

Genehmigte Dissertation:

Untersuchungen an Anodenmaterialien für die Alkalische Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Maschinenbau

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

von

Dipl.-Chem. Tilman Jurzinsky

aus Freiburg im Breisgau

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Pfinztal

Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde, Fakultät für Maschinenbau, Karlsruher Institut für
Technologie (KIT)

Tag der Promotionsprüfung: 02. Mai 2017

Hauptreferent: Prof. Dr. Peter Elsner

Korreferent: Prof. Dr. Christina Roth

Erster Gutachter: Prof. Dr. Peter Elsner

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Christina Roth

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Xu Chen

Erscheinungsjahr: 2017

Tag der mündlichen Prüfung: 02.05.2017

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit unter Anleitung meiner wissenschaftlichen Lehrer Dr. Carsten Cremers, Prof. Dr. Karsten Pinkwart, Prof. Dr. Jens Tübke und Prof. Dr. Peter Elsner selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich und inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Ort, Datum: Karlsruhe, 05.05.2017

Tilman Jurzinsky

Danksagungen

Diese vorliegende Dissertation wurde am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT in der Abteilung Angewandte Elektrochemie (AE) angefertigt. Wissenschaftlich wurde diese Arbeit durch den Institutsleiter Prof. Dr. Peter Elsner betreut. Für die Übernahme meiner Betreuung und Offenheit für das Thema möchte ich mich herzlich bedanken.

Besonders möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Christina Roth vom Institut für Chemie und Biochemie an der Freien Universität Berlin und Herrn Prof. Dr. Xu Chen vom Institut für Fusionstechnologie und Reaktortechnik (am KIT) für die Stellung des Gutachtens und der Prüfungskommission bedanken.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Carsten Cremers, der mich fachlich bei der Anfertigung der Dissertation in der Abteilung AE anleitete und mich in vielerlei Hinsicht unterstützte. Für die Unterstützung und Möglichkeit der praktischen Durchführungen dieser Arbeit in der Abteilung AE möchte ich der Abteilungsleitung, Prof. Dr. Jens Tübke und Prof. Dr. Karsten Pinkwart, danken. Für das Korrekturlesen meiner Dissertation als auch der während dieser Arbeit angefertigten Veröffentlichungen möchte ich Dr. Maria Sol Rau vielmals danken.

Des Weiteren gilt mein Dank allen Kollegen am Fraunhofer ICT, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Sowohl die fachliche Diskussion als auch das kollegiale Miteinander haben mich während der Anfertigung der Dissertation unterstützt und positiv geprägt. Peter Rabenecker danke ich für die Bereitstellung der Diffusionszelle. Besonderer Dank gilt meinem Büronachbarn Andre Niedergesäß, der mich nicht nur in technischen Fragen beriet, sondern auch immer zu einem angenehmen Arbeitsumfeld beitrug. Birgit Kintzel unterstützte mich tatkräftig bei den temperaturabhängigen Messungen, wofür ich mich ausdrücklich bedanken möchte. Außerdem danke ich auch der gesamten restlichen Brennstoffzellen-Gruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen fruchtbaren fachlichen Gespräche. Ein besonderer Dank gilt auch den Hilfwissenschaftlern Robin Bär, der viel Synthese- und Messarbeit geleistet hat, Lukas Schulz, der verschiedenste praktische Arbeit übernommen hat, Patricia Kammerer, die mit viel Durchhaltevermögen DEMS-Messungen durchgeführt hat, und Markus Kübler, der Messungen zur Methanoldiffusion an Membranen durchführte. Nils Heppe, der während seiner Bachelorarbeit die Bindercharakterisierung mit hoher Motivation und Fleiß unterstützte, danke ich für sein Engagement.

Für die finanzielle Unterstützung mittels Reisestipendien für das 224th ECS Meeting und Pacific Rim Meeting 2016 (PRiME 2016) möchte ich der Arbeitsgemeinschaft Elektrochemischer Forschungsinstitutionen e.V. und The Electrochemical Society danken.

Mein größter persönlicher Dank gilt meiner Familie und besonders meinen Eltern und Geschwistern, die mich in den Höhen und Tiefen immer unterstützt haben und mir zeigten, wie wichtig Zusammenhalt in einer Familie ist.

Inhalt

1.	Einleitung	1
1.1.	Alkalische Direkt-Methanol-Brennstoffzellen.....	2
1.1.1.	Thermodynamische Betrachtung und Wirkungsgrade	4
1.1.2.	Stand der Technik.....	6
1.2.	Mechanismus der elektrochemischen Oxidation von Methanol	8
1.2.1.	In saurem Medium.....	8
1.2.2.	In alkalischem Medium	11
1.3.	Binder in der Elektrokatalysatorschicht der ADMFC.....	13
1.3.1.	Funktionen und Anforderungen an den Binder	14
1.3.2.	Binderdegradation im alkalischen Medium.....	16
2.	Motivation und Zielsetzung.....	19
3.	Theoretische Grundlagen	21
3.1.	Elektrochemische Grundlagen	21
3.1.1.	Die elektrochemische Halbzelle	21
3.1.2.	Potentiale an stromlosen und stromdurchflossenen Elektroden	22
3.1.3.	Adsorption an Metallen	24
3.1.4.	Wechselwirkungen in ionischen Systemen	24
3.2.	Grundlagen elektrochemischer Messmethoden	25
3.2.1.	Cyclische Voltammetrie	25
3.2.2.	Chronoamperometrie.....	28
3.2.3.	Adsorptionsversuche	28
3.2.4.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	29
3.2.5.	Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS).....	30
4.	Auswahl der Materialien in der anodischen Elektrokatalysatorschicht für die ADMFC	33
4.1.	Polymere Bindermaterialien	33
4.2.	Palladium als Basis für Elektrokatalysatoren in der ADMFC	34
4.2.1.	Allgemeine Anforderungen an das Mischmetall	35
4.2.2.	Literaturstudie zu Anwendungen der Mischmetalle in der Katalyse.....	38
5.	Experimente.....	43
5.1.	Verwendete Chemikalien.....	43
5.2.	Synthese	44
5.2.1.	Pd basierte Elektrokatalysatoren	44
5.2.2.	Herstellung von Polyphenylenoxid-basierten Bindern.....	45

5.3.	Physikalische Messmethoden	46
5.3.1.	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit weiteren Messmethoden.....	46
5.3.2.	Transmissionselektronenmikroskopie	47
5.3.3.	Röntgendiffraktometrie	47
5.3.4.	¹ H-NMR-Spektroskopie	48
5.3.5.	Bestimmung der Methanoldiffusion durch Ionomere	48
5.3.6.	Messung der Quellrate und Brennstoffaufnahme	50
5.3.7.	Ionische Austauschkapazität via Rücktritation	50
5.4.	Elektrochemische Messmethoden.....	51
5.4.1.	Messungen in stationären Elektrolyten	51
5.4.2.	Messungen in der temperierten Halbzelle	51
5.4.3.	Messungen in der DEMS-Durchflusszelle	52
5.4.4.	Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie	55
5.5.	Einzelzelltests	56
5.5.1.	Herstellung der Einzelzellen.....	56
5.5.2.	Messungen an Einzelzellen	57
6.	Ergebnisse aus Vorversuchen.....	61
6.1.	Kalibrierung des Massenspektrometers für Kohlendioxid.....	61
6.2.	Kalibrierung des Massenspektrometers für Methanol	62
6.3.	Untersuchung der Analytzusammensetzung für Einzelzellmessungen	64
7.	Untersuchung der Elektrooxidation von Methanol an bimetallicen Katalysatoren in alkalischem Medium	67
7.1.	Physikalische Charakterisierung der synthetisierten Pd/C, M/C und PdM/C Katalysatoren....	67
7.1.1.	Katalysatorbeladung und Elementaranalyse.....	67
7.1.2.	Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie	68
7.1.3.	Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie	71
7.1.4.	Kurzzusammenfassung der physikalischen Charakterisierung	77
7.2.	Elektrochemische Untersuchungen der Methanoxidation im alkalischen Medium.....	78
7.2.1.	Potentiodynamische und potentiostatische Untersuchungen im stationären Elektrolyt	78
7.2.2.	Untersuchungen in der DEMS-Durchflusszelle	98
7.2.3.	Bestimmung der Reaktionsordnung bei verschiedenen Potentialen.....	120
7.2.4.	Temperaturabhängigkeit der Methanoxidation	122
7.2.5.	Untersuchungen an Einzelzellen	126
7.2.6.	Kurzzusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen.....	129
8.	Entwicklung eines neuen Binders für Anoden in der ADMFC.....	131
8.1.	Bestimmung der Syntheseparameter.....	131

8.1.1.	Auswahl der Quarternisierungsreagenzien.....	131
8.1.2.	Festlegung des zu untersuchenden Substitutionsgrades	135
8.2.	¹ H-NMR-spektroskopische Strukturanalyse	136
8.3.	Thermische Stabilität	139
8.4.	Quellverhalten.....	140
8.5.	Untersuchung der Methanoldiffusion	142
8.6.	Ionischer Transport	143
8.7.	Langzeitstabilität in alkalischem Medium	145
8.8.	Einfluss des Binders auf die Leistungsfähigkeit der ADMFC.....	146
8.8.1.	CO _{ads} -Stripping in der Einzelzelle	147
8.8.2.	Einfluss des Ionomers auf die Zelleistung.....	149
8.9.	Kurzzusammenfassung der Untersuchungen an Bindermaterialien.....	151
9.	Zusammenfassung.....	153
10.	Ausblick	157
	Verwendete Abkürzungen.....	159
	Physikalische Größen.....	161
	Literaturverzeichnis.....	163
	Publikationen.....	173
	Anhang	177

Abbildungen

Abbildung 1: Schematischer Aufbau der ADMFC mit detaillierter Betrachtung der Elektrokatalysatorschicht.	3
Abbildung 2: Mechanismus der Methanoxidationsreaktion an einer Katalysatoroberfläche im Sauren. Reproduziert aus verschiedenen Literaturstellen [70,81–85].	10
Abbildung 3: Mechanismus der Methanoxidationsreaktion an einer Katalysatoroberfläche im Alkalischen. Reproduziert aus verschiedenen Literaturstellen [10,81,83,89–100].	12
Abbildung 4: Skizze der Drei-Phasen-Grenze in der Elektrokatalysatorschicht.	14
Abbildung 5: Schematische Skizze der Elektrokatalysatorschicht und der Auswirkung der Quellung des Binders auf die Elektrokatalysatorschicht.	16
Abbildung 6: Degradation des Ammonium-Ions via E1-Eliminierung über das α -H-Atom.	16
Abbildung 7: Degradation des Ammonium-Ions via E2-Eliminierung über das β -H-Atom.	17
Abbildung 8: Degradation des Ammonium-Ions via S_N2 -Reaktion über das α -C-Atom.	17
Abbildung 9: Schema der elektrolytischen Doppelschicht nach Helmholtz und Gouy-Chapman und Potentialverlauf durch die Doppelschicht. Reproduziert gemäß [18].	23
Abbildung 10: Schema des zeitlichen Potentialverlaufs während der CV. Reproduziert gemäß [18].	26
Abbildung 11: Grundbild von Platin in 1 M KOH-Lösung. Das Diagramm wurde unter Spülung mit N_2 bei 20 °C mit einer Scanrate von 100 mV s ⁻¹ aufgenommen [18].	27
Abbildung 12: Verlauf der Spannung und des Stroms gegen die Zeit bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie.	29
Abbildung 13: Schematischer Aufbau der DEMS-Durchflussmesszelle.	31
Abbildung 14: Vergleich der Metallpreise verschiedenster Metalle in Abhängigkeit vom Vorkommen in der Erdkruste. In dieser Studie verwendete Katalysatormaterialien (■) sind gegenüber anderen Metallen (●) hervorgehoben. Daten zur Erstellung des Graphen wurden am 25.06.2015 aus verschiedenen Quellen bezogen [136–139].	36
Abbildung 15: Schematischer 2-stufiger Syntheseweg von Polyphenylenoxid (PPO) über bromiertes Polyphenylenoxid (PPO-Br) zu quarternisiertem Polyphenylenoxid (PPO-Q).	45
Abbildung 16: Schema des Aufbaus zur Bestimmung der Methanoldiffusion durch eine Ionormembran.	48
Abbildung 17: Fließschema der Diffusionszelle.	49
Abbildung 18: Foto des kompletten EIS-Messaufbaus mit der (A) Überwurfmutter, (B) Messkammer, (C) Deckel mit Kabelführung, Überdruckventil, Kugelhahn, Thermometereinlass, Befestigung für den Probenhalter und (D) dem Probenhalter mit den vier Platinelektroden.	55
Abbildung 19: Kalibrierung des Massenspektrometers für Methanoldiffusionsversuche mit CH_3OH -Lösungen bekannter Konzentrationen: 5, 10, 20, 30 und 50 mmol L ⁻¹	62

Abbildung 20: Kalibriergerade; Verhältnis der Intensitäten von CH_3O^+ ($m/z = 31$) zu H_2O ($m/z = 18$) als Funktion der Methanolkonzentration.	63
Abbildung 21: Spannung-Strom-Kurven für Einzelzellen, betrieben mit verschiedenen anodischen Brennstoffzusammensetzungen: Variation der Methanolkonzentration (oben) und Kaliumhydroxidkonzentration (unten).	65
Abbildung 22: Verschiebung des Pd(111)-Peaks in Diffraktogrammen von Pd/C und $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ mit steigendem Ru-Anteil.	70
Abbildung 23: Repräsentative TEM Bilder der M/C (M = Pd, Ru, Rh, Ag, Ni) Proben.	72
Abbildung 24: Histogramme für die abgemessenen Partikeldurchmesser für Pd/C, Ru/C und Ni/C.	73
Abbildung 25: Histogramm für die abgemessenen Partikeldurchmesser für Ag/C.	74
Abbildung 26: Histogramme für die Partikeldurchmesser für $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ und $\text{Pd}_x\text{Ni}/\text{C}$ (X = 5, 3, 1).	75
Abbildung 27: Histogramme für die Partikeldurchmesser für $\text{Pd}_x\text{Ag}_y/\text{C}$ und $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ (X = 3, 1; Y = 1, 3).	76
Abbildung 28: Cyclische Voltammogramme von M/C (M = Pt, Pd, Ru, Rh, Ag, Ni) in entgaster 0,5 M KOH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s^{-1}	79
Abbildung 29: Cyclische Voltammogramme von $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ (X = 5, 3, 1) in entgaster 0,5 M KOH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s^{-1}	82
Abbildung 30: Cyclische Voltammogramme von $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ (X = 3, 1; Y = 1, 3) in entgaster 0,5 M KOH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s^{-1}	83
Abbildung 31: Cyclische Voltammogramme von $\text{Pd}_x\text{Ag}_y/\text{C}$ (X = 3, 1; Y = 1, 3) in entgaster 0,5 M KOH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s^{-1}	84
Abbildung 32: Cyclische Voltammogramme von $\text{Pd}_x\text{Ni}/\text{C}$ (X = 5, 3, 1) in entgaster 0,5 M KOH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s^{-1}	85
Abbildung 33: Cyclische Voltammogramme von Pd/C und kommerziellem Pt/C Katalysator in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH_3OH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s^{-1}	86
Abbildung 34: Chronoamperometrische Kurven von Pd/C und kommerziellem Pt/C Katalysator in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH_3OH Lösung bei 0,7 V_{RHE} für 1000 s.	87
Abbildung 35: Cyclische Voltammogramme von M/C (M = Ru, Rh, Ag, Ni) Katalysatoren in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH_3OH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s^{-1}	88
Abbildung 36: Chronoamperometrische Kurven von M/C (M = Ru, Rh, Ag, Ni) Katalysatoren in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH_3OH Lösung bei 0,7 V_{RHE} für 1000 s.	89
Abbildung 37: Cyclovoltammetrische (oben) und chronoamperometrische (unten) Kurven für $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ (X = 5, 3, 1) Katalysatoren in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH_3OH Lösung; CA: 0,7 V für 1000 s; CV: 20 mV s^{-1}	90
Abbildung 38: Cyclovoltammetrische (oben) und chronoamperometrische (unten) Kurven für $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ (X = 3, 1; Y = 1, 3) Katalysatoren in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH_3OH Lösung; CA: 0,7 V für 1000 s; CV: 20 mV s^{-1}	92

Abbildung 39: Cyclovoltammetrische (oben) und chronoamperometrische (unten) Kurven für Pd _x Ag _y /C (X = 3, 1; Y = 1, 3) Katalysatoren in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH ₃ OH Lösung; CA: 0,7 V für 1000 s; CV: 20 mV s ⁻¹	93
Abbildung 40: Cyclovoltammetrische (oben) und chronoamperometrische (unten) Kurven für Pd _x Ni/C (X = 5, 3, 1) Katalysatoren in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH ₃ OH Lösung; CA: 0,7 V für 1000 s; CV: 20 mV s ⁻¹	94
Abbildung 41: Abhängigkeit zwischen der Vergiftungsrate (aus CA Untersuchungen) und der Katalysatorzusammensetzung.....	96
Abbildung 42: Abhängigkeit zwischen der Massenstromdichte aus chronoamperometrischen Messungen und der Katalysatorzusammensetzung.....	97
Abbildung 43: Abhängigkeit zwischen dem Onset-Potential aus cyclovoltammetrischen Messungen und der Katalysatorzusammensetzung.....	98
Abbildung 44: CO _{ads} -Stripping-Voltammogramme für M/C Katalysatoren (M = Pt, Pd, Ru, Rh, Ag, Ni) in 0,5 M KOH Elektrolyt bei 20 mV s ⁻¹ und korrespondierende MS Signale für die Entwicklung von CO ₂	100
Abbildung 45: CO _{ads} -Stripping-Voltammogramme für Pd ₃ Ru/C, PdRh/C PdAg/C und Pd ₅ Ni/C in 0,5 M KOH Elektrolyt bei 20 mV s ⁻¹ und korrespondierende MS Signale für die Entwicklung von CO ₂	102
Abbildung 46: Cyclische Voltammogramme für Pd/C und Pt/C in 0,5 M KOH + 0,1 M CH ₃ OH Lösung bei 20 mV s ⁻¹ und korrespondierende MS Signale für die Entwicklung von CO ₂ (m/z = 44) und HCOOCH ₃ (m/z = 60).....	106
Abbildung 47: Cyclische Voltammogramme für Pd ₃ Ru/C, PdRh/C PdAg/C und Pd ₅ Ni/C in 0,5 M KOH + 0,1 M CH ₃ OH Lösung bei 20 mV s ⁻¹ und korrespondierende MS Signale für die Entwicklung von CO ₂ (m/z = 44) und HCOOCH ₃ (m/z = 60).....	107
Abbildung 48: Anodische Scans der oxidativen Entfernung von Methanoladsorbaten auf Pt/C (oben) und korrespondierende Ionenströme des entstehenden CO ₂ (unten) in Abhängigkeit vom benutzten Adsorptionspotential.....	111
Abbildung 49: Anodische Scans der oxidativen Entfernung von Methanoladsorbaten auf Pd/C (oben) und korrespondierende Ionenströme des entstehenden CO ₂ (unten) in Abhängigkeit vom benutzten Adsorptionspotential.....	113
Abbildung 50: Anodische Scans der oxidativen Entfernung von Methanoladsorbaten auf Pd ₃ Ru/C (oben) und korrespondierende Ionenströme des entstehenden CO ₂ (unten) in Abhängigkeit vom benutzten Adsorptionspotential.....	115
Abbildung 51: Anodische Scans der oxidativen Entfernung von Methanoladsorbaten auf PdRh/C (oben) und korrespondierende Ionenströme des entstehenden CO ₂ (unten) in Abhängigkeit vom benutzten Adsorptionspotential.....	117

Abbildung 52: Anodische Scans der oxidativen Entfernung von Methanoladsorbaten auf PdAg/C (oben) und korrespondierende Ionenströme des entstehenden CO ₂ (unten) in Abhängigkeit vom benutzten Adsorptionspotential.	118
Abbildung 53: Anodische Scans der oxidativen Entfernung von Methanoladsorbaten auf Pd ₅ Ni/C (oben) und korrespondierende Ionenströme des entstehenden CO ₂ (unten) in Abhängigkeit vom benutzten Adsorptionspotential.	119
Abbildung 54: Bestimmung der Reaktionsordnung für Pd/C, Pt/C und Pd _x M/C durch Messung der Stromdichte bei konstanten Potentialen von (▼) 0,5 V, (▲) 0,6 V, (●) 0,7 V und (■) 0,8 V bei variierenden Methanolkonzentrationen.	121
Abbildung 55: <i>Arrhenius</i> -Plots aus CA-Messungen von Pt/C (HiSPEC 3000), Pd/C und PdM/C Katalysatoren und lineare Ausgleichsgeraden zur Berechnung von E _a	123
Abbildung 56: CV-Messungen von PdRh/C in 0,5 M KOH + 0,1 M CH ₃ OH Elektrolyt bei verschiedenen Temperaturen; Scan rate: 20 mV s ⁻¹	125
Abbildung 57: <i>Arrhenius</i> -Plots für die Peakstromdichten aus CV-Messungen von PdRh/C Katalysatoren und lineare Ausgleichsgeraden zur Berechnung von E _a	125
Abbildung 58: Abhängigkeit der Leistungsdichte und Zellspannung von der Stromdichte für Einzelzellen mit verschiedenen Anodenkatalysatoren mit 4 M CH ₃ OH + 5 M KOH als Brennstoff und trockenem O ₂ als Oxidant gemessen bei 80 °C.	127
Abbildung 59: Langzeitstabilität von PPO-basierten AEMs (DoS = 20 %) mit verschiedenen Imidazolium-Gruppen und Vernetzungsreagenzien in 3 M KOH Lösung bei 60 °C.	132
Abbildung 60: Degradationsmechanismen für mit Imidazoliumkationen funktionalisierte PPO Binder: A) PPO-MIm und B) PPO-TMIm.	133
Abbildung 61: Möglicher Degradationsmechanismus für den DIB-Vernetzer in PPO-DABCO-DIB (100 % vernetzt).	134
Abbildung 62: Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit und der Quellrate einer Membran aus PPO-TMIm; Beide Werte wurden bei 60 °C festgestellt.	135
Abbildung 63: ¹ H-NMR-Spektren und Strukturen von PPO, bromiertem PPO (DoS = 20 %) und mit TMIm funktionalisiertem PPO.	137
Abbildung 64: ¹ H-NMR-Spektrum und Struktur von PPO-2MIm-DIFB-TMIm.	138
Abbildung 65: Thermogravimetrische und differenzielle thermogravimetrische Kurven für PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm.	139
Abbildung 66: Thermogravimetrische Kurve für PPO-2MIm-DIFB-TMIm und gekoppelte MS Signale von durch thermische Zersetzung freiwerdendem H ₂ O und HF.	140
Abbildung 67: Abhängigkeit der Brennstoffaufnahme und der Quellrate von der Temperatur für PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm.	141

Abbildung 68: Messung der Methanoldiffusion und Kalibrierung bei verschiedenen Methanolkonzentrationen für Membranen aus PPO-TMIm (oben) und PPO-2MIm-DIFB-TMIm (unten).	142
Abbildung 69: Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von der Temperatur für PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm.	144
Abbildung 70: Prozentuale Erniedrigung der ionischen Leitfähigkeit durch Einlegen von PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm Proben in 3 M KOH Lösung bei verschiedenen Temperaturen über 10 d.....	145
Abbildung 71: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der anodischen Katalysatorschichten mit 5wt % PTFE oder 15 wt%, 25 wt% oder 50 wt% PPO-2MIm-DIFB-TMIm als Binder und Pt/C als Katalysator. Oben: 5.000-fache Vergrößerung; Unten: 50.000-fache Vergrößerung.	147
Abbildung 72: Potentiodynamischer Stripping-Scan für CO adsorbiert auf Pt/C in Abhängigkeit vom Binderanteil in der Elektrodenschicht in 0,5 M KOH Elektrolytlösung (Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV s ⁻¹).	148
Abbildung 73: Abhängigkeit der Leistungsdichte und Zellspannung von der Stromdichte für Einzelzellen mit verschiedenen Binderanteilen in der Katalysatorschicht mit 4 M CH ₃ OH als Brennstoff und trockenem O ₂ als Oxidant gemessen bei 60 °C.	150
Abbildung 74: Schema der Adsorption und Oxidationsreaktion von Methanol an Pd-basierten Katalysatoren.	154

