änderungen des Katalysatormaterials während der nachfolgenden elektrochemischen Experimenten auf das angelegte Potential zurückgeführt werden.

7.2.3 Simulation der unterschiedlichen Betriebsweisen eines PEM-Elektrolyseurs

Abbildung 7.13 zeigt Aufnahmen von repräsentativen Katalysatorpartikeln im ursprünglichen Zustand und nach der Simulation des durchgängigen Betriebs bzw. der Start-Abfahruntersuchung. Die TEM-Aufnahmen des beschleunigten Alterungstests sind im Anhang (Abschnitt B.2, Abbildung B.7) aufgeführt. Die mittleren Partikeldurchmesser vor dem simulierten, stationären Betrieb, der Simulation des Start/Ausschaltvorgangs und vor dem beschleunigten Alterungstest liegen bei $2,7$, $2,9$ und $3,0 \text{ nm}$ und nach den elektrochemischen Experimenten bei $2,8$, $3,0$ und $3,1 \text{ nm}$ (siehe Abbildung 7.14). Bei der zweiten Variante der Start/Stopp-Simulation ohne Wasserstoffzugabe steigt der mittlere Durchmesser der Platinpartikel auf 7 nm an. Mittels EDX wurde eine Abscheidung von Gold auf den Platinpartikeln nachgewiesen. Schlögl *et al.* haben ebenfalls ein Partikelwachstum bei ähnlichen Experimenten beobachtet, was sie auf eine Auflösung des aus Gold beste-

henden TEM-Netzchens bei Potentialen von über 0,8 V vs. RHE und einer anschließenden Reduktion auf dem Platin zurückzuführen.[129] Neben dem Partikelwachstum ist eine Migration und Ablösung der Platinpartikel vom Kohlenstoffträgermaterial zu beobachten. Die genauen Degradationsmechanismen ließen sich aufgrund der Goldabscheidung nicht identifizieren bzw. quantifizieren.

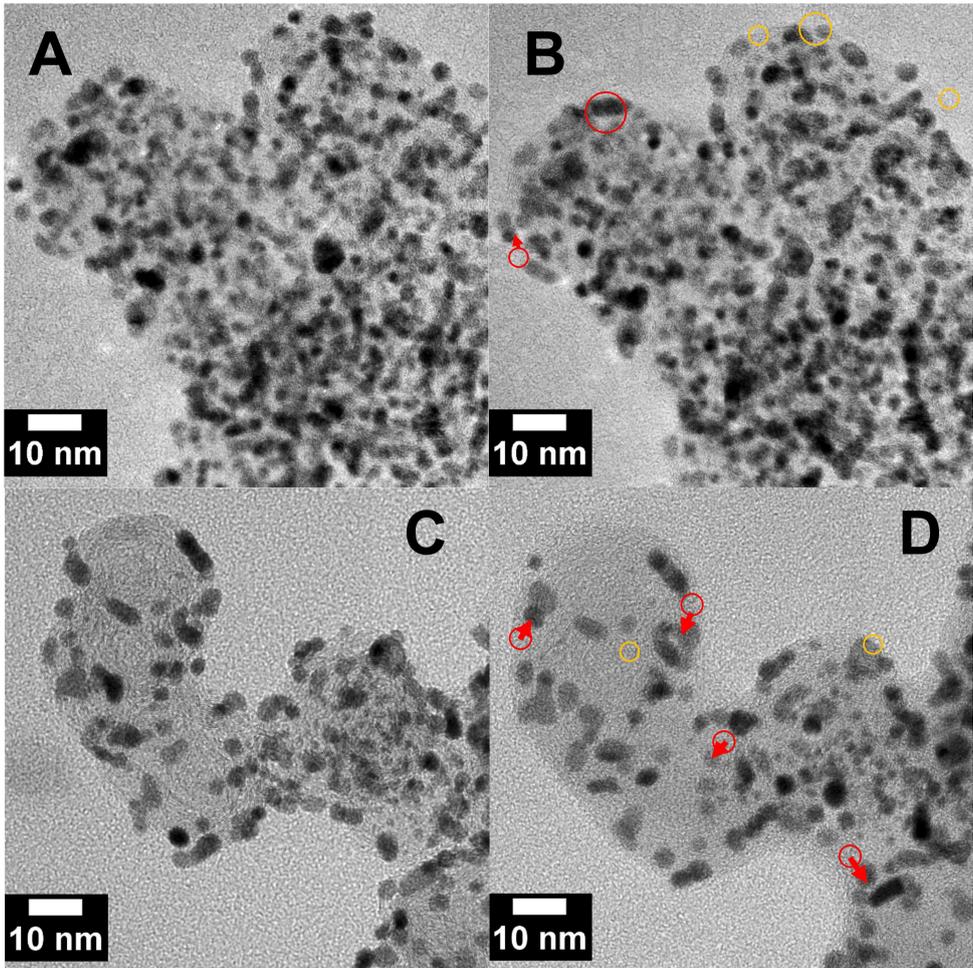


Abbildung 7.13: TEM-Aufnahmen von repräsentativen Katalysatorpartikeln vor und nach der Simulation des durchgängigen Betriebs bzw. der Start-Abschaltuntersuchung a) und c) im Anfangszustand und b) und d) nach einer Woche in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Die gelben Kreise kennzeichnen Stellen, an denen eine Partikelablösung stattgefunden hat, während die roten Kreise/Pfeile eine Migration anzeigen.[199]

Der Vergleich der Histogramme der ursprünglichen und der gealterten Platinpartikel (siehe

Abbildung 7.14) zeigt geringe Änderungen der Partikelgrößenverteilung während der Alterungstests, die innerhalb der Messgenauigkeit liegen. Aufgrund der unverändert monomodalen Partikelgrößenverteilung werden Degradationsmechanismen wie die Ostwald-Reifung und die Auflösung von kleinen Platinpartikeln ausgeschlossen. Ein Hinweis für die Platinauflösung ist die Gesamtabnahme des mittleren Partikeldurchmessers. Die Anwesenheit von Ostwald-Reifung wird durch einen Anstieg der mittleren Partikelgröße und einer Lifshitz–Slyozov–Wagner-Partikelgrößenverteilung (siehe Abschnitt 2.5.2) angedeutet. Die einzigen signifikanten Veränderungen bei allen Alterungsversuchen sind die Wanderung von Platinpartikeln über die Kohlenstoffträgeroberfläche, was eine Bildung von Agglomeraten bewirkt, und die Ablösung von Partikeln vom Trägermaterial.

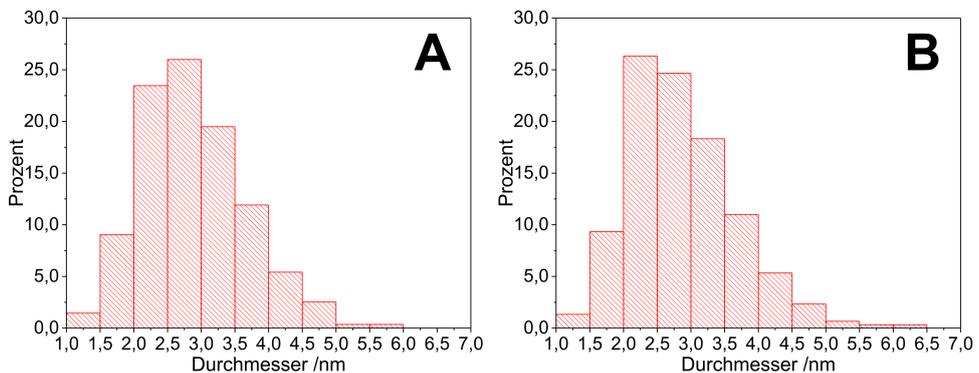


Abbildung 7.14: Repräsentative Platinpartikelgrößenverteilung vor und nach der Simulation der An- und Abfahrvorgänge. Die Histogramme der anderen Versuche sind im Anhang B.2 zu finden.[199]

Um die Effekte der elektrochemischen Versuche auf das Katalysatormaterial zu untersuchen, wurde eine statistische Analyse durchgeführt, bei der die Veränderung von freistehenden, nicht agglomerierten Partikeln untersucht wurde. Für jeden vorgestellten Versuch wurde die Position von mindestens 1000 freistehenden Platinpartikeln vor dem elektrochemischen Versuch an identischen Probenstellen mittels TEM bestimmt. Die Position dieser Platinpartikel wurde anschließend nach den elektrochemischen Experimenten an den identischen Probenstellen mit den ursprünglichen Aufnahmen in Hinblick auf eine Migration oder Ablösung vom Support untersucht. Anschließend wurde der Anteil an migrierten und abgelösten Partikeln bestimmt. Die Ergebnisse der Migration/Ablöse-Analyse von 1000 Platinpartikeln pro Betriebsmodus sind in Abbildung 7.15 vorgestellt.

Der Effekt der sauren Umgebung, der erhöhten Temperatur und des Wasserstoffes auf die Platinpartikeln ist im Vergleich zum Messfehler vernachlässigbar. 0,3 % der Platinpartikel sind gewandert und 3,7 % vom Kohlenstoffträger abgelöst. Nach der Simulation des stationären Betriebs eines Elektrolyseurs verändern 18,1 % der freistehenden Platinpartikel ihre Ausgangslage. Über 14 % der Partikel sind gewandert und 4,1 % verschwunden. Fast die

gleichen statistischen Ergebnisse werden nach der Analyse der Start/Stop-Behandlung erhalten. Hier bewegen sich 10,1 % der Partikel von ihrer ursprünglichen Position und 5,4 % des aktiven Materials verschwindet. Der letzte Versuch - ein beschleunigter Alterungstest - führt zu den gleichen Anteilen der migrierten und freistehende Partikel. Entgegen den Erwartungen führen die unterschiedlichen elektrochemischen Behandlungen, also eine längere Verweilzeit auf einem negativen Potential, das Schalten zwischen einem negativen Potential und Verweilen bei offener Klemmspannung und ein beschleunigter Stress-test im Rahmen der Messgenauigkeit ($\pm 4,1\%$) zu dem gleichen Ergebnis: Der gleiche Anteil der Platinpartikel auf den Kohlenstoffträger migriert oder löst sich vom Kohlenstoff.

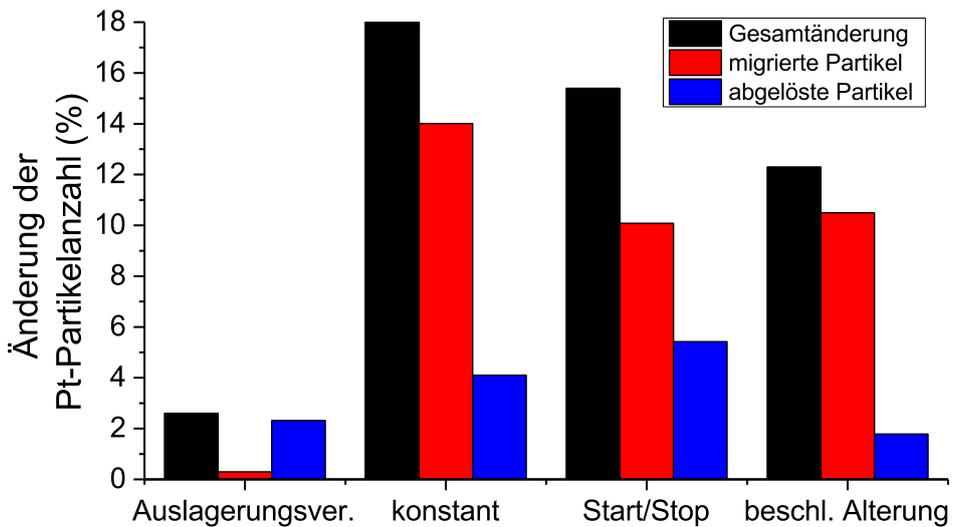


Abbildung 7.15: Ergebnis der statistischen Auswertung des Einflusses der simulierten Betriebsmodi auf die Partikelpositionen. Hierfür wurden die Positionen von mindestens 1000 Platinprimärpartikel auf Änderungen untersucht.[199]

Um eine Erklärung für die obige Beobachtung zu finden, muss das Zusammenspiel zwischen den Platinpartikeln und der Oberfläche des Kohlenstoffträgers näher betrachtet werden. Schneider *et al.*[204] zeigen mit Hilfe von DFT-Berechnungen, dass die Wechselwirkung zwischen Platinpartikeln und dem Kohlenstoffträger hauptsächlich durch Van-der-Waals und nicht durch kovalente Bindung dominiert wird. Sie erwarten, dass die auf graphitischen Materialien adsorbierten Platincluster aufgrund des ungerichteten Charakters der Dispersionswechselwirkung mobil sind. Laut ihrer Untersuchung sind nur Adsorptionsstellen mit einer hohen Platin/Kohlenstoff-Kontaktfläche und/oder Defektstellen mit Heteroatomen (N, O, S) in der Lage, eine stabile Verankerung der Platinpartikel auf der Kohlenstoffoberfläche zu gewährleisten. Die Van-der-Waals-Kräfte skalieren mit der Größe

der Kontaktfläche zwischen Platin und dem Kohlenstoff. Eine große Kontaktfläche bewirkt eine stabile Verankerung. Durch die Heteroatome nimmt der Bindungscharakter kovalente Eigenschaften an, was zu einer stabileren Anbindung an den Kohlenstoff bewirkt.[204] Fraga *et al.*[205] untersuchten die Synthese von Platinpartikeln auf Kohlenstoffruß. Sie haben Defektstellen und funktionellen Gruppen als Keimzellen während der Synthese der Nanopartikel identifiziert.[205] Des Weiteren konnten sie ebenfalls eine Anbindung der Platinpartikel durch sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen an die Kohlenstoffoberfläche nachweisen. Bei der Wasserstoffentwicklungsreaktion wird die Kathode aufgrund der Überspannung negativ polarisiert. Durch das Anlegen eines negativen Potentials kommt es zur Reduktion der funktionellen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche. Die Bindung der Platinpartikel zum Kohlenstoffträgermaterial wird gebrochen und die Nanopartikel diffundieren nun solange über den Kohlenstoff bis sie entweder eine andere, stabile Adsorptionsstelle treffen oder zu einem anderen Platinpartikel wandern.[206] Die Oberfläche der Rußpartikel ist mit diversen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wie Carboxylgruppen, Lacton-, Hydroxyl-, Carbonyl-, Chinon-, Ether, Carbonsäureanhydrid und Lactol bedeckt, die alle unterschiedliche Stabilitäten hinsichtlich einer Reduktion durch das angelegte Potential besitzen. Somit wird die Migration von Platinpartikel, die hauptsächlich durch labile, funktionelle Gruppen an die Kohlenstoffoberfläche gebunden sind, schon bei einem niedrigen, negativen Potentialen einsetzen, während andere Partikel, deren Bindung zum Support reduktions-stabil ist, an ihrem Ort verbleiben. Hieraus folgt, dass für verschiedene angelegten Überspannungen an der Kathode unterschiedliche Migrations- und Ablösungsraten der Platinpartikel beobachtet werden sollten.

Mit Hilfe der TEM-Aufnahmen kann die Art des Verbundes der gewanderten Partikel nicht geklärt werden kann. Einerseits können Agglomerate mit schwachem Zusammenhalt vorliegen, andererseits können aufgrund der Smoluchowskireifung Platinaggregate entstehen, was zu einem Verlust der elektrochemisch aktiven Oberfläche führt. Weiterhin kann der Effekt der Migration auf die Menge der katalytisch aktiven Platinpartikeln nicht auf diese Weise gemessen werden. Aufgrund der Wanderung der Platinpartikel kann der Kontakt zu dem Ionomer bzw. zur Membran unterbrochen werden, was das Erliegen der Wasserstoffentstehungsreaktion auf dem gewanderten Partikel zur Folge hat, da der Transport der notwendigen Protonen für die Wasserstoffentstehungsreaktion durch das Ionomer zu den aktiven Zentren des Katalysators erfolgt. Die Unterbrechung des ionischen Kontaktes führt zum Verlust von elektrochemisch aktivem Platin bzw. zu einer Verringerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche und zu einer Steigerung der Überspannung der Kathode. Um die beobachtete Wanderung der Platinpartikel mit der Änderung der chemischen Zusammensetzung des Katalysators zu erklären, wurden die folgenden elektrochemischen Experimente auch an Gasdiffusionselektroden durchgeführt, da Messungen der Oxidationsstufe mittels XPS des Katalysators auf einem TEM-Netzchen wegen der äußerst niedrigen Beladung nicht möglich ist, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu gering ist.

7.2.4 Einfluss des Potentials auf die Partikelmigration

Um den Einfluss der negativen Überspannung auf die Stabilität der funktionellen Gruppen auf der Rußoberfläche zu untersuchen, werden zwei verschiedene IL-TEM-Experimente durchgeführt. An ein TEM-Netzchen wird ein Potential von $-0,1\text{ V vs. RHE}$ angelegt und ein anderes Netzchen wird mit einem Potential von $-0,2\text{ V vs. RHE}$ betrieben. Die Experimentdauer beider Versuche beträgt jeweils 24 h. Diese TEM-Versuche an identischen Probenstellen wurden drei mal wiederholt. Für eine Messung der Oxidationszustände des Kohlenstoffes bzw. der funktionellen Gruppen mittels XPS werden die gleichen Experimente an Gasdiffusionselektroden durchgeführt. Abbildung 7.16 zeigt repräsentative TEM-Aufnahmen eines Katalysatorpartikels an identischen Probenstellen vor und nach einem elektrochemischen Versuch bei einem angelegten Potential von $-0,2\text{ V vs RHE}$ für 24 h. Die TEM-Aufnahmen als auch die Partikelgrößenverteilung des Versuches bei $-0,1\text{ V vs. RHE}$ sind im Anhang zu finden (siehe Abschnitt B.2, Abbildung B.11)

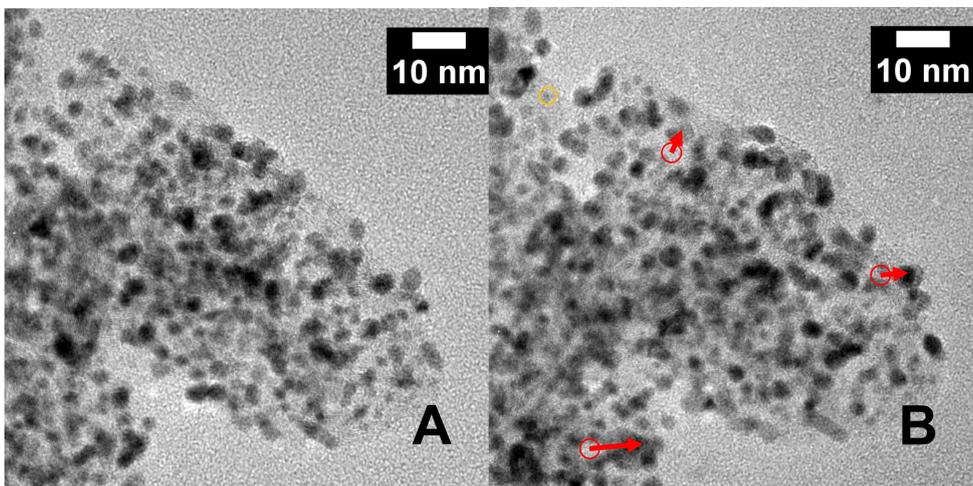


Abbildung 7.16: TEM-Aufnahme von repräsentativen Katalysatorpartikeln vor A) und nach B) der Simulation des durchgängigen Betriebs bei einem Arbeitselektrodenpotential des Netzchens von $-0,2\text{ V vs. RHE}$ nach 24 h in $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C . Die gelben Kreise markieren Stellen, an denen eine Partikelablösung stattgefunden hat, während die roten Kreise/Pfeile eine Migration anzeigen.[199]

Wie bei den vorherigen Versuchen an den gleichen Probenstellen mittels TEM wurden Änderungen der mittleren Partikeldurchmesser oder der Partikelgrößenverteilung (siehe Abbildung 7.17) nicht beobachtet. Der mittlere Partikeldurchmesser vor diesem Experiment liegt bei $3,0 \pm 0,8\text{ nm}$ und danach bei $2,9 \pm 0,8\text{ nm}$.