Tabellen

Tabelle 1: Thermodynamische Daten zur Oxidation verschiedener Brennstoffe. Daten wurden aus multiplen Literaturquellen zusammengetragen [19–22].	4
Tabelle 2: Dampfdruck-Daten und mögliche m/z-Werte für die Reaktionsprodukte der elektrochemischen Methanoloxidationsreaktion.	32
Tabelle 3: Literaturwerte für das Potential des Strompeaks der oxidativen Entfernung von CO $E_{\text{CO,Peak}}$ aus CO-Stripping-Versuchen an verschiedenen Metallen (bzw. Katalysatoren) im Sauren und Alkalischen und deren Standardpotential E^0 in der elektrochemischen Spannungssreihe.	38
Tabelle 4: Zur Quarternisierung genutzte Reagenzien und ihre Reinheit.	44
Tabelle 5: Konzentrationsreihen zur Bestimmung der optimalen Elektrolytzusammensetzung für den Anodenbrennstoff.	58
Tabelle 6: Übersicht über die durch CO_{ads} -Stripping in 0,5 M KOH ermittelten Ladungsmengen und die daraus resultierenden Kalibrierungskonstanten.	61
Tabelle 7: Metallbeladung auf Kohlenstoff (aus TGA) und die metallische Zusammensetzung (aus ICP-OES) der synthetisierten Elektrokatalysatoren.	68
Tabelle 8: CO_2 -Stromeffizienzen für die untersuchten Katalysatoren bei Oxidationspotentialen von 0,5 bis 0,8 V unter potentiostatischen Bedingungen.	109
Tabelle 9: Anzahl übertragener Elektronen (n_{e^-}) und die Adsorbatbedeckung (θ_{ads}) während Methanoladsorbat-Stripping-Versuchen für Pt/C.	112
Tabelle 10: Anzahl übertragener Elektronen (n_{e^-}) und die Adsorbatbedeckung (θ_{ads}) während Methanoladsorbat-Stripping-Versuchen für Pd/C.	113
Tabelle 11: Anzahl übertragener Elektronen (n_{e^-}) und die Adsorbatbedeckung (θ_{ads}) während Methanoladsorbat-Stripping-Versuchen für $\text{Pd}_3\text{Ru/C}$.	116
Tabelle 12: Anzahl übertragener Elektronen (n_{e^-}) und die Adsorbatbedeckung (θ_{ads}) während Methanoladsorbat-Stripping-Versuchen für PdRh/C.	117
Tabelle 13: Anzahl übertragener Elektronen (n_{e^-}) und die Adsorbatbedeckung (θ_{ads}) während Methanoladsorbat-Stripping-Versuchen für PdAg/C.	119
Tabelle 14: Anzahl übertragener Elektronen (n_{e^-}) und die Adsorbatbedeckung (θ_{ads}) während Methanoladsorbat-Stripping-Versuchen für $\text{Pd}_5\text{Ni/C}$.	120
Tabelle 15: Errechnete Reaktionsordnungen für die untersuchten Katalysatoren bei unterschiedlichen Oxidationspotentialen.	122
Tabelle 16: Berechnete Aktivierungsenergie für Pd/C, Pt/C und PdM/C Katalysatoren aus potentiostatischen Messungen bei 0,7 V.	124
Tabelle 17: Leerlaufspannung, Leistungsdichte und gebrauchte Pd-Masse pro erzeugter Leistung des eingesetzten Katalysators für Pd/C und PdM/C aus Einzelzellmessungen bei verschiedenen Zellspannungen.	128

Tabelle 18: Berechnung des Diffusionskoeffizienten für PPO-TMIm, PPO-2MIm-DIFB-TMIm und Nafion® N115.....	143
Tabelle 19: Leerlaufspannung und Leistungsdichten aus Einzelzellmessungen für Anoden mit variierenden Binderanteilen.	151
Tabelle 20: Vergleich der Ergebnisse aus verschiedenen Messungen für PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm.	152

1. Einleitung

Der Einsatz moderner elektronischer Geräte, wie z.B. Laptops oder Navigationsgeräte, hält inzwischen Einzug im täglichen Leben unserer Gesellschaft. Die Nutzung dieser Geräte erhöht allerdings auch den Bedarf an mobiler elektrischer Energie. Neben den herkömmlichen und kommerziellen Akkumulatoren (oder Batterien) werden inzwischen auch Brennstoffzellen, die chemische in elektrische Energie wandeln, als Möglichkeit angesehen, die Energie in sicher zu handhabender Form über Brennstoffe, wie z.B. Wasserstoff oder Alkohole, unabhängig vom Stromnetz zur Verfügung zu stellen. Die Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle (engl. *Direct Alcohol Fuel Cell*, DAFC), die auf einer Protonenauschermembran (engl. *Proton Exchange Membrane*, PEM) basiert, wird als vielversprechende Alternative zu Batterien für mobile Anwendungen betrachtet [1]. Die Kommerzialisierung der DAFC scheitert momentan allerdings an den hohen Kosten für Elektrodenmaterialien (vor allem Platin) und Membranen für die Brennstoffzelle [2,3]. Deshalb wird seit einigen Jahren nach Möglichkeiten gesucht, die DAFC Technologie effizienter und billiger zu gestalten. Neben den Bemühungen, über geringere Platinbeladungen in der Katalysatorschicht die Kosten der DAFC zu reduzieren [4], wurden auch neue Konzepte, wie die alkalische Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle (engl. *Alkaline Direct Alcohol Fuel Cell*, ADAFC), in Betracht gezogen [5–7]. Der grundsätzliche Unterschied zur DAFC ist hierbei, dass sich statt Protonen durch eine PEM Anionen durch eine Anionenauschermembran (engl. *Anion-Exchange Membrane*, AEM) bewegen. In den letzten Jahren wurden AEMs kontinuierlich weiterentwickelt, was die Langlebigkeit und Machbarkeit der ADAFC deutlich beeinflusste [8]. Die alkalische Umgebung in der Brennstoffzelle bringt einige Vorteile mit sich. Auf der Materialebene ist es möglich, durch bessere Reaktionskinetik der Alkoholorxidation (Anodenreaktion) [9,10] und Sauerstoffreduktion (Kathodenreaktion) [11] andere Elektrokatalysatoren als Platin zu verwenden. Nicht nur können dadurch Kosten reduziert werden, auf der Kathode ist dadurch auch der Einsatz von Katalysatoren möglich, die tolerant gegenüber Alkoholen sind [12]. Diese Möglichkeit und der Fakt, dass sich in der ADAFC Anionen von der Kathode zur Anode bewegen und daher die elektroosmotische Strömung ebenfalls in diese Richtung verläuft, machen die ADAFC resistent gegen Alkoholübertritt von der Anode zur Kathode, was in DAFCs oft zu effizienz-mindernder Mischpotentialbildung führt [13]. Da das alkalische Medium weniger korrosiv als das saure Medium ist, stehen auf Systemebene eine größere Anzahl an Materialien zur Verfügung, mit denen je nach Anforderung billigere, leichtere oder langlebigere Systeme realisierbar sind.

Unter den Alkoholen ist Methanol der einfachste einwertige Alkohol, bestehend aus einem C₁-Baustein. Mit 15,6 MJ L⁻¹ [14] liegt die volumetrische Energiedichte von Methanol deutlich über der von verflüssigtem Wasserstoff (8,5 MJ L⁻¹). Im Vergleich zu Wasserstoff ist Methanol zudem deutlich leichter zu transportieren und zu lagern. Der Einsatz von Methanol in sauren Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (engl. *Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC) wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht. Obwohl inzwischen DMFC-Systeme im Bereich von 25 W [15] bis 1,5 kW [16] vertrieben werden, erreichte diese

Technologie bislang noch keinen Durchbruch, da die enormen Kosten für die verwendeten Platinkatalysatoren eine ökonomische Nutzung derzeit nicht ermöglichen. Weitere Alkohole (C_2 oder höher), wie z.B. Ethanol oder Ethylenglykol, wurden ebenfalls für die DAFC untersucht, da man sich von ihrer hohen Energiedichte höhere Leistungsdichten bei Gewichtsreduktion des Gesamtsystems versprach. Die günstigeren Eigenschaften, wie niedrigerer Dampfdruck und geringere Entzündlichkeit oder Toxizität der höherwertigen Alkohole gegenüber Methanol, machten diese in Bezug auf Lagerung und Transport außerdem attraktiver. Allerdings ist die elektrochemische Oxidation höherwertiger Alkohole auch ungleich komplexer als die Elektrooxidation von Methanol. Da ein großer Anteil der Energiedichte der Alkohole in der C-C-Bindung beinhaltet ist, ist ein Aufbrechen dieser Bindung während der Elektrooxidation wichtig, um diese Alkohole effizient zu nutzen. Bisher konnte selbst für den einfachsten C_2 -Alkohol, Ethanol, nur eine CO_2 Stromeffizienz (engl. *CO₂ Current Efficiency*, CCE) von ca. 25 % [17] gezeigt werden. Neben der geringen CCE ist auch die vielfältige Produktverteilung der Elektrooxidation höherwertiger Alkohole problematisch, da ungewünschte Produkte Neben- oder Degradationsreaktionen verursachen können. Deshalb konnte sich die Verwendung dieser Alkohole bisher kaum gegen Methanol durchsetzen.

1.1. Alkalische Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

Im Gegensatz zur indirekten Methanol-Brennstoffzelle, in der Methanol reformiert und der dabei entstehende Wasserstoff verstromt wird, wird in der Alkalischen Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl. *Alkaline Direct Methanol Fuel Cell*, ADMFC) an der Anode Methanol oxidiert, während auf der Kathode Sauerstoff reduziert wird. Abbildung 1 zeigt den Aufbau der ADMFC. Sie besteht aus den beiden Elektroden, an denen die Reaktionen, durch eine Anionentauschermembran räumlich voneinander getrennt, stattfinden können. Die Elektrokatalysatorschicht besteht aus dem Katalysator und einem Binder, der den Katalysator - wie in der mikroskopischen Vergrößerung der Schicht in Abb. 1 zu sehen - fixiert. Die Flüssigkeits- bzw. Gasdiffusionsschichten (engl. *Liquid Diffusion Layer/Gas Diffusion Layer*, LDL/GDL) gewährleisten nicht nur den Transport von Reaktanden sowie Reaktionsprodukten, sondern werden zu meist auch als Stromabnehmer genutzt.

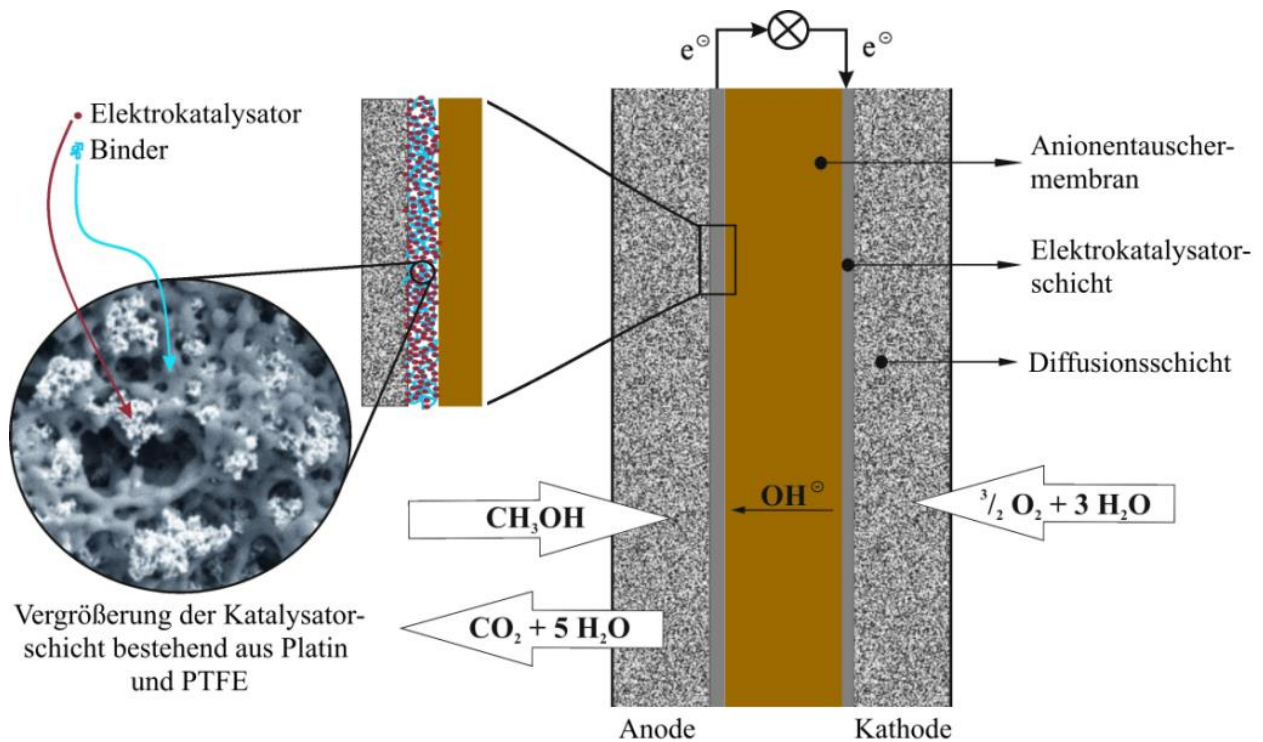
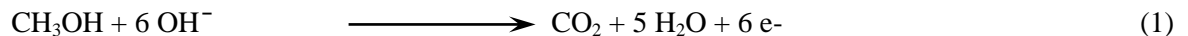


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der ADMFC mit detaillierter Betrachtung der Elektrokatalysator-schicht.

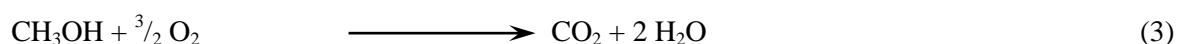
Im Idealfall wird in der ADMFC Methanol an der Anode vollständig zu CO_2 oxidiert:



Wie in Gleichung 1 zu sehen, werden bei dieser Reaktion 6 Elektronen transferiert, die über einen externen Leiterkreis zur Kathode gelangen (siehe Abb. 1). Dabei verrichten die Elektronen elektrische Arbeit. An der Kathode wird Sauerstoff mit Hilfe der zugeführten Elektronen reduziert, wobei Hydroxid-Ionen entstehen:



Die nach Gleichung 2 gebildeten Hydroxid-Ionen bewegen sich im solvatisierten Zustand durch die AEM zur Anode, wo sie bei der Methanoxidationsreaktion (engl. *Methanol Oxidation Reaction*, MOR) verwendet werden. Durch die Wanderung der solvatisierten Hydroxid-Ionen zur Anode entsteht in dieselbe Richtung eine elektroosmotische Strömung, die die Flutung der Kathode (engl. *Cathode Flooding*), welche bei der sauren DMFC Probleme bereiten kann, verhindert. Da bei der Anodenreaktion mehr Wasser entsteht, als an der Kathode verbraucht wird, sind die Produkte der ADMFC im Idealfall CO_2 und Wasser, was unter Einhaltung der Stöchiometrie zu folgender Gesamtgleichung führt:



1.1.1. Thermodynamische Betrachtung und Wirkungsgrade

Die von einer Brennstoffzelle geleistete elektrische Arbeit (W_{el}) ist gleichzusetzen mit der maximal erhaltlichen Nichtvolumenarbeit (Gibbs-Energie, ΔG^R) aus der in der Brennstoffzelle ablaufenden Reaktion. Sie kann wie folgt errechnet werden [18]:

$$W_{el} = \Delta G^R = -n \cdot F \cdot E^0 \quad (4)$$

Nach Gleichung 4 entspricht die Gibbs-Energie also dem Produkt aus der übertragenen Ladung (nF) und der reversiblen Potentialdifferenz (E^0) zwischen Anode und Kathode. Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass die Gibbs Energie von der Reaktionsenthalpie (ΔH^R) und Reaktionsentropie (ΔS^R) abhängt:

$$\Delta G^R = \Delta H^R - T \cdot \Delta S^R \quad (5)$$

Der temperaturabhängige Term in Gleichung 5 beschreibt dabei den Verlust an leistbarer Arbeit in Form von Wärme durch Entstehung von Entropie im System. Der thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} ist das Verhältnis zwischen Gibbs-Energie und Reaktionsenthalpie [19]:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G^R}{\Delta H^R} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S^R}{\Delta H^R} \quad (6)$$

Da in der Regel die Prozesse in Brennstoffzellen exergonisch und exotherm verlaufen, sind sowohl die Gibbs-Energie als auch die Reaktionsenthalpie negativ. Dies bedeutet, dass der thermodynamische Wirkungsgrad Werte größer als 1 annehmen kann, sollte die Reaktionsentropie positiv sein. Dies ist meist nicht der Fall und so auch nicht für Methanol. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht verschiedener in Brennstoffzellen genutzter Brennstoffe und deren thermodynamischen Kennwerte.

Tabelle 1: Thermodynamische Daten zur Oxidation verschiedener Brennstoffe. Daten wurden aus multiplen Literaturquellen zusammengetragen [19–22].

Brennstoff	Reaktion	n_{e^-}	ΔH_0^R [kJ mol ⁻¹]	ΔG_0^R [kJ mol ⁻¹]	E^0 [V]	η_{th} [%]
H ₂	H ₂ + ½ O ₂ → H ₂ O	2	-286	-238	1,23	83
CH ₃ OH	CH ₃ OH + ¾ O ₂ → CO ₂ + 2 H ₂ O	6	-727	-703	1,21	97
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ OH + 3 O ₂ → 2 CO ₂ + 3 H ₂ O	12	-1386	-1343	1,15	97
(CH ₂ OH) ₂	(CH ₂ OH) ₂ + 5/2 O ₂ → 2 CO ₂ + 3 H ₂ O	10	-1190	-1180	1,22	99
HCOOH	HCOOH + ½ O ₂ → CO ₂ + H ₂ O	2	-270	-286	1,48	106

Der thermodynamische Wirkungsgrad ist allerdings ein theoretischer Wert für den reversiblen Fall. Da in der Brennstoffzelle aber auch irreversible Prozesse ablaufen, ist der tatsächliche Wirkungsgrad der

Brennstoffzelle geringer als der thermodynamische Wirkungsgrad. Der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle η_{BZ} lässt sich wie folgt errechnen [20]:

$$\eta_{BZ} = \eta_{th} \cdot \eta_U \quad (7)$$

In Gleichung 7 ist η_U der Spannungswirkungsgrad. Er berücksichtigt Verluste, die durch die Energiewandlung in der Brennstoffzelle entstehen. Dabei hängen einige Verluste direkt mit der Beschaffenheit der Elektrokatalysatorschicht zusammen. Zum Beispiel entstehen Überspannungen durch den elektrokatalytischen Prozess selbst (Durchtrittsüberspannung), welcher direkt mit dem Katalysatormaterial zusammenhängt. Der verwendete Binder in der Brennstoffzelle beeinflusst die Diffusionsüberspannung (eingeschränkter Reaktandentransport) und die Überspannung durch Innenwiderstände (Ohm'sche Verluste). Diese Verluste treten auch durch alle anderen in der Brennstoffzelle genutzten Materialien (AEM, Gasdiffusionsschicht, Stromleiter) auf. Der Spannungswirkungsgrad ist das Verhältnis der Zellspannung U_Z und der reversiblen Potentialdifferenz:

$$\eta_U = \frac{U_Z}{E^0} \quad (8)$$

Dies bedeutet, dass mit sinkender Zellspannung auch der Spannungswirkungsgrad und somit der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle abnimmt.

Ein weiterer wichtiger Kennwert einer Brennstoffzelle ist der Brennstoffwirkungsgrad η_B (oder auch Brennstoffnutzung), der angibt, wie effizient der Brennstoff in der Zelle genutzt wird. Dafür muss bekannt sein, wie sich die Stoffmenge des Brennstoffs \dot{n}_R durch die Reaktion an der Elektrode bei einem bestimmten Strom I verändert (Brennstoffverbrauch), was durch das *Faraday*-Gesetz errechnet werden kann:

$$\dot{n}_R = \frac{I \cdot N}{n \cdot F} \quad (9)$$

Es ist dabei darauf zu achten, dass bei einem Stack die Anzahl der Zellen N größer 1 wird und somit mehr Brennstoff verbraucht wird. Das Verhältnis zwischen dem Stoffmengenfluss des Brennstoffs \dot{n}_{zu} und dem Brennstoffverbrauch ist die Elektrodenstöchiometrie:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_R}{\dot{n}_{zu}} \quad (10)$$

Der Brennstoffwirkungsgrad errechnet sich aus dem Kehrwert der Stöchiometrie:

$$\eta_B = \frac{1}{\lambda} \quad (11)$$

Das Ziel der Entwicklung von Elektrokatalysatoren und Bindern für die Elektrokatalysatorschicht der ADMFC sollte es sein, durch Minderung der Verluste die Brennstoffzelle effizienter zu gestalten. Der Binder in der Elektrokatalysatorschicht muss dafür den Reaktandentransport unterstützen (Senkung der

Diffusionsüberspannung) und dabei eine hohe ionische Leitfähigkeit (Senkung der Ohm'schen Verluste) besitzen. Der Elektrokatalysator muss eine hohe elektrochemische Aktivität für die Methanoloxidation (Senkung der Überspannung für die Oxidationsreaktion) und eine hohe Stromeffizienz für die vollständige Oxidation von Methanol zu CO_2 (effiziente Nutzung des Brennstoffs) aufweisen.

1.1.2. Stand der Technik

Die ADMFC befindet sich noch im Forschungsstadium, weshalb im Gegensatz zur DMFC keine kommerziellen Systeme auf dem Markt verfügbar sind. Allerdings wird intensiv in den Bereichen Katalysator-, Membran- und Prozessentwicklung geforscht.

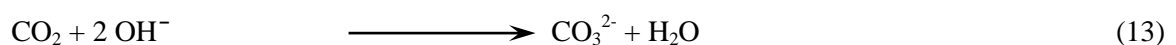
Wie eingangs beschrieben, ist die Methanoloxidation im alkalischen Medium gegenüber der Oxidation im sauren Medium bevorteilt. Dies wurde im Jahr 2002 von Tripkovic *et al.* an kohlenstoffgeträgerten Platin- und Platin-Ruthenium-Katalysatoren, welche das Standardmaterial für DMFCs darstellen, nachgewiesen [23]. Nach anfänglichen Studien mit Platin-basierten Katalysatoren konnten 5 Jahre später Xu *et al.* zeigen, dass Palladium zwar nicht so leistungsfähig wie Platin im Alkalischen für die Methanoloxidation ist, jedoch aufgrund des niedrigeren Preises eine mögliche Alternative zum teuren Platin darstellt [24]. Seitdem werden Pd-basierte Katalysatoren intensiv von mehreren Forschergruppen untersucht. Zu diesen Katalysatoren gehören Metalloxid-Mischkatalysatoren ($\text{Pd-CeO}_2/\text{C}$, $\text{Pd-NiO}/\text{C}$, $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, $\text{Pd-Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ [25,26]), bimetallische (PdM/C ; $\text{M} = \text{Ag}$ [27], Ni [28], Rh [29], Mn [30], Ru [31], In [32], Au [33,34], Pt [35], Co [30], Cu [36]) und trimetallische Katalysatoren [37,38]. In den meisten Fällen wurden diese Katalysatoren allerdings nur auf ihre elektrochemische Aktivität gegenüber der Methanoloxidation überprüft, aber nicht auf die Fähigkeit, Methanol vollständig zu oxidieren. Außerdem zeigt ein Großteil der Katalysatoren zwar eine hohe Massenstromdichte, aber keine oder nur eine leichte Verschiebung des Startpotentials (engl. *Onset Potential*, E_{on}) der Methanoloxidationsreaktion. Diese ist allerdings notwendig, da eine Verschiebung des Startpotentials zu kleineren Potentialen auch eine höhere Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode in der ADMFC bewirkt. Die meisten dieser Katalysatoren wurden außerdem nicht im ADMFC-Betrieb, sondern nur in Halbzell-Versuchen getestet.

Die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. *Oxygen Reduction Reaction*, ORR) wird im Alkalischen ebenfalls verstärkt betrachtet [12]. Platin, welches schon in den 1990er Jahren von Markovic *et al.* im Alkalischen für die ORR intensiv untersucht wurde [39], dient bei Untersuchungen neuer Materialien als Bezugsmaterial. Zu den vielversprechendsten Katalysatoren zählen diejenigen, die eine Aktivität für die ORR ähnlich oder besser wie Platin zeigen, dabei aber günstiger und unempfindlich gegenüber der Präsenz von Alkoholen sind. Anfang der 2000er Jahre zeigten Demarconnay *et al.*, dass Ag weniger anfällig für den Methanolübergang von Anode zu Kathode als Pt ist [40]. Im Folgenden wurden andere Metalle wie Co [41] und Fe [42], aber auch Metalloxide, wie MnO_2 [43] und Co_3O_4 [44], als ORR-Katalysatoren untersucht. Seit einigen Jahren wird verstärkt an metallfreien Katalysatoren [45,46] und metallorganischen Gerüstverbindungen [47,48] (engl. *Metal Organic Framework*, MOF) geforscht.