Die Analyse der Partikelmigration zeigt einen großen Einfluss des Potentials auf die Wan-

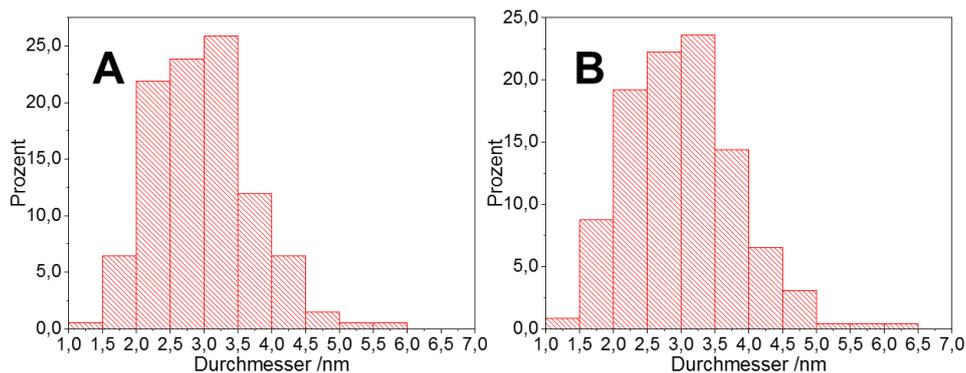


Abbildung 7.17: Repräsentative Platinpartikelgrößenverteilung vor und nach dem IL-TEM-Experiment bei einem Arbeitselektrodenpotential von $-0,2\text{ V vs. RHE}$ nach 24 h in $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$. Es wurden 200 Partikel gezählt.[199]

derung der Platinpartikel. Bei einem angelegten Potential von $-0,1\text{ V vs. RHE}$ verändern $14,6\%$ der Partikel ihre Position und 3% lösen sich vom Kohlenstoffträger ab, während bei einem Potential von $-0,2\text{ V vs. RHE}$ 22% der Platinpartikel wandern und $8,5\%$ verschwinden. Aus den Ergebnissen der Versuche bei einem Potential von $-0,1\text{ V vs. RHE}$ (24 h) wird die Abhängigkeit der Partikelwanderung bzw. Ablösung vom Support von dem angelegten Potential deutlich, da schon nach 24 h die gleichen Änderungsraten wie bei einer Versuchsdauer von 168 h beobachtet werden (siehe Tabelle 7.15). Dies lässt darauf schließen, dass die Ablösung vom Kohlenstoffträgermaterial und die Migration der Partikel schon nach 24 h beendet ist, und die Platinpartikel einen stabilen Zustand erreicht haben.

Um den Verlust an Sauerstoff während der elektrochemischen Experimente zu quantifizieren, wurden XPS-Messungen der bei $-0,1\text{ V}$ und $-0,2\text{ V vs. RHE}$ betriebenen und einer frischen Gasdiffusionselektrode durchgeführt und das O/C-Verhältnis der einzelnen Proben ausgerechnet. Das O/C-Verhältnis ist proportional zu der Anzahl an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche.[142] Die Spektren sind im Anhang zu finden (siehe Abschnitt A, Abbildung A.1). Bei der unbehandelten Gasdiffusionselektrode beträgt das Sauerstoff/Kohlenstoffverhältnis $0,147$, während es nach den elektrochemischen Experimenten an den beiden anderen Gasdiffusionselektroden bei $0,1$ bzw. $0,108$ liegt. Das Anlegen eines negativen Potentials hat zu einer Reduzierung des Sauerstoffanteils auf der Oberfläche der GDE geführt, was auf eine Reduktion der funktionellen Gruppen schließen lässt. Jedoch wird mittels XPS keine weitere Senkung des Anteils an verbliebenen funktionellen Gruppen bei einer weiteren Erniedrigung des Potentials beobachtet. Obwohl das Anlegen eines Potentials von $-0,2\text{ V vs. RHE}$ zu einem größeren Anteil von Platinpartikel geführt hat, die ihre ursprüngliche Position verlassen haben, hat

das Experiment bei einem Arbeitselektrodenpotential von -0,2 V im Vergleich zu einem Versuch bei -0,1 V vs. RHE nicht weiter zu einer Senkung des Sauerstoffgehaltes geführt. Dies lässt den Schluss zu, dass die Partikelmigration bzw. Ablösung vom Support nicht von der Anzahl der funktionellen Gruppen abhängt. Im Rahmen einer Untersuchung zur Stabilität von Pt/C unter Brennstoffzellenbedingungen haben Dubau *et al.*[142] den Effekt von unterschiedlichen Gasatmosphären auf die Degradation von Platinpartikeln mittels der IL-TEM-Methode untersucht. Die Autoren haben ein kommerziell erhältliches Pt/C-Material zwischen 0,05 und 0,5 V vs. RHE und 0,05 und 1,2 V vs. RHE zyklert. Beim Zyklieren zwischen 0,05 und 0,5 V vs. RHE wurde eine Reduktion der Menge der sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen und eine Migration von 4 % der Platinpartikel festgestellt. Der im Rahmen dieser Arbeit festgestellte Messfehler der IL-TEM-Methode beträgt 4,1 %. Unter der Annahme, dass die Messungen von Dubau *et al.* einen ähnlichen Messfehler aufweisen, führte das Zyklieren des Pt/C Materials in Argon zu einer Verringerung der Menge der funktionellen Gruppen, aber die Anzahl der migrierten Platinpartikel lag im Bereich des Messfehlers und war statistisch nicht signifikant. Dies führt zu dem Schluss, dass eine Abnahme der funktionellen Gruppen nicht zwangsläufig eine Migration der Platinpartikel zur Folge haben muss. Die Wanderung der Platinpartikel beim Zyklieren auf dem Kohlenstoffsupport kann auch durch eine partielle Oxidation des Kohlenstoffes erklärt werden. Willsau *et al.*[130] haben die Potentialabhängigkeit der Oxidation des Kohlenstoffsupports mittels DEMS (differentielle elektrochemische Massenspektrometrie) untersucht. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass Platinpartikel die Oxidation des umgebenden Kohlenstoffes ab einem Potential von 0,3 V vs. RHE katalysieren. Diese Oxidation des umgebenden Kohlenstoffes schwächt die Anbindung der Platinpartikel zum Kohlenstoff und erhöht deren Mobilität auf dem Support.[204] Wurde der Elektrolyt mit CO gesättigt, so beobachteten Dubau *et al.*[142] eine erhöhte Migration und Agglomeration der Platinpartikel. Dies wurde mit einer Reduzierung der funktionellen Gruppen durch das CO und einer Verringerung der Adhäsion zwischen Platin und dem Kohlenstoffruß erklärt. Bei ähnlichen TEM-Versuchen, bei denen nicht die identischen Stellen untersucht wurden, wurde eine vermehrte Bildung von Platinagglomeraten in der Anwesenheit von Wasserstoff im Elektrolyten beobachtet und ebenfalls mit einer Reduzierung der funktionellen Gruppen erklärt.[206] Bei Kontrollversuchen der gleichen Autoren mit Argon wurden ähnliche Ergebnisse erzielt, was den Zusammenhang zwischen Wasserstoff und einer Reduktion der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgermaterials in Frage stellt. Bei potentiostatischen Experimenten an Platinpartikeln mittels *in situ* elektrochemischer Rasterelektronenmikroskopie wurde bei Potentialen von 0,25 und 0,8 V vs. RHE keine Veränderung der Platinpartikel beobachtet.[207] Erst im Bereich von 0,4 bis 0,6 V vs. RHE wurde eine Wanderung von Platin beobachtet. Demzufolge haben Dubau *et al.*[142] und Zhao *et al.*[206] nicht ausschließlich den Einfluss der Gasatmosphäre untersucht, sondern die partielle Oxidation des Kohlenstoffsupports in der Nähe der Platinpartikel und den Effekt des Zyklierens. Da sich die

Effekte des Zyklierens und der unterschiedlichen Gasatmosphären überlagern, können keine eindeutigen Rückschlüsse auf Degradationsmechanismen gezogen werden. Somit sind Experimente unter potentiostatischen Bedingungen notwendig, die eine Korrelation zwischen dem angelegten Potential und der Migration der Partikel ermöglichen.

Die Platinmigration im Potentialbereich unter 0 V vs. RHE kann mit einer Bildung einer adsorbierten Wasserstoffschicht auf den Platinpartikeln erklärt werden. Zhang *et al.*[208] konnten eine Vergrößerung des Platin-Kohlenstoffabstandes in einer Wasserstoffatmosphäre nachweisen. Sie führen die Abstandvergrößerung zum Kohlenstoffsupport auf adsorbierte Wasserstoffatome zurück, die eine Hülle um die Platinpartikel bilden. Die Wasserstoffatome werden auch auf den dem Kohlenstoff zugewandten Flächen der Platinpartikel adsorbiert, was die Abstandsaufweitung zur Folge hat. Bei der Untersuchung der Wasserstoffadsorption auf Pt/Zeolithe und Pt/Al₂O₃ sind Vaarkamp *et al.* zu ähnlichen Ergebnissen gelangt.[209–211] Platinpartikel mit einem Durchmesser > 2 nm sind schwach[212] bzw. durch Van-der-Waals-Kräfte an die Kohlenstoffoberfläche gebunden[204]. Da die Dipol-Wechselwirkungen mit r^{-6} abnehmen, sind die Platinpartikel wegen der Abstandsaufweitung wesentlich schwächer gebunden und können nun leichter entlang der Oberfläche migrieren.

Die Potentialabhängigkeit der Platinpartikelwanderung in Anwesenheit von Wasserstoff ist bedingt durch die Potentialabhängigkeit der adsorbierten Wasserstoffschicht auf der Platinoberfläche. In dem Potentialbereich von 0 bis 0,4 V vs. RHE ist ca. 50 % der Platinoberfläche mit Wasserstoff bedeckt. Wird das Potential weiter gesenkt, so steigt der Bedeckungsgrad bis auf 80 % der Platinoberfläche an.[29, 213, 214] Lampitt *et al.* konnten eine Potentialabhängigkeit des Abstandes zwischen den Platinpartikeln und dem Kohlenstoffträger zeigen.[215] Durch das Anlegen eines Potentials von 0.174 V vs. RHE und einer Adsorption von Wasserstoff stieg der Abstand zwischen Platin von 2.5 Å auf 2.62 Å an. Durch den höheren Wasserstoffanteil auf der Oberfläche der Platinpartikel sind diese schwächer an den Support gebunden, was ihre Migrationsrate erhöht. Weiterhin wird durch eine im Betrag höhere Überspannung eine höhere Stromdichte erreicht. Bei den Experimenten an den TEM-Netzchen wird bei einer Überspannung von -0,2 V vs. RHE eine Stromdichte von 9,8 A cm⁻² erzielt. Generell bewirkt eine hohe Stromdichte eine erhöhte Wasserstoffproduktion bzw. -konzentration. Hierdurch wird der Bedeckungsgrad der Platinpartikel mit adsorbiertem Wasserstoff ebenfalls gesteigert. Die Anbindung an das Kohlenstoffträgermaterial wird weiter geschwächt und die Mobilität der Partikel auf dem Support vergrößert. Zudem wird durch die höhere Stromdichte auch eine höhere mechanische Belastung der Nanopartikel in Form von Gasblasen erzeugt. Ab dem kritischen Durchmesser von 4 nm sind Wasserstoffblasen stabil.[216] Während der Wasserstoffentstehungsreaktion können die Wasserstoffgasblasen Durchmesser von 10 bis zu 240 µm erreichen.[217, 218]. Diese Blasen sind in der Lage die Position der mobilen Platinpartikel zu beeinflussen. In der Literatur zu Nanomotoren, sich selbstständig bewegenden Nano-

partikeln, wird die Bewegung der Nanopartikel ebenfalls auf den Schub, der durch Gasblasen erzeugt wird, zurückgeführt. Hierbei bilden sich Gasblasen auf der Oberfläche der Nanomotoren und beim Ablösen der Gasblasen von der Oberfläche findet eine Veränderung des Impulses des Systems Gasblase-Nanomotor statt. Dies führt zu einer Bewegung der Nanomotoren.[219–222] Die Bewegung der Platinpartikel während der Wasserstoffentstehungsreaktion kann auch durch einen Übertrag des Impulses der Gasblasen auf das Platin erklärt werden. Beim Ablösen der gebildeten Wasserstoffblasen wirkt eine Kraft die Platinpartikel, die zu einer Bewegung führt.

Um den Effekt der Gasblasenproduktion auf die Platinpartikelmigration zu untersuchen, wurde ein weiteres IL-TEM-Experiment bei einem Arbeitselektrodenpotential von 0,1 V vs. RHE für 24 h durchgeführt, dabei wurde der Elektrolyt mit Wasserstoff gesättigt. Bei einem Kontrollexperiment wurde ein Arbeitselektrodenpotential an einem TEM-Netzchen von ca. 0 V durch den im Elektrolyt gelösten Wasserstoff eingestellt. Währenddessen registrierte der Potentiostat nur die offene Klemmspannung, sodass keine Gasblasenentwicklung am TEM-Netzchen stattfand. Die Ergebnisse der Analysen der Partikelmigration auf den TEM-Netzchen auf Basis dieser elektrochemischen Versuche und der Versuche bei einem Potential von -0,1 V vs. RHE sind in Abbildung 7.18 dargestellt. Hierzu wurden 1000 Platinpartikel an identischen Probenstellen vor und nach den elektrochemischen Versuchen auf Änderungen ihrer Ausgangslage untersucht. Der Anteil der Platinpartikel, die ihre Ausgangsposition verändert haben, wurde gegen das angelegte Potential aufgetragen.

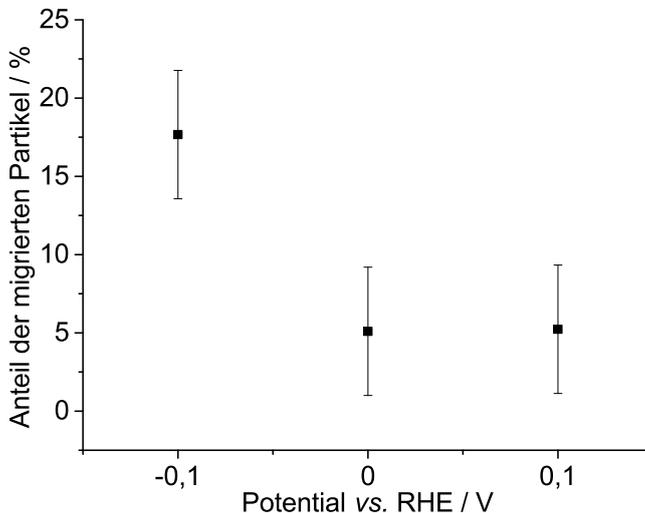


Abbildung 7.18: Ergebnisse der Analysen der Partikelmigration auf den TEM-Netzchen, die durch unterschiedliche Potentiale verursacht wurden. Die Experimente wurden für jedes Potential dreimal wiederholt, wobei die Positionen von mindestens 1000 Platinprimärpartikeln auf eine Veränderung der Position untersucht wurden.[199]

Bei den Potentialen von 0,1 und 0 V vs. RHE beträgt der Anteil der Partikel, die ihre ursprüngliche Position verlassen haben, 5,2 und 5,1 %. Wird ein Potential von -0,1 V vs. RHE an das TEM-Netzchen angelegt, findet eine Gasentwicklung statt und der Anteil der wandernden Partikel steigt auf 17,7 % an. Aus Abbildung 7.18 wird deutlich, dass die Gasentwicklung hauptsächlich für die Partikelmigration verantwortlich ist. Dies wird nochmal in Abbildung 7.19 verdeutlicht. Bei den Potentialen von 0,1 und 0 V wird eine Schicht aus adsorbiertem Wasserstoff auf den Platinpartikeln erzeugt, die den Abstand zwischen den Platinpartikeln und dem Kohlenstoffträgermaterial erhöht. Wie Abbildung 7.18 zeigt, liegt die gleiche Änderungsrate der Platinpartikelpositionen bei den Experimenten mit Potentialen von 0,1 und 0 V vor, die dem Fehler entspricht, der durch den Ein und Ausbau aus dem Mikroskop verursacht wird. Erst durch eine weitere Absenkung des Arbeitselektrodenpotentials auf -0,1 V vs RHE und einer damit verbundenen Gasentwicklung steigt die Änderungsrate der Platinprimärpartikelposition auf 16 - 20 % an. Somit sind die gebildeten Gasblasen aufgrund mechanischer Kräfte für die Migration der Platinpartikel verantwortlich.

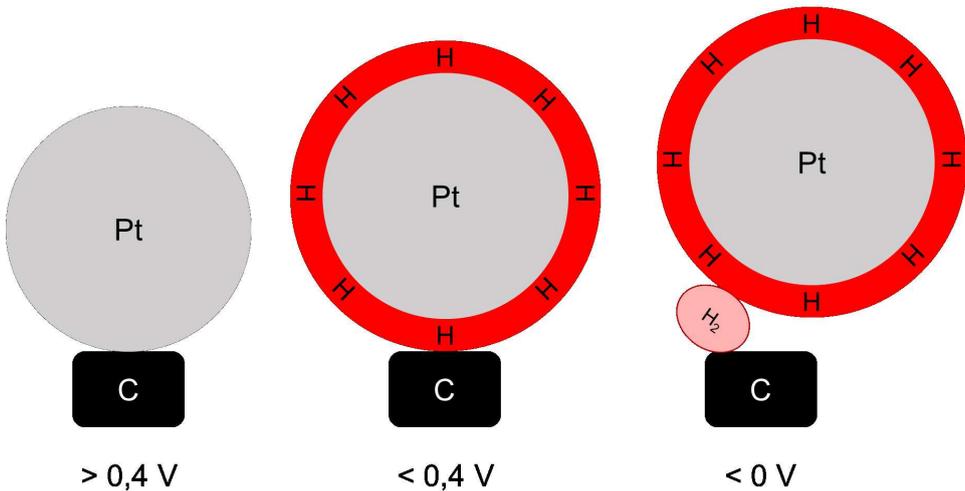


Abbildung 7.19: Schematische Darstellung der Vorgänge an den Platinpartikeln bei unterschiedlichen Potentialen, die zur Migration der Partikel führen. Links) Platinpartikel ohne adsorbierten Wasserstoff, mitte) Platinpartikel mit Wasserstoffhülle und rechts) Migration vom Platinpartikel in Folge von Gasblasenentwicklung.

Aufgrund der Partikelmigration kann ein Zusammenstoß von zwei Platinpartikeln mit unterschiedlichen Partikelradien erfolgen. Eine Folge dieses Zusammenstoßes ist die Bildung von Platinagglomeraten.[223] Durch Auflösung der kleineren Partikel und der Minimierung der Partikeloberfläche findet ein Wachstum der größeren Partikel statt(siehe Abschnitt 2.5.2). Dies führt zu einem Verlust an ECSA und zu einer Erhöhung des Betrages der Kathodenüberspannung. Letzteres bewirkt eine Steigerung des Bedeckungsgrades der Pla-

tinoberfläche mit Wasserstoff und zu einer Erhöhung der Platinpartikelmobilität aufgrund eines vergrößerten Platin-Kohlenstoffabstandes. Ein Anstieg des Betrages der Kathodenüberspannung aufgrund von Degradation oder einer hohen Stromdichte bewirkt eine Erhöhung der Partikelmigrationsrate, was zu einer Beschleunigung der Alterung der Kathode führt.

Aus der Literatur [26, 27, 77] und den Untersuchungen in Kapitel 6.1 wird deutlich, dass Kathoden mit einem reduzierten Platingehalt im Betrag höhere Kathodenüberspannungen aufweisen. Dies hat eine beschleunigte Alterung der Kathode zur Folge.

Eine Möglichkeit die Migration der Platinpartikel zu unterbinden, ist der Einsatz eines nanoporösen Trägermaterials. Durch die Synthese von Platinpartikeln in den Nanoporen des nanoporösen Trägermaterials ist die Bewegungsraum der Partikel auf die Pore eingeschränkt. Die Alterung mittels Smoluchowskireifung wird unterbunden.

7.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Degradation der Kathode untersucht. Hierzu wurde ein beschleunigter Alterungstest entwickelt, bei dem die Kathode 15000 zwischen -0,01 und 0,9 V vs RHE zyklert und die Änderung der elektrochemisch aktiven Oberfläche und der Partikeldurchmesser analysiert wurde. Das Resultat dieser Untersuchung war, dass mit abnehmender Kathodenbeladung und abnehmendem Platinpartikeldurchmesser eine stärkere Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche beobachtet wurde. Bei dem Katalysator Hispec 9100, dessen Platinpartikel einen mittleren Durchmesser von 3 nm haben, sank die elektrochemisch aktive Oberfläche um 12 %, während bei dem Katalysator Hispec 2000, dessen Platinpartikel einen Durchmesser von 2,3 nm aufweisen, eine Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche um 39 % festgestellt wurde. Der mittlere Partikeldurchmesser des Katalysators Hispec 9100 stieg um 26 % auf 3,8 nm an, während eine Zunahme des mittleren Platinpartikeldurchmessers des Katalysators Hispec 2000 um 35 % auf 3,1 nm beobachtet wurde. Die Unterschiede der Wachstumsraten der unterschiedlichen Partikel wurden mit Hilfe der Platinpartikelgröße erklärt. Kleine Platinpartikel besitzen eine erhöhte Anzahl an unterkoordinierten Platinatomen auf ihrer Oberfläche. Diese unterkoordinierten Platinatomen weisen eine geringere Stabilität gegenüber einer Oxidation auf, sodass diese Partikel bevorzugt Platinoxide bilden. Durch das Zyklieren werden diese Oxide aufgelöst, es bilden sich Platinionen, die auf der Oberfläche anderer Partikel mit einem größeren Durchmesser wieder reduziert werden können und ein Partikelwachstum verursachen. Des Weiteren wurde die kohäsive Energie dieser Partikel berechnet. Kleine Partikel weisen eine geringe kohäsive Energie als größere Partikel auf. Oxidationsprozesse oder Sinterprozesse mit anderen Platinpartikeln können aufgrund der geringen kohäsiven Energie einfacher ablaufen. Durch diese Prozesse wird der Anteil an kleinen Platinpartikeln reduziert und der Anteil an Partikeln mit einem großen Durchmes-

ern nimmt zu. Eine Abnahme der ECSA ist die Folge. Des Weiteren wurde der Effekt der gesunkenen elektrochemisch aktiven Oberfläche auf die gemessenen Polarisationskurven der untersuchten katalysatorbeschichteten Membranen vor und nach dem beschleunigten Alterungsversuch analysiert. Die Reduzierung der elektrochemisch aktiven Oberfläche bewirkte eine Abnahme der Kathodenüberspannung, so dass die Zellspannung zunahm. Im Durchschnitt erhöhte sich die Zellspannung um 7 mV bei einer Stromdichte 3 A cm^{-2} von katalysatorbeschichteten Membranen, bei denen Hispec 9100 als Kathodenkatalysator eingesetzt wurde, während eine Zunahme der Zellspannung von 23 mV bei katalysatorbeschichteten Membranen, bei denen Hispec 2000 als Kathodenkatalysator verwendet wurde, festgestellt wurde. Auf Basis der nach den beschleunigten Alterungstest gemessenen ECSA wurde die Kathodenüberspannung berechnet. Der Betrag der berechneten Änderung der Kathodenüberspannung stimmte mit der gemessenen Änderung der Zellspannung überein. Hieraus wurde geschlossen, dass die Kathode für die Zellalterung verantwortlich war. Zudem wurde die Zelleffizienz nach der Alterung berechnet.