Der Festphasenelektrolyt, oder auch AEM genannt, ist ein weiterer Hauptbestandteil der ADMFC. Während sich im Sauren Nafion® der Firma DuPont als Membranmaterial durchgesetzt hat, wird für die Anwendung im alkalischen Medium intensiv an einer kostengünstigen sowie langzeitstabilen Lösung gearbeitet. Die Membranen bestehen analog zum sauren Milieu aus einem polymeren Grundgerüst, an das funktionelle Gruppen angebracht sind. Die funktionelle Gruppe kann direkt an das polymere Grundgerüst oder als Seitenkette (z.B. per Propfcopolymerisation) an das Grundgerüst gebunden werden. Während die funktionellen Gruppen im Sauren zumeist Sulfonsäure-Gruppen sind, werden im Alkalischen verschiedenste kationische Gruppen untersucht. Die meisten Arbeiten beschäftigen sich mit Ammoniumkationen-basierten AEMs [8]. Aber auch andere positiv geladene Gruppen wie Phosphonium- [49] oder Cobaltocenium-Gruppen [50] wurden untersucht. Als Grundmaterialien kommen Kohlenwasserstoffe (z.B. Polysulfone [51–53], Polyetherketone [54,55], Polyphenylenoxid [56,57]), teilfluorierte [58] und perfluorierte [59–61] Polymere in Frage. Forschungsbedarf besteht hauptsächlich aufgrund der niedrigen chemischen Stabilität der Membranen. Da die zu leitenden Hydroxid-Ionen gute Nucleophile darstellen, unterliegen die AEMs vielseitigen Degradationsreaktionen. Eine genauere Betrachtung der Degradation von kationischen Gruppen im Alkalischen erfolgt in Kapitel 1.3.2.

Während für die alkalische H₂/O₂-Brennstoffzelle schon kommerzielle Ionomere als Binder verfügbar sind (z.B. Tokuyama A3), sind keine Binder erhältlich, die speziell für die ADMFC entworfen wurden. Die für die alkalische H₂/O₂-Brennstoffzelle entwickelten Binder werden zwar auch für die ADMFC verwendet, sind allerdings löslich oder quellen stark in Alkoholen bzw. Alkohol/Wasser-Gemischen, wodurch keine langlebigen Zellen mit diesen Bindern möglich sind. Da keine kommerziellen Binder verfügbar sind, benutzen Forschungsgruppen zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (engl. *Membrane Electrode Assembly*, MEA) PTFE als Bindermaterial für die Elektroden. Kim *et al.* zeigten, dass der hydrophobe Charakter von PTFE als Binder in der Anode und Kathode zu Leistungssteigerungen der ADMFC führen und dass Zumischen von PTFE zu einem Ionomer einen positiven Effekt hat [62]. Seit einigen Jahren beschäftigen sich zahlreiche Publikationen mit kommerziellen sowie selbst hergestellten ionomeren Bindern für die ADAFC [61–64]. Es konnte in diesen Einzelzelluntersuchungen gezeigt werden, dass der Ionomergehalt in der Katalysatorschicht stark vom untersuchten Ionomer abhängt. Deshalb wurden je nach Ionomer die höchsten Leistungen bei Ionomerladungen von 10 bis 40 wt% in der Katalysatorschicht beobachtet. Die Auswirkungen der Benetzung des Katalysators mit dem Ionomer wurden auf diese Weise bisher nur indirekt untersucht.

Eine weitere Problematik im Zusammenhang mit dem alkalischen Festphasenelektrolyt und dem Binder liegt in deren Carbonisierung. Die Hydroxid-Ionen reagieren mit aus der Luft oder von der Methanolreaktion stammendem CO₂ unter Bildung von Hydrogencarbonat bzw. Carbonat:



Die Umwandlung der Hydroxid-Ionen hat zur Folge, dass der pH Wert sinkt und somit die Reaktivität für die Methanoxidation abnimmt [7,65]. Deshalb wird die Brennstofflösung mit bis zu 8 M KOH versetzt, um relevante Leistungsdichten zu erhalten [66]. Dies führt allerdings auch zu einem harschen Medium, welches die Degradation der polymeren Materialien begünstigt. Die nach Gleichungen 12 und 13 gebildeten Carbonate können außerdem in Kombination mit den Kaliumionen (K^+) der eingesetzten Kalilauge an den Elektroden ausfallen und dort die Poren und somit den Reaktandentransport blockieren [67]. Da durch die Zugabe von KOH zum Brennstoff nicht nur die Degradation unterstützt, sondern auch die Energiedichte des Brennstoffs gesenkt wird, soll in Zukunft möglichst auf die KOH Zugabe verzichtet werden. Dafür ist vor allem ein Binder notwendig, der den Reaktandentransport unterstützt und die Hydroxidkonzentration in der Katalysatorschicht erhalten kann. Bisher konnten für ADMFCs ohne Zugabe von KOH Leistungsdichten zwischen $8,5 \text{ mW cm}^{-2}$ [58] und $31,0 \text{ mW cm}^{-2}$ [68] erreicht werden.

1.2. Mechanismus der elektrochemischen Oxidation von Methanol

Die Elektrooxidation von Methanol ist schon seit einigen Jahrzehnten im Fokus der Forschung, um eine mögliche Nutzung der DMFC voranzutreiben. Aus eingangs thematisierten Gründen wird seit einiger Zeit auch vermehrt die elektrokatalytische Methanoxidation im alkalischen Medium untersucht. Allerdings ist der Reaktionsmechanismus im Sauren weitaus detaillierter beschrieben worden, weshalb im Folgenden eine Gegenüberstellung der aktuellen Literatur zum Mechanismus der Methanoxidationsreaktion im Sauren und Alkalischen erfolgt.

1.2.1. In saurem Medium

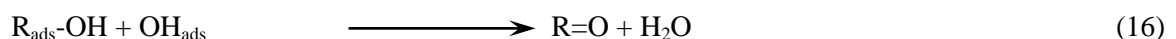
Zunächst stand die elektrochemische Oxidation von Methanol im Sauren im Fokus der Forschung. Schon in den 1960er Jahren untersuchten Gilman [69], Bagotzky und Vassiljev [70] sowie Petry, Podlovchenko, Frumkin und Hira [71] die Methanoxidation an Platin im Sauren und zeigten, dass die Dissoziation von Wasser an der Platin-Oberfläche zu adsorbierten OH-Spezies (OH_{ads}) eine wichtige Rolle im Mechanismus spielt:



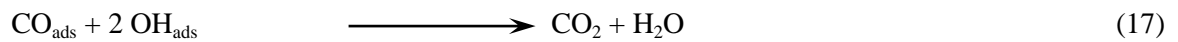
Die Autoren konnten zeigen, dass Methanol an der Oberfläche adsorbiert und durch die ebenfalls adsorbierten OH-Gruppen dehydriert wird. Gilman prägte dabei den Begriff „*reactant pair*“-Mechanismus:



Oder:



Neue Methoden wie die differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) oder Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR), die sowohl elektrochemische Messungen als auch in-situ Analytik vereinen, ermöglichten den Mechanismus, Zwischenprodukte sowie die Produkte der elektrochemischen Methanoxidation zu untersuchen. Mittels IR-Spektroskopie gekoppelt mit einer elektrochemischen Zelle konnte gezeigt werden, dass vorwiegend adsorbiertes Kohlenstoffmonoxid (CO_{ads}) während der Methanoxidation auf der Platinoberfläche vorzufinden ist [72]. Die oxidative Entfernung des CO_{ads} über den *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus ist demnach der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (engl. *rate determining step*, rds) der Methanoxidationsreaktion im Säuren:



Während durch die vollständige Oxidation von Methanol CO_2 entsteht, konnte in mehreren Studien gezeigt werden, dass durch unvollständige Oxidation Nebenprodukte wie Formaldehyd (H_2CO), Ameisensäure (HCOOH) oder Ameisensäuremethylester (oder Methylformiat, HCOOCH_3) entstehen [73–80]. Bei der Bildung der Nebenprodukte werden weniger Elektronen übertragen, da das Methanol nicht vollständig dehydriert/oxidiert wird. Es wurde lange angenommen, das Methylformiat, welches mittels DEMS detektiert werden kann, ein Nebenprodukt sei, das in der Brennstofflösung durch die Reaktion von Ameisensäure mit Methanol entsteht. Abd-El-Latif und Baltruschat konnten mittels Untersuchung der Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von Methylformiat aus Ameisensäure und Methanol und dem Vergleich mit der Flussrate in einer DEMS-Durchflusszelle beweisen, dass das detektierte Methylformiat genauso wie Ameisensäure auf der Platin-Oberfläche durch einen nucleophilen Angriff von Methanol anstelle von Wasser entsteht [81,82]. Der nach aktueller Literatur geltende Reaktionsmechanismus für die elektrochemische Oxidation von Methanol an Platin ist in Abbildung 2 gezeigt.

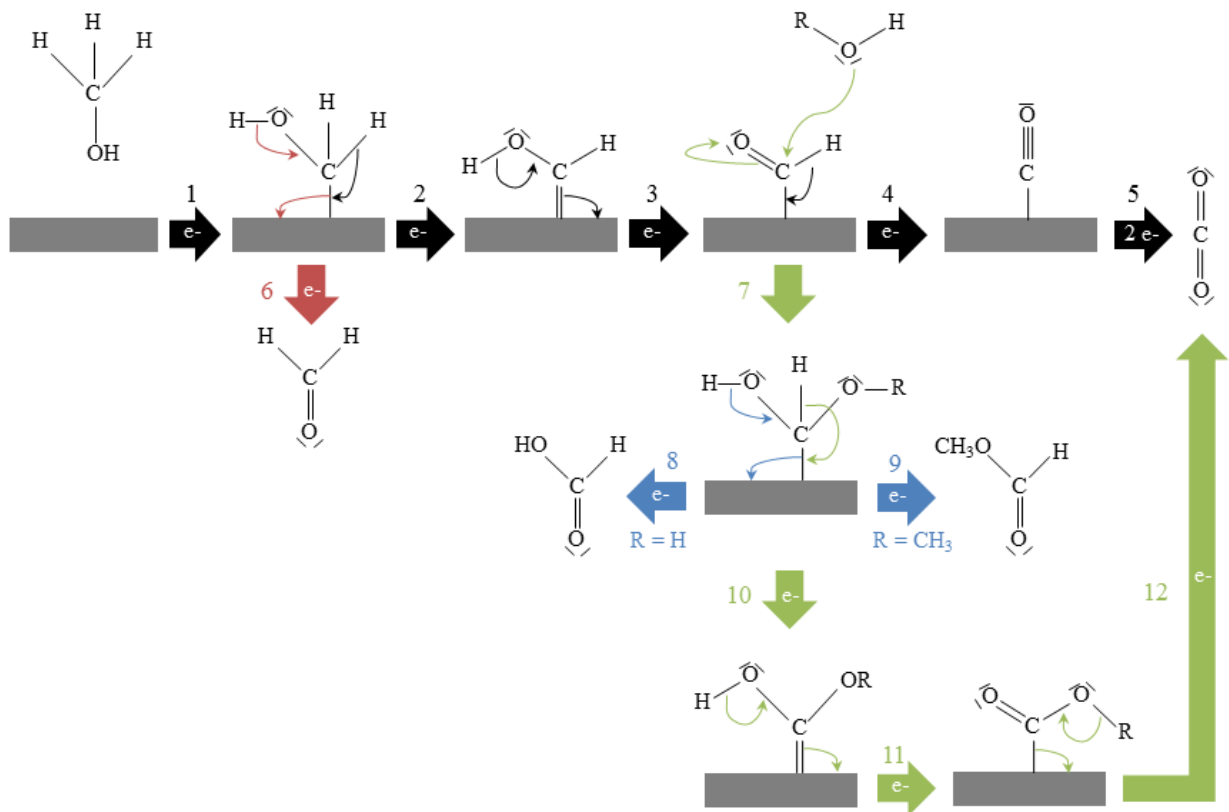


Abbildung 2: Mechanismus der Methanoloxidationsreaktion an einer Katalysatoroberfläche im Sauren. Reproduziert aus verschiedenen Literaturstellen [70,81–85].

Wie in Abb. 2 zu sehen, reagiert Methanol an der Katalysatoroberfläche über verschiedene Reaktionswege. Der zuerst von Bagotzky postulierte direkte Reaktionsweg (Schritte 1-5 in Abb. 2) führt von adsorbiertem Methanol über Dehydrierung via „reactant pair“-Mechanismus zu CH_xO -Spezies ($x = 0-3$). Das CO_{ads} wird dann über den *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus gemäß Gleichung 17 zu CO_2 oxidiert. Diesem Reaktionsweg sind alle schwarzen Pfeile in Abb. 2 zugeordnet. Da die Oxidation von CO_{ads} im Vergleich zu den restlichen Reaktionen recht langsam verläuft, wird CO , obwohl es ein Reaktionszwischenprodukt ist, auch als Katalysatorgift angesehen, weswegen dieser Reaktionsweg auch manchmal als „vergiftender“ Reaktionsweg bezeichnet wird. Im Allgemeinen wird dieser Reaktionsweg als der favorisierte Weg für Platinkatalysatoren angesehen [86]. Schritt 6 in Abb. 2 markiert den Reaktionsweg, der zu Formaldehyd führt. Wie durch die roten Pfeile gezeigt, entsteht Formaldehyd, wenn das Proton am Sauerstoff des adsorbierten $(\text{CH}_2\text{OH})_{\text{ads}}$ durch OH_{ads} abstrahiert wird. Bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd werden nur 2 Elektronen übertragen, was aus Sicht der Energieeffizienz den schlechtesten Fall darstellt. Formaldehyd ist giftig und bildet an Luft schon ab 7 vol% (87 g m^{-3}) [87] explosionsfähige Gemische. Aus diesen Gründen ist die Bildung von Formaldehyd zu vermeiden.

Der indirekte Reaktionsweg wird durch grüne Pfeile in Abb. 2 gekennzeichnet. Durch einen nucleophilen Angriff von Wasser oder Methanol an adsorbiertem $(\text{COH})_{\text{ads}}$ entsteht in Schritt 7 eine $(\text{CHOHOR})_{\text{ads}}$ -Zwischenstufe (mit $\text{R} = \text{H}$ oder CH_3). Zu beachten ist, dass beim nucleophilen Angriff keine Elektronen

zum Katalysator transferiert werden. Aus der $(\text{CHOHOR})_{\text{ads}}$ -Zwischenstufe kann je nachdem, ob Wasser oder Methanol den vorherigen nucleophilen Angriff vollzogen hat, Ameisensäure (Schritt 8) oder Methylformiat (Schritt 9) entstehen, was durch die blauen Pfeile markiert ist. Dabei werden insgesamt 4 Elektronen pro oxidiertem Methanolmolekül übertragen. Wird $(\text{CHOHOR})_{\text{ads}}$ weiter über den „*reactant pair*“-Mechanismus dehydriert, entsteht, wie in den Schritten 10-12 zu sehen, wie beim direkten Reaktionsweg CO_2 mit insgesamt 6 übertragenen Elektronen pro oxidiertem Methanolmolekül.

1.2.2. In alkalischem Medium

Im Alkalischen ist der Mechanismus der elektrochemischen Methanoxidation nicht so detailliert bekannt wie im Säuren. Erste Arbeiten im Alkalischen wurden ebenfalls von Bagotzky *et al.* durchgeführt, die zeigen konnten, dass die Adsorption von OH-Spezies im Alkalischen ebenfalls einen wichtigen Teilschritt darstellt [70,88]. Im Gegensatz zum Säuren muss allerdings im Alkalischen kein Proton mehr vom Wasser abstrahiert werden:



Der „*reactant pair*“-Mechanismus (Gl. 15 und 16) sowie der *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus (Gl. 17) gilt auch im Alkalischen. Beden *et al.* postulierten 1982 den Mechanismus der Methanoxidation im Alkalischen. Im Unterschied zum Säuren wird Methanol im Alkalischen über das Sauerstoff-Atom an der Katalysatoroberfläche adsorbiert [89]. Dies ist auch in Abbildung 3 gezeigt, welche den nach aktuellem Stand der Literatur geltenden Mechanismus der Methanoxidation im Alkalischen darstellt.

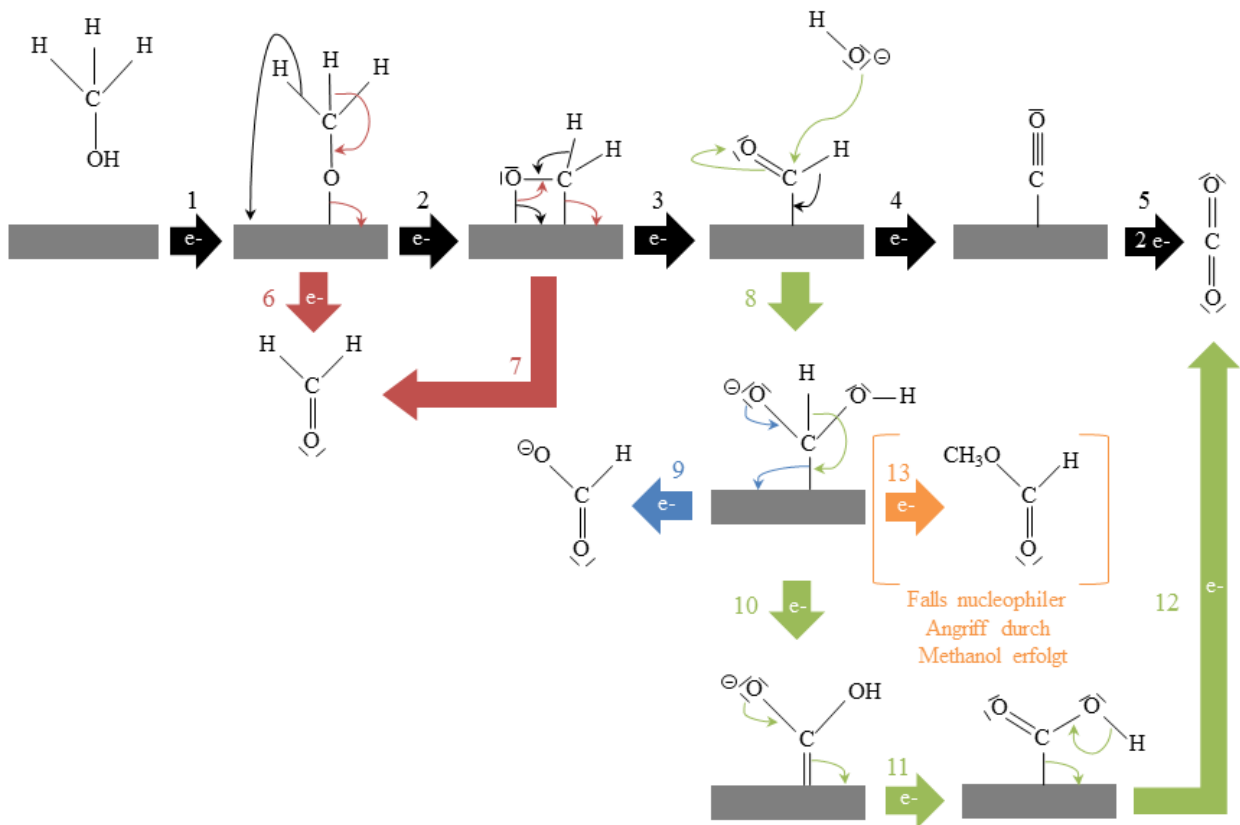


Abbildung 3: Mechanismus der Methanoloxidationsreaktion an einer Katalysatoroberfläche im Alkalischen. Reproduziert aus verschiedenen Literaturstellen [10,81,83,89–100].

Wie in Abbildung 3 zu sehen, adsorbiert Methanol an der Oberfläche zuerst über das O-Atom. Wie im Sauren ergeben sich, ausgehend von der Methanoladsorption, auch im Alkalischen verschiedene Reaktionswege. Der direkte Reaktionsweg (schwarze Pfeile, Schritte 1-5 in Abb. 3) führt via Dehydrierung zu CO_{ads} und dann analog zum Sauren zu CO_2 [10,23,89,92–94]. Die oxidative Entfernung von CO über den *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus wurde in diesen Studien mehrfach als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nachgewiesen.

Die meisten Studien postulierten, dass CO_2 und Formiat (Anion der Ameisensäure) die möglichen Reaktionsprodukte der Methanoloxidation im Alkalischen sind [10,92–94]. Erst 2011 wurde durch Santasalo-Aarnio *et al.* mittels HPLC Formaldehyd als weiteres Reaktionsprodukt der Methanoloxidation im Alkalischen nachgewiesen [100]. Ob Formaldehyd (rote Pfeile in Abb. 3) über das $(\text{CH}_3\text{O})_{\text{ads}}$ - oder $(\text{CH}_2\text{O})_{\text{ads}}$ -Intermediat (Schritt 6 bzw. 7 in Abb. 3) entsteht, konnte dabei nicht geklärt werden. Beide Wege sind allerdings möglich. Gleich über welchen Weg Formaldehyd entsteht, werden dabei zwei Elektronen übertragen, was wie im Sauren aus der Sicht der Energieeffizienz und Prävention giftiger Abgase der schlechteste Fall wäre.

Wie im Sauren kann über einen nucleophilen Angriff auf die (CHO)-Zwischenstufe ein weiterer Reaktionsweg, der mit grünen Pfeilen in Abb. 3 markiert ist, eingeschlagen werden. Schritt 8 zeigt den nucleophilen Angriff durch Hydroxid. Die $(\text{CHOHOH})_{\text{ads}}$ -Zwischenstufe kann auf zwei Arten reagieren. Wird

das H-Atom am Sauerstoff abstrahiert, entsteht Ameisensäure, welche in der Lösung sofort zu Formiat deprotoniert wird (Schritt 9). Analog zum Säuren werden bei der Umsetzung von Methanol zu Formiat vier Elektronen transferiert. Durch Dehydrierung der $(\text{CHOHOH})_{\text{ads}}$ -Zwischenstufe am C-gebundenen H-Atom entsteht über die Folgereaktionen, gezeigt in Schritten 10-12, CO_2 .

Bisher wurde nicht nachgewiesen, dass der nucleophile Angriff durch Methanol wie im Säuren auch im Alkalischen erfolgt. Daher ist der Folgereaktionsschritt zum Methylformiat (Schritt 13 in Abb. 3) geklammert. Es ist allerdings davon auszugehen, dass Methanol auch im Alkalischen diesen Angriff vollziehen kann. Im Fall der Ethanoloxidation im Alkalischen konnte ein nucleophiler Angriff am Acetyladsorbat (dem analogen Schritt des Mechanismus der Ethanoloxidation im Alkalischen) nachgewiesen werden [101]. Ob dies auch für die Methanoloxidation zutrifft, müsste im Alkalischen allerdings noch weitergehend untersucht werden.

Liu *et al.* untersuchten die Kinetik der Methanoloxidation im Alkalischen an Pd und Pt und die Ergebnisse wiesen darauf hin, dass die Mechanismen, die für Pt gefunden wurden, auch auf Palladium anwendbar sind [102]. Wie zuvor beschrieben, konnte an Pt die Entstehung von Formaldehyd im Alkalischen nachgewiesen werden. In derselben Studie konnte für die elektrochemische Methanoloxidation an Pd keine Formaldehydentwicklung beobachtet werden. Zusammen mit der Kenntnis, dass Pt eine höhere Aktivität als Pd für die Methanoloxidation zeigt, wurde daraus in der Studie gefolgert, dass Pd im Alkalischen ein besserer Katalysator als Pt ist, wenn es um die Umwandlung von Alkoholen zu Aldehyden und von Aldehyden zu Carbonsäuren geht, aber durch Vergiftung mit CO stärker negativ beeinflusst wird als Pt [100].

1.3. Binder in der Elektrokatalysatorschicht der ADMFC

Einer der Hauptgründe für die bisher erreichten niedrigen Leistungsdichten ohne Zugabe von KOH zum Brennstoff (s. Kap. 1.1.2) ist die noch wenig erforschte Elektrodenstruktur der ADMFC. Um eine effiziente Elektrode herzustellen, muss eine große, effektiv wirksame katalytische Oberfläche erreicht werden. Dies hängt maßgeblich von der Drei-Phasen-Grenze (engl. *Three Phase Boundary*, TPB) zwischen Katalysator, Binder und Reaktand (oder Brennstoff) in der Elektrokatalysatorschicht ab [103]. Die (ionomeren) Binder spielen dabei eine Schlüsselrolle, weshalb die Menge des Binders in der Katalysatorschicht und die Eigenschaften des Binders genau eingestellt werden müssen, um die Leistung der ADMFC zu optimieren [104]. In Abbildung 4 ist eine Skizze der TPB und der Transport des Reaktands, Hydroxid-Ions und Elektrons dargestellt.

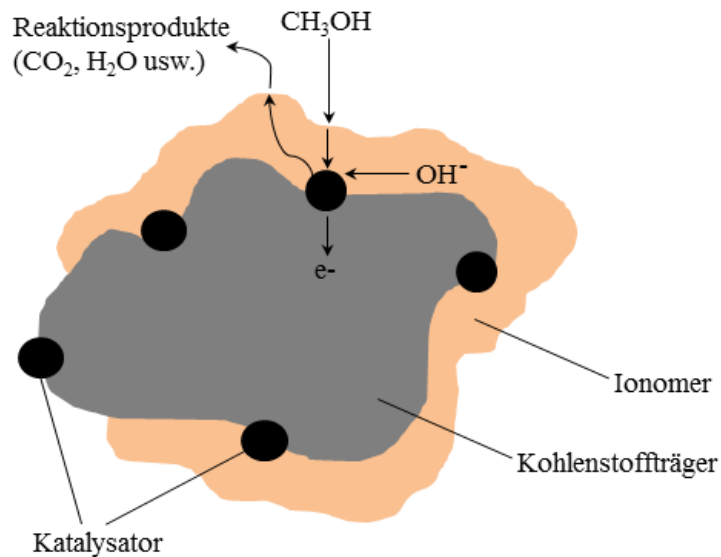


Abbildung 4: Skizze der Drei-Phasen-Grenze in der Elektrokatalysatorschicht.