Der neuartige Katalysator auf Basis der ausgelaugten PtBi-Verbindung wurde dem gleichen beschleunigten Alterungstest unterzogen. Die elektrochemisch aktive Oberfläche nahm um 10 % ab. Außerdem wurde eine Erhöhung der iR-korrigierten Zellspannung von 15 mV bei einer Stromdichte 3 A cm^{-2} nach dem beschleunigten Alterungstest festgestellt. Die Änderung der Zellspannung bei dem Katalysator Hispec 2000 lag bei 23 mV. Die relative Änderung der ECSA und der iR-korrigierten Zellspannung fiel beim ausgelaugten PtBi-Material geringer aus. Somit ist im Rahmen dieser Untersuchung dieser Katalysator stabiler als der Hispec 2000 Katalysator.

Anschließend wurde die Alterung von kohlenstoffgeträgerten Platinpartikeln mittels der IL-TEM-Methode untersucht. Hierbei wurde ein konstanter Betrieb und An- und Ausschaltvorgänge des Elektrolyseurs simuliert. Anschließend wurde ein beschleunigter Alterungstest durchgeführt. Das Ergebnis dieser drei Versuche war, dass die gleiche Rate von wandernden Platinpartikeln (17 %) beobachtet wurde. Anschließend wurde die Potentialabhängigkeit der Wanderung untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass eine Wanderung der Platinpartikel auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgermaterials erst einsetzt, wenn auch eine Gasentwicklung stattfindet. Diese Beobachtung wurde damit erklärt, dass durch Potentiale, die negativer als 0,4 V vs RHE sind, eine adsorbierte Wasserstoffhülle auf der Oberfläche der Platinpartikel gebildet wird. Dies führt dazu, dass der Abstand zwischen den Platinpartikeln und dem Kohlenstoffträgermaterial vergrößert wird. Setzt nun eine Gasentwicklung ein, so werden die Partikel durch die auftretenden mechanischen Kräfte bewegt und eine Migration der Platinpartikel findet statt. Die Migration der Platinpartikel über die Oberfläche des Kohlenstoffträgermaterials führt dazu, dass die wandernden Partikel aufeinandertreffen. Berühren sich die Platinpartikel, bilden sich aufgrund einer Oberflächendiffusion der Platinatome größere Platinpartikel. Die Triebkraft hinter diesem Wachstumsmechanismus ist die Minimierung des chemischen Potentials, das umgekehrt

proportional zu dem Radius der Platinpartikel ist (siehe Gleichung 2.21).

Kapitel 8

Diskussion

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Struktur/Aktivitätsbeziehung und Struktur/Stabilitätsbeziehung von Platinkatalysatoren für die Wasserstoffentstehungsreaktion im sauren Medium bzw. in einer Kathode eines PEM-Elektrolyseurs. Dies erfolgte einerseits anhand von unterschiedlichen kommerziell erhältlichen Platinkatalysatoren auf Rußbasis mit unterschiedlichen Platinpartikelgrößen und Platingewichtsanteilen, andererseits wurden neue, bimetallische Katalysatoren auf Platinbasis synthetisiert und charakterisiert. Es sollte die Frage beantwortet werden, ob die Aktivität von Platin bezüglich der Wasserstoffentstehungsreaktion durch Legieren mit anderen Metallen erhöht werden kann. Es wurden ebenfalls die Langzeitstabilität als auch die Alterungsmechanismen untersucht. Hierbei kam zum Vorschein, dass der Platinpartikeldurchmesser des Katalysators einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität als auch Degradation der Kathode hat.

8.1 Der ideale Partikeldurchmesser

Durch physikochemische Analysen wurden die Morphologie und die elementare Zusammensetzung der Katalysatoren erhalten (siehe Abschnitt 5.1.1). Mit Hilfe dieser Informationen konnten dann in elektrochemischen Experimenten Schlüsse von der Struktur der Katalysatoren auf die Aktivität dieser bei der Wasserstoffentstehungsreaktion gezogen werden (siehe Abschnitt 5.1.2). In der Literatur besteht die These, dass die Austauschstromdichte des Platins hinsichtlich der Wasserstoffentstehungsreaktion mit abnehmendem Platinpartikeldurchmesser sinken würde.[29, 30] In dieser Arbeit konnte hingegen gezeigt werden, dass die Austauschstromdichte der kommerziell erhältlichen Katalysatoren in dem untersuchten Platingrößenbereich von 2 bis 4 nm unabhängig vom Durchmesser war. Die Überspannung der Kathode wird ausschließlich durch die zur Verfügung stehende ECSA beeinflusst. Diese ist umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser. Somit sind die Platinpartikelgröße und die Platinbeladung die einzigen relevanten Größen

für die Überspannung der Kathode, ohne die Austauschstromdichte des Platins als solche zu beeinflussen. Im Hinblick auf die Aktivität bzw. Überspannung der Kathode wäre es von Vorteil, die Partikelgröße so weit wie möglich zu senken. Dabei können Pt/C-Katalysatoren mit einem mittleren Durchmesser von 0,7 nm im Großmaßstab hergestellt werden[165, 224], die theoretisch eine elektrochemische Oberfläche von $400 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ (siehe Gleichung 3.5) aufweisen sollten. Jedoch liegt die elektrochemisch aktive Oberfläche von solch kleinen Platinclustern bei Werten zwischen 120 bis $180 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$, was zum einen an der Form der Partikel, zum anderen an deren elektronischer Struktur liegt. Bei Partikeln mit so einer geringen Anzahl an Atomen pro Cluster ($N_{\text{CA}} < 55$) nimmt das Oberflächen/Volumen-Verhältnis zu[30], wobei auch die Anzahl an Atomen mit einer geringen Koordinationszahl ansteigt[126]. Hieraus resultiert eine geringe Kohäsionsenergie der Platincluster. Um dies auszugleichen, erfolgt eine stärkere Interaktion mit dem Support[204] und eine Abweichung von der sphärischen bzw. kuboktaedrischen Form der Partikel[225, 226], was einen Verlust an elektrochemisch aktiver Oberfläche zur Folge hat. Weiterhin erzeugt die Unterkoordination der Platinatome in kleinen Clustern eine Kompressionsspannung[227] und durch die Senkung des Durchmessers unter 1,6 nm wurden Größenquantifizierungseffekte beobachtet[228] und berechnet[229]. Beide Effekte resultieren in einer stärkeren Adsorption von Protonen an die Katalysatoroberfläche, was nach dem Sabatierprinzip zu einer Blockade der aktiven Zentren führt.[230, 231] Aus kinetischer Sicht ist eine Senkung der Platinpartikeldurchmesser unter 2 nm unvorteilhaft für die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffentstehungsreaktion.

Im Hinblick auf die Stabilität von Platinpartikeln ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die Abhängigkeit der Aktivität von der Platinpartikelgröße. Die Stabilität der Platinpartikel nimmt mit sinkendem Durchmesser der Platinpartikel ab. Dies wurde durch den Verlust an elektrochemisch aktiver Oberfläche deutlich. Die ECSA eines Katalysators mit einem Partikeldurchmesser von 3 nm sank nach einem beschleunigten Alterungstest um 12 %, während dieser Wert um 35 % bei einem Partikeldurchmesser von 2,3 nm abnahm. Dabei folgt die Abnahme der ECSA mit dem Trend der berechneten Kohäsionsenergie der Platinpartikel überein (siehe Abschnitt 7.1, Tabelle 7.1). Diese nimmt ebenfalls mit sinkendem Durchmesser der Platinpartikel ab. Im Fall der Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm wurde aus der veränderten elektrochemisch aktiven Oberfläche eine Erniedrigung der Kathodenüberspannung von -0,1 mV berechnet, während bei dem Katalysator mit einem mittleren Platinpartikeldurchmesser von 2,3 nm eine Senkung von 13 mV ermittelt wurde. Beschleunigte Alterungstest an Platinpartikeln mit einem Durchmesser von 1 nm führten nach nur 250 Zyklen im Bereich von 0 bis 1,2 V zu einer Vergrößerung des Durchmessers auf 2 nm.[189] Um die Langzeitstabilität der Platinpartikel zu erhöhen, wird in der Literatur die Verwendung von anderen Trägermaterialien wie Kohlenstoffnanoröhrchen[232] oder Titanoxid[233] untersucht. Jedoch kommen diese Studien zum dem Schluss, dass die Platinpartikeldegradation unabhängig vom Trägermaterial ist. Aus Sicht der Langzeit-

stabilität, vor allem in Hinblick auf eine dynamische Betriebsweise des PEM-Elektrolyseurs mit häufigen Start/Stopppzyklen, sollte ein Platinpartikeldurchmesser von 2 nm nicht unterschritten werden, damit der Verlust an elektrochemisch aktiver Oberfläche auf der Kathode zu einer möglichst geringen Erhöhung der Zell- bzw. Stackspannung führt.

Die Befunde dieser Arbeit, zusammengenommen mit den Beobachtungen der hier diskutierten Referenzen, legen nahe, dass 2 nm der optimale Partikeldurchmesser für PEM-Elektrolyseure ist, die konstant bei einer Stromdichte von 2 bis 3 A cm⁻² ohne Unterbrechungen betrieben werden sollen, da hier ein guter Kompromiss zwischen den gegensätzlichen Anforderungen von einer niedrigen Kathodenbeladung, der Langzeitstabilität und der Kathodenüberspannung vorliegt. Bei PEM-Elektrolyseuren, die an erneuerbare Energiequellen gekoppelt sind und häufig an und ausgeschaltet werden, sollte der Platinpartikeldurchmesser 3 nm bei einer Kathodenbeladung von min. 0,05 mg_{Pt} cm⁻² betragen, damit die Langzeitstabilität der Kathode gewährleistet ist.

8.2 Degradationsmechanismus

Es stellt sich nun die Frage, welche Mechanismen bei welchen Bedingungen für die Degradation der Platinkatalysatoren unter PEM-Elektrolysebedingungen verantwortlich sind. Um diese Frage zu klären, wurden die Kathodenkatalysatoren beschleunigten Alterungstests unterzogen, bei denen durch Zyklieren des Kathodenpotentials im Bereich von -0,01 bis 0,9 V vs. RHE alle Anfahr- und Ausschaltvorgänge eines PEM-Elektrolyseurs während seiner Lebensdauer simuliert wurden.[116] Da der Potentialbereich -0,01 bis 0 V vs. RHE miteinbezogen wurde, wurden unterschiedliche Stromdichten an der Kathode erzeugt, so dass auch eine dynamische Betriebsweise der Katalysators simuliert wurde. Die Simulation der gesamten Lebensdauer eines Elektrolyseurs führte zu einem Wachstum der mittleren Partikeldurchmesser der untersuchten Katalysatoren (siehe Tabelle 8.1).

Tabelle 8.1: Zusammenstellung der Partikelgrößenveränderung vor und nach den beschleunigten Alterungstests der unterschiedlichen katalysatorbeschichteten Membranen mit Kathodenbeladungen von 0,8, 0,05 und 0,01 mg_{Pt} cm⁻².

Beladung / mg cm ⁻²	d _{vorher} / nm	d _{nachher} / nm	Änderung / %
0,01 ^a	2,3 ± 0,7	3,1 ± 0,8	26
0,05 ^b	3,2 ± 0,6	4,1 ± 1,1	22
0,8 ^c	3,0 ± 0,6	3,8 ± 1,0	21

a) Hispec 2000, b) Hispec 3000 und c) Hispec 9100

Aus den Partikelgrößenverteilungen vor und nach den beschleunigten Alterungstest geht hervor, dass eine Abnahme an Partikeln mit einem Durchmesser von d_{Pt} < 2,5 nm und

eine Zunahme an Partikeln mit einem Durchmesser von über 4 nm stattgefunden hat (siehe Abschnitt 7.1). Dies deutet auf eine Smochulowskireifung (siehe Abschnitt 2.5.2) und auf eine Auflösung der Platinpartikel als Alterungsmechanismus hin (siehe Abschnitt 2.5.2). Um die zugrunde liegenden Mechanismen genauer zu untersuchen, wurden IL-TEM-Experimente unter statischen Bedingungen (Simulation einer konstanten Betriebsweise eines Elektrolyseurs bei einer Stromdichte), Simulationen der An- und Abschaltvorgänge und beschleunigte Alterungstests durchgeführt. Sowohl unter simulierten, konstanten Bedingungen als auch bei der Simulation der An- und Abschaltphasen wurde eine Migration der Platinpartikel und die Bildung von Agglomeraten beobachtet. Eine Verkleinerung des Durchmessers von freistehenden Platinprimärpartikeln wird nicht beobachtet, so dass eine Platinauflösung als Degradationsmechanismus ausgeschlossen werden kann. Die gleichen Ergebnisse werden bei Experimenten mit einer Dauer von einer Woche und nach einem Tag vorgefunden, so dass angenommen werden kann, dass die Migration der Platinpartikel schon nach einem Tag beendet ist. Mittels der IL-TEM-Experimente und XPS-Untersuchungen wurde gezeigt, dass durch das Anlegen eines negativen Potentials an die Arbeitselektrode (TEM-Netzchen) und der daraus resultierenden Gasentwicklung eine Migration der Platinpartikel einsetzt (siehe Abschnitt 7.2, Abbildung 7.18 und 7.19). Das negative Potential verursacht eine Steigerung der Platinpartikelmobilität, indem zum einen eine Reduktion von funktionellen Gruppen auf der Trägermaterialoberfläche, die als Anker für die Platinpartikel dienen, stattfindet. Zum anderen bildet sich eine Hülle aus adsorbierten Wasserstoff auf der Oberfläche der Platinpartikel aus, die zu einer Erhöhung des Abstandes zwischen den Platinpartikeln und dem Support führt. Mit Hilfe der TEM-Aufnahmen konnte eine Bildung von Agglomeraten und vereinzelt Aggregaten gezeigt werden, was ein Beweis für die Smoluchowski-Reifung ist. Somit kommen die beschleunigten Alterungstest an CCMs und die IL-TEM-Experimente zum gleichen Ergebnis, jedoch auf unterschiedlichen Zeitskalen.

Die Dauer eines beschleunigten Alterungstest beträgt 6,5 h und die eines IL-TEM-Experiments 1 Tag. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Partikelmigration schon nach 6,5 h beendet ist oder durch die Potentialzyklisierung der Kathode beschleunigt wird. In den TEM-Aufnahmen nach den beschleunigten Alterungstests an CCMs wurden ausschließlich Platinprimärpartikel beobachtet, deren mittlere Durchmesser im Vergleich zu ihrem Anfangszustand angestiegen ist. Die Menge an Agglomeraten sank stark ab. Das Zyklieren bewirkt eine Beschleunigung der Partikelkoaleszenz. Bei einem ähnlichen IL-TEM-Experiment wurde ein Partikelwachstum nicht beobachtet, da die obere Potentialgrenze der Zyklovoltammogramme auf 0,6 V vs RHE herabgesetzt werden musste. Lag diese ebenfalls bei 0,9 V vs RHE, wurde eine Auflösung des Gold-TEM-Netzchens und eine Abscheidung von Gold auf Platinpartikeln vorgefunden, was eine Verfälschung der Messung bewirkte. Jedoch wurde hier in beiden Fällen auch eine Partikelmigration beobachtet. Basierend auf den Ergebnissen der beschleunigten Alterungstest verursacht das Zyklieren

bis zu einem Potential von 0,9 V vs RHE eine Beschleunigung der Alterung. Bei diesem Potential setzt die Bildung von Oxiden auf der Oberfläche der Platinpartikel ein. Durch das Anlegen von kleinen Potentialen ($< 0,8$ V vs. RHE) wird diese Oxidschicht reduziert, was eine Aufrauung und Umstrukturierung der Oberfläche der Platinpartikel bewirkt.[125] Die Koordinationszahl der Oberflächenatome nimmt ab und das chemischen Potential dieser zu. Stehen nun zwei Platinpartikel aufgrund der Partikelmigration in Kontakt, ist das Bestreben dieser Partikel aufgrund der veränderten Oberfläche durch das Zyklieren und des höheren chemischen Potentials hoch, die Oberfläche und somit das chemische Potential zu minimieren. Die Koaleszenz diese Partikel wurde durch das Zyklieren beschleunigt.

Bei den IL-TEM-Versuchen wurde ein konstantes Potential angelegt, was einer konstanten Stromdichte entspricht, während das Zyklieren eine dynamische Betriebsweise des Elektrolyseurs widerspiegelt. Die IL-TEM-Versuche haben gezeigt, dass die Partikelmigration sofort einsetzt und nach einem Tag beendet ist. Unter der Annahme, dass die Oxidbildung und deren Reduzierung bei den simulierten An- und Abfahrvorgängen eines Elektrolyseurs zu einer Beschleunigung der Partikelkoaleszenz im Vergleich zu einer konstanten Betriebsweise des Elektrolyseurs führt, bewirkt eine dynamische Betriebsweise eines PEM-Elektrolyseurs mit zahlreichen Abschaltvorgängen eine beschleunigte Alterungsrate der Kathode.

Um der beschleunigten Alterung durch die Abschaltvorgänge entgegenzuwirken, muss der Anstieg des Kathodenpotential auf Werte > 0 V vs. RHE unterbunden werden. Wie in Abschnitt 7.1 dargelegt wurde, ist der permeierende Sauerstoff für den Anstieg des Kathodenpotentials verantwortlich. Durch die Optimierung der Membraneigenschaften hinsichtlich einer geringeren Sauerstoffpermeationsrate kann die Alterung der Kathode verlangsamt werden.

Des Weiteren kann durch das Anlegen einer Schutzspannung das Kathodenpotential bei Werten zwischen 0 und 0,1 V vs. RHE gehalten werden. In dem Potentialbereich $0 < \text{Kathodenpotential} < 0,1$ V vs. ist keine Kathodenalterung zu erwarten. (siehe Abschnitt 7.18)

8.3 Neue Katalysatoren

Im Abschnitt 8.2 wurde der Einfluss der Platinpartikelgröße auf die Kathodenüberspannung diskutiert. Das Ergebnis dieser Diskussion ist, dass die Austauschstromdichte von Platin im Bereich von 2 nm bis 4 nm unabhängig von dem Platinpartikeldurchmesser ist. Jedoch keine Senkung der Überspannung durch eine höhere Platinoberfläche erzielt werden, was durch eine Reduzierung der Platinpartikeldurchmesser erreicht werden kann. Eine weitere Möglichkeit die Kathodenüberspannung zu senken ist die Erhöhung der Austauschstromdichte des Platins. Eine Steigerung der Aktivität des Platins bezüglich der HER ist durch Legieren mit Metallen wie Bismuth[111], Nickel[110] oder Palladium[109] möglich. Des Weiteren führt eine poröse Struktur des Katalysators zu einer hohen akti-

ven Oberfläche, was sich ebenfalls positiv auf die Aktivität des Katalysators auswirkt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun diese beiden Ansätze kombiniert und mikroporöse Katalysatoren aus PtNi und PtBi hergestellt. Diese neuen Katalysatoren wurden synthetisiert, physiko- und elektrochemischen charakterisiert und einer Säurebehandlung unterzogen, damit eine mikroporöse Struktur erzeugt wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Kapitel 5.2 vorgestellt. STEM-Aufnahmen der beiden ausgelaugten Katalysatoren zeigen eine erfolgreiche Bildung einer mikroporösen Struktur beim PtBi-Katalysator an, was sich auch in einem Anstieg der elektrochemischen Oberfläche von 5 auf $92 \text{ m}^2 \text{ g}_{Pt}$ widerspiegelte. Die gemessene Austauschstromdichte dieses Katalysators liegt bei 64 mA cm^{-2} und ist um 37% höher als die Austauschstromdichte des kommerziell erhältlichen Katalysators Hispec 2000. Aus den Polarisationskurven dieses Katalysators (siehe Abbildung 6.7), die anhand von Messungen an drei CCMs ermittelt worden sind, konnte auch eine Steigerung der Austauschstromdichte ausgemacht werden. Bei gleicher Platinbeladung und einer ECSA von $82 \text{ m}^2 \text{ g}_{Pt}$ liegen sowohl die gemessenen als auch die iR-korrigierten Polarisationskurven des PtBi-Katalysators im Bereich von 0 bis $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ unter denen des kommerziellen Katalysators, der eine ECSA von $121 \text{ m}^2 \text{ g}_{Pt}$ aufweist. Somit können Effekte der elektrochemisch aktiven Oberfläche ausgeschlossen werden und auf eine höhere Austauschstromdichte zurückgeführt werden. Jedoch ist die Steigung der iR-korrigierte Kurve des ausgelaugten PtBi-Katalysators deutlich höher als die des kommerziellen Katalysators. Diese Beobachtung kann durch einen höheren Durchtrittsfaktor α erklärt werden.[91] Der höhere Durchtrittsfaktor des ausgelaugten PtBi-Materials kann durch einen *particle confinement* Effekt erklärt werden. Durch die poröse Struktur des PtBi-Katalysators kann der gebildete Wasserstoff nicht schnell genug aus dem Porennetzwerk entweichen. Dies führt zu einer Blockierung von aktiven Zentren und begünstigt die Rückreaktion.

Im Vergleich zu den Ergebnissen von Debe *et al*[18] und Wang[17] zeigte der ausgelaugte PtBi-Katalysator kleinere Zellspannungen bei einer Kathodenbeladung von $0,01 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$. Somit ist dieser Katalysator ein vielversprechender Katalysator für die Kathode eines PEM-Elektrolyseurs. Durch eine Optimierung der Synthese kann eine höhere Porosität erzielt werden, was zu einer Senkung des Durchtrittsfaktors führt. Die Synthese dieser Partikel wurde in einer Wasserstoffatmosphäre bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Durch Senken der Temperatur und durch die Verwendung eines geringeren Wasserstoffanteils kann der mittlere Partikeldurchmesser gesenkt werden[90], was zu einer Erhöhung der ECSA beiträgt. Zudem kann das Auslaugen der synthetisierten Partikel unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Dies führt nicht zu einer mikroporösen Struktur, sondern zu der Bildung einer Kern/Schale-Struktur.[96]

Kapitel 9

Zusammenfassung

In der PEM-Wasserelektrolyse wird Platin, das auf Ruß geträgert ist, als Katalysator auf der Kathode verwendet, da dieses Material die höchste Aktivität für die Wasserstoffentstehungsreaktion zeigt. Jedoch ist Platin ein kostenintensives Material. Ein Ansatz um die Kosten der Kathode zu senken ist die Reduktion des Edelmetallanteils. Dies kann durch den Einsatz von neuartigen Katalysatoren mit einer höheren spezifischen Aktivität geschehen oder durch die Erhöhung der Katalysatorausnutzung konventioneller Katalysatoren mit sukzessiver Verkleinerung der Katalysatormenge. Beide Ansätze wurden im Rahmen dieser Arbeit verfolgt und die Auswirkungen der Reduktion der Platinmenge in der Kathode auf die Performance und Stabilität untersucht. Zusammenfassend wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Die Austauschstromdichte von Platinpartikeln ist unabhängig von deren Durchmesser. Für die Untersuchung der Struktur/Aktivitäts- und Struktur/Stabilitätsbeziehungen wurden vier kommerzielle Katalysatoren mit Platinpartikeldurchmessern zwischen 2,2 und 4 nm physikochemisch und elektrochemisch untersucht. Mittels Experimenten an der rotierenden Scheibenelektrode wurde die elektrochemisch aktive Oberfläche bestimmt. Diese sinkt mit zunehmenden Radius der Platinpartikel. Untersuchungen an Gasdiffusionselektroden zeigen keinen Einfluss des Durchmesser der Platinpartikel der untersuchten Katalysatoren auf die spezifische Aktivität. Somit bestimmt die Platinbeladung der Kathode sowie die elektrochemisch aktive Oberfläche der Katalysatoren die Überspannung der Kathode. Aufgrund von kinetischen und thermodynamischen Betrachtungen wurden Platinpartikel mit einem Durchmesser kleiner 2 nm als mögliche Katalysatoren ausgeschlossen, da diese Partikel instabil sind.

Die Austauschstromdichte von Platin konnte um 37 % erhöht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Katalysatoren auf Basis von Platinlegierungen hergestellt und charakterisiert. Dabei lag das Ziel in der Erhöhung der Austauschstromdichte von Platin. Der Arbeitsansatz dabei ist eine Steigerung der Austauschstromdichte des Platins bezüg-

lich der HER durch Legieren mit Metallen wie Bismuth[111] oder Nickel[110]. Durch Ligandeneffekte der Legierungsmetalle wird die elektronische Struktur des Platins modifiziert, sodass die Ad- und Desorption von Wasserstoff und Protonen von der Katalysatoroberfläche schneller abläuft. Das synthetisierte, säurebehandelte PtBi-Material hat eine um 37 % höhere Austauschstromdichte als Platin. Jedoch hat dieses Material einen höheren Durchtrittsfaktor (0,6) als konventionelle Platinkatalysatoren (0,5), so dass die Performance dieses Material nur bei kleineren Stromdichten zwischen 0 und 1,5 A cm⁻² über der von Platin liegt.

Die Reduzierung der Kathodenbeladung auf 0,05 mg_{Pt} cm⁻² bewirkt eine geringe Verschlechterung der Performance Mit Hilfe der unterschiedlichen kommerziellen Katalysatoren wurden CCMs mit Kathodenbeladungen von 0,8, 0,05 und 0,01 mg_{Pt}cm⁻² hergestellt und elektrochemisch analysiert. Die Reduktion der Kathodenbeladung von 0,8 auf 0,01 mg_{Pt}cm⁻² führt zu einer positiven Parallelverschiebung der gemessenen Polarisationskurven um 42 mV. Somit wurde die Beladung der Kathode erfolgreich um den Faktor 80 reduziert, während die Zelleffizienz bei 3 A cm⁻² um 1,5 % gesenkt wurde. Bei einer Reduzierung auf 0,05 mg_{Pt} cm⁻² wurde die Zelleffizienz nur um 0,4 % verschlechtert.

Die Reduzierung der Kathodenbeladung auf 0,05 mg_{Pt} cm⁻² führt nicht zur Erhöhung der Kathodendegradation Die Kathoden von CCMs mit Beladungen zwischen 0,8 und 0,05 mg_{Pt} cm⁻² wurden im Bereich von -0,01 bis 0,9 V vs. RHE zyklisiert, um eine beschleunigte Alterung zu simulieren. Es wurde erfolgreich gezeigt, dass der beschleunigte Alterungstest ein Wachstum der Platinpartikel bewirkt hat, so dass die ECSA verkleinert wurde. Dabei zeigte sich ein größerer Verlust an elektrochemisch aktiver Oberfläche bei Kathoden mit einer Beladung von 0,01 mg_{Pt}cm⁻², die aus einem Katalysator mit einer Partikelgröße von 2,3 nm bestehen. Die Zelleffizienz nahm um 1,1 % ab. Hierbei ist die ECSA um 39 % gesunken und eine positive Parallelverschiebung der Polarisationskurve um 23 mV trat auf, während die elektrochemisch aktive Oberfläche der Kathoden mit einer Beladung von 0,8 mg_{Pt}cm⁻² und einer Partikelgröße von 3 nm um 12 % abgenommen hat. Die Polarisationskurve wurde positiv um 7 mV verschoben. Bei einer Kathodenbeladung von 0,05 mg_{Pt} cm⁻² wird die Polarisationskurve positiv um 8 mV verschoben und die ECSA nahm um 27 % ab. Eine Abnahme der Zelleffizienz um 0,4 % war die Folge. Bei dem beschleunigten Alterungstest wurde festgestellt, dass der Verlust an ECSA höher ausfällt, je kleiner der Anfangsdurchmesser der Platinpartikel ist. Mit sinkendem Durchmesser der Platinpartikel, sinkt die kohäsive Energie und somit die Stabilität der Partikel.

Die Wanderung von Platinpartikeln während des kontinuierlichen Betriebs des PEM-Elektrolyseurs wurde als Degradationsmechanismus identifiziert. Zuletzt wurde der Alterungsmechanismus mittels IL-TEM untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Migration

der Platinpartikel auf dem Kohlenstoffsupport für die Bildung von Agglomeraten verantwortlich ist. Aufgrund der Smochulowskireifung bilden diese später Aggregate, was einen Verlust an elektrochemisch aktiver Oberfläche und eine Erhöhung der Kathodenüberspannung bewirkt.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion der Kathodenbeladung auf $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ einer sehr geringen Verschlechterung der Zellperformance führt. Mit Hilfe dieser Ergebnisse ist es möglich, die Investitionskosten eines PEM-Elektrolyseurs zu senken, ohne dass die Betriebskosten erhöht werden. Zum ersten Mal wurde mit Hilfe eines beschleunigten Alterungstest alle Anfahr- und Ausschaltprozesse eines Elektrolyseurs während seiner Standzeit simuliert und der Effekt auf die Kathode untersucht. Mit Hilfe dieser Daten ist es nun möglich langzeitstabile Kathoden zu entwickeln, die eine geringe Alterung und einen geringen Platingehalt aufweisen.

Kapitel 10

Abkürzungen

CCM	mit Katalysator beschichtete Membran
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ECSA	Elektrochemisch aktive Oberfläche
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EXAFS	englisch extended X-ray absorption fine structure
LSV	engl. linear sweep voltammogram
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas
IL-TEM	TEM-Untersuchung an identischen Probenstellen
h	Stunde
HER	Wasserstoffentstehungsreaktion
HOR	Wasserstoffoxidationsreaktion
min	Minute
OER	Sauerstoffentstehungsreaktion
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
PEM	Polymerelektrolyt-Membran
RDE	rotierende Scheibenelektrode
RHE	reversible Wasserstoffelektrode
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

Kapitel 11

Formelzeichen

c	Konzentration
d	Durchmesser
η	Überspannung
E_A	Aktivierungsenergie
$ E_{coh} $	Kohäsionsenergie
j	Stromdichte
j_0	Austauschstromdichte
j_A	Stromdichte der Oxidationsreaktion
j_K	Stromdichte der Reduktionsreaktion
k_0	Standardreaktionskonstante
μ	chemisches Potential
n	Anzahl an Elektronen
N	Anzahl an Platinatomen
φ_{00}	Galvanipotentiale
r	Radius
t	Zeit
T	Temperatur
V_{diss}	Auflösungspotential
V_{Pt}	molare Volumen von Platin
Z	Kernladungszahl

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung eines PEM-Wasserelektrolyseurs	8
2.2	Vulkan-Kurve für die Austauschstromdichte der HER	14
2.3	PDOS nach Chemisorption des H-Atoms an (111)-Metalloberflächen	15
2.4	Dichtefunktionaltheorie-Ergebnisse der Berechnung von freien Adsorptionsenthalpien von Wasserstoff an Oberflächen von Modellkatalysatoren. Hierzu wurde die Oberfläche des Wirtsmetalls modifiziert, sodass die zweite Lage aus einem Fremdmetall besteht. Die Spalten zeigen die Elemente des Fremdmetalls an und die Zeilen die Elemente des Wirtsmetalls.[33]	21
2.5	Schematische Darstellung der Kohlenstoffkorrosion.	27
2.6	Schematische Darstellung der Smoluchowski-Reifung.	28
2.7	Schematische Darstellung der Ostwald-Reifung.	28
3.1	Zyklovoltammogramm von kohlenstoffgeträgertem Platin.	37
3.2	Voltammogramm zur Bestimmung der Austauschstromdichte.	38
3.3	Verlauf des OCV einer Gasdiffusionselektrode und einer rotierenden Scheibenelektrode.	40
4.1	Messzelle mit Dreielektrodenkonfiguration.	45
5.1	Repräsentative TEM-Aufnahmen der kommerziell erhältlichen Hispec Katalysatoren.	54
5.2	Größenverteilung der Platinpartikel der kommerziell erhältlichen Katalysatoren a) Hispec 2000 (9 % Pt) b) Hispec 3000 (18,7 % Pt) c) Hispec 4000 (38,5 % Pt) und d) Hispec 9100 (55 % Pt), die mit Hilfe der TEM-Aufnahmen ermittelt worden ist. Für jede Analyse wurden 200 Partikel gezählt.	55
5.3	Pulverdiffraktogramme der kommerziellen Katalysatoren Hispec 2000, Hispec 3000 , Hispec 9100 und Hispec 4000. Der mit C markierte Bereich rührt vom amorphen Kohlenstoff des Supports her.	56
5.4	Repräsentatives XPS-Spektrum eines kommerziellen Pt/C-Katalysators (Hispec 3000).	57

5.5	Repräsentative Zyklovoltammogramme der kommerziell erhältlichen Katalysatoren Hispec 2000 und 3000, die bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV s^{-1} in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C aufgenommen wurden.	58
5.6	Repräsentative Voltammogramme der kommerziellen Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100, die in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C mit einer rotierenden Scheibenelektrode unter einer Wasserstoffatmosphäre gemessen wurden.	60
5.7	Zusammenstellung der auf der rotierenden Scheibenelektrode gemessenen, gemittelten Austauschstromdichten der unterschiedliche, kommerziell erhältlichen Katalysatoren.	60
5.8	Repräsentative Voltammogramme der kommerziell erhältlichen Katalysatoren Hispec 2000, 3000, 4000 und 9100, die in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C mit Gasdiffusionselektroden unter einer Wasserstoffatmosphäre gemessen wurden.	61
5.9	Zusammenfassung der gemessenen Austauschstromdichten der kommerziellen Katalysatoren, die mittels Gasdiffusionselektroden in $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ unter einer Wasserstoffatmosphäre bei 25°C gemessen wurden. . .	62
5.10	Zusammenfassung der ICP-OES Ergebnisse der selbsthergestellten Legierungskatalysatoren: Massenanteile des Platins und der anderen Legierungskomponente. d.a. steht in diesem Zusammenhang für dealloyed bzw. nach der Säurebehandlung.	65
5.11	Zusammenfassung der ICP-OES Ergebnisse der selbsthergestellten Legierungskatalysatoren: Stoffmengenverhältnis des Platins und der anderen Legierungskomponente. d.a. steht in diesem Zusammenhang für dealloyed bzw. nach der Säurebehandlung.	65
5.12	Pulverdiffraktogramme der PtNi- und PtBi-Verbindungen vor und nach dem Auslaugen. In diesem Zusammenhang steht a.l. für die ausgelaugte Form des entsprechenden Katalysators.	66
5.13	Repräsentative TEM-Aufnahmen der PtBi-Legierung A) vor und B) nach dem Auslaugen in $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure bei 100°C für 1 h.	66
5.14	Partikelgrößenverteilung der PtBi-Legierungspartikel A) vor und B) nach dem Auslaugen in $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure bei 100°C für 1 h. Hierzu wurden 200 Partikel gezählt.	67
5.15	Repräsentative STEM-Aufnahmen der PtBi-Legierung A) vor und C) nach der Säurebehandlung. Ebenfalls ist die Elementverteilung B) vor und D) nach der Säurebehandlung zu sehen.	68
5.16	Repräsentative TEM-Aufnahmen der PtNi-Legierung A) vor und B) nach dem Auslaugen in $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure bei 100°C für 1 h.	69

5.17 Partikelgrößenverteilung der Legierungspartikel A) vor und B) nach dem Auslaugen in 0,5 mol L ⁻¹ Schwefelsäure bei 100°C für 1 h. Hierzu wurden 200 Partikel gezählt.	69
5.18 Repräsentative STEM-Aufnahmen der PtNi-Legierung A) vor und C) nach der Säurebehandlung. Ebenfalls ist die Elementverteilung B) vor und D) nach der Säurebehandlung zu sehen.	71
5.19 Repräsentative Zyklovoltammogramme der ausgelaugten Katalysatoren auf PtBi- und PtNi-Basis, die bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s ⁻¹ in 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ bei 25°C aufgenommen wurden.	72
5.20 Vergleich der Voltammogramme der säure-behandelte PtBi-Legierung und des Hispec 2000 Katalysators. Diese Voltammogramme wurden in 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ bei 25°C mit RDEs unter einer Wasserstoffatmosphäre gemessen. 74	74
5.21 Gemittelte Voltammogramme des kommerziell erhältlichen Katalysators Hispec 2000 und des ausgelaugten Katalysators auf Basis von PtBi, die in 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ bei 25°C in Form von Gasdiffusionselektroden unter einer Wasserstoffatmosphäre gemessen wurden. Für jeden Katalysator wurden drei Kurven gemessen.	75
5.22 Logarithmische Auftragung der Austauschstromdichten, die bei fünf unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 283,15 bis 303,15 K bestimmt wurden, als Funktion der inversen Temperatur.	76
6.1 Gemittelte Polarisationskurven von unterschiedlich beladenen katalysatorbeschichteten Membranen (Nafion 117) mit Kathodenbeladungen zwischen 0,8 und 0,01 mg _{Pt} cm ⁻² und einer Anodenbeladung von 2,25 mg _{Ir} cm ⁻² . Die Messungen wurden bei Atmosphärendruck, einer Temperatur von 80°C, beidseitigem Wasserfluss von 25 ml min ⁻¹ aufgezeichnet. Die Zellfläche lag bei 17,64 cm ⁻² . Für jede Beladung wurden drei CCMs gemessen.	80
6.2 Berechnete Kathodenüberspannungen unterschiedliche Kathodenbeladungen und für unterschiedliche Stromdichten.	84
6.3 Berechnete Zellspannungen anhand von Daten aus [184] und der Überspannungen aus Abbildung 6.2.	86
6.4 Berechnete Zelleffizienzen der Daten aus Abbildung 6.3.	87
6.5 Auswirkung der Platinpartikelradien auf die Überspannung.	88
6.6 Auswirkung der Austauschstromdichte auf die Überspannung.	90

6.7	Gemittelte Polarisationskurven von unterschiedlichen katalysatorbeschichteten Membranen (Nafion 117) mit Kathodenbeladungen von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ (PtBi und Hispec 2000) und einer Anodenbeladung von $2,25 \text{ mg}_{\text{Ir}}\text{cm}^{-2}$. Die Messungen wurden bei Atmosphärendruck, einer Temperatur von 80°C und beidseitigem Wasserfluss von 25 ml min^{-1} aufgezeichnet. Die Zellfläche beträgt $17,64 \text{ cm}^{-2}$	91
7.1	Repräsentative TEM-Aufnahme des kommerziell erhältlichen Katalysators Hispec 2000 A) vor und B) nach dem beschleunigten Alterungstest. Hierzu wurde die Kathode 15000 Zyklen zwischen $-0,01 \text{ V}$ und $0,9 \text{ V vs RHE}$ ausgesetzt. Dieser Katalysator wurde in Kathoden mit einer Beladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ eingesetzt.	98
7.2	Partikelgrößenverteilungen des kommerziell erhältlichen Katalysators Hispec 2000 vor und nach dem beschleunigten Alterungstest. Hierzu wurde die Kathode 15000 Zyklen zwischen $-0,01 \text{ V}$ und $0,9 \text{ V vs RHE}$ ausgesetzt. Es wurden jeweils 200 Partikel analysiert.	99
7.3	Vergleich der Wasserstoffadsorptionsbereiche von CVs einer Kathode vor und nach einem beschleunigten Alterungstest.	101
7.4	Gemittelte Polarisationskurven von unterschiedlichen katalysatorbeschichteten Membranen (Nafion 117) mit Kathodenbeladungen von $0,05$ und $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ und einer Anodenbeladung von $2,25 \text{ mg}_{\text{Ir}}\text{cm}^{-2}$ vor und nach dem beschleunigten Alterungstest. Die Messungen wurden bei Atmosphärendruck bei 80°C und beidseitigem Wasserfluss von 25 ml min^{-1} aufgezeichnet.	104
7.5	Anhand der der ECSA berechnete Überspannung vor und nach dem beschleunigten Alterungstest bei verschiedenen Kathodenbeladungen.	106
7.6	Zellspannungen die anhand der 3M Zellcharakteristika[184] und der Kathodenüberspannung berechnet wurden.	107
7.7	Polarisationskurven des PtBi-Katalysators vor und nach beschleunigten Alterungstests.	108
7.8	Repräsentative TEM-Aufnahme des Katalysators PtBi A) vor und B) nach dem beschleunigten Alterungstest. Hierzu wurde die Kathode 15000 Zyklen zwischen $-0,01 \text{ V}$ und $0,9 \text{ V vs RHE}$ ausgesetzt. Dieser Katalysator wurde in Kathoden mit einer Beladung von $0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ eingesetzt.	109
7.9	Partikelgrößenverteilungen des Katalysators PtBi vor und nach dem beschleunigten Alterungstest. Hierzu wurde die Kathode 15000 Zyklen zwischen $-0,01 \text{ V}$ und $0,9 \text{ V vs RHE}$ ausgesetzt. Es wurden jeweils 200 Partikel analysiert.	110