Bisher wurde in ADMFCs Nafion® [105] oder PTFE [106] als Binder in Kombination mit der Zugabe von KOH zum Brennstoff benutzt. Zwar zeigen diese Materialien gute haftvermittelnde und porenbildende Eigenschaften, jedoch sind ohne Zugabe von KOH keine nutzbaren Leistungsdichten zu erreichen, da diese Polymere keine Anionen leiten können. Das kommerziell erhältliche anionenleitende Ionomer A3 von Tokuyama wurde von Bunazawa und Yamazaki in einem ADMFC-Aufbau untersucht. Allerdings konnte nur eine leichte Verbesserung der Leistung erreicht werden [63]. Li *et al.* zeigten, dass die geringe Leistungsverbesserung darauf zurückzuführen ist, dass die kompakte Struktur des Ionomers die effektive Katalysatoroberfläche senkte und den Massentransport in der TPB blockierte [64]. An diesem Beispiel ist zu erkennen, dass die Binder komplexe Funktionen und Aufgaben in der Elektrokatalysatorschicht der ADMFC erfüllen müssen. Im Folgenden soll dies detaillierter dargestellt werden.

1.3.1. Funktionen und Anforderungen an den Binder

Eine Hauptaufgabe des Binders ist es, den Elektrokatalysator mechanisch in der Elektrokatalysatorschicht zu fixieren. Ohne den Binder würde der Katalysator also durch den Brennstoff aus der Zelle gewaschen werden. Daraus folgt, dass der Binder unter den chemischen, thermischen und mechanischen Belastungen in der MEA-Herstellung sowieso im ADMFC-Betrieb mechanisch stabil bleiben und haftvermittelnd fungieren muss. Daneben soll der ionomere Binder Hydroxid-Ionen zu- bzw. abtransportieren und soll gleichzeitig den Zu- bzw. Abtransport von Methanol und Reaktionsprodukten nicht einschränken.

In Abbildung 4 ist zu sehen, wie Methanol durch das Ionomer zum Katalysator diffundiert, wo es dann mit Hilfe der Hydroxid-Ionen in der Elektrodenreaktion oxidiert wird. Das bedeutet, dass das Ionomer nicht nur die Anionen leiten, sondern auch für den Brennstoff permeabel sein muss, da es ansonsten zu Massentransportverlusten kommen kann [107]. Das steht im Gegensatz zu typischen Membranmaterialien aus der Brennstoffzellentechnik, die eine zu starke Permeation von Brennstoff verhindern sollen, um die

Bildung von Mischpotentialen an Anode und Kathode zu verhindern. Ein weiterer Unterschied zu der Membran ist der Hydroxid-Transport selbst. Während für eine Membran ein anisotroper Transport der Hydroxid-Ionen durch die Membran von Vorteil ist, ist der Transport der Ionen im Ionomer ungerichtet [108]. Daraus folgt, dass das Ionomer und die Membran grundsätzlich verschiedene Eigenschaften mit sich bringen müssen. Trotzdem sollten die Polymere möglichst ähnliche Strukturen aufweisen. In mehreren Studien wurde gezeigt, dass der Widerstand einer MEA drastisch zunimmt, sobald für die Membran und das Ionomer verschiedene Polymere eingesetzt werden [103,109–111]. Werden die gleichen Polymere als Membran und Ionomer benutzt, kann der Zellwiderstand gesenkt werden [107,112]. Der genaue Ursprung dieses Verhaltens ist bisher unbekannt, jedoch wird davon ausgegangen, dass eine unterschiedliche Polymerchemie zu Anbindungsproblemen zwischen Ionomer und Membran führen kann. Zum Beispiel konnte durch den Einsatz von fluorierten Kohlenwasserstoffen, die als Binder für eine Zelle mit perfluorierten Nafion®-Membranen eingesetzt wurden, der Zellwiderstand im Vergleich zur unfluorierten Variante deutlich gesenkt werden [113]. Kompatibilität zwischen Membran und Ionomer muss also gegeben sein.

Während in alkalischen H_2/O_2 -Brennstoffzellen die Brennstoffe befeuchtet werden müssen, um die Membran vor dem Austrocknen zu schützen, wird in der ADMFC mit einem Methanol-Wasser-Gemisch als anodischer Brennstoff gearbeitet. Dies schützt zwar die Membran vor dem Austrocknen, führt aber dazu, dass Membran und Binder in dem Brennstoff maximal quellen können. Eine zu starke Quellung des Binders kann zu mechanischer Instabilität, Massentransportverlusten und einem Verlust der elektrischen Anbindung des Elektrokatalysators führen. Dies ist schematisch in Abbildung 5 gezeigt. Durch die Quellung des Binders werden die kohlenstoffgeträgerten Partikel teilweise elektrisch isoliert und die Elektrokatalysatorpartikel in diesen Bereichen werden damit inaktiv. Außerdem ist aus der Skizze ersichtlich, dass sich die TBP durch Quellung ebenfalls ändert, was zu einer weniger effizienten Nutzung der Katalysatoren führt. Durch das angereicherte Wasser im Ionomer kann außerdem sowohl die Reaktandenpermeation als auch die Diffusion von Reaktionsprodukten (CO_2 und weiteres H_2O) verhindert werden. Es wurde von Switzer *et al.* bewiesen, dass im Alkalischen ein Ionomer, welches wenig quillt, sowohl in der Anode als auch in der Kathode von Vorteil ist, da eine dichte Packung auch eine stärkere Katalysator-Ionomer-Interaktion bewirkt [114]. Kim *et al.* konnten zeigen, dass durch die anteilige Beimischung von hydrophobem PTFE zu einem ionomeren Binder die Anodenstruktur dahingehend verändert werden kann, dass der Massentransport durch Porenbildung verbessert und gleichzeitig die Quellung durch den Brennstoff verringert werden kann [62].

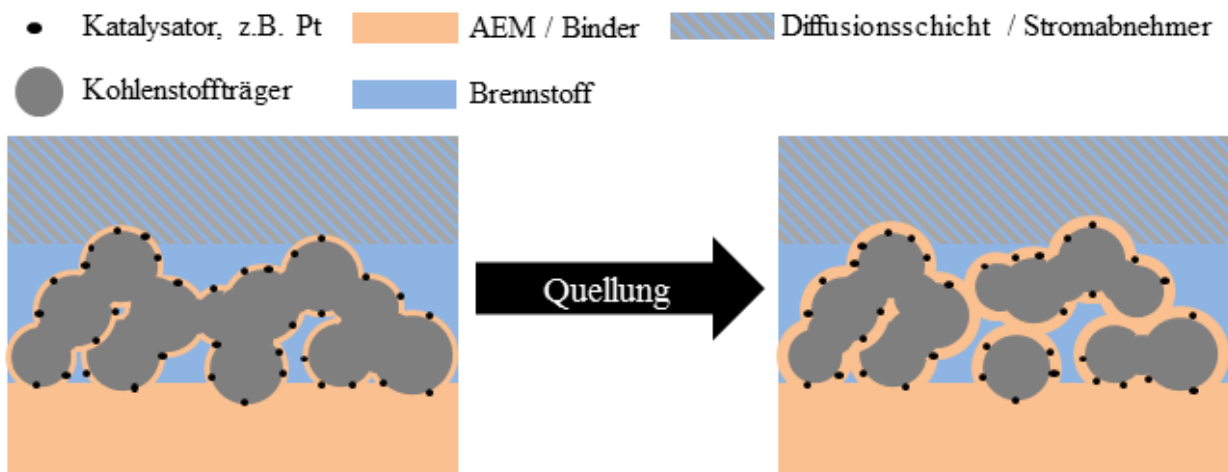


Abbildung 5: Schematische Skizze der Elektrokatalysatorschicht und der Auswirkung der Quellung des Binders auf die Elektrokatalysatorschicht.

1.3.2. Binderdegradation im alkalischen Medium

Im Folgenden wird auf die Degradation der kationischen Gruppe im Alkalischen eingegangen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Ammoniumgruppen eine höhere Stabilität im alkalischen Medium aufweisen als Phosphonium- oder Sulfoniumgruppen [115,116]. Daher werden die Mechanismen, die zum Abbau von positiv geladenen Ammoniumgruppen führen, hier detailliert besprochen. Grundsätzlich konkurrieren zwei verschiedene Reaktionstypen bei der Degradation miteinander – die nucleophile Substitution und die Eliminierung [116]. Um Ionomere mit Ammoniumkationen herzustellen, die im alkalischen Medium eine erhöhte Stabilität aufweisen, ist das Verständnis der bei der Degradation vorgehenden Reaktionen wichtig.

1.3.2.1. Eliminierung über α -H- und β -H-Atome

Varcoe *et al.* zeigten eine sehr gute Übersicht über die im Alkalischen ablaufenden Eliminierungsreaktionen [8], Daraus geht hervor, dass sowohl α -H- als auch β -H-Atome bei den Eliminierungsreaktionen eine Rolle spielen. Bei der E1-Eliminierung wird das α -ständige H-Atom zum quartären Ammonium-Ion im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von Hydroxid abstrahiert, wodurch ein Ylid entsteht. Das Ylid reagiert über eine Umlagerung unter Bildung eines tertiärenamins weiter. Die Reaktionsschritte der E1-Eliminierung sind in Abbildung 6 gezeigt.

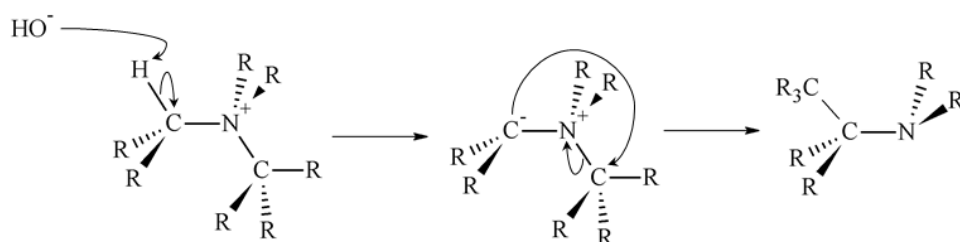


Abbildung 6: Degradation des Ammonium-Ions via E1-Eliminierung über das α -H-Atom.

Die E1-Eliminierung wird als eher unwahrscheinliche Variante der Eliminierung, die für die Degradation verantwortlich ist, angesehen [8,115,117]. Die *Hofmann*-Eliminierung, die einem E2-Mechanismus folgt, wird als Hauptursache für die Degradation im Alkalischen angesehen. Voraussetzung für die E2-Eliminierung ist das Vorhandensein von einem β -ständigen H-Atom und dass das β -H-Atom anti-periplanar (oder kurz: trans, Diederwinkel $\alpha = 180^\circ$) zur quartären Ammoniumgruppe steht. Der Angriff des Hydroxid-Ions erfolgt bei der E2-Eliminierung im Gegensatz zum vorher gezeigten E1-Mechanismus, der die Ylid-Bildung als Übergangsstufe beinhaltet, über eine Übergangsstufe, die beide Reaktanden involviert. Die E2-Eliminierungsreaktion führt, wie in Abbildung 7 gezeigt, zu einem tertiären Amin und einem Olefin.

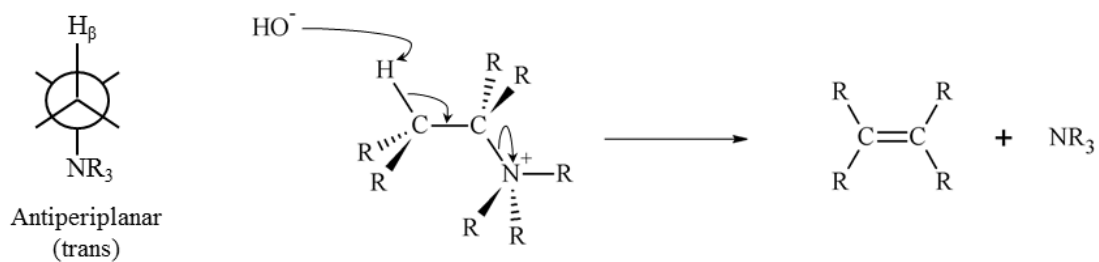


Abbildung 7: Degradation des Ammonium-Ions via E2-Eliminierung über das β -H-Atom.

1.3.2.2. Nucleophile Substitution am α -C-Atom

Neben den Eliminierungsreaktionen spielt auch die nucleophile Substitution (S_N2) eine Rolle bei der Degradation. Dabei wird das α -ständig zum Ammoniumkation stehende C-Atom durch das Nucleophil (Hydroxid-Ion) angegriffen, wodurch ein Alkohol und ein tertiäres Amin entstehen. Diese Reaktion läuft vorrangig nur dann ab, wenn kein β -ständiges H-Atom vorhanden ist. Im Allgemeinen ist die E2-Eliminierung gegenüber der S_N2 -Reaktion favorisiert, vor allem dann, wenn das α -C-Atom höher substituiert ist ($C_{\alpha}R_3$ mit $R \neq H$). Abbildung 8 zeigt die nucleophile Substitution beispielhaft.

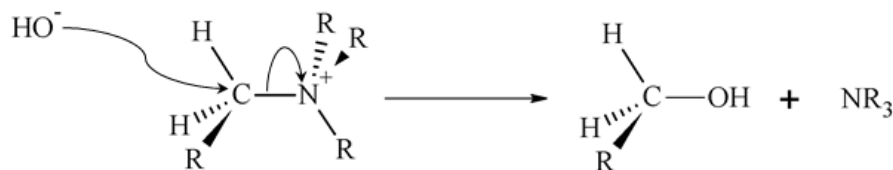


Abbildung 8: Degradation des Ammonium-Ions via S_N2 -Reaktion über das α -C-Atom.

2. Motivation und Zielsetzung

Die Verstromung von Methanol in einer alkalischen Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ist von erheblichem wirtschaftlichem Interesse begleitet, da im Vergleich zum Säuren andere Materialien in der Elektrokatalysatorschicht als das teure Pt und Nafion® eingesetzt werden können. Dennoch sind die in der Elektrokatalysatorschicht ablaufenden Prozesse und wie diese Prozesse für ein marktreifes System optimiert werden können nicht vollständig verstanden, weshalb intensive Forschungsarbeit im Themengebiet der Materialien für die Elektrokatalysatorschicht notwendig ist.

Das grundlegende Verständnis der während der Methanoloxidation am Katalysator ablaufenden Prozesse, wie zum Beispiel Absorbat- oder Produktbildung, sowie des Reaktionsmechanismus sind von großem wissenschaftlichem Interesse und die Voraussetzung für zukünftige Weiterentwicklungen im Bereich der Elektrokatalysatorforschung für ADMFCs. Wie in Kap. 1.2.2 gezeigt, sind erste Studien über den Reaktionsmechanismus der Methanoloxidation im Alkalischen an Pt-Modellkatalysatoren durchgeführt worden. Für die in Brennstoffzellen üblichen kohlenstoffgeträgerten Pt-Katalysatoren (Pt/C) sind jedoch kaum mechanistische Untersuchungen bekannt. Palladium, welches aus wirtschaftlichen Gründen Platin als Katalysator ersetzen soll, wurde bisher ebenfalls nicht detailliert bezüglich des Reaktionsmechanismus der Methanoloxidation untersucht. In dieser Arbeit sollen sowohl kohlenstoffgeträgerter Palladium-Katalysator (Pd/C) als auch bimetallische, kohlenstoffgeträgerte Pd-Katalysatoren (PdM/C, M = Metall) auf die am Katalysator ablaufenden Prozesse während der Methanoloxidationsreaktion untersucht und mit Pt/C verglichen werden. Für die Herstellung der PdM/C Katalysatoren sollen Mischmetalle unter Rücksichtnahme von Faktoren wie Kosten, Langlebigkeit und Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität ausgewählt werden.

Für die Realisierbarkeit der ADMFC ist es aus Anwender- und wirtschaftlicher Sicht von immenser Bedeutung, die Zugabe von ätzendem Kaliumhydroxid zur anodischen Brennstofflösung zu vermeiden. Wie zuvor dargestellt, ist die Entwicklung eines an die Anforderungen der ADMFC angepassten Ionomers, welches den zweiten Bestandteil der Elektrokatalysatorschicht darstellt, dafür notwendig. Deshalb sollen in dieser Arbeit grundlegende Erkenntnisse erarbeitet werden, wie durch verschiedene Strukturen das Ionomer in seinen Eigenschaften, wie ionische Leitfähigkeit, Stabilität, Massentransport oder Quellung, beeinflusst werden kann.

Die Ergebnisse aus den ex-situ-Untersuchungen an Katalysator und Ionomer sollen durch Tests von ADMFC-MEAs bestätigt werden.

3. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen für die in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Analysemethoden und deren Aufbau erläutert werden. Zur Anfertigung dieses Kapitels wurden folgende Standardwerke aus den Bereichen physikalische Chemie und Elektrochemie verwendet: [18,22,118].

3.1. Elektrochemische Grundlagen

Elektrochemische Messungen geben Aufschluss über Prozesse, die an Elektroden oder in Elektrolyten auftreten. Im Folgenden werden der grundsätzliche Aufbau einer elektrochemischen Zelle sowie grundsätzliche Elektroden- und Elektrolytprozesse betrachtet.

3.1.1. Die elektrochemische Halbzelle

Die Drei-Elektroden-Anordnung, bestehend aus einer Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode, ist der übliche Versuchsaufbau in der Elektrochemie. Er wird genutzt, um das Potential einer Arbeitselektrode bei Stromfluss zu bestimmen, und ist somit die Grundlage für elektrochemische Standardverfahren, wie cyclische Voltammetrie oder Chronoamperometrie. Das Elektrodenpotential ist als Absolutwert messtechnisch nicht zugänglich und wird deshalb im Bezug zu einer Referenzelektrode bekannten Potentials angegeben. Der Stromfluss muss dafür zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode erfolgen, da ein Stromfluss zur Referenzelektrode zu einer Änderung des Potentials an der Referenzelektrode führen würde, wodurch der Bezugspunkt der Arbeitselektrode unbekannt werden würde. Um einen Stromfluss zu erreichen, muss in einem Elektrolyten, der die Elektroden kontaktiert, gearbeitet werden. Da der Elektrolyt selbst einen ohmschen Widerstand hat, fällt bei Stromfluss zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode die Spannung ab. Daher ist der ideale Ort, um das Arbeitselektrodenpotential zu messen, die Arbeitselektrodenoberfläche selbst, weshalb die Referenzelektrode möglichst nah an der Arbeitselektrode positioniert wird. Trotzdem ist die Messung des Potentials direkt auf der Arbeitselektrodenoberfläche nicht möglich, wodurch ein Messfehler, der sog. ohmsche Spannungsabfall (engl. *IR drop*), erhalten wird. Dieser Spannungsabfall lässt sich nach dem ohmschen Gesetz berechnen:

$$U = R \cdot I \tag{19}$$

Hier entspricht R dem Elektrolytwiderstand, der mit größer werdender Entfernung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode wächst, und I dem Strom, der durch die Arbeitselektrode fließt [118].

Zur Regelung einer elektrochemischen Messzelle wird ein Potentiostat genutzt, der als Gleichspannungsquelle/-senke, Voltmeter und Amperemeter dienen kann.

3.1.2. Potentiale an stromlosen und stromdurchflossenen Elektroden

Steht die Arbeitselektrode in Kontakt mit dem Elektrolyten, bildet sich an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode eine elektrolytische Doppelschicht aus, die von der Elektronendichte des Metalls und der Ionenkonzentration und -beweglichkeit abhängt. Durch die Bildung der Doppelschicht entsteht ein Gleichgewichtspotential, die sogenannte Leerlaufspannung (engl. *Open Circuit Voltage*, OCV), an der Arbeitselektrode.

Hermann von Helmholtz entwickelte das erste und einfachste Modell für die elektrolytische Doppelschicht, welches die starre Anlagerung einer Ionenschicht an die Elektrode beinhaltet. Bei Edelmetallen wie Platin oder Palladium ist die Elektrodenoberfläche positiv geladen, was zu einer Anlagerung von (solvatisierten) Anionen führt. Die durch den Ladungsschwerpunkt der Anionen parallel zur Elektrodenfläche gebildete Fläche wird als äußere *Helmholtz*-Fläche bezeichnet. Die Doppelschicht kann als Plattenkondensator angenommen werden, dessen Plattenabstand dem halben Durchmesser der Anionen entspricht ($= \frac{a}{2}$). Zwischen Elektrode und äußerer *Helmholtz*-Fläche besteht ein linearer Potentialübergang.

Die Raumladungsverteilung vor der Elektrode kann durch das Modell der starren Doppelschicht allerdings nur unvollkommen wiedergegeben werden. Daher wurde die Theorie von Helmholtz durch Louis Georges Gouy und David Leonard Chapman weiterentwickelt. Sie gingen von Wärmebewegung der Ionen im Elektrolyt aus, welche die starre Struktur der ionischen Ladung in der äußeren *Helmholtz*-Fläche teilweise aufhebt. Die sogenannte *Gouy-Chapman*-Doppelschicht ist eine diffuse Doppelschicht, die eine mit zunehmendem Abstand zur Elektrodenoberfläche schwächer werdende ionische Raumladung aufweist. Sie ist sowohl spannungs- als auch Ionenkonzentrationsabhängig. Die Verteilung der ionischen Raumladung in der *Gouy-Chapman*-Doppelschicht entspricht einer *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung. Das elektrische Potential vor der Elektrode sinkt also, beginnend an der äußeren *Helmholtz*-Fläche, exponentiell ab, bis es den Wert des Potentials im Elektrolytinneren erreicht [18,118]. Dies soll auch Abbildung 9 verdeutlichen, in der sowohl das *Helmholtz*- als auch das *Gouy-Chapman*-Modell für die elektrolytische Doppelschicht kombiniert und der daraus resultierende Potentialverlauf gezeigt ist.

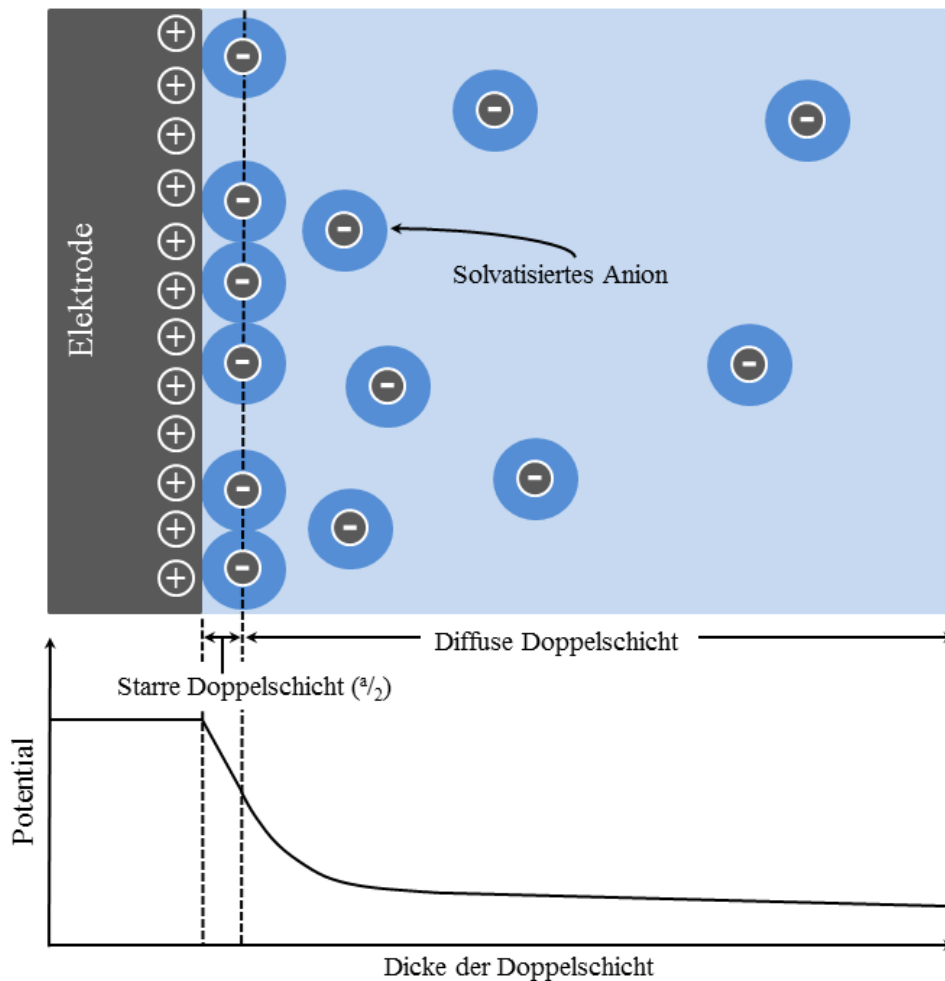


Abbildung 9: Schema der elektrolytischen Doppelschicht nach Helmholtz und Gouy-Chapman und Potentialverlauf durch die Doppelschicht. Reproduziert gemäß [18].

Wird ein Stromfluss zwischen zwei Elektroden (z.B. Arbeits- und Gegenelektrode oder Anode und Kathode in der ADMFC) vorgegeben, stellt sich an jeder der Elektroden ein Gleichgewichtspotential in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial und der ablaufenden Reaktion ein. Die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden wird auch als Zellpotential bezeichnet. Bei Vorgabe eines Zellpotentials stellt sich entsprechend ein Stromfluss ein. Je nachdem ob ein statisches Potential oder eine Potentialveränderung über die Zeit vorgegeben wird, spricht man vom potentiostatischen bzw. potentiodynamischen Zellbetrieb. Bei Vorgabe des Stroms bezeichnet man den Betrieb dann entsprechend galvanostatisch bzw. galvanodynamisch. Zellstrom und Zellpotential sind also voneinander abhängig. Diese Abhängigkeit wird über die sogenannte *Butler-Volmer*-Gleichung beschrieben [18]:

$$j = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta_D\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta_D\right) \right] \quad (20)$$

Hierin ist j die Stromdichte, j_0 die Austauschstromdichte, α der Durchtrittsfaktor, n die Zahl der übertragenen Elektronen, F die *Faraday*-Konstante, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und η_D die Durchtrittsüberspannung.

3.1.3. Adsorption an Metallen

Ionen, Lösungsmitteldipole oder neutrale Moleküle mit und ohne Dipolcharakter können an der Elektrodenoberfläche adsorbiert sein. Wie in Kapitel 1.2. gezeigt, sind Adsorptionsprozesse bei der Methanoloxidationsreaktion die Voraussetzung für die elektrokatalytische Reaktion. Die Adsorption erfolgt an Metallelektroden durch spezifische Wechselwirkungen der Substratteilchen mit sogenannten aktiven Zentren. Je nach Art der Wechselwirkung zwischen Adsorbat (= adsorbierte Spezies) und Elektrodenoberfläche spricht man von physikalischer Adsorption (oder Physisorption) oder chemischer Adsorption (oder Chemisorption).

Physisorption tritt auf, wenn das Adsorbat mit der Elektrodenfläche über van-der-Waals-Kräfte wechselwirkt. Van-der-Waal-Wechselwirkungen sind relativ schwache, nicht kovalente Wechselwirkungen, die in der Regel keine Bindungsspaltung im Molekül induzieren können. Bei der Chemisorption hingegen geht das Adsorbat eine chemische Bindung mit der Elektrodenoberfläche ein. Die Adsorptionseenthalpie von chemisorbierten Adsorbaten ist ungefähr zehnmal höher als von physisorbierten Spezies. Durch die stärkere Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche können freie Valenzen der Elektrode die Bindungen des chemisorbierten Moleküls aufbrechen und kovalente Bindungen ausbilden, was die katalytische Aktivität eines Metalls erklärt [22].

Die Adsorption ist abhängig vom Potential der Elektrode und kann je nach Vorzeichen unterstützt, geschwächt oder aufgehoben werden. Außerdem ist die Adsorption abhängig von der Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes, der Temperatur und der elektronischen Struktur der Metallatome. Die Adsorptionseenthalpie kann mit Hilfe der *Pauling*-Gleichung berechnet werden [18]:

$$\Delta H_{ads} = -D_{MM} - 2 \cdot 97 \cdot 10^3 (\chi_M - \chi_{Ad})^2 \quad (21)$$

In Gleichung 21 stellt D_{MM} die Metallbindungsenergie und χ die Elektronegativitäten des Metalls bzw. der zu adsorbierenden Spezies dar.

Die Adsorption spielt nicht nur bei der Methanoloxidationsreaktion selbst eine Rolle, sondern auch bei einigen elektrochemischen Analysemethoden, wie z.B. dem CO-Stripping.

3.1.4. Wechselwirkungen in ionischen Systemen

Die Fähigkeit eines Festphasen- oder flüssigen Elektrolyts zum Stromtransport beruht auf der Wanderung von solvatisierten Ionen im elektrischen Feld zwischen Elektroden. Der Strom ist über den Proportionalitätsfaktor L (die sog. Leitfähigkeit) mit der über den Ionenleiter abfallenden Spannung verknüpft:

$$I = L \cdot U \quad (22)$$

In Korrelation zum ohmschen Gesetz (Gl. 19) ist die Leitfähigkeit der Kehrwert des Elektrolytwiderstandes. Nach Gleichung 22 ist der durch den Elektrolyten fließende Strom linear mit den Spannungen an den

Endpunkten des Ionenleiters (= Elektrodenphasengrenzen) verknüpft, was einem ohmschen Verhalten gleichkommt. Dies bedeutet, dass der Widerstand des Elektrolyts ein ohmscher Widerstand ist. Wie zuvor erwähnt, bilden die Elektroden eine Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode aus, welche sich nichtlinear und demnach nicht ohmsch verhält. Diese Widerstände liegen mit dem Elektrolytwiderstand in Reihe. Folglich ist es bei der Messung der Leitfähigkeit nicht möglich, mit Gleichspannung zu arbeiten, da bei Anlegen einer Gleichspannung der Widerstand der elektrochemischen Zelle unterhalb der Zersetzungsspannung des Elektrolyts hauptsächlich von den nichtlinearen Widerständen der Doppelschicht abhängt. Beim Anlegen einer Wechselfspannung wird die Doppelschicht im Rhythmus der Wechselfspannung auf- und entladen. So kann durch den Stromkreis ein Wechselstrom fließen, ohne dass es eines Ladungsdurchtritts an der Phasengrenze bedarf, was die Messung des Elektrolytwiderstandes ermöglicht [18].

3.2. Grundlagen elektrochemischer Messmethoden

Das Verständnis der Prozesse, die während der Methanolverstromung in der anodischen Elektrokatalysatorschicht ablaufen, ist der Fokus dieser Arbeit. Dazu wurden sowohl elektrochemische Standardanalysemethoden sowie gekoppelte Methoden aus elektrochemischer Zelle in Verbindung mit online-Analytik verwendet, welche in diesem Kapitel vorgestellt werden.

3.2.1. Cyclische Voltammetrie

Die cyclische Voltammetrie (CV) ist ein potentiodynamisches Messverfahren. Es wird, ausgehend vom Startpotential E_S , ein zeitlich linear verändertes Potential $E(t)$ angelegt, welches zwischen zwei festgelegten Umkehrpotentialen E_U hin- und herläuft. Die Umkehrpotentiale werden dabei so gewählt, dass sich das Messpotential der Arbeitselektrode zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung (also innerhalb des sog. Wasserfensters) bewegt. Wird das Potential in positiver Richtung verändert, spricht man vom anodischen Teil des Scans, wird das Potential in negativer Richtung verändert, wird der Scan als kathodisch bezeichnet. Die Steigung der zeitlichen Potentialveränderung wird als Vorschubgeschwindigkeit oder Scanrate v bezeichnet. Der zeitliche Potentialverlauf während der CV, der auch als Dreiecksspannung bezeichnet wird, ist schematisch in Abbildung 10 gezeigt.

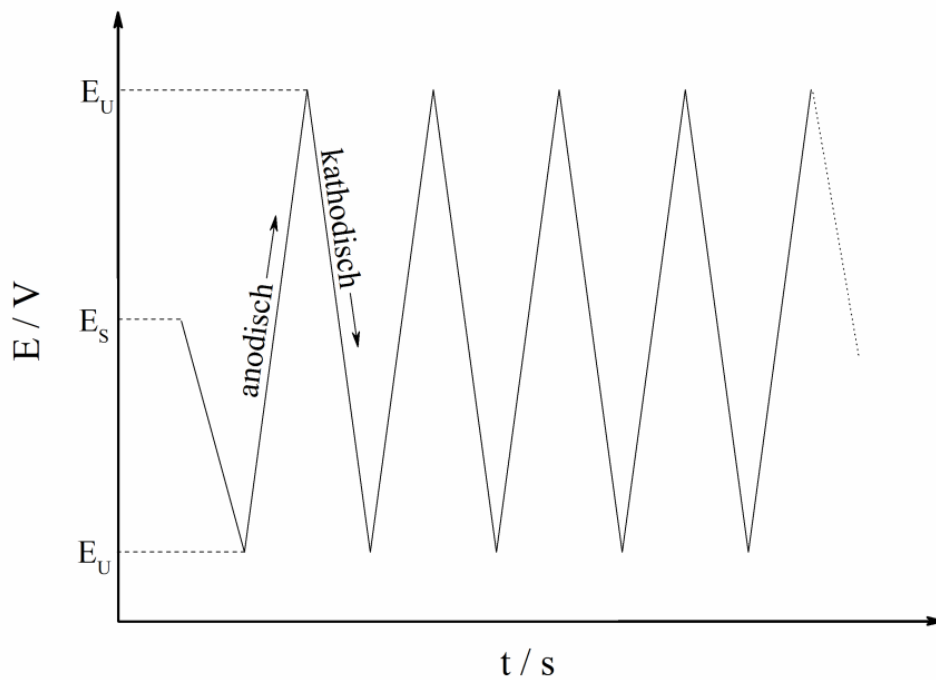


Abbildung 10: Schema des zeitlichen Potentialverlaufs während der CV. Reproduziert gemäß [18].

Typischerweise wird bei der CV das Strom-Potential-Diagramm, welches sich aus dem Anlegen der Dreiecksspannung ergibt, aufgezeichnet. Befinden sich keine Stoffe im Elektrolyten, die innerhalb des elektrochemischen Stabilitätsbereichs von Wasser an der Arbeitselektrode reagieren oder adsorbieren können, werden nur Ströme beobachtet, die auf die Bildung von Sauerstoff- oder Wasserstoffchemisorptionsschichten (Deckschichten) zurückzuführen sind. Ein Deckschichtdiagramm (oder Grundbild) von Platin als Arbeitselektrode in alkalischem Elektrolyt (1 M KOH) ist in Abbildung 11 gezeigt. Die Form des Deckschichtdiagramms hängt nur wenig von der Art des Elektrolyten, jedoch sehr charakteristisch vom verwendeten Elektrodenmaterial ab.

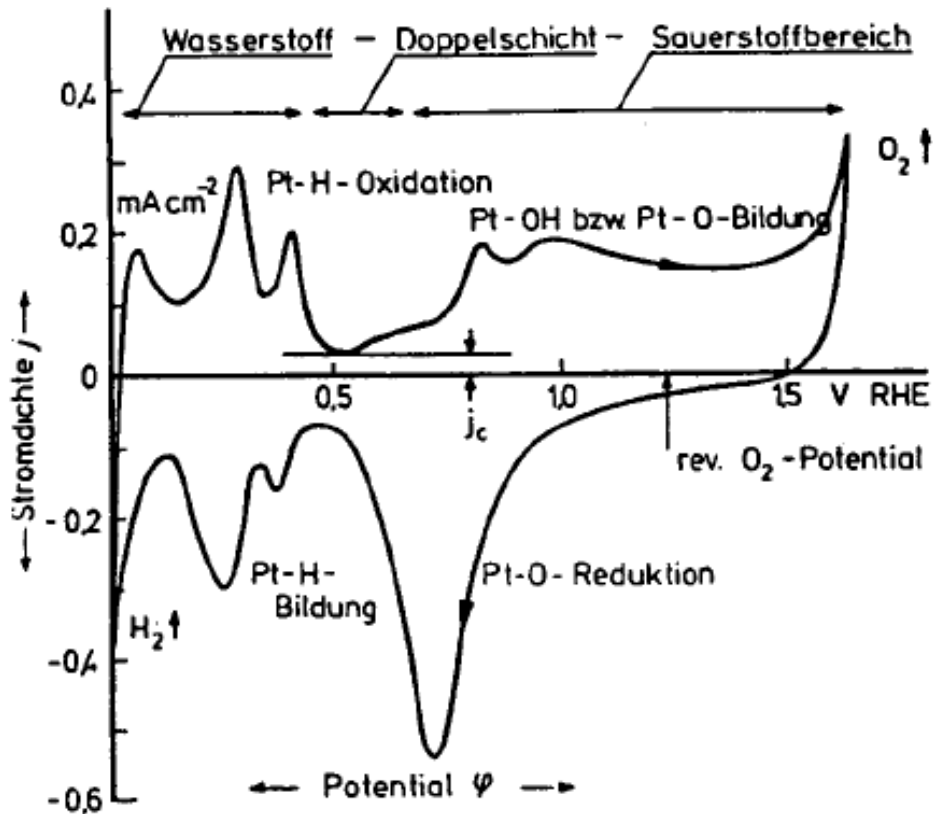


Abbildung 11: Grundbild von Platin in 1 M KOH-Lösung. Das Diagramm wurde unter Spülung mit N₂ bei 20 °C mit einer Scanrate von 100 mV s⁻¹ aufgenommen [18].

In Abbildung 11 ist im anodischen Scan im Potentialbereich 0,45 – 0,55 V_{RHE} die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht mit der dafür notwendigen Stromdichte j_c gezeigt. Anschließend daran bildet sich eine Sauerstoffchemisorptionsschicht, welche zuerst aus Pt-OH (ab 0,55 V_{RHE}) und dann aus Pt-O (ab 0,80 V_{RHE}) besteht. Nach Umkehr des Potentialverlaufs in negative Richtung wird die Sauerstoffchemisorptionsschicht mit einer Überspannung von mehreren 100 mV reduziert. Danach folgt wieder ein schmaler Doppelschichtbereich und dann ab 0,35 V_{RHE} die Bildung der Wasserstoffchemisorptionsschicht, welche nach Potentialumkehr oxidativ entfernt wird. Die Ausbildung der H- bzw. O-Chemisorptionsschichten ist ein reversibler Prozess, der erst bei Überschreitung der Zersetzungsoberspannung von Wasser in irreversible Prozesse mündet, was zur Entstehung von H₂ unterhalb von 0 V_{RHE} und O₂ oberhalb von 1,6 V_{RHE} führt.

Befindet sich ein elektrochemisch aktiver Stoff, wie z.B. Methanol, im Elektrolyten, der innerhalb des elektrochemischen Stabilitätsbereichs von Wasser irreversibel an der Arbeitselektrode reagiert, so überlagert die Strom-Potential-Charakteristik der entsprechenden Elektrodenreaktionen (s. Abb. 3) die Doppelschichtströme. Da der aus der Elektrodenreaktion entstehende Strompeak neben der Art des Grundelektrolyten und der elektrochemisch aktiven Substanz maßgeblich vom Elektrodenmaterial selbst abhängig ist, wird ein Elektrokatalysator auf seine elektrochemische Aktivität qualitativ über das Onset-Potential E_{on} (Startpotential der Elektrodenreaktion), das Peakpotential E_{peak} und die Peakstromdichte j_{peak} bewertet.

3.2.2. Chronoamperometrie

Die Chronoamperometrie (CA) ist ein potentiostatisches Messverfahren. Dabei wird durch einen Potentialsprung ein konstantes AE-Potential über eine ausgewählte Zeitperiode vorgegeben und der Verlauf der Stromdichte aufgezeichnet. Durch die sprunghafte Potentialänderung von einem Wert, bei dem kein Umsatz von Methanol stattfindet, zu einem Wert, bei dem Methanol an der Elektrode oxidiert wird, fließt ein Strom, der nach dem Potentialsprung sein Maximum hat und dann abfällt. Der zeitliche Verlauf wird dann über die *Cottrell*-Gleichung beschrieben:

$$I(t) = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi \cdot t}} c \quad (23)$$

In Gleichung 23 ist c die Methanolkonzentration, A die Elektrodenfläche und D der Diffusionskoeffizient, der von der dynamischen Viskosität der elektrolytischen Lösung und der Größe der diffundierenden Teilchen abhängt.

Die Chronoamperometrie eignet sich besonders zur Untersuchung von Abläufen über ein größeres Zeitfenster, wie z.B. Vergiftung oder Deaktivierung des Katalysators, und zur Bestimmung der Reaktionsordnung. Der während der CA gemessene Oxidationsstrom ist mit der Geschwindigkeitskonstante k und der Reaktionsordnung m folgendermaßen verknüpft [118]:

$$I = n \cdot F \cdot k \cdot c^m \quad (24)$$

Aus Gleichung 24 folgt, dass durch Auftragung von $\log(I)$ gegen $\log(c)$ aus der Steigung der resultierenden Geraden die Reaktionsordnung bei einem konstanten Oxidationspotential bestimmt werden kann.

3.2.3. Adsorptionsversuche

Bei Adsorptionsversuchen wird eine Kombination aus CA und CV angewandt. Dabei wird das Potential im Grundelektrolyten (ohne zu adsorbierendem Stoff) beim sogenannten Adsorptionspotential E_{ads} zeitlich konstant gehalten, darauffolgend wird nun ein Elektrolyt, der mit zu adsorbierender Substanz versetzt ist, in die elektrochemische Messzelle gegeben. Nach einer definierten Zeit wird das Potential auf einen Wert geregelt, für welchen angenommen wird, dass weder neue Adsorbate auf der Elektrodenoberfläche gebildet noch Adsorbate entfernt werden. Dann wird der Elektrolyt durch Grundelektrolyt ersetzt. Nach vollständiger Entfernung der zu adsorbierenden Substanz aus dem Elektrolyten wird ein CV, ausgehend vom zuvor gehaltenen Elektrodenpotential, gestartet. Dieses CV nennt man auch Stripping-Voltammogramm, da durch die potentiodynamische Potentialveränderung die Adsorbate oxidativ (ggf. auch reduktiv) entfernt („gestrippt“) werden. Die Stripping-Voltammogramme dienen zur Untersuchung der bei einem bestimmten E_{ads} gebildeten Adsorbate. Die Integration des Stripping-Peaks zur Bestimmung der während des Strippings übertragenen Ladungsmenge ist dabei eine gängige Methode.

3.2.4. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Wie in Kap. 3.1.4 beschrieben, muss zwischen einer Arbeits- und Gegenelektrode ein Wechselstrom fließen, damit der Elektrolytwiderstand bestimmt werden kann. Für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird ein Potentiostat, der der Gleichspannung eine sinusförmige Wechselspannung U_ω mit geringer Amplitude und variierender Frequenz (oder Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$) überlagern kann, genutzt. Dabei wird die Stromantwort aufgezeichnet, die um den Phasenwinkel θ verschoben ist. Abbildung 12 zeigt den Zusammenhang zwischen Strom und Spannung und die Verschiebung durch den Phasenwinkel.

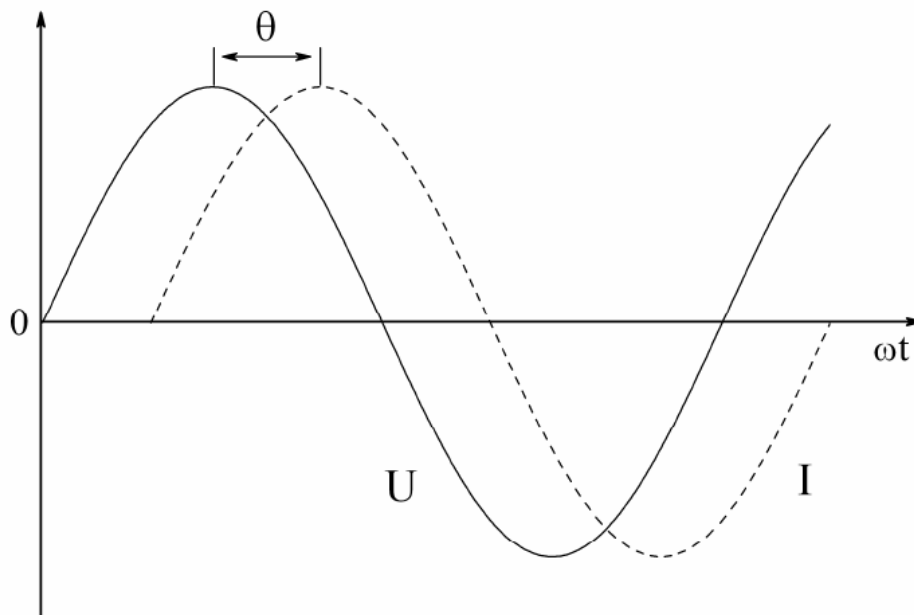


Abbildung 12: Verlauf der Spannung und des Stroms gegen die Zeit bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie.

Die Impedanz ergibt sich als komplexer Widerstand:

$$Z = \frac{U_\omega}{I_\omega} = \frac{U_0}{I_0} \cos \theta - i \frac{U_0}{I_0} \sin \theta \quad (25)$$

Der erste Term von Gleichung 25 stellt den Realteil und der zweite Term den Imaginärteil der Impedanz dar. Für einen rein ohmschen Widerstand gilt $\theta = 0$. Damit entfällt der Imaginärteil der Impedanz und (25) geht in das ohmsche Gesetz über $Z(\theta = 0) = R = U_0/I_0$. Ansonsten kann θ jeden Wert zwischen 0 und 2π annehmen. Nimmt der Phasenwinkel einen Wert von $\pi/2$ an, so ist der Realteil gleich Null und die Impedanz ist ihrem Imaginärteil gleichzusetzen. Das bedeutet, es findet kein Stromfluss durch den Elektrolyten statt, sondern die Elektroden werden nur noch polarisiert. Dieses Verhalten entspräche einem Kondensator.

Die komplexen Widerstände werden in der Impedanzspektroskopie typischerweise auf eine von zwei Arten dargestellt. Die meist verbreitete Darstellung ist der *Nyquist-Plot*, bei dem der Imaginärteil gegen

den Realteil der Impedanz aufgetragen wird. Beim *Bode*-Diagramm wird der Betrag der Impedanz und der Phasenwinkel gegen die Frequenz aufgetragen. Da in dieser Arbeit der ohmsche Widerstand des Festphasenelektrolyts gemessen wurde, wurde der *Bode*-Plot als Darstellungsmethode gewählt, da auf diese Weise der Frequenzbereich, in dem der Phasenwinkel den Wert 0 annimmt, besser veranschaulicht werden kann.

Im Gegensatz zu anderen elektrochemischen Messmethoden, die die Drei-Elektroden-Anordnung nutzen, wird bei der Impedanzspektroskopie eine Vier-Elektroden-Anordnung zur Messung von „*in-plane*“-Membranwiderständen genutzt. Die Elektroden sind in einer Ebene parallel zu einander angeordnet und werden über den Festphasenelektrolyt kontaktiert. An den äußeren beiden Elektroden wird die Wechselspannung angelegt und zwischen den inneren beiden Elektroden wird die Stromantwort gemessen. Dieser Messaufbau ermöglicht eine Messung des Elektrolytwiderstands, ohne die Kapazität an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode mit zu messen.

Der Gesamtwiderstand des elektrochemischen Systems besteht aus den Widerständen des Elektrodenmaterials, der Doppelschicht und des Elektrolyts. Der Widerstand, der durch die Doppelschicht zustande kommt, tritt bei hohen Frequenzen auf, während der Elektrolytwiderstand bei niedrigen Frequenzen auftritt. Dies ist über die Massenträgheit zu erklären. Die Masse eines Hydroxid-Ions ist um das 31.000-fache höher als die Masse eines Elektrons. Bei hohen Frequenzen polt sich das Feld so schnell um, dass die Massenträgheit keine ausreichende Bewegung der Ionen im Festphasenelektrolyt erlaubt. Der zu messende Frequenzbereich muss so gewählt werden, dass die Messung des Elektrolytwiderstands mit $\theta = 0$ möglich ist.

3.2.5. Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS)

Die differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) vereint eine elektrochemische Halbzelle mit der Analytik eines Massenspektrometers (MS). Die Durchführung der elektrochemischen Methoden, die in den Kapiteln 3.2.1 – 3.2.3 beschrieben wurden, und die Analyse der an der Elektrode während der Experimente entstehenden Reaktionsprodukte sind durch den DEMS-Aufbau möglich. Im Folgenden werden die Besonderheiten im Aufbau einer DEMS-Messzelle und die für die Methanoxidation relevanten Massenspektrometer-Signale vorgestellt.

3.2.5.1. Aufbau der DEMS-Messzelle

Der verwendete Aufbau des DEMS-Systems wurde im Detail in der Dissertation von D. Bayer beschrieben [119], weshalb hier nur eine kurze Beschreibung der Dünnschichtmesszelle und Unterschiede in der Arbeitselektrodenstruktur behandelt werden. In Abbildung 13 ist die Messzelle schematisch gezeigt.