7.10 Abschätzung des Fehlers der IL-TEM-Methode durch die Analyse von 5 unterschiedlichen TEM-Netzchen vor und nach einem wiederholten Einbau in das Mikroskop. Pro Netzchen wurden 1000 Platinprimärpartikel auf ihre örtliche Veränderung untersucht.[199]	113
7.11 TEM-Aufnahme eines repräsentativen Katalysatorpartikels a) im Anfangszustand und b) nach einem einwöchigen Auslagerungsversuch in 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ bei einer Temperatur von 60 °C.[199]	114
7.12 Repräsentative Partikelgrößenverteilung der Platinpartikel a) im Anfangszustand und b) nach einem einwöchigen Auslagerungsversuch in 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ bei einer Temperatur von 60 °C.[199]	115
7.13 TEM-Aufnahmen von repräsentativen Katalysatorpartikeln vor und nach der Simulation des durchgängigen Betriebs bzw. der Start-Abschaltuntersuchung a) und c) im Anfangszustand und b) und d) nach einer Woche in 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C. Die gelben Kreise kennzeichnen Stellen, an denen eine Partikelablösung stattgefunden hat, während die roten Kreise/Pfeile eine Migration anzeigen.[199]	116
7.14 Repräsentative Platinpartikelgrößenverteilung vor und nach der Simulation der An- und Abfahrvorgänge. Die Histogramme der anderen Versuche sind im Anhang B.2 zu finden.[199]	117
7.15 Ergebnis der statistischen Auswertung des Einflusses der simulierten Betriebsmodi auf die Partikelpositionen. Hierfür wurden die Positionen von mindestens 1000 Platinprimärpartikel auf Änderungen untersucht.[199] . . .	118
7.16 TEM-Aufnahme von repräsentativen Katalysatorpartikeln vor A) und nach B) der Simulation des durchgängigen Betriebs bei einem Arbeitselektrodenpotential des Netzchens von -0,2 V vs. RHE nach 24 h in 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C. Die gelben Kreise markieren Stellen, an denen eine Partikelablösung stattgefunden hat, während die roten Kreise/Pfeile eine Migration anzeigen.[199]	120
7.17 Repräsentative Platinpartikelgrößenverteilung vor und nach dem IL-TEM-Experiment bei einem Arbeitselektrodenpotential von -0,2 V vs. RHE nach 24 h in 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C. Es wurden 200 Partikel gezählt.[199]	121
7.18 Ergebnisse der Analysen der Partikelmigration auf den TEM-Netzchen, die durch unterschiedliche Potentiale verursacht wurden. Die Experimente wurden für jedes Potential dreimal wiederholt, wobei die Positionen von mindestens 1000 Platinprimärpartikeln auf eine Veränderung der Position untersucht wurden.[199]	124

7.19 Schematische Darstellung der Vorgänge an den Platinpartikeln bei unterschiedlichen Potentialen, die zur Migration der Partikel führen. Links) Platinpartikel ohne adsorbierten Wasserstoff, mitte) Platinpartikel mit Wasserstoffhülle und rechts) Migration vom Platinpartikel in Folge von Gasblasenentwicklung.	125
A.1 C1 XPS-Spektrum einer Gasdiffusionselektrode, die mit Hispec 9100 beschichtet ist.	174
A.2 C1 XPS-Spektrum einer Gasdiffusionselektrode, die mit Hispec 9100 beschichtet ist, nach elektrochemischen Experiment bei einem Arbeitselektrodenpotential von -0,1 V vs. RHE nach 24 h in 0.5 M H ₂ SO ₄ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C.	174
A.3 C1 XPS-Spektrum einer Gasdiffusionselektrode, die mit Hispec 9100 beschichtet ist, nach elektrochemischen Experiment bei einem Arbeitselektrodenpotential von -0,2 V vs. RHE nach 24 h in 0.5 M H ₂ SO ₄ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C.	175
B.1 Repräsentative TEM-Aufnahme des Katalysators Hispec 3000 vor und nach dem beschleunigten Alterungstest.	177
B.2 Histogramme des kommerziellen Katalysators Hispec 3000 vor und nach dem beschleunigten Alterungstest.	178
B.3 Repräsentative TEM-Aufnahme und Histogramme des kommerziellen Katalysators Hispec 9100 vor und nach dem beschleunigten Alterungstest.	178
B.4 Histogramme des kommerziellen Katalysators Hispec 9100 vor und nach dem beschleunigten Alterungstest.	179
B.5 EDX-Spektrum des PtBi-Katalysators vor dem beschleunigtem Alterungstest.	179
B.6 EDX-Spektrum des PtBi-Katalysators nach dem beschleunigtem Alterungstest.	180
B.7 TEM-Aufnahme von Katalysatorpartikeln a) vor und b) nach dem beschl. Alterungstest an einem mit Katalysator beladenem TEM-Netzchen, das in 0,5 M H ₂ SO ₄ (mit Wasserstoff gesättigt) im Bereich von -0,1 V bis 0,6 vs. RHE 15000 mal bei einer Temperatur von 60 °C zyklert wurde.	181
B.8 Repräsentative Platinpartikelgrößenverteilung vor und nach dem beschleunigten Alterungstest an einem mit Katalysator beladenem TEM-Netzchen, das in 0,5 M H ₂ SO ₄ (mit Wasserstoff gesättigt) im Bereich von -0,1 V bis 0,6 vs. RHE 15000 mal bei einer Temperatur von 60 °C zyklert wurde.	181
B.9 IL-TEM-Aufnahme von repräsentativen Katalysatorpartikeln nach der Simulation des durchgängigen Betriebs.	182

B.10	Repräsentative Platinpartikelgrößenverteilung vor und nach dem IL-TEM-Experiment bei einem Arbeitselektrodenpotential von 0,1 V vs. RHE nach 24 h in 0.5 M H ₂ SO ₄ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C. Es wurden 200 Partikel gezählt.	182
B.11	TEM-Aufnahme von repräsentativen Katalysatorpartikeln nach der Simulation des durchgängigen Betriebs durch Anlegen eines Potentials von -0,1 V vs. RHE a) im Anfangszustand und b) nach 24 h in 0,5 M H ₂ SO ₄ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C. Die gelben Kreise kennzeichnen Stellen, an denen eine Partikelablösung stattgefunden hat, während die roten Kreise/Pfeile eine Migration anzeigen.	183
B.12	Repräsentative Platinpartikelgrößenverteilung vor und nach dem IL-TEM-Experiment bei einem Arbeitselektrodenpotential von -0,1 V vs. RHE nach 24 h in 0.5 M H ₂ SO ₄ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C. Es wurden 200 Partikel gezählt.	183
C.1	Gemittelte Polarisationskurven von unterschiedlichen katalysatorbeschichteten Membranen (Nafion 117) mit einer Beladung von 0,8 mg _{Pt} cm ⁻² und einer Anodenbeladung von 2,25 mg _{Ir} cm ⁻² vor und nach dem beschleunigten Alterungstest. Die Messungen wurden bei Atmosphärendruck bei 80°C, beidseitigem Wasserfluss von 25 ml min ⁻¹ aufgezeichnet. Aufgrund eines Hardwarefehlers wurde nur eine Polarisationskurve nach dem Zyklieren aufgenommen.	185
C.2	Vergleich der gemittelten Polarisationskurven der kommerziell erhältlichen Solvicores CCMs und der selbsthergestellten CCMs mit einer Beladung von 0,8 mg _{Pt} cm ⁻²	186

Tabellenverzeichnis

4.1	Zusammenstellung der verwendeten Chemikalien.	41
4.2	Einwaagen der Synthesen.	42
5.1	Zusammenfassung der Partikeldurchmesser der kommerziellen Katalysatoren	54
5.2	Zusammenfassung der Ergebnisse der XPS-Messungen an den kommerziellen Katalysatoren.	57
5.3	Zusammenfassung der gemessenen elektrochemisch aktiven Oberflächen der kommerziellen Katalysatoren.	59
5.4	Zusammenstellung der Partikeldurchmesser der selbst hergestellten Katalysatoren und deren elektrochemisch aktiven Oberflächen vor und nach der Säurebehandlung.	73
6.1	Zusammenstellung der gemessenen elektrochemisch aktiven Oberflächen und den daraus berechneten Überspannungen der unterschiedlich beladenen katalysatorbeschichteten Membranen.	81
6.2	Zusammenstellung der gemittelten elektrochemisch aktiven Oberfläche und des gemittelten Zellwiderstandes von Zellen mit PtBi und kommerziellen Katalysatoren.	93
7.1	Zusammenstellung der gemittelten elektrochemisch aktiven Oberfläche und des gemittelten Zellwiderstandes der Zellen.	99
7.2	Zusammenstellung der gemessenen, gemittelten elektrochemisch aktiven Oberflächen vor und nach den beschleunigten Alterungstests.	102
7.3	Zusammenstellung der gemessenen Zellspannungen vor und nach den beschleunigten Alterungstests und der gemessenen und erwarteten Zellspannungsänderung für unterschiedliche Kathodenbeladungen.	105
7.4	Vergleich der Katalysatoren PtBi und Hispec 2000.	110
8.1	Zusammenstellung der Partikelgrößenveränderung vor und nach den beschleunigten Alterungstests der unterschiedlichen katalysatorbeschichteten Membranen.	131

A.1 Zusammenstellung der XPS-Daten der mit Katalysator präparierten Gas-
elektroden, an die unterschiedliche Potentiale angelegt wurden. 173

Literatur

- [1] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 662 S.
- [2] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2004**, 935 S.
- [3] R. Peters in *Hydrogen and fuel cells, [fundamentals, technologies and applications]*, (Hrsg.: D. Stolten), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 681–714.
- [4] J. Garche in *Hydrogen and fuel cells, [fundamentals, technologies and applications]*, (Hrsg.: D. Stolten), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 715–734.
- [5] K. W. Harrison, R. Remick, G. D. Martin, A. Hoskin in *Hydrogen and fuel cells, [fundamentals, technologies and applications]*, (Hrsg.: D. Stolten), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 207–227.
- [6] C. Bourasseau, B. Guinot in *Hydrogen Production, By Electrolysis*, (Hrsg.: A. Godula-Jopek), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 311–382.
- [7] S. H. Jensen, P. H. Larsen, M. Mogensen, “Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources”, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3253–3257.
- [8] M. A. Laguna-Bercero, “Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review”, *J. Power Sources* **2012**, *203*, 4–16.
- [9] T. Smolinka, M. Günther, J. Garche, NOW-Studie: Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien, http://www.hs-ansbach.de/uploads/tx_nxlinks/NOW-Studie-Wasserelektrolyse-2011.pdf, abgerufen am 02.02.2016, Fraunhofer ISE / FCBAT, **2011**.
- [10] L. Bertuccioli, A. Chan, D. Hart, F. Lehrer, B. Madden, E. Standen, Development of water electrolysis in the EU, http://www.fch.europa.eu/sites/default/files/-study-%20electrolyser_0-Logos_0_0.pdf, abgerufen am 01.02.2016., Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, **2014**.
- [11] J. Durst, C. Simon, A. Siebel, P. J. Rheinlander, T. Schuler, M. Hanzlik, J. Heranz, F. Hasche, H. A. Gasteiger, “Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction (HOR/HER) on Pt Electrodes in Acid vs. Alkaline Electrolytes: Mechanism, Activity and Particle Size Effects”, *ECS Trans.* **2014**, *64*, 1069–1080.

- [12] W. Sheng, Z. Zhuang, M. Gao, J. Zheng, J. G. Chen, Y. Yan, "Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy", *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5848.
- [13] K. E. Ayers, C. Capuano, E. B. Anderson in, 220th ECS Meeting Boston, MA, ECS, **2012**, S. 15–22.
- [14] K. E. Ayers, E. B. Anderson, C. Capuano, B. Carter, L. Dalton, G. Hanlon, J. Manco, M. Niedzwiecki in 218th ECS Meeting, Las Vegas, NV, ECS, **2010**, S. 3–15.
- [15] P. Loferski, 2012 Minerals Yearbook. Platinum-group metals, minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/platinum/myb1-2012-plati.pdf, U.S. Geological Survey, **2013**.
- [16] F. M. Sapountzi, S. C. Divane, E. I. Papaioannou, S. Souentie, C. G. Vayenas, "The role of Nafion content in sputtered IrO₂ based anodes for low temperature PEM water electrolysis", *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *662*, 116–122.
- [17] J. X. Wang, Y. Zhang, C. B. Capuano, K. E. Ayers, "Ultralow charge-transfer resistance with ultralow Pt loading for hydrogen evolution and oxidation using Ru@Pt core-shell nanocatalysts", *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12220.
- [18] M. K. Debe, S. M. Hendricks, G. D. Vernstrom, M. Meyers, M. Brostrom, M. Stephens, Q. Chan, J. Willey, M. Hamden, C. K. Mittelsteadt, C. B. Capuano, K. E. Ayers, E. B. Anderson, "Initial Performance and Durability of Ultra-Low Loaded NSTF Electrodes for PEM Electrolyzers", *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, K165.
- [19] Vesborg, Peter C. K., B. Seger, I. Chorkendorff, "Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation", *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 951–957.
- [20] S. Meyer, A. V. Nikiforov, I. M. Petrushina, K. Köhler, E. Christensen, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, "Transition metal carbides (WC, Mo₂C, TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures", *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 2905–2911.
- [21] B. Hinnemann, P. G. Moses, J. Bonde, K. P. Jørgensen, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, "Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5308–5309.
- [22] S. Wirth, F. Harnisch, M. Weinmann, U. Schröder, "Comparative study of IVB–VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction", *Appl. Catal. B* **2012**, *126*, 225–230.
- [23] X. Long, G. Li, Z. Wang, H. Zhu, T. Zhang, S. Xiao, W. Guo, S. Yang, "Metallic Iron-Nickel Sulfide Ultrathin Nanosheets As a Highly Active Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Media", *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11900–11903.

- [24] F. Lai, Y.-E. Miao, Y. Huang, Y. Zhang, T. Liu, "Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber/Molybdenum Disulfide Nanocomposites Derived from Bacterial Cellulose for High-Efficiency Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction", *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8*, 3558–3566.
- [25] C. Wan, B. M. Leonard, "Iron-Doped Molybdenum Carbide Catalyst with High Activity and Stability for the Hydrogen Evolution Reaction", *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4281–4288.
- [26] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, H. A. Gasteiger, "Study of the Exchange Current Density for the Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions", *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B631.
- [27] H. A. Gasteiger, J. E. Panels, S. G. Yan, "Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading", *J. Power Sources* **2004**, *127*, 162–171.
- [28] W. Vogel, L. Lundquist, P. Ross, P. Stonehart, "Reaction pathways and poisons—II", *Electrochimica Acta* **1975**, *20*, 79–93.
- [29] T. L. Tan, L.-L. Wang, J. Zhang, D. D. Johnson, K. Bai, "Platinum Nanoparticle During Electrochemical Hydrogen Evolution: Adsorbate Distribution, Active Reaction Species and Size Effect", *ACS Catal.* **2015**, 2376–2383.
- [30] F. Yang, Q. Zhang, Y. Liu, S. Chen, "A Theoretical Consideration on the Surface Structure and Nanoparticle Size Effects of Pt in Hydrogen Electrocatalysis", *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19311–19319.
- [31] R. Ojani, J. B. Raouf, E. Hasheminejad, "One-step electroless deposition of Pd/Pt bimetallic microstructures by galvanic replacement on copper substrate and investigation of its performance for the hydrogen evolution reaction", *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 92–99.
- [32] X. Niu, H. Zhao, C. Chen, M. Lan, "Enhancing the Electrocatalytic Activity of Pt-Pd Catalysts by Introducing Porous Architectures", *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1416–1425.
- [33] J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. B. Chorkendorff, J. K. Nørskov, "Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution", *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 909–913.
- [34] P. Millet, R. Ngameni, S. A. Grigoriev, N. Mbemba, F. Brisset, A. Ranjbari, C. Etiévant, "PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development", *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5043–5052.
- [35] S. Sun, Z. Shao, H. Yu, G. Li, B. Yi, "Investigations on degradation of the long-term proton exchange membrane water electrolysis stack", *J. Power Sources* **2014**, *267*, 515–520.

- [36] C. Rakousky, U. Reimer, K. Wippermann, M. Carmo, W. Lueke, D. Stolten, "An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis", *J. Power Sources* **2016**, *326*, 120–128.
- [37] S. Siracusano, V. Baglio, N. van Dijk, L. Merlo, A. S. Aricò, "Enhanced performance and durability of low catalyst loading PEM water electrolyser based on a short-side chain perfluorosulfonic ionomer", *Appl. Energy* **2016**, *192*, 477–489.
- [38] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Kostka, F. Schüth, Mayrhofer, Karl J. J., "Degradation Mechanisms of Pt/C Fuel Cell Catalysts under Simulated Start–Stop Conditions", *ACS Catal.* **2012**, *2*, 832–843.
- [39] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis", *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4901–4934.
- [40] M. Rikukawa, K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers", *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1463–1502.
- [41] J. Rozière, D. J. Jones, "Non-Fluorinated Polymer Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 503–555.
- [42] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, H. Takenaka, "Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions", *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 10527–10540.
- [43] M. Schalenbach, M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, "Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover", *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 14921–14933.
- [44] M. Schalenbach, D. Stolten, "High-pressure water electrolysis: Electrochemical mitigation of product gas crossover", *Electrochim. Acta* **2015**, *156*, 321–327.
- [45] S. Stucki, G. G. Scherer, S. Schlagowski, E. Fischer, "PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100kW demonstration plants", *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 1041–1049.
- [46] M. Chandesris, V. Médeau, N. Guillet, S. Chelghoum, D. Thoby, F. Fouda-Onana, "Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density", *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 1353–1366.
- [47] K. Kinoshita, J. T. Lundquist, P. Stonehart, "Potential cycling effects on platinum electrocatalyst surfaces", *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* **1973**, *48*, 157–166.
- [48] S. A. Grigoriev, P. Millet, S. A. Volobuev, V. N. Fateev, "Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers", *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 4968–4973.

- [49] S. Trasatti, "Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine", *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1503–1512.
- [50] H. TAKENAKA, E. TORIKAI, Y. KAWAMI, N. WAKABAYASHI, "Solid polymer electrolyte water electrolysis", *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, *7*, 397–403.
- [51] J. SEDLAK, R. LAWRENCE, J. ENOS, "Advances in oxygen evolution catalysis in solid polymer electrolyte water electrolysis", *Int. J. Hydrogen Energy* **1981**, *6*, 159–165.
- [52] C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, P. Millet, "Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part II – Advanced oxygen electrodes", *Appl. Catal. B* **2016**, *182*, 123–131.
- [53] E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold, "Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte", *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3945–3952.
- [54] J. C. Cruz, S. Rivas, D. Beltran, Y. Meas, R. Ornelas, G. Osorio-Monreal, L. Ortiz-Frade, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, "Synthesis and evaluation of ATO as a support for Pt-IrO₂ in a unitized regenerative fuel cell", *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 13522–13528.
- [55] X. Wu, K. Scott, "RuO₂ supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for polymer electrolyte membrane water electrolyzers", *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 5806–5810.
- [56] J. Xu, G. Liu, J. Li, X. Wang, "The electrocatalytic properties of an IrO₂/SnO₂ catalyst using SnO₂ as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction", *Electrochim. Acta* **2012**, *59*, 105–112.
- [57] C. Rozain, P. Millet, "Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells", *Electrochim. Acta* **2014**, *131*, 160–167.
- [58] S. Siracusano, N. van Dijk, E. Payne-Johnson, V. Baglio, A. S. Aricò, "Nanosized IrO_x and IrRuO_x electrocatalysts for the O₂ evolution reaction in PEM water electrolyzers", *Appl. Catal. B* **2015**, *164*, 488–495.
- [59] J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasché, J. Herranz, H. A. Gasteiger, "New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism", *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2255.
- [60] J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandalov, U. Stimming, "Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution", *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, J23.
- [61] S. Trasatti, "Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals", *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* **1972**, *39*, 163–184.