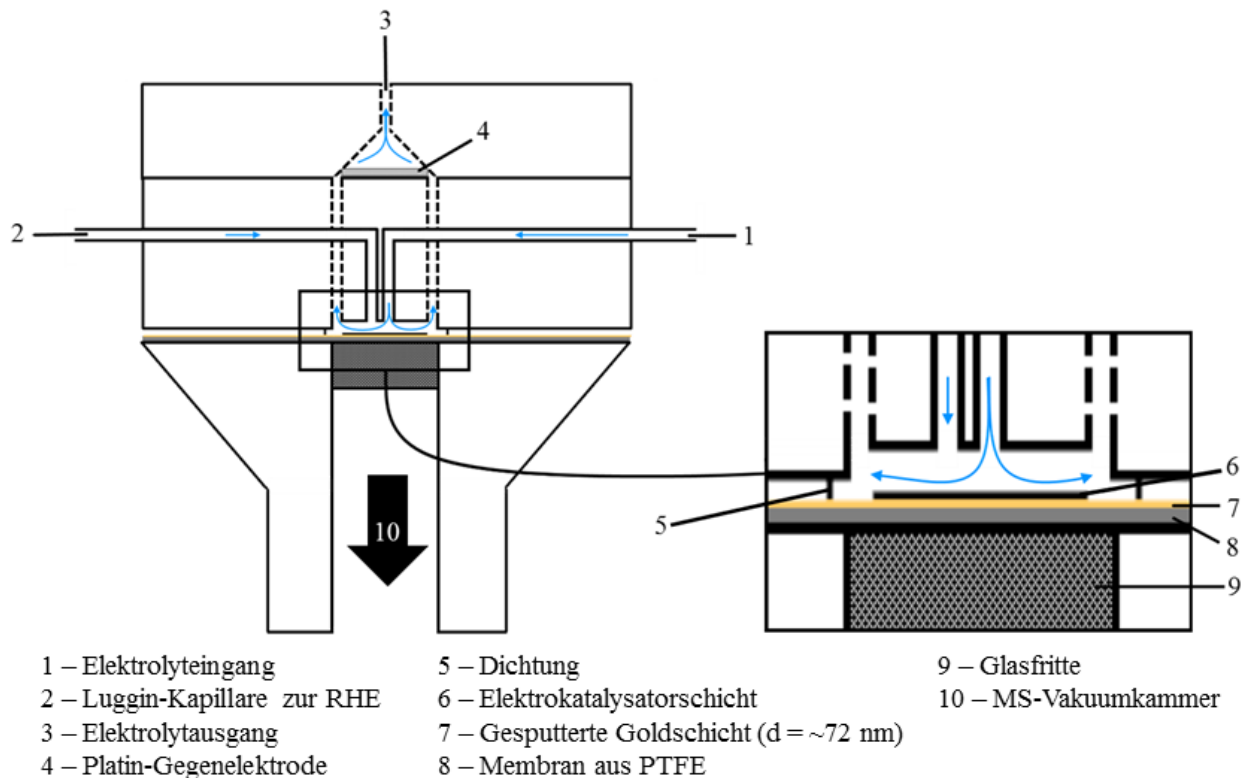


Abbildung 13: Schematischer Aufbau der DEMS-Durchflussmesszelle.

Wie in Abbildung 13 zu sehen, durchfließt der Elektrolyt die Zelle bei konstanter Flussrate vom Elektrolyteingang über die Arbeitselektrode (Elektrokatalysatorschicht) zur Gegenelektrode und letztendlich zum Elektrolytausgang. Der Elektrolytraum ist vom Feinvakuum des Massenspektrometers durch eine mit Metall besputterte PTFE-Membran getrennt. Die Referenzelektrode wird über eine Haber-Luggin-Kapillare, welche wie eine Salzbrücke zu betrachten ist, mit dem Elektrolytraum verbunden.

Während D. Bayer für die Untersuchungen der Elektrooxidation von Ethanol im Alkalischen mit Pd oder Pt besputterte PTFE-Membranen sowohl als Abtrennung zwischen Elektrolytraum und Feinvakuum als auch als Arbeitselektroden nutzte [119], wurden für die hier vorgestellten Untersuchungen kohlenstoffgeträgerte Katalysatoren, welche aus Nanopartikeln bestehen, eingesetzt. Da es nicht möglich ist, diese zu sputtern, ist die PTFE Membran mit Gold, welches inaktiv für die Methanoloxidation ist, gesputtert und dann mit einer dünnen Elektrokatalysatorschicht benetzt, welche dann über die Membran mit dem Potentiostaten kontaktiert ist.

3.2.5.2. Relevante Massenspektrometer-Signale für die Methanoloxidation

Abbildung 3 in Kapitel 1.2.2. zeigt den Mechanismus der elektrochemischen Oxidation von Methanol im alkalischen Milieu und die daraus resultierenden Produkte: Formaldehyd, Ameisensäure (Ameisensäuremethylester) und Kohlenstoffdioxid. Um ein Reaktionsprodukt im MS detektieren zu können, muss das Reaktionsprodukt bei den in der DEMS-Messzelle vorherrschenden Bedingungen einen ausreichenden Dampfdruck zeigen. Die Dampfdrücke der Reaktionsprodukte sind zusammen mit den Masse-zu-Ladung-

Verhältnissen (m/z) der möglichen MS-Signale in Tabelle 2 aufgeführt. Die m/z -Werte und deren relative Intensität zueinander wurden aus der Mass Spectral Library des National Institutes of Standards and Technology NIST entnommen [120].

Tabelle 2: Dampfdruck-Daten und mögliche m/z -Werte für die Reaktionsprodukte der elektrochemischen Methanoloxidationsreaktion.

Reaktionsedukt bzw. -produkt	Dampfdruck ^{1,2} [kPa]	Detektierbare Masse-zu-Ladung-Verhältnisse (m/z) ³
CH ₃ OH	129,0	2, 12 – 19, 28 – 34
CH ₂ O	437,8 - 442,0	12 – 15, 28 – 31
HCOOH	4,5	12 – 14, 16, 17, 19, 28 – 32, 44 – 48
HCOOCH ₃	63,8	12 – 18, 28 – 33, 42 – 46, 56, 59 – 62
CO ₂	5730,0	12, 16, 22, 28, 29, 44 – 46

¹ bei 20 °C. ² Entnommen aus [121]. ³ Entnommen aus [120].

Wie in Tabelle 2 zu sehen, verursacht Methanol selbst mehrere im MS detektierbare Signale. Diese Signale überlagern zwar die Signale von Formaldehyd, weshalb dieses im DEMS-Aufbau, sobald Methanol anwesend ist, nicht sinnvoll detektiert werden kann, ermöglichen es aber, den Methanol-Verbrauch während chronoamperometrischen Messungen mit Hilfe des Signals $m/z = 15$ aufzuzeichnen.

Ameisensäure ist aus mehreren Gründen nicht per DEMS detektierbar. Die charakteristischen Signale $m/z = 47$ und 48 zeigen eine niedrige relative Intensität, weshalb sie in diesem Aufbau kaum detektierbar sind. Dazu besitzt HCOOH einen niedrigen Dampfdruck, was einen Übergang von der DEMS-Messzelle durch die Membran ins MS-Feinvakuum erschwert. Außerdem wird die Ameisensäure im alkalischen Medium rasch zu Formiat deprotoniert, welches keinen nennenswerten Dampfdruck mehr hat.

Da der Ameisensäuremethylester im Gegensatz zur Ameisensäure keine Wasserstoffbrückenbindungen bildet, hat er trotz höherem Molekulargewicht einen höheren Dampfdruck und kann daher als Signal $m/z = 60$ per DEMS detektiert werden. Die Problematik der Deprotonierung zu einem Ion besteht hier nicht.

CO₂ kann über das Signal $m/z = 44$ detektiert werden, da es einen hohen Dampfdruck und das $m/z = 44$ -Signal eine hohe relative Intensität hat. Die relativen Intensitäten der $m/z = 44$ -Signale, die von HCOOH und HCOOCH₃ verursacht werden könnten, sind sehr klein, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass eine Überlagerung der Signale nicht ins Gewicht fällt.

4. Auswahl der Materialien in der anodischen Elektrokatalysatorschicht für die ADMFC

Wie in Kap. 1 gezeigt, wurden sowohl Mischmetalle für Palladium-basierte Elektrokatalysatoren für die Methanoloxidation im Alkalischen als auch verschiedene Polymere als Binder für die Katalysatorschicht untersucht. Im Folgenden wird nach einer kurzen Übersicht über die grundsätzlichen gewünschten Eigenschaften der Metalle bzw. Polymere dargestellt, aus welchen Gründen die Materialien ausgewählt wurden.

4.1. Polymere Bindermaterialien

In den letzten Jahren wurde der Forschungsschwerpunkt im Bereich Polymerchemie in der ADMFC stark auf die Entwicklung von anionleitenden Membranen und Erhöhung der chemischen Stabilität gelegt. Dabei ist die Entwicklung angepasster Bindermaterialien für die ADMFC aus dem Blick geraten. Grundsätzlich sollen ionomere Binder auch chemisch stabil und hoch ionisch leitend sein, weshalb die Erkenntnisse aus der Membranforschung übernommen werden können. Allerdings muss der Binder im Gegensatz zur Membran den Edukt- und Produkttransport (z.B. Methanol, CO₂, etc.) unterstützen und nicht unterdrücken. Im Folgenden werden relevante Erkenntnisse aus der Membranforschung im Bereich AEM, Studien zu Bindern für die ADMFC und die angestrebte Materialauswahl dargelegt.

Seit kurzem werden vermehrt Studien publiziert, die berichten, dass es möglich ist, die ionische Leitfähigkeit und gleichzeitig die chemische Stabilität zu erhöhen, indem man die Bildung von Ionenkanälen im Ionomer forciert. Dies wird erreicht, indem man Seitenketten als Träger der kationischen Gruppe einführt. Pan *et al.* zeigten diesen Effekt an einem Polysulfon, welches mit einer C8-Seitenkette funktionalisiert wurde. In dieser Studie wurden ionische Leitfähigkeiten vergleichbar zu denen von Nafion® im Sauren bei erhöhter Stabilität im Alkalischen gefunden [122]. Eine weitere Studie von Ran *et al.* untersuchte eine AEM, bestehend aus Polyphenylenoxid (PPO) als Gerüstpolymer und einer hydrophilen, anionenleitenden Seitenkette, und zeigte ein stabiles Verhalten über einen Degradationstest in 2 M NaOH Lösung bei 60 °C über 1440 h. Außerdem wurden ionische Leitfähigkeiten von bis zu 150 mS cm⁻¹ bei 80 °C erreicht. Das außergewöhnlich gute Verhalten führten die Autoren auf die Bildung der besagten ionischen Kanäle (oder Domänen) zurück [123]. Dang und Jannasch konnten für eine PPO-basierte Membran mit anionenleitenden Alkylseitenketten ebenfalls eine Stabilität über 8 d in 1 M NaOH bei 80 °C zeigen [124]. All diese Studien zeigen, dass eine Seitenkettenstruktur für die Eigenschaften des Binders eine positive Auswirkung auf Stabilität und Ionenleitfähigkeit haben sollte. Deshalb wird in dieser Arbeit eine

ähnliche Struktur für den angestrebten Binder umgesetzt und evaluiert, wie sich die Struktur auf weitere für den Binder fundamentale Eigenschaften auswirkt.

Nicht nur die Struktur des Ionomers, sondern auch die grundsätzliche chemische Stabilität des erzeugten quartären Ammoniumkations hat einen Einfluss auf die Stabilität des Ionomers. 2015 untersuchten Kreuer und Marino verschiedene Ammoniumkationen auf ihre chemische Stabilität in alkalischem Medium (10 M NaOH) und erhöhten Temperaturen (bis zu 160 °C). Sie zeigten, dass cyclische Ammoniumkationen besonders stabil sind [125]. Imidazole, welche schon vielfach zum Erzeugen kationischer Gruppen für AEMs angewandt wurden [56,126–132], gehören zu dieser Gruppe. Die chemische Stabilität des Imidazoliumkations hängt von der Struktur des Imidazols ab. Befindet sich an der C2-Position des Imidazols ein Proton, wurde gezeigt, dass das Kation über eine Ringöffnungsreaktion degradiert [126,133]. Daher wurden Imidazoliumkationen untersucht, an denen der Imidazolring vollständig durch Alkyl- oder Arylgruppen substituiert ist, was zu einer deutlichen Erhöhung der Stabilität führte [128,130]. Von diesen Ergebnissen beeinflusst, wurde für diese Arbeit 1,2,4,5-Tetramethylimidazol als Quarternisierungsreagenz ausgesucht.

Als Gerüstpolymer wurde zuletzt PPO (Struktur in Abb. 15, Kap. 5.2.2) als geeignet für die Entwicklung einer Membran angesehen, da es chemisch wie thermisch stabil, spezifisch und einfach zu modifizieren, kommerziell verfügbar und im Vergleich zu anderen stabilen (teil)fluorierten Gerüstpolymeren kostengünstig ist. Aus denselben Gründen soll es auch in dieser Arbeit als Gerüstpolymer für die funktionalisierten Seitenketten dienen.

Studien, die die Herstellung und Evaluierung des ionomeren Binders in der ADMFC behandeln, sind selten und Studien mit PPO-basierten Bindern sind nicht bekannt. Im Jahr 2015 publizierten Schauer *et al.* ihre Ergebnisse zur Implementierung eines PPO-basierten anionenleitenden Ionomers in die Katalysatorschicht einer AEM-Elektrolysezelle und konnten zeigen, dass der Einsatz des Ionomers eine deutliche Steigerung der Leistungsfähigkeit der Zelle verursachte [134]. Da die Begebenheiten an den Elektroden in der AEM-Elektrolysezelle ähnlich denen in der ADMFC sind (flüssiges Edukt, gasförmiges Produkt), kann davon ausgegangen werden, dass PPO-basierte Ionomere auch in ADMFCs eingesetzt werden können.

4.2. Palladium als Basis für Elektrokatalysatoren in der ADMFC

Wie zuvor in Kap. 1.1 beschrieben, hat Palladium Platin als Elektrokatalysator für die Anodenseite der ADMFC weitestgehend abgelöst, da es kostengünstiger ist, häufiger in der Erdkruste vorkommt und vergleichbar katalytisch aktiv für die elektrochemische Methanoloxidation ist. Deshalb wurde Palladium in den letzten Jahren intensiv untersucht. Santasalo-Aarnio *et al.* untersuchten mittels HPLC die Produkte, die während der elektrochemischen Methanoloxidation an Pt und Pd gebildet werden. Die Autoren zeigten, dass an polykristallinen Pd im Alkalischen kein Formaldehyd gebildet wird [100]. Dieses Ergebnis

kann bedeuten, dass die Formaldehydbildung an Pd unterdrückt ist, was eine grundsätzliche Verbesserung des katalytischen Verhaltens darstellen würde, da Formaldehyd wegen seiner Toxizität als Produkt besonders problematisch ist. Allerdings kann das beobachtete Ergebnis auch durch eine Blockade des Katalysators mit CO_{ads} begründet werden. Da Palladium CO_{ads} erst bei relativ hohen Potentialen oxidieren kann (s. Tab. 3), ist es ebenso möglich, dass Pd bei niedrigen Potentialen, bei denen eine Bildung von Formaldehyd möglich ist, inhibiert ist. Wenn dann bei höheren Oxidationspotentialen CO_{ads} von der Katalysatoroberfläche entfernt wird, ist das Potential so positiv, dass gebildeter Formaldehyd sofort zu Formiat weiter reagiert und daher nicht mehr via HPLC detektierbar ist. Daher können die Ergebnisse aus besagter Studie nicht auf bimetallische Pd-Katalysatoren übernommen werden, insbesondere wenn das zweite Metall den Elektrokatalysator bezüglich seiner Fähigkeit, CO_{ads} zu oxidieren, modifiziert. Trotzdem ist Palladium ein vielversprechender Anodenkatalysator für die ADMFC, weshalb Pd für diese Arbeit als Basismetall für die bimetallischen Katalysatoren ausgewählt wurde.

4.2.1. Allgemeine Anforderungen an das Mischmetall

Da der Katalysatorpreis einen großen Anteil an den Gesamtkosten eines Brennstoffzellensystems hat [135], ist aus wirtschaftlicher Sicht die Katalysatorentwicklung in der Brennstoffzellentechnik von der Frage getrieben, wie viel elektrische Leistung durch welche Menge an elektrokatalytischem Material erzeugt werden kann. Neben der Bemühung, die Katalysatorbeladung pro Zellfläche zu erniedrigen, können die Katalysatorkosten durch Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität über Beimischung von im Idealfall billigeren Metallen reduziert werden. In Abbildung 14 sind Metalle bezüglich ihres Preises und der Häufigkeit in der Erdkruste visualisiert. Die für diese Arbeit ausgewählten Mischmetalle sind über das gesamte Kosten- und Häufigkeitsspektrum verteilt.

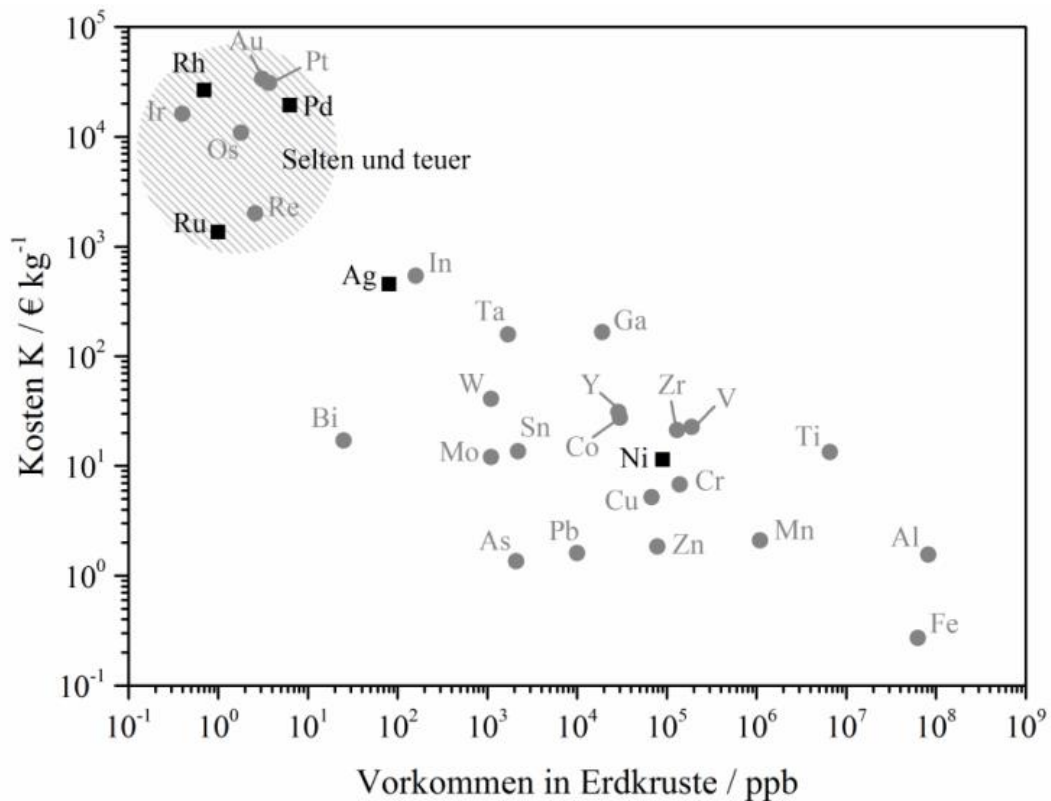


Abbildung 14: Vergleich der Metallpreise verschiedener Metalle in Abhängigkeit vom Vorkommen in der Erdkruste. In dieser Studie verwendete Katalysatormaterialien (■) sind gegenüber anderen Metallen (●) hervorgehoben. Daten zur Erstellung des Graphen wurden am 25.06.2015 aus verschiedenen Quellen bezogen [136–139].

Aus Abbildung 14 geht hervor, dass der Preis für die ausgewählten Mischmetalle nicht den einzigen Faktor bei ihrer Auswahl darstellte. Wie zuvor gezeigt, ist die Bildung von OH_{ads} für die Methanoxidationsreaktion im Sauren sowie im Alkalischen ein wichtiger Teilschritt. Reddington *et al.* zeigten, dass Mischmetalle, die die Oxophilie des Elektrodenmaterials erhöhen, die Aktivität für die Methanoxidation deutlich steigern. Es wurde außerdem festgestellt, dass das für den Elektrokatalysator ideale Verhältnis von elektrokatalytisch aktivem Material (hier: Pd) zu oxophilem Promotor für jedes Mischmetall eingestellt werden muss, da ein zu starker oxophiler Charakter der Elektrode zu einer Bedeckung mit stark adsorbierten OH-Spezies führt, die die für die Reaktion fundamentale Methanoladsorption blockiert [140].

Die Vergiftung des Katalysators durch CO_{ads} , welches als Reaktionsintermediat auf der Elektrodenoberfläche entsteht, wurde in Kap. 1.2 beschrieben. Soll das Mischmetall ausschließlich als oxophiler Promotor für Pd fungieren, muss das zugemischte Metall selbst möglichst inert gegenüber der Adsorption von CO oder CH_xO -Spezies sein, da eine CO/ CH_xO -Belegung der Promotor-Metallzentren mit einer verminderten Fähigkeit, OH_{ads} zu bilden, einhergeht. Ist das zugemischte Metall selbst elektrokatalytisch aktiv für die Methanoxidationsreaktion, muss es die Fähigkeit besitzen, CO zu oxidieren. Da in der aktuellen Literatur für das Alkalische keine vollständigen Daten zu allen verwendeten Metallen bezüglich der Fähigkeit, CO oxidativ von ihrer Oberfläche zu entfernen, vorhanden sind, wurden die Potentiale für den

Strompeak bei CO-Stripping-Versuchen ($E_{\text{CO,Peak}}$) für Pt, Pd, die Mischmetalle und daraus resultierende Katalysatoren im sauren und alkalischen Medium aus der Literatur in Tabelle 3 zusammengefasst. Der Vergleich der Potentialwerte von Pt/C und Pd/C im Sauren und Alkalischen zeigt, dass die Entfernung von CO_{ads} im Alkalischen bei niedrigeren Potentialen abläuft. Sowohl die bimetallic PtM/C Katalysatoren im Sauren als auch die bimetallic PdM/C im Alkalischen besitzen niedrigere $E_{\text{CO,Peak}}$ -Werte als ihre monometallic Pendanten.

Tabelle 3: Literaturwerte für das Potential des Strompeaks der oxidativen Entfernung von CO $E_{CO,Peak}$ aus CO-Stripping-Versuchen an verschiedenen Metallen (bzw. Katalysatoren) im Sauren und Alkalischen und deren Standardpotential E^0 in der elektrochemischen Spannungsreihe.

Metall	E^0 [V] ¹	Saures Milieu			Alkalisches Milieu		
		Morphologie	$E_{CO,Peak}$ [V _{RHE}] ²	Lit.	Morphologie	$E_{CO,Peak}$ [V _{RHE}] ²	Lit.
Pt	1,20	Pt polykristallin	0,80	[141]	Pt polykristallin	0,64	[143]
		Pt/C	0,75	[142]	Pt/C	0,62	[144]
Pd	0,85	Pd polykristallin	0,95	[145]	Pd polykristallin	0,85	[145]
		Pd Nanopartikel	0,91	[146]	Pd/C	0,81	[148]
		PtPd/C	0,78	[147]	Pd/C	0,85	[149]
Ru	0,45	Ru polykristallin	~0,66	[150]	Ru polykristallin	0,63	[150]
		RuO ₂ (100) Einkristall	~0,62	[152]	PdRu/RGO ³	0,68	[151]
		PtRu/C	~0,50	[153]			
Rh	0,60	Rh polykristallin	0,73	[154]			
		Rh/C	0,75	[17]	Rh polykristallin	0,62	[154]
		PtRh/C	0,71				
Ag	0,80	Ag	0,89	[155]			
		PtAg/C	0,75	[156]	PdAg/C	0,71	[149]
Ni	-0,26	Pt ₂₀ Ni ₈₀ Nanopartikel	0,73	[157]	Pd ₆₀ Ni ₄₀ /C	0,54 & 0,76	[148]

¹ Entnommen aus [158]. ² Potentiale wurden einheitlich auf RHE umgerechnet. ³ RGO = reduziertes Graphitoxid

Das Standardpotential E^0 in Tabelle 3 wird in Abhängigkeit zur Wasserstoffelektrode, welche als der Nullpunkt der elektrochemischen Spannungsreihe definiert ist, angegeben und bezieht sich auf die Redoxreaktion des Metalls und des dazugehörigen Metallions ($M^{X+} + X e^- \rightleftharpoons M$; Die Daten in Tab. 3 beziehen sich auf das Metallion mit der niedrigsten Oxidationsstufe, z.B. Pt²⁺ statt Pt⁴⁺). Je höher das Standardpotential, desto edler ist das Metall. Unedle Metalle besitzen ein Standardpotential unter 0 V, halbedle Metalle eines zwischen der Wasserstoffelektrode (0 V) und der Redoxreaktion an feuchter Luft ($O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightleftharpoons 4 OH^-$, 0,4 V) und edle Metalle ein Standardpotential über 0,4 V. Edelmetalle sind daher korrosionsbeständiger als halbedle oder unedle Metalle, was bezüglich der Anwendung als Katalysatormaterial eine höhere Widerstandsfähigkeit gegen Degradation in der elektrochemischen Zelle bedeutet.

4.2.2. Literaturstudie zu Anwendungen der Mischmetalle in der Katalyse

4.2.2.1. Ruthenium

Ruthenium ist wie Pd und Pt für zahlreiche katalytische Reaktionen aktiv, wie z.B. Methanisierung, Hydrierung von organischen Verbindungen oder Ammoniak-Synthese (*Haber-Bosch-Verfahren*). Da es bei diesen Anwendungen mit deutlich billigeren Materialien wie Nickel- (im *Sabatier-Prozess*) oder Eisen-

Katalysatoren (im *Haber-Bosch*-Verfahren) konkurriert, findet es großtechnisch jedoch wenig Beachtung [159].

Ruthenium ist als Mischmetall in *state-of-the-art*-Anodenkatalysatoren für die DMFC etabliert und wird als PtRu und PtRu/C von Firmen wie TANAKA oder Johnson Matthey Fuel Cells vertrieben. Obwohl PtRu-basierte Katalysatoren im Sauren sowie im Alkalischen intensiv in zahlreichen Studien untersucht wurden, wurde PdRu/C bisher erst rudimentär auf seine Aktivität für die elektrokatalysierte Methanoxidation im Alkalischen betrachtet. PdRu/C wurde von Ma et al. auf elektrokatalytische Aktivität hinsichtlich der Ethanoloxidation im alkalischen Medium untersucht. Dabei wurden für die Alkalische Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle die bis dato höchsten Leistungsdichten von 176 mW cm^{-2} gemessen [160]. Lim et al. zeigten kürzlich, dass PdRu-Nanopartikel auf reduziertem Graphitoxid im Vergleich zu Pd-Nanopartikeln auf demselben Träger sowohl signifikant höhere Stromdichten als auch ein niedrigeres Onset-Potential für die Elektrooxidation von Methanol, Ethanol und 1-Propanol im Alkalischen aufweisen [151]. Jedoch wurde in der erwähnten Studie weder der Einfluss von während der Oxidation gebildeten Adsorbaten untersucht noch eine tieferegehende Produktanalyse vollzogen. Dies ist allerdings für eine Anwendung in der ADMFC von fundamentalem Interesse, weswegen in der vorliegenden Arbeit PdRu/C Katalysatoren tiefergehend untersucht wurden.

4.2.2.2. Rhodium

In Kombination mit Platin findet Rhodium in der heterogenen Katalyse als sog. Drei-Wege-Katalysator in Automobilen für die Reaktion von Stickstoffmonoxid zu Stickstoff [161], als Katalysator für das *Andrusow*-Verfahren zur Blausäureherstellung und für das *Ostwald*-Verfahren zur Salpetersäureherstellung [162] Verwendung.

Schon 1929 bewies S. Tanaka, dass die Edelmetalle Pt, Pd, Rh und Ir eine elektrokatalytische Aktivität in alkalischen Elektrolyten besitzen [163]. Einige Jahrzehnte später untersuchte M.W. Breiter die Methanoloxidation an Rh dann in HClO_4 -haltiger Elektrolytlösung [164]. Tiefergehende Untersuchungen erfolgten in den 1990er Jahren mit der fortschreitenden Entwicklung von PEMs und dem damit verbundenen steigenden Interesse an DAFCs [154,165,166]. Im Jahr 2002 untersuchten de Souza et al. PtRh/C Katalysatoren auf elektrochemische Aktivität für die Ethanoloxidationsreaktion im Sauren. Im Vergleich zu Pt/C ergab die Untersuchung eine höhere Ausbeute an CO_2 aus der Ethanoloxidation an $\text{Pt}_{73}\text{Rh}_{27}/\text{C}$. Jedoch wurde für den Katalysator weder eine höhere j_{Peak} noch ein niedrigeres E_{on} festgestellt, weshalb in dieser Studie die Zumischung eines dritten Metalls wie Ru o.ä. empfohlen wurde, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen [167]. Sieben Jahre später publizierten Kowal et al. ihre Ergebnisse zu $\text{PtRhSnO}_2/\text{C}$ Katalysatoren, welche für die Ethanoloxidation im Sauren sowohl eine hohe Wandlung zu CO_2 als auch höhere elektrokatalytische Aktivität zeigten [168]. PtRh wurde auch für die Methanoloxidation im Sauren untersucht. Eine höhere elektrokatalytische Aktivität für Pt-Rh-Legierungen als für Pt wurde für die Methanoloxidationsreaktion bewiesen. Jedoch konnte in den selben Studien ebenfalls gezeigt werden,

dass PtRh-Katalysatoren sowohl in chronoamperometrischen Messungen [169] als auch in DMFC-Einzelzelltests [170] geringere Strom- bzw. Leistungsdichten als der *state-of-the-art*-Katalysator PtRu erzielen. Aufgrund des höheren Preises von Rh im Vergleich zu Ru (Abb. 14) erhielt Rh als Mischmetall für DMFC-Katalysatoren kaum Aufmerksamkeit.

Trotz des zuvor beschriebenen Sachverhalts wurde Rh für die Methanoloxidation im Alkalischen als Mischmetall in dieser Arbeit ausgesucht, da aus den Untersuchungen von Caram und Gutierrez, die die CO Adsorption an polykristallinem Rh und Ru untersuchten, hervorgeht, dass Rh seine elektrokatalytischen Eigenschaften bezüglich der oxidativen Entfernung von CO_{ads} stärker mit dem Wechsel vom sauren zum alkalischen Medium verändert als Ru [150,154]. Während das Peakpotential für die Entfernung von CO_{ads} im Sauren für Rh deutlich über dem von Ru liegt, ist es im Alkalischen niedriger als das von Ru (s. Tab. 3). Außerdem ist Rh edler als Ru, was es korrosionsbeständiger und daher bezüglich Langzeitstabilität interessanter machen könnte.

4.2.2.3. Silber

Seit 1905 stellt die BASF Formaldehyd aus Methanol mit Hilfe eines Silber-Katalysators her [171]. Eine weitere Chemikalie, deren Produktion maßgeblich von Silberkatalysatoren abhängt, ist Ethylenoxid, welches durch Oxidation aus Ethen gewonnen wird [172]. In beiden Prozessen werden die organischen Moleküle partiell oxidiert, weswegen die Interaktionen von Silber mit Sauerstoff und Wasserstoff tiefgehend untersucht wurden. Aufgrund der im Vergleich zu anderen Hydrierkatalysatoren schwachen Wechselwirkungen mit H₂ etablierte sich Silber auch als selektiver Hydrierkatalysator für α,β -ungesättigte Aldehyde [173], was technisch zur Herstellung von Allylkohol genutzt wird [174]. Silber stellt somit einen Sonderfall dar, da es technisch sowohl als Oxidations- als auch als Hydrierkatalysator verwendet wird.

Als Sauerstoffreduktionskatalysator (oder ORR-Katalysator) ist Silber allein oder in Kombination mit anderen Metallen sowohl für die alkalische H₂-Brennstoffzelle sowie für die ADAFC untersucht worden [175,176]. Liu *et al.* zeigten, dass PdAg auf Graphen-Nanoplättchen in Anwesenheit von bis zu 5 M Methanol in einer O₂-gesättigten alkalischen Lösung reaktiv für die ORR ist [177]. Da in anderen Studien eine elektrokatalytische Aktivität für die Methanoloxidation in O₂-freien alkalischen Lösungen sowohl für Ag/C- [178] als auch für PdAg/C-Katalysatoren [27,149] bewiesen wurde, kann bei Silber im Fall der ADMFC ebenfalls von einem Sonderfall für die elektrokatalytische Aktivität sowohl für die Methanoloxidationsreaktion als auch für die Sauerstoffreduktionsreaktion gesprochen werden. Beide Studien zu PdAg/C zeigten ein niedrigeres E_{on} und höhere Stromdichten für die Methanoloxidationsreaktion im Vergleich zu Pd/C. Allerdings wurden weder der Einfluss von Ag auf den ablaufenden Mechanismus der elektrochemischen Methanoloxidation noch ADMFC-Einzelzelltests mit PdAg/C als Anodenkatalysator durchgeführt, weshalb Silber als Mischmetall in dieser Arbeit für tiefere Untersuchungen ausgewählt wurde.

4.2.2.4. Nickel

Nickel wird als sog. *Raney-Nickel* (Aluminium-Auslaugung aus Ni-Al-Legierung) großtechnisch als Katalysator für Hydrierungen und im *Sabatier-Prozess* (Methanisierung) benutzt [179,180]. In der alkalischen Elektrolyse haben sich Nickel-basierte Elektrokatalysatoren als Kathodenmaterial zur Herstellung von Wasserstoff als *state-of-the-art*-Elektrodenmaterial durchgesetzt [181].

In der Elektrochemie findet Ni als Elektrokatalysatormaterial nicht nur wegen seines niedrigen Preises (Abb. 14) breite Anwendung. So ist Nickel aufgrund seiner geringen Überspannungen in der alkalischen Wasserelektrolyse als *Raney-Nickel* aber auch als Legierung mit anderen Metallen großtechnisch sowohl als Kathode als auch als Anode im Einsatz [182]. In der PEM-Brennstoffzellentechnik wird Nickel mit Pt legiert, um billigere und dabei aktivere Sauerstoffreduktions- [183,184] als auch Methanoloxidationskatalysatoren [185,186] herzustellen. Nickel wurde als Mischmetall für Pd-basierte Elektrokatalysatoren für das alkalische Medium in mehreren Studien untersucht, wobei für PdNi/C höhere Stromdichten in potentiodynamischen Untersuchungen zur Methanoloxidation im Alkalischen gefunden wurden [187]. Allerdings zeigten Liu *et al.* und Zhao *et al.*, dass PdNi/C Katalysatoren in potentiostatischen Untersuchungen der Methanoloxidation im Alkalischen eine höhere Degradation der Stromdichte als Pd/C aufweisen, was auf eine stärkere Vergiftung hinweist [28,188]. Es ist zu klären, was diese Degradation auslöst und wie ihr möglicherweise entgegengesteuert werden kann, weshalb Nickel als Mischmetall in dieser Arbeit ausgewählt wurde.

5. Experimente

5.1. Verwendete Chemikalien

Zur Synthese von Elektrokatalysatoren wurden Carbon Black (VulcanXC72R, Cabot Cooperation), Metallsalze (PdCl_2 , $\geq 99,9$ %, Alfa Aesar; $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 40 % Pd Basis, Sigma-Aldrich; RuCl_3 , Premion®, 99,99 %, Alfa Aesar; NiCl_2 , 99,99 %, Sigma-Aldrich; AgNO_3 , ACS reagent, $\geq 99,0$ %, Sigma-Aldrich; RhCl_3 , 98%, Sigma Aldrich), Natriumcitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ACS reagent, $\geq 99,0$ %, Sigma Aldrich) und Natriumborhydrid (NaBH_4 , p.a., $\geq 96,0$ %, Sigma-Aldrich) als Edukte genutzt. Diese Chemikalien wurden wie erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Um die hergestellten Elektrokatalysatoren mit einem bekannten Material zu vergleichen, wurde kommerzieller 20 wt% Pt/C-Elektrokatalysator (HiSPEC 3000, Alfa Aesar) benutzt. Dieser Katalysator wurde auch zur Herstellung von MEAs für das Testen von PPO-basierten Bindern eingesetzt.

Für alle elektrochemischen Versuche und Synthesen wurde deionisiertes Wasser ($\sigma = 0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$; TOC maximal 5 ppb = 5×10^{-9} g CO_2 pro 1 g H_2O) verwendet. Zur Herstellung von Elektrolytlösungen für Brennstoffzellen- oder Halbzellentests wurde Kaliumhydroxid (KOH, ≥ 85 %, Carl Roth) und Methanol (CH_3OH , p.a., Merck Millipore) benutzt.

Für CO-Stripping-Versuche wurde Kohlenmonoxid 4.7 (99,997, Westfalen AG) benutzt. Zum Austreiben von CO oder O_2 aus Elektrolytlösungen wurde Helium 5.0 (99,999 %, Linde) oder Argon 5.0 (99,999 %, Linde) eingesetzt. Einzelzelltests wurden mit Sauerstoff 5.0 (99,999 %, Linde) oder Kohlenwasserstofffreier, synthetischer Luft (20 % O_2 , Rest N_2 , $\text{H}_2\text{O} \leq 2$ ppm, $\text{CO} \leq 1$ ppm, $\text{CO}_2 \leq 1$ ppm, $\text{NO}_x \leq 0,1$ ppm, Linde) als Kathodenbrennstoff durchgeführt.

Um Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) (PPO, $M_w = 30000 \text{ g mol}^{-1}$; Sigma Aldrich) zu bromieren, wurde Brom (Br_2 , p.a., $\geq 99,0$ %, Sigma Aldrich) als Reagenz und Chlorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\geq 95,5$ %, Sigma Aldrich) und Methanol (CH_3OH , techn., Carl Roth) als Lösungsmittel verwendet. Zur Berechnung des Substitutionsgrades mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie wurde bromiertes PPO in deuteriertem Chloroform (CDCl_3 , 99,95 %, Deutero) gelöst.

Zur Quarternisierung von bromiertem PPO (PPO-Br) wurde eine Vielzahl von Quarternierungsreagenzien ausgewählt, um verschiedene kationische Strukturen zu erzeugen. Die Reagenzien sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die aufgeführten Diiodo-Verbindungen werden als Vernetzer verwendet. Um die quarternisierten Polymere in Tinten zu verarbeiten, wurden Benzaldehyd ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, zur Synthese, Merck) und Methanol als Lösungsmittel genutzt.

Tabelle 4: Zur Quarternisierung genutzte Reagenzien und ihre Reinheit.

Reagenz	Abkürzung	Reinheit [%]	Bezogen von
1-Methylimidazol	1MIm	99	Sigma-Aldrich
2-Methylimidazol	2MIm	99	Sigma-Aldrich
1,2-Dimethylimidazol	DMIm	98	Sigma-Aldrich
1,2,4,5-Tetramethylimidazol	TMIm	95	ABCR
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	DABCO	≥ 99	Sigma-Aldrich
1,4-Diiodobutan	DIB	≥ 99	Sigma-Aldrich
Octafluoro-1,4-Diiodobutan	DIFB	97	Alfa-Aesar
1,6-Diiodohexan	DIH	97	Sigma-Aldrich

Zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten wurden Anionentauschermembranen (A201, Tokuyama Corp.), unhydrophobierte LDLs (Sigracet 10 AA, SGL) und hydrophobierte GDLs (H2315 C2, Freudenberg) eingesetzt.

5.2. Synthese

5.2.1. Pd basierte Elektrokatalysatoren

Im Folgenden wird die Herstellung von Elektrokatalysatoren exemplarisch beschrieben. Tabelle 7 in Kap. 7.1 gibt eine Übersicht über alle in dieser Arbeit hergestellten Elektrokatalysatoren und deren elementaranalytischen Daten.

Zur Herstellung von 100 mg eines Katalysators mit einer Beladung von 20 wt% wurden 80 mg Carbon Black in einem Dreihals-Kolben vorgelegt und dieser mit Gaseinlass, -auslass und Septum versehen. In einem separaten Gefäß wurden berechnete Mengen an Metallsalz (Beispiel: für 20 mg Pd auf 80 mg Carbon Black: 33,32 mg bzw. 0,20 mmol PdCl₂) und Natriumcitrat unter starkem Rühren in 40 ml Wasser gelöst. Das Natriumcitrat wurde bezogen auf das Metallsalz in einem starken Überschuss (mol. Verhältnis 6:1, Beispiel: 310 mg Na₃C₆H₅O₇·2H₂O, 1,20 mmol) zugegeben. Die Metallsalz-Lösung wurde in den Dreihals-Kolben gegeben und das entstandene Gemisch wurde für 30 min mit Hilfe eines Ultraschallbads (Emmi®-60HC, EMAG AG) behandelt, um die Kohlenstoffpartikel gleichmäßig zu dispergieren. Währenddessen und für den Rest der Synthesezeit wurde Argon durch die Lösung geleitet, um die Dispergierung zu unterstützen und Sauerstoff auszutreiben. Nach erfolgreicher Dispergierung wurde das Ultraschallbad entfernt und unter starkem Rühren 4 ml einer frisch präparierten Natriumborhydrid-Lösung (2 wt%, entspricht 80 mg, 2,11 mmol NaBH₄) zugegeben. Die Dispersion wurde dann für weitere 30 min

gerührt. Durch Abfiltrieren, mehrfaches Waschen und Trocknung an Luft wurde der Elektrokatalysator als schwarzer Feststoff erhalten.

Die PdM/C Katalysatoren wurden entsprechend den verwendeten gewichtsanteilige Zusammensetzungen benannt, z.B. bedeutet die Probenbezeichnung Pd₃Ru/C, dass Pd-Ru-Nanopartikel mit einem Massenverhältnis von Pd:Ru = 75:25 auf kohlenstoff abgeschieden wurden. Hier muss ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die Katalysatorbezeichnung keine Aussage über die Bildung von intermetallischen Phasen o.Ä. beinhaltet.

5.2.2. Herstellung von Polyphenylenoxid-basierten Bindern

Die Polyphenylenoxid-basierten Binder wurden über eine 2-stufige Synthese hergestellt, die schematisch in Abbildung 15 gezeigt ist.

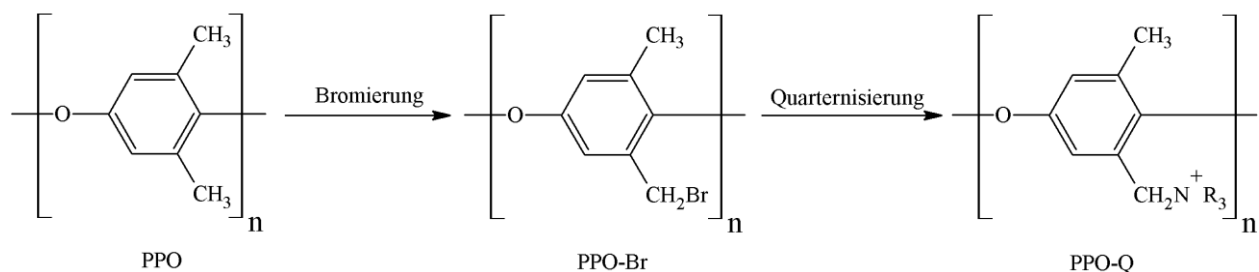


Abbildung 15: Schematischer 2-stufiger Syntheseweg von Polyphenylenoxid (PPO) über bromiertes Polyphenylenoxid (PPO-Br) zu quarternisiertem Polyphenylenoxid (PPO-Q).

In den folgenden Kapiteln werden die experimentellen Schritte, die zur Herstellung anionenleitender Binder genutzt wurden, tiefergehend erläutert.

5.2.2.1. Bromierung von PPO

Die kationische Funktionalisierung von PPO wurde durch vorherige Bromierung von PPO ermöglicht. Im Folgenden wird die Synthese von PPO-Br mit einem Substitutionsgrad von 20 % beschrieben.

In einer Glasapparatur, bestehend aus 3-Halsrundkolben, Dimroth-Rückflusskühler und Tropftrichter, wurden 1,00 g PPO (8,0 mmol) in 50 ml Chlorbenzol über Nacht unter Rühren gelöst. Eine Lösung aus 0,17 ml Brom (3,3 mmol) und 5 ml Chlorbenzol wurde im Tropftrichter vorgelegt. Die Glasapparatur wurde dann verschlossen und über einen Gasableitungsschlauch mit zwei Waschflaschen, welche mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung befüllt waren, verbunden. Die PPO-Lösung wurde auf 135 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde die Brom-Lösung langsam über eine Dauer von 3 h zuge tropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung für weitere 5 h bei 135 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Erkalten der Lösung wurde das bromierte PPO durch schrittweises Ausfällen in 400 ml Methanol als bräunlicher Feststoff erhalten. Das PPO-Br wurde mit insgesamt 200 ml Methanol gewaschen und über Nacht bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

5.2.2.2. Quarternisierung

Die Herstellung der anionenleitenden Polymere wurde in einer sequentiellen Synthese durchgeführt. Im Folgenden wird die Synthese für das Kammpolymer PPO-2MIm-DIFB-TMIm stellvertretend für alle in dieser Arbeit hergestellten quarternisierten Polymere beschrieben.

In einem Becherglas wurden 170 mg bromiertes PPO (entspricht ca. 0,51 mmol Br) in 4 ml DMAc gelöst. Die Lösung wurde auf 50 °C erwärmt. Zur Lösung wurden 42 mg 2MIm (0,51 mmol) gegeben und 30 min gerührt. Danach wurden 93 µl DIFB (0,51 mmol) zur Lösung zugefügt und wieder 30 min gerührt. Durch Zugabe von 63 mg TMIm (0,51 mmol) wurde eine braun-gelbliche Lösung erhalten, die dann auf eine Edelstahlplatte gegossen wurde. Durch Trocknen bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank wurde eine Membran mit einer Dicke zwischen 30 und 60 µm (abhängig von den Quarternisierungsreagenzien und dem Materialeinsatz) erhalten.

5.3. Physikalische Messmethoden

Zur Charakterisierung der Elektrokatalysatoren und anionenleitenden Ionomere wurden verschiedenste physikalische Methoden verwendet, um eine erfolgreiche Synthese und die Stoffeigenschaften der neuen Materialien zu bestimmen. Diese Messmethoden werden nachfolgend beschrieben.

5.3.1. Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit weiteren Messmethoden

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde sowohl für die Binder als auch für die Elektrokatalysatoren verwendet und mit weiteren Spektrometriemethoden gekoppelt.

Im Fall der Elektrokatalysatoren wurde über die TGA die Metallbeladung der Katalysatoren auf dem Kohlenstoffträger bestimmt. Dies wurde durch Pyrolyse des Kohlenstoffs unter Aufzeichnung des Gewichtsverlusts gemessen. Dafür wurde eine Probe mit Hilfe einer Thermowaage (TGA 2950, TA Instruments) in Umgebungsluft von 30 °C auf 700 °C mit einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ erhitzt. Der nach dieser Prozedur verbleibende Rest wurde in Königswasser (HCl:HNO₃ = 3:1) aufgelöst. Die Zusammensetzung der auf dem Kohlenstoffträger abgeschiedenen Elektrokatalysatorpartikel wurde in einem folgenden Schritt durch optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES) bestimmt. Dafür wurde ein iCAP 6300 ICP Spektrometer (Thermo Fisher Scientific) verwendet.

Die anionenleitenden Ionomere wurden mittels TGA auf ihre thermische Stabilität untersucht. Zu diesem Zweck wurden 20 mg des Ionomers in eine Thermowaage (TG 209 F1 Iris, NETZSCH) eingewogen und unter N₂-Atmosphäre von 25 °C auf 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ erhitzt. Im Fall von teilfluorierten Ionomeren wurde die Temperatur nur bis 400 °C erhöht, um eine Beschädigung des Gerätes durch Austreten reaktiver Fluorverbindungen zu unterbinden. Um die Zersetzungstemperatur der Ionomere zu bestimmen, wurde aus den Daten der Analyse auch die differenzierte thermogravimetrische Kurve

(DTG) errechnet. Als Zersetzungstemperatur wurde die Temperatur festgelegt, an der die DTG einen Wert von $0,5 \text{ \% min}^{-1}$ erreicht. Die Produkte, die während der thermischen Belastung des Ionomers entstehen, wurden mit Hilfe eines Massenspektrometers (MS, QMS 403 C Aeolos, NETZSCH) analysiert. Dafür wurde der N_2 -Strom konstant bei 20 ml min^{-1} gehalten.

Sowohl die TGA-MS als auch die TGA-ICP-OES Messungen wurden am Fraunhofer ICT durch Dr. Beatrice Tübke und Yvonne Galus durchgeführt.

5.3.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht die Bildgebung von nanoskaligen, metallischen Katalysatorpartikeln auf dem Kohlenstoffträger. TEM Bilder der Elektrokatalysatoren wurden mit Hilfe eines Libra Transmissionselektronenmikroskops (Zeiss) bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und mit einer LaB_6 -Kathode als Filament am Fraunhofer ICT-IMM durch Dr. Raphael Thiermann aufgenommen. Aus einer Reihe von TEM Bildern wurde der Durchmesser von 500 Katalysatorpartikeln über die Software ImageJ (v1.48, National Institutes of Health) bestimmt. Aus der resultierenden Partikelgrößenverteilung wurde ein Mittelwert mit Standardabweichung für die Partikelgrößen der Katalysatoren bestimmt.

5.3.3. Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (engl. *X-Ray Diffraction*, XRD) wurde in dieser Arbeit benutzt, um die Elektrokatalysatoren auf ihre Kristallinität und Legierungsbildung zu überprüfen. Diffraktogramme der Elektrokatalysatoren wurden mit einem Diffraktometer (D8 Series 2, Bruker AXS) bei einer Schrittrate von $0.014^\circ \text{ s}^{-1}$ in einem 2θ -Bereich von $10 - 85^\circ$ am Fraunhofer ICT durch Herrn Harald Fietzek aufgenommen. Als Röntgenquelle wurde eine Cu-Röhre (Cu K_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $1,54051 \text{ \AA}$) bei einem Röhrenstrom von 20 mA und einer Röhrenspannung von 40 kV benutzt.