- [62] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, xxx, 1072.
- [63] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, A. Clark, H. A. Gasteiger, "Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC", *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B279.
- [64] E. Skúlason, V. Tripkovic, M. E. Björketun, S. Gudmundsdóttir, G. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, H. Jónsson, J. K. Nørskov, "Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations", *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18182–18197.
- [65] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, "Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts", *Science* **2007**, *317*, 100–102.
- [66] B. Hammer, J. K. Nørskov, "Why gold is the noblest of all the metals", *Nature* **1995**, *376*, 238–240.
- [67] Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, "Advancing the electrochemistry of the hydrogen-evolution reaction through combining experiment and theory", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 52–65.
- [68] M. Mavrikakis, "Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces", *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2819–2822.
- [69] J. R. Kitchin, "Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces", *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 156801.
- [70] L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, R. Hoyer, D. M. Kolb, "Tuning reaction rates by lateral strain in a palladium monolayer", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2080–2084.
- [71] Q. Jia, C. U. Segre, D. Ramaker, K. Caldwell, M. Trahan, S. Mukerjee, "Structure–property–activity correlations of Pt-bimetallic nanoparticles: A theoretical study", *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 604–613.
- [72] Z.-B. Ding, F. Wu, Y.-C. Wang, H. Jiang, "Theoretical studies of the work functions of Pd-based bimetallic surfaces", *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 214706.
- [73] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, "Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts", *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 454–460.
- [74] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBreen, "Effect of Preparation Conditions of Pt Alloys on Their Electronic, Structural, and Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction - XRD, XAS, and Electrochemical Studies", *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4577–4589.

- [75] S. Mukerjee, "Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction", *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1409.
- [76] C. Ranjan, R. Hoffmann, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, "Electronic Effects in CO Chemisorption on Pt–Pb Intermetallic Surfaces: A Theoretical Study", *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17357–17369.
- [77] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 9–35.
- [78] K. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Markovic, "Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts", *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3181–3188.
- [79] N. M. Marković, B. N. Grgur, C. A. Lucas, P. N. Ross, "Surface electrochemistry of CO on Pt(110)-(1 × 2) and Pt(110)-(1 × 1) surfaces", *Surf. Sci.* **1997**, *384*, L805–L814.
- [80] D. J. Evans, C. J. Pickett, "Chemistry and the hydrogenases", *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 268.
- [81] S. C. Lee, R. H. Holm, "Speculative synthetic chemistry and the nitrogenase problem", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 3595–3600.
- [82] A. B. Laursen, S. Kegnæs, S. Dahl, I. Chorkendorff, "Molybdenum sulfides - efficient and viable materials for electro - and photoelectrocatalytic hydrogen evolution", *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5577.
- [83] P. D. Tran, M. Nguyen, S. S. Pramana, A. Bhattacharjee, S. Y. Chiam, J. Fize, M. J. Field, V. Artero, L. H. Wong, J. Loo, J. Barber, "Copper molybdenum sulfide: a new efficient electrocatalyst for hydrogen production from water", *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8912.
- [84] D. Merki, H. Vrubel, L. Rovelli, S. Fierro, X. Hu, "Fe, Co, and Ni ions promote the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide films for hydrogen evolution", *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2515.
- [85] Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, "MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction", *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296–7299.
- [86] D. J. Li, U. N. Maiti, J. Lim, D. S. Choi, W. J. Lee, Y. Oh, G. Y. Lee, S. O. Kim, "Molybdenum sulfide/N-doped CNT forest hybrid catalysts for high-performance hydrogen evolution reaction", *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1228–1233.

- [87] P. Liu, J. A. Rodriguez, "Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe] hydrogenase to the Ni₂P(001) surface: the importance of ensemble effect", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14871–14878.
- [88] E. J. Popczun, J. R. McKone, C. G. Read, A. J. Biacchi, A. M. Wiltrout, N. S. Lewis, R. E. Schaak, "Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction", *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9267–9270.
- [89] X. Fan, Z. Peng, R. Ye, H. Zhou, X. Guo, "M₃C (M: Fe, Co, Ni) Nanocrystals Encased in Graphene Nanoribbons: An Active and Stable Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions", *ACS Nano* **2015**, *9*, 7407–7418.
- [90] D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, "Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts", *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 81–87.
- [91] D. Wang, Y. Yu, J. Zhu, S. Liu, D. A. Muller, H. D. Abruña, "Morphology and activity tuning of Cu₃Pt/C ordered intermetallic nanoparticles by selective electrochemical dealloying", *Nano Lett.* **2015**, *15*, 1343–1348.
- [92] G. Wang, H. Wu, D. Wexler, H. Liu, O. Savadogo, "Ni@Pt core-shell nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction", *J. Alloys Compd.* **2010**, *503*, L1–L4.
- [93] N. Kristian, Y. Yu, J.-M. Lee, X. Liu, X. Wang, "Synthesis and characterization of Cocore–Ptshell electrocatalyst prepared by spontaneous replacement reaction for oxygen reduction reaction", *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 1000–1007.
- [94] Y. Chen, F. Yang, Y. Dai, W. Wang, S. Chen, "Ni@Pt Core-Shell Nanoparticles: Synthesis, Structural and Electrochemical Properties", *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1645–1649.
- [95] Y. Chen, Z. Liang, F. Yang, Y. Liu, S. Chen, "Ni–Pt Core–Shell Nanoparticles as Oxygen Reduction Electrocatalysts: Effect of Pt Shell Coverage", *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24073–24079.
- [96] M. Heggen, M. Oezaslan, L. Houben, P. Strasser, "Formation and Analysis of Core–Shell Fine Structures in Pt Bimetallic Nanoparticle Fuel Cell Electrocatalysts", *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19073–19083.
- [97] N. Ishiguro, S. Kityakarn, O. Sekizawa, T. Uruga, T. Sasabe, K. Nagasawa, T. Yokoyama, M. Tada, "Rate Enhancements in Structural Transformations of Pt–Co and Pt–Ni Bimetallic Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Studied by in Situ Time-Resolved X-ray Absorption Fine Structure", *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15874–15883.

- [98] M. Oezaslan, P. Strasser, "Activity of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell", *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5240–5249.
- [99] M. Oezaslan, M. Heggen, P. Strasser, "Size-dependent morphology of dealloyed bimetallic catalysts: linking the nano to the macro scale", *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 514–524.
- [100] L. Gan, M. Heggen, R. O'Malley, B. Theobald, P. Strasser, "Understanding and controlling nanoporosity formation for improving the stability of bimetallic fuel cell catalysts", *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1131–1138.
- [101] C. Baldizzone, L. Gan, N. Hodnik, G. P. Keeley, A. Kostka, M. Heggen, P. Strasser, Mayrhofer, Karl J. J., "Stability of Dealloyed Porous Pt/Ni Nanoparticles", *ACS Catal.* **2015**, 5000–5007.
- [102] J. Snyder, K. Livi, J. Erlebacher, "Oxygen Reduction Reaction Performance of [MTBD][beti]-Encapsulated Nanoporous NiPt Alloy Nanoparticles", *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5494–5501.
- [103] M. A. Amin, S. A. Fadlallah, G. S. Alosaimi, "In situ aqueous synthesis of silver nanoparticles supported on titanium as active electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction", *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 19519–19540.
- [104] H. Lv, Z. Xi, Z. Chen, S. Guo, Y. Yu, W. Zhu, Q. Li, X. Zhang, M. Pan, G. Lu, S. Mu, S. Sun, "A New Core/Shell NiAu/Au Nanoparticle Catalyst with Pt-like Activity for Hydrogen Evolution Reaction", *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5859–5862.
- [105] S. A. Grigoriev, P. Millet, V. N. Fateev, "Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers", *J. Power Sources* **2008**, *177*, 281–285.
- [106] J. Durst, C. Simon, F. Hasche, H. A. Gasteiger, "Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt, Ir, Rh, and Pd Electrocatalysts in Acidic Media", *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F190–F203.
- [107] Q. Li, L. Wu, G. Wu, D. Su, H. Lv, S. Zhang, W. Zhu, A. Casimir, H. Zhu, A. Mendoza-Garcia, S. Sun, "New approach to fully ordered fct-FePt nanoparticles for much enhanced electrocatalysis in acid", *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2468–2473.
- [108] X. Wang, R. K. Ahluwalia, A. J. Steinbach, "Kinetics of Hydrogen Oxidation and Hydrogen Evolution Reactions on Nanostructured Thin-Film Platinum Alloy Catalyst", *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, F251–F261.

- [109] B. Rezaei, M. Mokhtarianpour, A. A. Ensafi, "Fabricated of bimetallic Pd/Pt nanostructure deposited on copper nanofoam substrate by galvanic replacement as an effective electrocatalyst for hydrogen evolution reaction", *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 6754–6762.
- [110] M. A. Domínguez-Crespo, E. Ramírez-Meneses, A. M. Torres-Huerta, V. Garibay-Febles, K. Philippot, "Kinetics of hydrogen evolution reaction on stabilized Ni, Pt and Ni–Pt nanoparticles obtained by an organometallic approach", *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 4798–4811.
- [111] J. Greeley, J. K. Nørskov, L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, D. M. Kolb, "Hydrogen evolution over bimetallic systems: understanding the trends", *Chemphyschem* **2006**, *7*, 1032–1035.
- [112] K. E. Ayers, E. B. Anderson, K. Dreier, K. W. Harrison, "Fueling Vehicles with Sun and Water", *ECS Trans.* **2013**, *50*, 35–46.
- [113] X. Wang, L. Zhang, G. Li, G. Zhang, Z.-G. Shao, B. Yi, "The influence of Ferric ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis performance", *Electrochim. Acta* **2015**, *158*, 253–257.
- [114] G. Wei, Y. Wang, C. Huang, Q. Gao, Z. Wang, L. Xu, "The stability of MEA in SPE water electrolysis for hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 3951–3957.
- [115] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-I. Kimijima, N. Iwashita, "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation", *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3904–3951.
- [116] E. Brightman, J. Dodwell, N. van Dijk, G. Hinds, "In situ characterisation of PEM water electrolyzers using a novel reference electrode", *Electrochem. commun.* **2015**, *52*, 1–4.
- [117] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, National Association of Corrosion Engineers, **1974**.
- [118] L. Tang, B. Han, K. Persson, C. Friesen, T. He, K. Sieradzki, G. Ceder, "Electrochemical stability of nanometer-scale Pt particles in acidic environments", *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 596–600.
- [119] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, Y.-S. Park, "Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄", *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1451–1459.

- [120] Z. Nagy, H. You, "Applications of surface X-ray scattering to electrochemistry problems", *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3037–3055.
- [121] C. T. Campbell, S. C. Parker, D. E. Starr, "The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering", *Science* **2002**, *298*, 811–814.
- [122] P. Wynblatt, N. A. Gjostein, "Particle growth in model supported metal catalysts—I. Theory", *Acta Metallurgica* **1976**, *24*, 1165–1174.
- [123] S. G. Rinaldo, J. Stumper, M. Eikerling, "Physical Theory of Platinum Nanoparticle Dissolution in Polymer Electrolyte Fuel Cells", *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5773–5785.
- [124] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan, "Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells", *Top. Catal.* **2007**, *46*, 285–305.
- [125] E. F. Holby, D. Morgan, "Application of Pt Nanoparticle Dissolution and Oxidation Modeling to Understanding Degradation in PEM Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, B578.
- [126] L. Wang, A. Roudgar, M. Eikerling, "Ab Initio Study of Stability and Site-Specific Oxygen Adsorption Energies of Pt Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17989–17996.
- [127] X. Xue, C. Bock, L. Birry, B. R. MacDougall, "The Influence of Pt Loading, Support and Nafion Content on the Performance of Direct Methanol Fuel Cells: Examined on the Example of the Cathode", *Fuel Cells* **2011**, *11*, 286–300.
- [128] H.-S. Oh, H. N. Nong, P. Strasser, "Preparation of Mesoporous Sb-, F-, and In-Doped SnO₂ Bulk Powder with High Surface Area for Use as Catalyst Supports in Electrolytic Cells", *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1074–1081.
- [129] K. Schlögl, K. J. Mayrhofer, M. Hanzlik, M. Arenz, "Identical-location TEM investigations of Pt/C electrocatalyst degradation at elevated temperatures", *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *662*, 355–360.
- [130] J. Willsau, J. Heitbaum, "The influence of Pt-activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes—A dems study", *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* **1984**, *161*, 93–101.
- [131] T. Gerber, J. Knudsen, P. J. Feibelman, E. Grånäs, P. Stratmann, K. Schulte, J. N. Andersen, T. Michely, "CO-induced smoluchowski ripening of Pt cluster arrays on the graphene/Ir(111) moiré", *ACS Nano* **2013**, *7*, 2020–2031.
- [132] M. Arenz, K. J. Mayrhofer in *Fundamentals and performance of low temperature fuel cells*, (Hrsg.: C. Hartnig, C. Roth), Polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cell technology 1, Woodhead Pub, Oxford, **2012**, S. 178–192.

- [133] S. Cherevko, A. A. Topalov, A. R. Zeradjanin, G. P. Keeley, Mayrhofer, Karl J. J., "Temperature-Dependent Dissolution of Polycrystalline Platinum in Sulfuric Acid Electrolyte", *Electrocatalysis* **2014**, *5*, 235–240.
- [134] M. Tiryakioğlu, G. Ökten, D. Hudak, "Statistics for estimating the population average of a Lifshitz–Slyozov–Wagner (LSW) distribution", *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 5754–5759.
- [135] M. Tiryakioğlu, G. Ökten, D. Hudak, R. T. Shuey, J. P. Suni, "On evaluating fit of the Lifshitz–Slyozov–Wagner (LSW) distribution to particle size data", *MAT. SCI. ENG. A-STRUCT.* **2010**, *527*, 1636–1639.
- [136] E. Herrero, L. J. Buller, H. D. Abruña, "Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials", *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1897–1930.
- [137] E. Lamy-Pitara, J. Barbier, "Platinum modified by electrochemical deposition of adatoms", *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *149*, 49–87.
- [138] A. Ganassin, V. Colic, J. Tymoczko, A. S. Bandarenka, W. Schuhmann, "Non-covalent interactions in water electrolysis: influence on the activity of Pt(111) and iridium oxide catalysts in acidic media", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8349–8355.
- [139] J. C. Meier, I. Katsounaros, C. Galeano, H. J. Bongard, A. A. Topalov, A. Kostka, A. Karschin, F. Schüth, Mayrhofer, Karl J. J., "Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale", *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9319.
- [140] A. Zana, J. Speder, M. Roefzaad, L. Altmann, M. Baumer, M. Arenz, "Probing Degradation by IL-TEM: The Influence of Stress Test Conditions on the Degradation Mechanism", *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, F608–F615.
- [141] F. J. Perez-Alonso, C. F. Elkjær, S. S. Shim, B. L. Abrams, I. E. Stephens, I. Chorkendorff, "Identical locations transmission electron microscopy study of Pt/C electrocatalyst degradation during oxygen reduction reaction", *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6085–6091.
- [142] L. Dubau, L. Castanheira, G. Berthomé, F. Maillard, "An identical-location transmission electron microscopy study on the degradation of Pt/C nanoparticles under oxidizing, reducing and neutral atmosphere", *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 273–281.
- [143] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie, Eine Einführung für den Praktiker*, Springer, Vienna, **2013**, Online-Ressource.
- [144] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission electron microscopy, A textbook for materials science*, 2nd ed., Springer, New York, **2009**, 1 online resource (lxii, 760).

- [145] D. S. Su, B. Zhang, R. Schlögl, "Electron microscopy of solid catalysts—transforming from a challenge to a toolbox", *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2818–2882.
- [146] U. Holzwarth, N. Gibson, "The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'", *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 534.
- [147] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy*, 4th ed., Wiley, Chichester, **2004**, 1 online resource (xxvii, 452).
- [148] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy, Principles and applications ; with 28 tables*, 3., rev. and enl. ed., Springer, Berlin [u.a.], **2003**, XV, 662 S.
- [149] D. Briggs, J. C. Riviere in *Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, (Hrsg.: D. Briggs, M. P. Seah), Practical surface analysis 1. Wiley, Chichester, **1996**, S. 85–142.
- [150] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101., verb. und stark erw. Aufl. / von Nils Wiberg, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, xxxix, 2033.
- [151] S. A. Grigoriev, M. S. Mamat, K. A. Dzhus, G. S. Walker, P. Millet, "Platinum and palladium nano-particles supported by graphitic nano-fibers as catalysts for PEM water electrolysis", *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 4143–4147.
- [152] M. Stähler, *Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugs elektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle*, Forschungszentrum Jülich, ZB, Jülich, **2006**, vi, 96.
- [153] J. Zhou, Y. Zu, A. J. Bard, "Scanning electrochemical microscopy", *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 22–29.
- [154] S. Chen, A. Kucernak, "Electrocatalysis under Conditions of High Mass Transport: Investigation of Hydrogen Oxidation on Single Submicron Pt Particles Supported on Carbon", *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13984–13994.
- [155] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, Fundamentals and applications*, 2nd ed., Wiley, New York, **2001**, xxi, 833.
- [156] Wiberg, Gustav Karl Henrik, M. Arenz, "On the influence of hydronium and hydroxide ion diffusion on the hydrogen and oxygen evolution reactions in aqueous media", *Electrochim. Acta* **2015**, *159*, 66–70.
- [157] M. V. Mirkin, A. J. Bard, "Simple analysis of quasi-reversible steady-state voltammograms", *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2293–2302.
- [158] K. B. Oldham, J. C. Myland, C. G. Zoski, A. M. Bond, "Kinetic parameters from steady-state voltammograms at microdisc electrodes", *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* **1989**, *270*, 79–101.

- [159] C. M. Zalitis, J. Sharman, E. Wright, A. R. Kucernak, "Properties of the hydrogen oxidation reaction on Pt/C catalysts at optimised high mass transport conditions and its relevance to the anode reaction in PEFCs and cathode reactions in electrolyzers", *Electrochim. Acta* **2015**, *176*, 763–776.
- [160] S. Rudi, X. Tuiev, P. Strasser, "Electrocatalytic Oxygen Reduction on Dealloyed Pt_{1-x}Ni_x Alloy Nanoparticle Electrocatalysts", *Electrocatalysis* **2012**, *3*, 265–273.
- [161] J. Wang, G. Yin, Y. Shao, S. Zhang, Z. Wang, Y. Gao, "Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst", *J. Power Sources* **2007**, *171*, 331–339.
- [162] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K.-L. Tan, S. C. Ng, Chan, Hardy S. O., G.-Q. Xu, Hor, T. S. Andy, "Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification", *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 718–722.
- [163] K. S. Kim, N. Winograd, R. E. Davis, "Electron spectroscopy of platinum-oxygen surfaces and application to electrochemical studies", *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6296–6297.
- [164] W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sherwood, D. Sondericker, "Photoemission from mass-selected monodispersed Pt clusters", *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 780–783.
- [165] R. Siburian, T. Kondo, J. Nakamura, "Size Control to a Sub-Nanometer Scale in Platinum Catalysts on Graphene", *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3635–3645.
- [166] S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, G. P. Keeley, Mayrhofer, K. J. J., "A Comparative Study on Gold and Platinum Dissolution in Acidic and Alkaline Media", *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, H822–H830.
- [167] S. Mitsushima, Y. Koizumi, S. Uzuka, K.-I. Ota, "Dissolution of platinum in acidic media", *Electrochim. Acta* **2008**, *54*, 455–460.
- [168] F. Delime, J. M. Le´Ger, C. Lamy, "Optimization of platinum dispersion in Pt–PEM electrodes: application to the electrooxidation of ethanol", *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *28*, 27–35.
- [169] R. M. Mello, E. A. Ticianelli, "Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion[®] covered platinum electrodes", *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1031–1039.
- [170] D. B. Spry, M. D. Fayer, "Proton transfer and proton concentrations in protonated Nafion fuel cell membranes", *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10210–10221.

- [171] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, "Dealloyed binary PtM₃ (M=Cu, Co, Ni) and ternary PtNi₃M (M=Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells", *J. Power Sources* **2011**, *196*, 666–673.
- [172] H. Okamoto, "The Bi-Pt (Bismuth-Platinum) system", *J. PHASE EQUILIB.* **1991**, *12*, 207–210.
- [173] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, L. Guétaz, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, "Further insights into the durability of Pt₃Co/C electrocatalysts: Formation of "hollow" Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect", *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10658–10667.
- [174] M. Lundberg, "Surface segregation and relaxation calculated by the embedded-atom method: Application to face-related segregation on platinum-nickel alloys", *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 4692–4699.
- [175] J. X. Wang, C. Ma, Y. Choi, D. Su, Y. Zhu, P. Liu, R. Si, M. B. Vukmirovic, Y. Zhang, R. R. Adzic, "Kirkendall Effect and Lattice Contraction in Nanocatalysts, A New Strategy to Enhance Sustainable Activity", *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13551–13557.
- [176] S. H. Cadle, S. Bruckenstein, "Inhibition of hydrogen absorption by submonolayer deposition of metals on platinum", *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 1858–1862.
- [177] A. Schlapka, "Surface Strain versus Substrate Interaction in Heteroepitaxial Metal Layers: Pt on Ru(0001)", *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 016101.
- [178] P. Jovanovič, A. Pavlišič, V. S. Šelih, M. Šala, N. Hodnik, M. Bele, S. Hočevar, M. Gaberšček, "New Insight into Platinum Dissolution from Nanoparticulate Platinum-Based Electrocatalysts Using Highly Sensitive *In Situ* Concentration Measurements", *ChemCatChem* **2014**, *6*, 449–453.
- [179] A. A. Topalov, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, J. C. Meier, I. Katsounaros, Mayrhofer, Karl J. J., "Towards a comprehensive understanding of platinum dissolution in acidic media", *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 631–638.
- [180] I. Takahashi, S. S. Kocha, "Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes", *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6312–6322.
- [181] R. Datta, D. J. Martino, Y. Dong, P. Choi in *PEM electrolysis for hydrogen production, Principles and applications*, (Hrsg.: D G Bessarabov, Haijiang Wang, Hui Li, Nana Zhao), CRC Press, Boca Raton, FL., **2016**, S. 243–268.

- [182] B.-S. Lee, S. H. Ahn, H.-Y. Park, I. Choi, S. J. Yoo, H.-J. Kim, D. Henkensmeier, J. Y. Kim, S. Park, S. W. Nam, K.-Y. Lee, J. H. Jang, "Development of electrodeposited IrO₂ electrodes as anodes in polymer electrolyte membrane water electrolysis", *Appl. Catal. B* **2015**, *179*, 285–291.
- [183] N. Yoshida, T. Ishisaki, A. Watakabe, M. Yoshitake, "Characterization of Flemion® membranes for PEFC", *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3749–3754.
- [184] K. A. Lewinski, D. van der Vliet, S. M. Luopa, "NSTF Advances for PEM Electrolysis - the Effect of Alloying on Activity of NSTF Electrolyzer Catalysts and Performance of NSTF Based PEM Electrolyzers", *ECS Trans.* **2015**, *69*, 893–917.
- [185] G.-F. Wei, Z.-P. Liu, "Restructuring and Hydrogen Evolution on Pt Nanoparticle", *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1485–1490.
- [186] M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, "Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity", *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3714–3719.
- [187] E. F. Holby, W. Sheng, Y. Shao-Horn, D. Morgan, "Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells: influence of particle size distribution and crossover hydrogen", *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 865.
- [188] X. Lin, N. J. Ramer, A. M. Rappe, K. C. Hass, W. F. Schneider, B. L. Trout, "Effect of Particle Size on the Adsorption of O and S Atoms on Pt: A Density-Functional Theory Study", *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7739–7747.
- [189] S. Mukherjee, B. Ramalingam, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, "Stability of Sub-2 nm Pt Nanoparticles on Different Support Surfaces", *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F493–F499.
- [190] J. H. Bae, J.-H. Han, T. D. Chung, "Electrochemistry at nanoporous interfaces: new opportunity for electrocatalysis", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 448–463.
- [191] Q. Chen, L. Luo, H. S. White, "Electrochemical Generation of a Hydrogen Bubble at a Recessed Platinum Nanopore Electrode", *Langmuir* **2015**, *31*, 4573–4581.
- [192] P. J. Ferreira, I. A. O', G. J., Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. A. Gasteiger, "Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2256.
- [193] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics, A ready-reference book of chemical and physical data*, 71st ed. (1990-91 ed.), CRC Press, Boca Raton, FL., **1990**, 1 v. (various).
- [194] A. I. Frenkel, C. W. Hills, R. G. Nuzzo, "A View from the Inside: Complexity in the Atomic Scale Ordering of Supported Metal Nanoparticles", *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12689–12703.

- [195] G. P. Keeley, S. Cherevko, Mayrhofer, Karl J. J., "The Stability Challenge on the Pathway to Low and Ultra-Low Platinum Loading for Oxygen Reduction in Fuel Cells", *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 51–54.
- [196] T. Nagai, H. Murata, Y. Morimoto, "Influence of Experimental Conditions on the Catalyst Degradation in the Durability Test", *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F789–F794.
- [197] S. Zhang, X.-Z. Yuan, Hin, Jason Ng Cheng, H. Wang, K. A. Friedrich, M. Schulze, "A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources* **2009**, *194*, 588–600.
- [198] B. L. Kienitz, H. Baskaran, T. A. Zawodzinski, "Modeling the steady-state effects of cationic contamination on polymer electrolyte membranes", *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1671–1679.
- [199] P. Paciok, M. Schalenbach, M. Carmo, D. Stolten, "On the mobility of carbon-supported platinum nanoparticles towards unveiling cathode degradation in water electrolysis", *Journal of Power Sources* **2017**, *365*, 53–60.
- [200] A. Doudiah, P. Marécot, S. Labruquère, J. Barbier, "Stability of supported platinum catalysts in aqueous phase under hydrogen atmosphere", *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *210*, 111–120.
- [201] A. Doudiah, P. Marécot, J. Barbier, "Toward a better understanding of the stability of supported platinum catalysts in aqueous phase under hydrogen atmosphere at room temperature", *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *225*, 11–19.
- [202] J. Vleeming, "Graphite-Supported Platinum Catalysts: Effects of Gas and Aqueous Phase Treatments", *J. Catal.* **1997**, *166*, 148–159.
- [203] F. Besenbacher, S. Horch, H. T. Lorensen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, "Enhancement of surface self-diffusion of platinum atoms by adsorbed hydrogen", *Nature* **1999**, *398*, 134–136.
- [204] W. B. Schneider, U. Benedikt, A. A. Auer, "Interaction of platinum nanoparticles with graphitic carbon structures: a computational study", *Chemphyschem* **2013**, *14*, 2984–2989.
- [205] M. A. Fraga, E. Jordão, M. J. Mendes, Freitas, M. M. A., J. L. Faria, J. L. Figueiredo, "Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites", *J. Catal.* **2002**, *209*, 355–364.
- [206] Z. Zhao, L. Dubau, F. Maillard, "Evidences of the migration of Pt crystallites on high surface area carbon supports in the presence of reducing molecules", *J. Power Sources* **2012**, *217*, 449–458.

- [207] Q. Xu, T. He, D. O. Wipf, "In situ electrochemical STM study of the coarsening of platinum islands at double-layer potentials", *Langmuir* **2007**, *23*, 9098–9103.
- [208] Y. Zhang, M. L. Toebes, van der Eerden, Ad, W. E. O'Grady, de Jong, Krijn P., D. C. Koningsberger, "Metal Particle Size and Structure of the Metal–Support Interface of Carbon-Supported Platinum Catalysts as Determined with EXAFS Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18509–18519.
- [209] M. Vaarkamp, F. S. Modica, J. T. Miller, D. C. Koningsberger, "Influence of Hydrogen Pretreatment on the Structure of the Metal-Support Interface in Pt/Zeolite Catalysts", *J. Catal.* **1993**, *144*, 611–626.
- [210] M. Vaarkamp, J. T. Miller, F. S. Modica, D. C. Koningsberger, "On the Relation between Particle Morphology, Structure of the Metal-Support Interface, and Catalytic Properties of Pt/ γ -Al₂O₃", *J. Catal.* **1996**, *163*, 294–305.
- [211] J. Miller, "Hydrogen Temperature-Programmed Desorption (H₂ TPD) of Supported Platinum Catalysts", *J. Catal.* **1993**, *143*, 395–408.
- [212] H. Cheng, Y.-A. Zhu, D. Chen, P.-O. Åstrand, P. Li, Z. Qi, X.-G. Zhou, "Evolution of Carbon Nanofiber-Supported Pt Nanoparticles of Different Particle Sizes: A Molecular Dynamics Study", *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 23711–23722.
- [213] D. Strmcnik, D. Tripkovic, van der Vliet, D., V. Stamenkovic, N. M. Marković, "Adsorption of hydrogen on Pt(111) and Pt(100) surfaces and its role in the HOR", *Electrochem. commun.* **2008**, *10*, 1602–1605.
- [214] S. K. Cheah, V. P. Bernardet, A. A. Franco, O. Lemaire, P. Gelin, "Study of CO and Hydrogen Interactions on Carbon-Supported Pt Nanoparticles by Quadrupole Mass Spectrometry and Operando Diffuse Reflectance FTIR Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 22756–22767.
- [215] R. Lampitt, L. Carrette, M. Hogarth, A. Russell, "In situ and model EXAFS studies of electrocatalysts for methanol oxidation", *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *460*, 80–87.
- [216] S. R. German, M. A. Edwards, Q. Chen, Y. Liu, L. Luo, H. S. White, "Electrochemistry of single nanobubbles. Estimating the critical size of bubble-forming nuclei for gas-evolving electrode reactions", *Faraday Discuss.* **2016**, *193*, 223–240.
- [217] P. Chandran, S. Bakshi, D. Chatterjee, "Study on the characteristics of hydrogen bubble formation and its transport during electrolysis of water", *CHEM. ENG. SCI.* **2015**, *138*, 99–109.
- [218] X. Yang, F. Karnbach, M. Uhlemann, S. Odenbach, K. Eckert, "Dynamics of Single Hydrogen Bubbles at a Platinum Microelectrode", *Langmuir* **2015**, *31*, 8184–8193.

- [219] J. G. Gibbs, Y.-P. Zhao, "Autonomously motile catalytic nanomotors by bubble propulsion", *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 163104.
- [220] Z. Fattah, G. Loget, V. Lapeyre, P. Garrigue, C. Warakulwit, J. Limtrakul, L. Bouffier, A. Kuhn, "Straightforward single-step generation of microswimmers by bipolar electrochemistry", *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10562–10566.
- [221] M.-R. Gao, J. Jiang, S.-H. Yu, "Solution-based synthesis and design of late transition metal chalcogenide materials for oxygen reduction reaction (ORR)", *Small* **2012**, *8*, 13–27.
- [222] G. Loget, A. Kuhn, "Electric field-induced chemical locomotion of conducting objects", *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 535.
- [223] Y. Fukamori, M. König, B. Yoon, B. Wang, F. Esch, U. Heiz, U. Landman, "Fundamental Insight into the Substrate-Dependent Ripening of Monodisperse Clusters", *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3330–3341.
- [224] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G. A. Botton, B. R. MacDougall, "Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: reaction and size control mechanism", *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8028–8037.
- [225] C. R. Henry, "Surface studies of supported model catalysts", *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231–325.
- [226] R. van Hardeveld, A. van Montfoort, "The influence of crystallite size on the adsorption of molecular nitrogen on nickel, palladium and platinum", *Surf. Sci.* **1966**, *4*, 396–430.
- [227] L. Li, A. H. Larsen, N. A. Romero, V. A. Morozov, C. Glinsvad, F. Abild-Pedersen, J. Greeley, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, "Investigation of Catalytic Finite-Size Effects of Platinum Metal Clusters", *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 222–226.
- [228] W. P. Halperin, "Quantum size effects in metal particles", *Rev. Mod. Phys.* **1986**, *58*, 533–606.
- [229] L. Li, F. Abild-Pedersen, J. Greeley, J. K. Nørskov, "Surface Tension Effects on the Reactivity of Metal Nanoparticles", *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 3797–3801.
- [230] G. Rothenberg, *Catalysis, Concepts and green applications*, Wiley-VCH, Weinheim [Germany], **2008**, xiii, 279.
- [231] K. J. Mayrhofer, J. C. Meier, S. J. Ashton, G. K. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, "Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale", *Electrochem. commun.* **2008**, *10*, 1144–1147.
- [232] F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser, "Activity, stability and degradation of multi walled carbon nanotube (MWCNT) supported Pt fuel cell electrocatalysts", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15251–15258.

- [233] C. Gebauer, Z. Jusys, M. Wassner, N. Hüsing, R. J. Behm, “Membrane fuel cell cathode catalysts based on titanium oxide supported platinum nanoparticles”, *Chemphyschem* **2014**, *15*, 2094–2107.

Anhang A

XPS-Messungen

In Tabelle A.1 sind die Ergebnisse der XPS-Messungen der bei -0,1 V und -0,2 V vs RHE betriebenen und einer frischen Gasdiffusionselektrode zusammengefasst.

Tabelle A.1: Zusammenstellung der XPS-Daten der mit Katalysator präparierten Gaselektroden, an die unterschiedliche Potentiale angelegt wurden.

	sp²-C/ At.-%	C-H, OH/ At.-%	C- At.-%	C in CFO/ At.-%	O in -OH/ At.-%	O in Org.^a/ At.-%	O/C
unbeh.	31,56	7,15		9,92	5,68	1,47	0,147
-0,1 V	38,44	8,14		7,47	4,57	1,25	0,108
-0,2 V	36,73	7,36		7,31	4,26	0,91	0,1

a) Organische Verbindungen

Bei diesen drei Proben wurden Signale graphitischen Kohlenstoff, sp³-hybridisierten Kohlenstoff in C-H- und C-OH-Bindungen und fluoriertem Kohlenstoff zugeordnet werden. Des Weiteren wurden Sauerstoffsignale für adsorbiertes Wasser, OH-Gruppen und Sauerstoffsignale in organischen Molekülen gefunden.

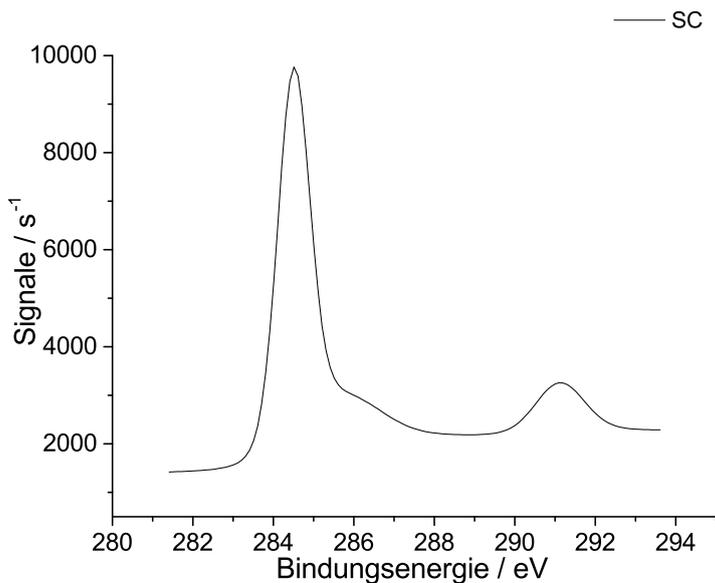


Abbildung A.1: C1 XPS-Spektrum einer Gasdiffusionselektrode, die mit Hispec 9100 beschichtet ist.

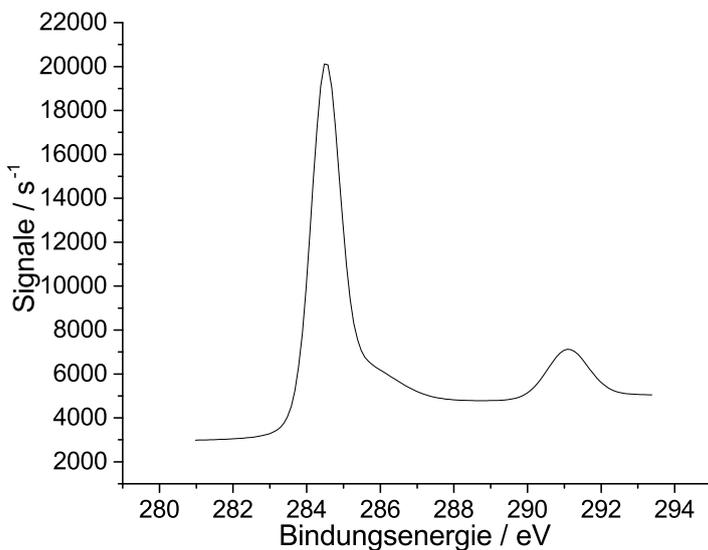


Abbildung A.2: C1 XPS-Spektrum einer Gasdiffusionselektrode, die mit Hispec 9100 beschichtet ist, nach elektrochemischen Experiment bei einem Arbeitselektrodenpotential von -0,1 V vs. RHE nach 24 h in 0.5 M H₂SO₄ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C.

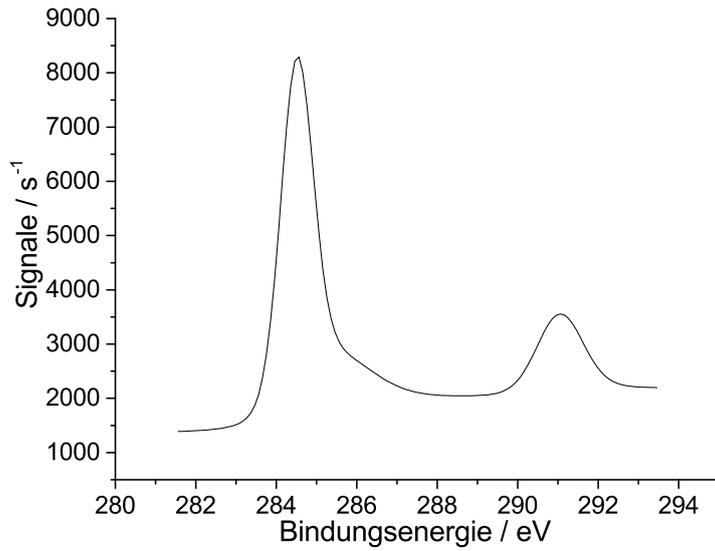


Abbildung A.3: C1 XPS-Spektrum einer Gasdiffusionselektrode, die mit Hispec 9100 beschichtet ist, nach elektrochemischen Experiment bei einem Arbeitselektrodenpotential von -0,2 V vs. RHE nach 24 h in 0.5 M H₂SO₄ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C.

Anhang B

TEM-Aufnahmen

B.1 Anhang zum Kapitel Untersuchung zur Stabilität der Katalysatoren unter realen Bedingungen

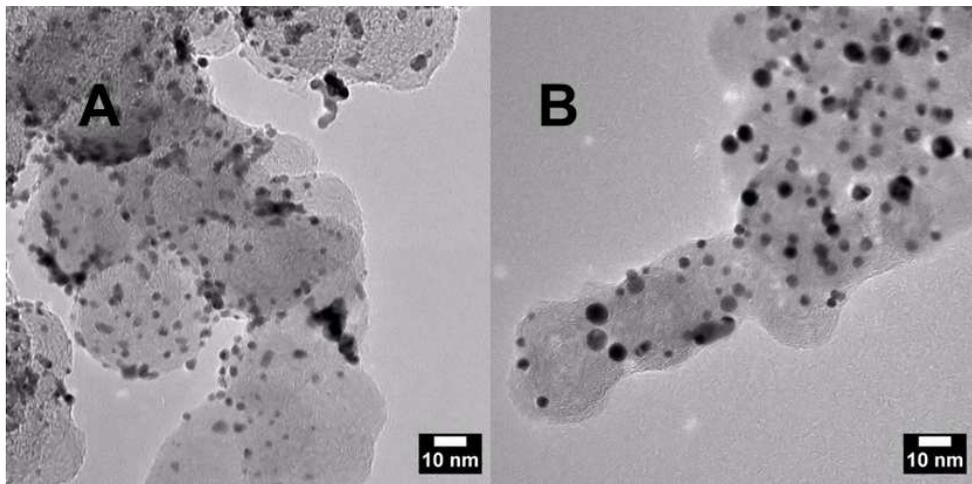


Abbildung B.1: Repräsentative TEM-Aufnahme des Katalysators Hispec 3000 vor und nach dem beschleunigten Alterungstest.

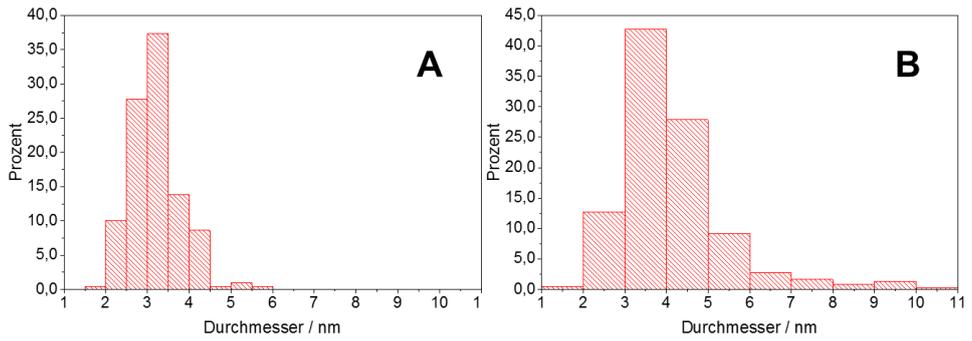


Abbildung B.2: Histogramme des kommerziellen Katalysators Hispec 3000 vor und nach dem beschleunigten Alterungstest.

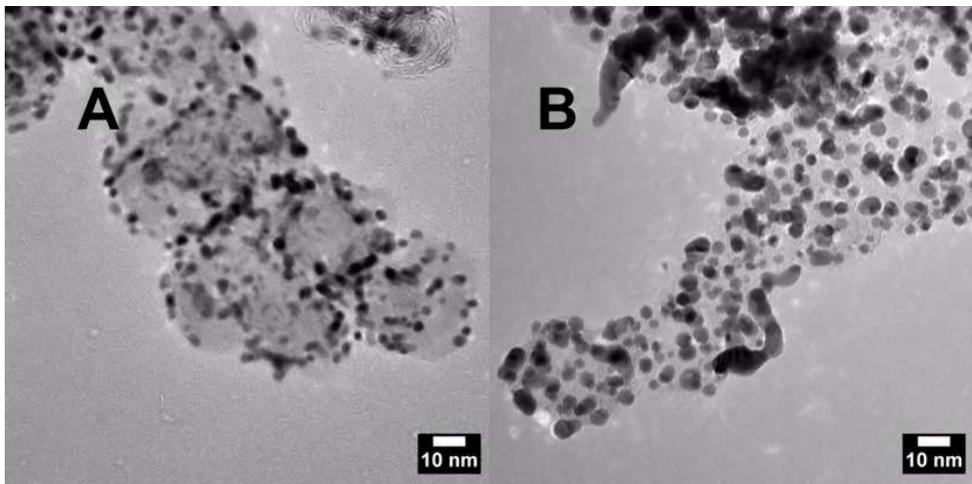


Abbildung B.3: Repräsentative TEM-Aufnahme und Histogramme des kommerziellen Katalysators Hispec 9100 vor und nach dem beschleunigten Alterungstest.

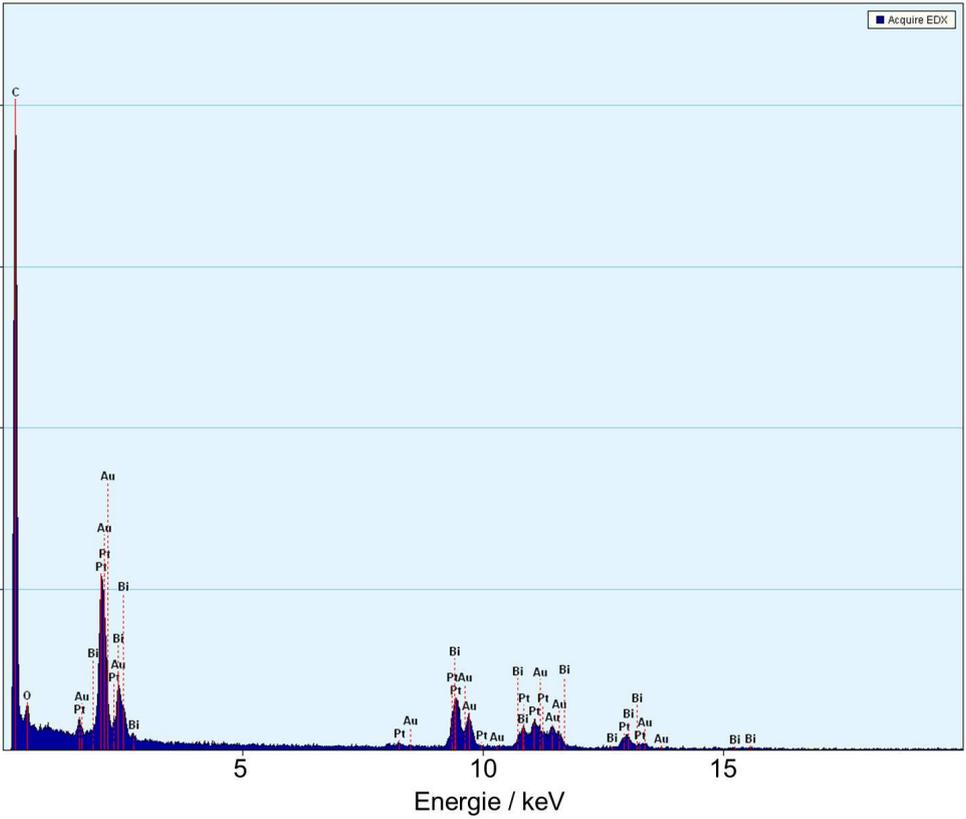


Abbildung B.6: EDX-Spektrum des PtBi-Katalysators nach dem beschleunigtem Alterungstest.

B.2 Anhang zum Kapitel Einfluss der Betriebsparameter auf die Katalysatordegradation

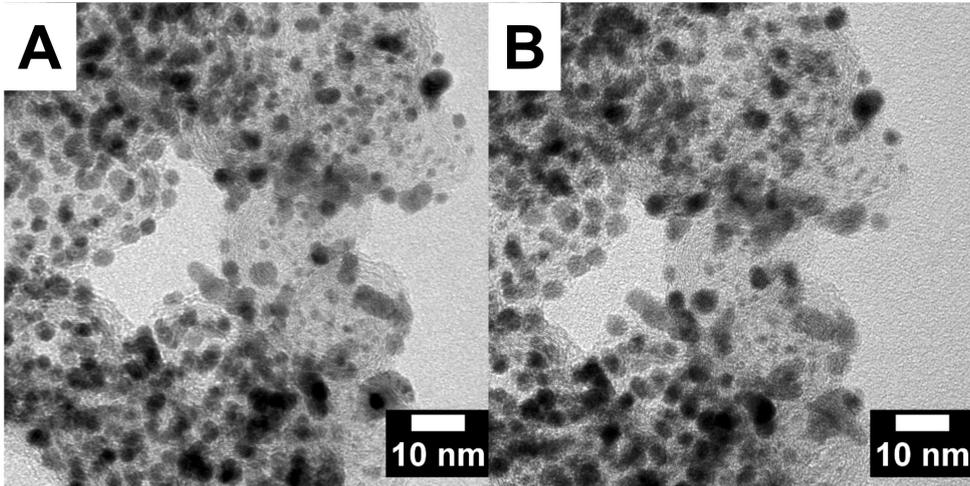


Abbildung B.7: TEM-Aufnahme von Katalysatorpartikeln a) vor und b) nach dem beschl. Alterungstest an einem mit Katalysator beladenem TEM-Netzchen, das in 0,5 M H_2SO_4 (mit Wasserstoff gesättigt) im Bereich von -0,1 V bis 0,6 vs. RHE 15000 mal bei einer Temperatur von 60 °C zyklert wurde.

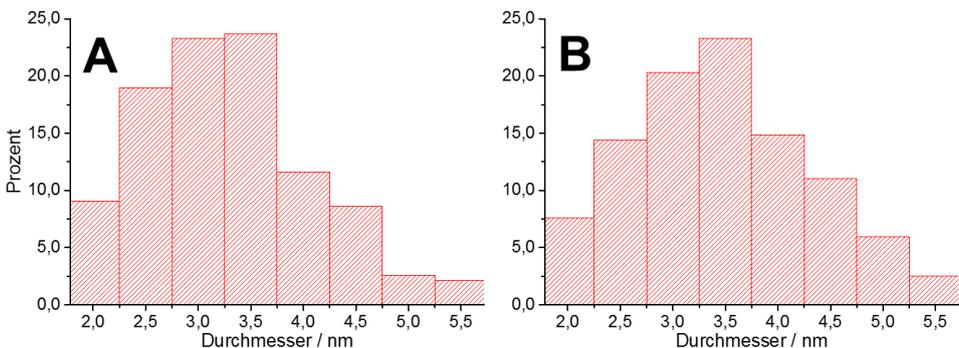


Abbildung B.8: Repräsentative Platinpartikelgrößenverteilung vor und nach dem beschleunigten Alterungstest an einem mit Katalysator beladenem TEM-Netzchen, das in 0,5 M H_2SO_4 (mit Wasserstoff gesättigt) im Bereich von -0,1 V bis 0,6 vs. RHE 15000 mal bei einer Temperatur von 60 °C zyklert wurde.

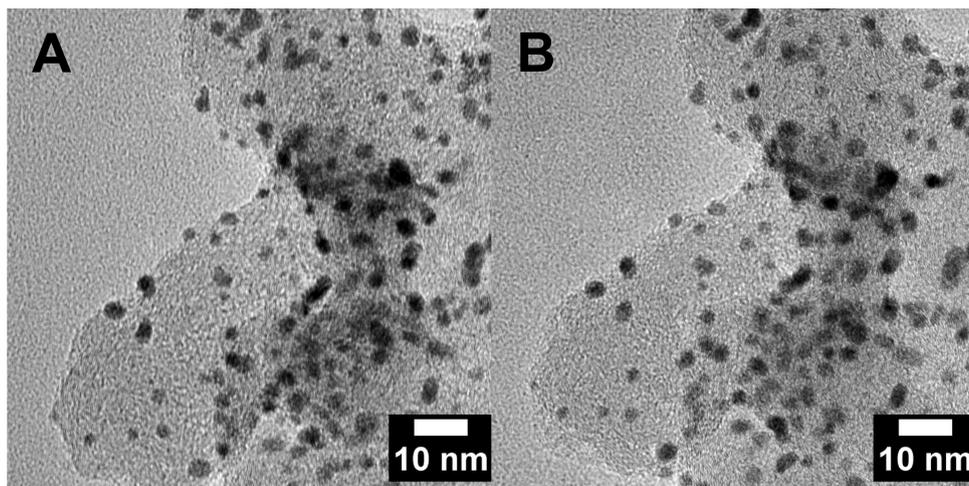


Abbildung B.9: TEM-Aufnahme von repräsentativen Katalysatorpartikeln nach der Simulation des durchgängigen Betriebs durch Anlegen eines Potentials von 0,1 V vs. RHE a) im Anfangszustand und b) nach 24 h in 0,5 M H_2SO_4 (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C. Die gelben Kreise kennzeichnen Stellen, an denen eine Partikelablösung stattgefunden hat, während die roten Kreise/Pfeile eine Migration anzeigen.

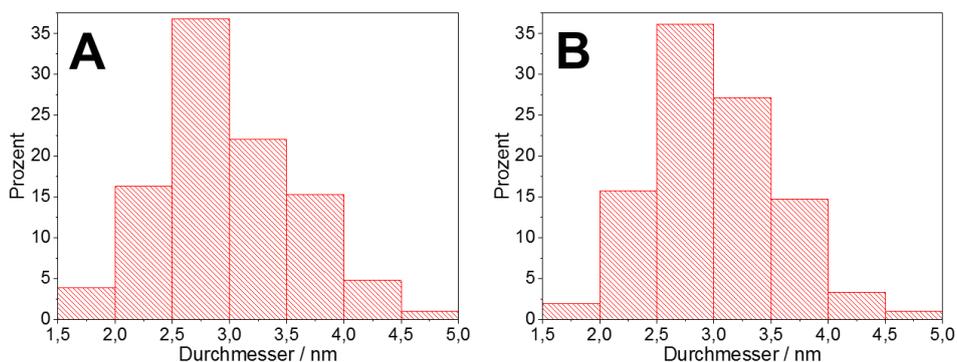


Abbildung B.10: Repräsentative Platinpartikelgrößenverteilung vor und nach dem IL-TEM-Experiment bei einem Arbeitselektrodenpotential von 0,1 V vs. RHE nach 24 h in 0.5 M H_2SO_4 (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von 60 °C. Es wurden 200 Partikel gezählt.

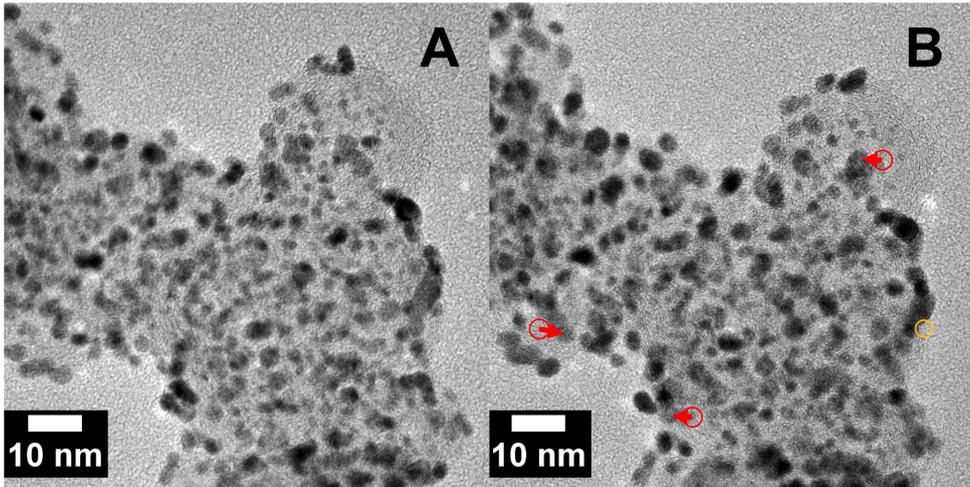


Abbildung B.11: TEM-Aufnahme von repräsentativen Katalysatorpartikeln nach der Simulation des durchgängigen Betriebs durch Anlegen eines Potentials von $-0,1 \text{ V vs. RHE}$ a) im Anfangszustand und b) nach 24 h in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Die gelben Kreise kennzeichnen Stellen, an denen eine Partikelablösung stattgefunden hat, während die roten Kreise/Pfeile eine Migration anzeigen.

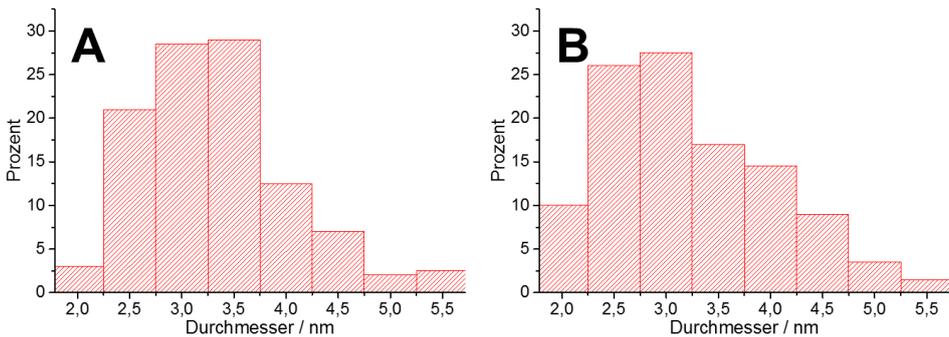


Abbildung B.12: Repräsentative Platinpartikelgrößenverteilung vor und nach dem IL-TEM-Experiment bei einem Arbeitselektrodenpotential von $-0,1 \text{ V vs. RHE}$ nach 24 h in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (mit Wasserstoff gesättigt) bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Es wurden 200 Partikel gezählt.

Anhang C

Elektrochemische Untersuchungen

C.1 Polarisationskurven

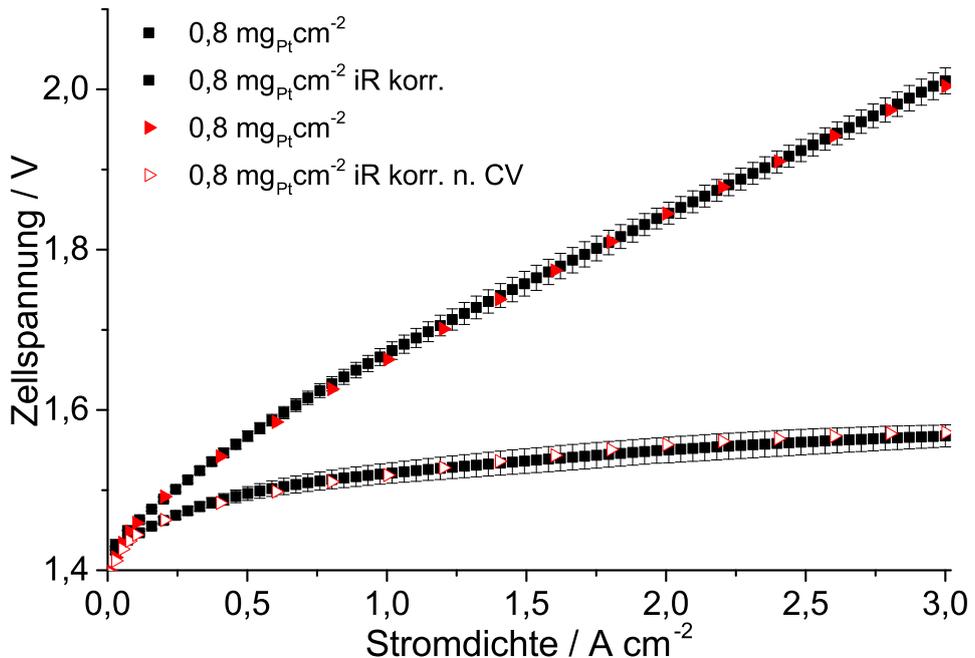


Abbildung C.1: Gemittelte Polarisationskurven von unterschiedlichen katalysatorbeschichteten Membranen (Nafion 117) mit einer Beladung von $0,8 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ und einer Anodenbeladung von $2,25 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ vor und nach dem beschleunigten Alterungstest. Die Messungen wurden bei Atmosphärendruck bei 80°C , beidseitigem Wasserfluss von 25 ml min^{-1} aufgezeichnet. Aufgrund eines Hardwarefehlers wurde nur eine Polarisationskurve nach dem Zyklieren aufgenommen.

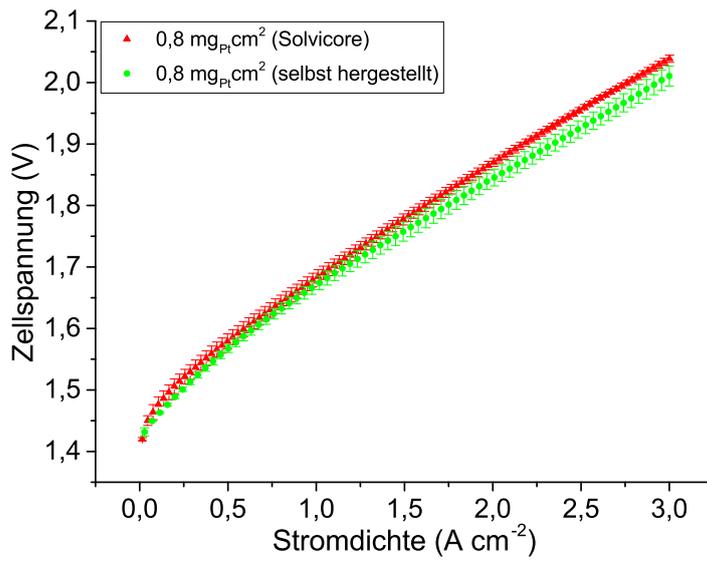


Abbildung C.2: Vergleich der gemittelten Polarisationskurven der kommerziell erhältlichen Solvicore CCMs und der selbsthergestellten CCMs mit einer Beladung von $0,8 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Band / Volume 408

**Comparative Analysis of Infrastructures:
Hydrogen Fueling and Electric Charging of Vehicles**

M. Robinius, J. Linßen, T. Grube, M. Reuß, P. Stenzel, K. Syranidis,
P. Kuckertz and D. Stolten (2018), VII, 108 pp
ISBN: 978-3-95806-295-5

Band / Volume 409

**Reactions between nitrite and soil organic matter and their role in
nitrogen trace gas emissions and nitrogen retention in soil**

J. Wei (2018), XXII, 160 pp
ISBN: 978-3-95806-299-3

Band / Volume 410

**The impact of soil water distribution on root development
and root water uptake of winter wheat**

G. Cai (2018), xviii, 143 pp
ISBN: 978-3-95806-303-7

Band / Volume 411

**Charakterisierung und Optimierung der Grenzfläche Elektrolyt/Kathode
in metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen**

D. Udomsilp (2018), XI, 176 pp
ISBN: 978-3-95806-304-4

Band / Volume 412

**Formation of Secondary Organic Aerosol from Photo-Oxidation
of Benzene: a Chamber Study**

S. H. Schmitt (2018), III, 250 pp
ISBN: 978-3-95806-305-1

Band / Volume 413

**Mechanismen der chrombasierten Degradation
von metallgestützten Festoxid-Brennstoffzellen**

A. Beez (2018), VIII, 144 pp
ISBN: 978-3-95806-306-8

Band / Volume 414

**Entwicklung eines Werkzeugs zur Modellierung der Nettoerosion
im Hauptraum der Brennkammer eines Tokamaks
und Studium der Plasma-Wand-Wechselwirkung an DEMO1**

M. Beckers (2018), XIX, 150 pp
ISBN: 978-3-95806-307-5

Band / Volume 415

Fehlstellendotierung von Eisenoxid- und Bismutsulfid-Nanopartikeln

J. P. Mock (2018), v, 187 pp

ISBN: 978-3-95806-309-9

Band / Volume 416

Nanocrystalline Silicon Oxide in Silicon Heterojunction Solar Cells

A. Richter (2018), 166 pp

ISBN: 978-3-95806-310-5

Band / Volume 417

**Gas-to-Particle Partitioning of Major Oxidation Products
from Monoterpenes and Real Plant Emissions**

G. Gkatzelis (2018), xii, 128 pp

ISBN: 978-3-95806-314-3

Band / Volume 418

**The Dynamics of Electrons in Linear Plasma Devices
and its Impact on Plasma Surface Interaction**

M. Hubeny (2018), 141 pp

ISBN: 978-3-95806-316-7

Band / Volume 419

**Tomographic reconstruction of gravity wave parameters
from satellite-borne airglow observations**

R. Song (2018), 136 pp

ISBN: 978-3-95806-317-4

Band / Volume 420

**Reduktion von Edelmetallen in der Wasserstoffelektrode
bei der Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse**

P. Paciok (2018), VIII, 186 pp

ISBN: 978-3-95806-320-4

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 420
ISBN 978-3-95806-320-4