Die Scherrer-Gleichung ermöglichte es, den durchschnittlichen Durchmesser der untersuchten Kristallite zu bestimmen:

$$d_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (26)$$

In Gleichung 26 ist K der Formfaktor (je nach Kristallstruktur zwischen 0,9 - 1,0), λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, β die volle Halbwertsbreite des Reflexes (im Bogenmaß) und θ der Beugungswinkel. Die Scherrer-Gleichung wurde auf den Pd(220)-Reflex angewandt.

5.3.4. ^1H -NMR-Spektroskopie

^1H -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines 400 MHz Spektrometers (Avance II, Bruker) am Karlsruher Institut für Technologie KIT aufgenommen. Als Lösemittel dienten deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO- d_6) oder Chloroform (CDCl_3).

Zur Berechnung des Substitutionsgrades (engl. *Degree of Substitution*, DoS) von bromiertem PPO wurden die erhaltenen Peaks für CH_2Br - und CH_3 -Gruppen integriert und miteinander verrechnet [57]:

$$DoS = \frac{3 \cdot I_{\text{CH}_2\text{Br}}}{2 \cdot I_{\text{CH}_3} + 3 \cdot I_{\text{CH}_2\text{Br}}} \cdot 100 \quad (27)$$

In Gleichung 27 ist I der Integralwert des entsprechenden NMR-Signals.

5.3.5. Bestimmung der Methanoldiffusion durch Ionomere

Mittels Kopplung eines Gleichstromstofftauschers und eines Massenspektrometers wurde die Methanoldiffusion durch eine Ionormembran bestimmt. Dafür wurde, wie in Abbildung 16 gezeigt, eine MS-Durchflusszelle mit dem Gleichstromtauscher verbunden. Die ausführliche Beschreibung des Aufbaus kann einer Studie von Finsterwalder und Hambitzer entnommen werden, welche die Methanoldiffusion durch Nafion® N117 mit dieser Methode untersuchten [189].

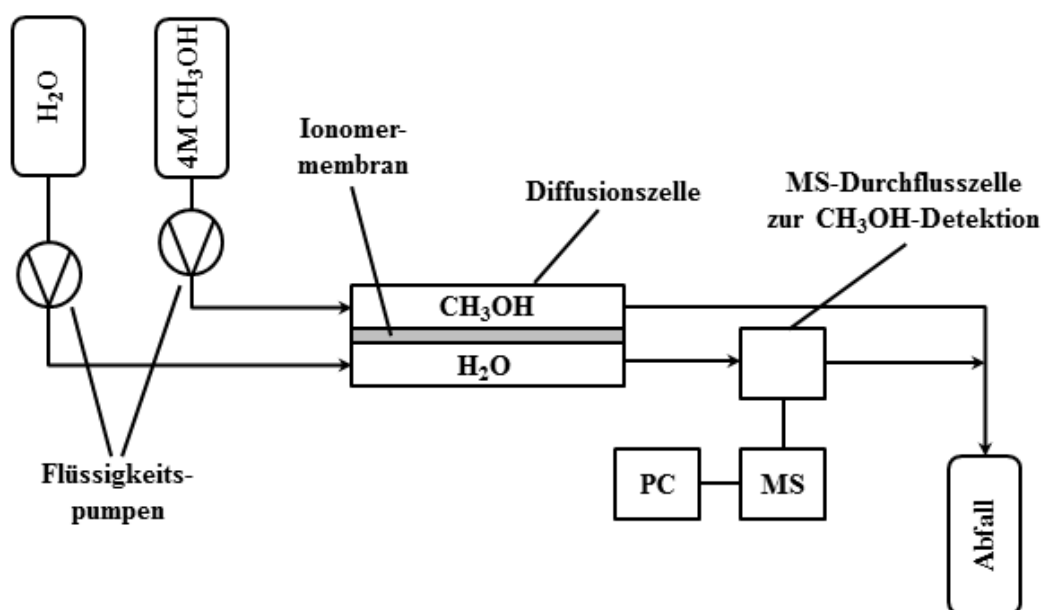


Abbildung 16: Schema des Aufbaus zur Bestimmung der Methanoldiffusion durch eine Ionormembran.

Der Stofftauscher verbindet eine Flüssigkeitskammer, durch welche eine 4 M CH_3OH -Lösung mit einer Flussrate von 3 ml min^{-1} gepumpt wurde, über eine austauschbare Membran mit einer zweiten Flüssigkeitskammer, durch die Wasser mit derselben Flussrate geleitet wurde. Durch diesen Vorgang kann Methanol von der methanolhaltigen Seite zur methanolfreien Seite diffundieren. Auf der zuvor methanolfrei-

en Seite kann mit einer Durchflusszelle die Bestimmung des Methanolgehalts in der Lösung mittels Massenspektrometrie durchgeführt werden. Als Durchflusszelle diente dabei dieselbe Zelle, die auch für DEMS-Untersuchungen genutzt wurde (siehe auch Abb. 13). Das MS wurde vor der Messung zur Bestimmung des Methanolgehalts kalibriert, indem methanolhaltige Lösungen bekannter Konzentration durch die Durchflusszelle geleitet wurden. Ein Fließschema für den Gleichstromstofftauscher ist in Abbildung 17 gezeigt. Auf der Methanol-Seite fließt die Lösung mit einer CH_3OH -Konzentration c_M' ein und mit einer um den Betrag des diffundierten Methanols verminderten CH_3OH -Konzentration c_M'' wieder aus. Auf der Wasserseite wiederum fließt Wasser mit einer CH_3OH -Konzentration $c_W' (= 0 \text{ mol L}^{-1})$ ein und eine Lösung mit dem Anteil des diffundierten Methanols (c_W'') aus. Die Flussrate \dot{V} wurde auf beiden Seiten konstant gehalten (3 ml min^{-1}).

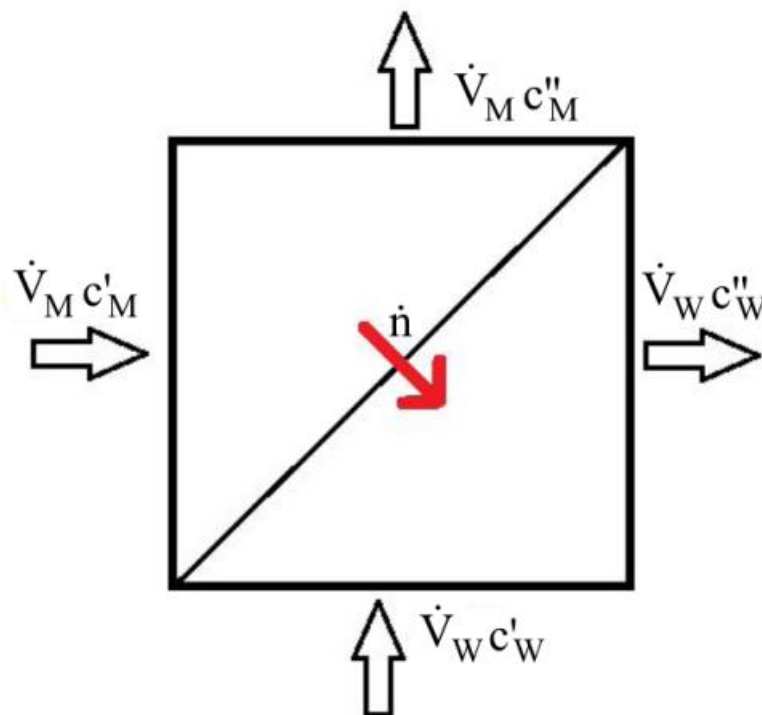


Abbildung 17: Fließschema der Diffusionszelle.

Die theoretische Beschreibung des Gleichstromstofftauschers beruht auf der Theorie eines Wärmetauschers. Allerdings muss dabei das *Fouriersche* Gesetz durch das *Ficksche* Diffusionsgesetz ersetzt werden. Durch diesen Ansatz ist es möglich, den Diffusionskoeffizienten D mittels folgender Formel zu berechnen:

$$D = \frac{\ln(1-\varepsilon_1+\varepsilon_2) \cdot d \cdot \dot{V}}{2 \cdot A} \quad (28)$$

In Gleichung 28 ist d die Dicke der Ionomembran, A die Membranfläche, über welche eine Diffusion möglich ist (hier: $A = 6,2 \text{ cm}^2$), und ε_1 bzw. ε_2 die dimensionslosen Konzentrationsveränderungen, die wie folgt berechnet werden:

$$\varepsilon_1 = \frac{c'_M - c''_M}{c'_M} \quad (29)$$

$$\varepsilon_2 = -\frac{c''_W}{c'_M} \quad (30)$$

Eine ausführliche Herleitung dieser Zusammenhänge ist im Anhang (Nr. 1) gezeigt.

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

5.3.6. Messung der Quellrate und Brennstoffaufnahme

Die Aufnahme von Brennstoff (engl. *Fuel Uptake*, FU) und die Quellrate (QR) im Brennstoff wurden durch Einlegen von Membranen in 4 M CH₃OH Lösung für 24 h und anschließendes Trocknen der Membranen im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C über 24 h bestimmt:

$$FU = \frac{m_{\text{gequollen}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{trocken}}} \cdot 100 \quad (31)$$

$$QR = \frac{l_{\text{gequollen}} - l_{\text{trocken}}}{l_{\text{trocken}}} \cdot 100 \quad (32)$$

Die Quellrate bezieht sich auf die geometrische Ausdehnung und die Brennstoffaufnahme auf die Gewichtsunterschiede der Membran im gequollen und trockenen Zustand. Daher wurde die Länge (l) und das Gewicht (m) der Membran nach dem Einlegen der Membran und dem Trocknungsvorgang gemessen.

5.3.7. Ionische Austauschkapazität via Rücktitration

Die ionische Austauschkapazität (engl. *Ion Exchange Capacity*, IEC) wurde über Titration ermittelt. Das Ionomer (PPO-Q) wurde in Membranform mit Bromid als Gegenion der kationischen Gruppe eingewogen und dann für 24 h in eine 0,01 M wässrige NaOH-Lösung gelegt. Nach Ablauf der 24 h wurde die Membran aus der Lösung entfernt und die verbleibende Lösung mit 0,01 M HCl-Lösung und Phenolphthalein als Indikator bis zum Farbumschlag titriert. Durch folgende Gleichung konnte aus dem Verbrauch an HCl-Lösung bei der Titration die ionische Austauschkapazität IEC berechnet werden:

$$IEC = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{m_{\text{PPO-Q}}} \quad (33)$$

In Gleichung 33 steht c für die Konzentration, V für das Volumen und m für die Masse. Für jedes Ionomer wurde die ionische Austauschkapazität mindestens dreimal gemessen, um eine Reproduzierbarkeit des Ergebnisses zu garantieren. Um die korrekte Durchführung zu kontrollieren, wurde außerdem zu jeder Titration eine Blindtitration (ohne vorheriges Einlegen der Ionomermembran) durchgeführt.

5.4. Elektrochemische Messmethoden

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der elektrochemischen Untersuchung von Prozessen, die in der anodischen Katalysatorschicht einer ADMFC ablaufen, weshalb vielseitige elektrochemische Messmethoden angewandt wurden. Die Präparation der Elektrodeneinheiten sowie die Messparameter dieser Methoden werden nachfolgend erläutert.

5.4.1. Messungen in stationären Elektrolyten

Cyclische Voltammetrie (CV) und Chronoamperometrie (CA) wurden in einer 3-Elektroden-Halbzellanordnung mit einer Quecksilber/Quecksilberoxid-Referenzelektrode (Hg/HgO, engl. *Mercury/Mercury Oxide*, MMO), einem Platinblech als Gegenelektrode und einem Potentiostaten (SP-300, BioLogic SAS) bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Daten wurden die Potentiale gegen eine reversible Wasserstoffreferenzelektrode (RHE) umgerechnet. Als Arbeitselektrode diente eine kreisförmige Glaskohlenstoff-Elektrode (engl. *Glassy Carbon Electrode*, GCE, $d = 5 \mu\text{m}$, $A = 0,1962 \text{ cm}^2$), die mit $2 \mu\text{l}$ Katalysatorlösung mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette benetzt wurde. Zur Herstellung der Katalysatorlösung wurden 15 mg eines Katalysators in $317 \mu\text{l}$ Ethanol über Nacht gerührt. Anschließend wurden 4 mg einer PTFE-Dispersion (20 wt% in H_2O) zugegeben und das Gemisch in einem eisgekühlten Ultraschallbad (Emmi®-60HC, EMAG AG) für 30 min behandelt.

CA und CV Tests wurden in Ar-gespülten $0,5 \text{ M}$ KOH Elektrolyten, die je nach Experiment $0,5 \text{ M}$ CH_3OH enthielten, durchgeführt. Bevor cyclische Voltammogramme aufgenommen wurden, wurde die Arbeitselektrode bei 50 mV s^{-1} für 100 Zyklen von $0,1$ bis $1,2 \text{ V}_{\text{RHE}}$ belastet, um die Katalysatoroberfläche zu reinigen und die Ergebnisse reproduzierbar zu erhalten. Danach wurden fünf Zyklen bei 25 mV s^{-1} von $0,1$ bis $1,2 \text{ V}_{\text{RHE}}$ aufgezeichnet. Nach einer Wartezeit von 2 min wurde die chronoamperometrische Messung für 1000 s bei $0,7 \text{ V}_{\text{RHE}}$ durchgeführt. Das Potential von $0,7 \text{ V}_{\text{RHE}}$ wurde gewählt, da aus anderen Studien hervorging, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Methanoloxidation bei Potentialen höher als $0,7 \text{ V}_{\text{RHE}}$ die Methanol-Adsorption und nicht mehr die Oxidation von $\text{CH}_X\text{O}_{\text{ads}}$ -Spezies ($X = 0$ bis 3) ist [190,191]. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung der Methanoloxidation wurden CA-Messungen bei verschiedenen Oxidationspotentialen ($0,5 \text{ V}_{\text{RHE}}$ bis $0,8 \text{ V}_{\text{RHE}}$) in Elektrolyten mit je $0,5 \text{ M}$ KOH und verschiedenen Methanolkonzentrationen ($0,05 \text{ M}$, $0,1 \text{ M}$, $0,5 \text{ M}$ oder $1,0 \text{ M}$) durchgeführt.

5.4.2. Messungen in der temperierten Halbzelle

Für temperaturabhängige Messungen wurde eine ummantelte Glaszelle (Pine Instruments) benutzt. Der Wassermantel wurde mit einem Thermostaten (GD 120, Grant Instruments Ltd.) auf $20,0$, $27,5$, $35,0$, $42,5$ oder $50,0 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Mit Hilfe eines Pt100-Thermoelements wurde die tatsächlich im Elektrolytraum vorherrschende Temperatur gemessen. Der 3-Elektroden-Aufbau bestand aus einer rotierenden Scheibenelektrode (engl. *Rotating Disc Electrode*, RDE; $d = 5 \mu\text{m}$, $A = 0,1962 \text{ cm}^2$) als Arbeitselektrodensubstrat, einem Pt-Draht als Gegenelektrode und einer reversiblen Wasserstoffreferenzelektrode (Hydro-

flex®, Gaskatel GmbH). Die Präparation der Arbeitselektrode wurde analog zur in Kapitel 5.4.1 dargestellten Art durchgeführt. Bevor die elektrochemischen Messungen bei definierter Temperatur durchgeführt wurden, wurde die Arbeitselektrode via CV elektrochemisch gereinigt und vorbelastet. Dies wurde für jedes Material stets auf die gleiche Weise getan, damit die elektrochemische Vorgeschichte für jede Elektrode gleich blieb. Zuerst wurde in 0,1 M KOH Lösung bei 100 mV s^{-1} zwischen den Potentialgrenzen 0,1 bis $1,2 V_{\text{RHE}}$ für 80 Zyklen belastet. Nachfolgend wurde CV für weitere 20 Zyklen bei 50 mV s^{-1} durchgeführt. Nach Wechsel des Elektrolyten zu einer 0,5 M CH_3OH + 0,1 M KOH Lösung und einer Temperierzeit von 30 min wurden dann 5 cyclische Voltammogramme bei 20 mV s^{-1} zwischen 0,1 und $1,2 V_{\text{RHE}}$ ohne Rotation der Scheibenelektrode aufgenommen. Nachfolgend wurde CA bei $0,7 V_{\text{RHE}}$ für 1000 s bei einer Umdrehung von 400 rpm durchgeführt. Nach Literaturangaben wurde aus den so erhaltenen potentiostatisch sowie potentiodynamisch gemessenen Stromwerten mittels der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie für die Methanoloxidation berechnet [83].

5.4.3. Messungen in der DEMS-Durchflusszelle

Der schematische Aufbau der DEMS-Zelle und die Funktionsweise der DEMS sind in Abbildung 13 und Kapitel 3.2.5 gezeigt. Im Folgenden werden nach einer kurzen Übersicht des Aufbaus die Elektrodenpräparation, die Messparameter sowie die Berechnung von aus den Messungen resultierenden Größen beschrieben.

Der generelle DEMS-Aufbau und die benutzte Durchflusszelle wurden von D. Bayer im Detail beschrieben [119]. Der Zellkörper wurde aus Polychlortrifluorethylen (PCTFE) hergestellt und ist daher (elektro)chemisch inert. Der Elektrolytraum wurde vom Vakuumeingang des Massenspektrometers mit einer goldbesputterten PTFE-Membran (Dicke = $60 \mu\text{m}$, durchschnittliche Porengröße: $0,02 \mu\text{m}$, Porosität: 50 %, Dicke der Goldschicht: $\sim 72 \text{ nm}$) getrennt, welche gleichzeitig als Substrat für die Arbeitselektrode diente. Da das Substrat sich von der zuvor benutzten GCE in den Oberflächeneigenschaften unterschied, wurde die Elektrodenpräparation an die goldbeschichtete Membran angepasst. Um eine Katalysatorfarbe herzustellen, wurden 3 mg Elektrokatalysator in $400 \mu\text{L}$ eines 2-Propanol: H_2O -Gemisches (3:1) mittels Ultraschallbad für 30 min dispergiert. $16 \mu\text{L}$ dieser Tinte wurden dann auf das Substrat gegeben und die Schicht an Luft getrocknet. Die resultierende Dünnschicht-Katalysatorschicht ($A_{\text{geo}} = 1 \text{ cm}^2$) hatte eine Metallbeladung von $24 \mu\text{g cm}^{-2}$ und wurde durch Auftropfen von $16 \mu\text{L}$ einer 0,05 wt% Nafion®-Lösung auf dem Substrat fixiert. Als Gegenelektrode diente ein Platinnetz. Die RHE (Hydroflex®, Gaskatel GmbH) wurde mithilfe einer Luggin-Kapillare mit dem Elektrolytraum verbunden. Um ein Blockieren der Kapillare durch entstehende Gasblasen im Elektrolytraum zu verhindern, wurde stets ein geringer Elektrolytfluss von der Referenzelektrode zum Arbeitselektrodenraum gewährleistet. Der Elektrolytfluss durch die DEMS-Zelle wurde für alle Messungen auf $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ ($= 25 \mu\text{L s}^{-1}$) eingestellt. Die Messungen wurden mit einem Potentiostaten (Reference 600, Gamry Instruments) und Quadrupol-

Massenspektrometer (QMS 200, Balzer), welche gleichzeitig über ein LabVIEW-Programm angesteuert werden konnten, durchgeführt.

5.4.3.1. CO_{ads} -Stripping-Versuche & Kalibrierung des Massenspektrometers für CO_2

Beim sog. CO_{ads} -Stripping wird zuerst Kohlenmonoxid auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und dann mittels eines anodischen Scans wieder elektrochemisch entfernt (siehe Gleichung 17). Zur Adsorption von CO auf der Elektrokatalysatoroberfläche wurde das Elektrodenpotential auf $0,06 V_{RHE}$ gehalten. Gleichzeitig wurde CO-gesättigter 0,5 M KOH-Elektrolyt durch die Durchflusszelle für 10 min geleitet. Danach wurde bei gleichbleibendem Potential mit CO-freier 0,5 M KOH-Lösung für 40 min gespült. Anschließend wurde ein CO_{ads} -Stripping-Scan bei $20 mV s^{-1}$ durchgeführt, um das adsorbierte CO zu entfernen. Während dieses Prozesses wurde das MS Signal $m/z = 44$ für CO_2 aufgenommen. Da die Oxidation von adsorbiertem CO eine bekannte elektrochemische Reaktion ist, die einen Transfer von zwei Elektronen beinhaltet ($n_e = 2$), kann mithilfe dieser Reaktion das Massenspektrometer für die CO_2 -Entstehung kalibriert werden. Dafür wird eine Kalibrierkonstante K_{44}^* durch Korrelation der faradayschen Ladung (Q_f^{CO}) und der Ladung des Ionenstroms von MS-Signal $m/z = 44$ (Q_{44}^{CO}) eingeführt:

$$K_{44}^* = n_{e^-} \cdot \frac{Q_{44}^{CO}}{Q_f^{CO}} \quad (34)$$

Für Q_f^{CO} muss berücksichtigt werden, dass die Doppelschichtladung für eine Katalysatorschicht mit und ohne adsorbiertem CO unterschiedlich ist. Es konnte in mehreren Studien gezeigt werden, dass dieser Effekt für Pt bis zu 20 % des Oxidationsstroms ausmacht [192–194]. Für unedlere Metalle ist dieser Effekt noch größer, wie Jusys *et al.* für Pt und PtRu Katalysatoren durch Variation des Ru-Anteils zeigen konnten [195]. Deshalb wurde die Korrektur von Q_f^{CO} und auch die Bestimmung der CO_{ads} -Bedeckung der Katalysatoroberflächen (θ_{CO}) gemäß einer Studie von Fang *et al.*, welche den Effekt der Doppelschichtladung auf die Bestimmung der realen elektrochemischen Oberfläche von Pd beschrieb, durchgeführt [196].

5.4.3.2. Bulkoxidation von Methanol im DEMS-Aufbau

Im DEMS-Aufbau wurden Versuche zur elektrochemischen Bulkoxidation von Methanol mittels CA und CV durchgeführt und dabei die Ionenströme der Reaktionsprodukte CO_2 ($m/z = 44$) und $HCOOCH_3$ ($m/z = 60$) aufgenommen. Dabei wurde stets eine mit Helium entgaste Mischung von 0,5 M KOH + 0,1 M CH_3OH als Elektrolytlösung benutzt. CA-Messungen wurden bei verschiedenen Oxidationspotentialen ($0,5 V_{RHE}$ bis $0,8 V_{RHE}$) für mindestens 600 s durchgeführt. Für weitere Berechnungen wurden die faradayschen Ströme und Ionenströme der letzten Minute der Messung gemittelt. Potentiodynamische Versuche wurden bei einer Scanrate von $20 mV s^{-1}$ in einem Potentialfenster von 0,1 bis $1,3 V_{RHE}$ durchgeführt.

5.4.3.3. Bestimmung der CO₂-Stromeffizienz

Die Stromeffizienz eines Reaktionsproduktes ist das Verhältnis zwischen dem faradayschen Strom, der aus der Produktbildung stammt ($I_f^{CO_2}$), und dem gesamten faradayschen Strom (I_f). Aus der Reaktionsgleichung für die vollständige Umwandlung von CH₃OH zu CO₂ (Gl. 1) ist bekannt, dass dabei sechs Elektronen übertragen werden ($n_{e^-} = 6$). Durch die Kalibrierkonstante ist es nun möglich die CO₂-Stromeffizienz (engl. *CO₂ Current Efficiency*, CCE) zu bestimmen:

$$CCE = \frac{I_f^{CO_2}}{I_f} = \frac{n_{e^-}}{K_{44}^*} \cdot \frac{I_{44}}{I_f} \quad (35)$$

In Gleichung 35 ist I_{44} der Ionenstrom, der für das MS-Signal $m/z = 44$ während der Oxidation von Methanol detektiert wird. Die Bestimmung von CCE wurde stets in potentiostatischen Messungen bei konstantem Oxidationspotential durchgeführt.

5.4.3.4. Methanoladsorbat-Stripping-Versuche

Stripping-Versuche an Methanoladsorbaten, welche bei verschiedenen Adsorptionspotentialen entstanden sind, wurden ebenfalls im DEMS-Aufbau vorgenommen. Zu Beginn wurde eine 0,5 M KOH-Lösung durch die Zelle geleitet und das Potential der Arbeitselektrode auf 0,06 V_{RHE} eingestellt. Dann wurde der Elektrolyt zu 0,5 M KOH + 0,1 M CH₃OH-Lösung gewechselt. Währenddessen wurde der Ionenstrom von Methanol ($m/z = 15$) beobachtet. Sobald dieser konstant blieb, wurde das Arbeitselektrodenpotential auf das gewünschte Adsorptionspotential (z.B. 0,7 V_{RHE}) geändert und für 10 min gehalten. Danach wurde das Potential wieder auf 0,06 V_{RHE} gestellt und die methanolige Lösung durch Grundelektrolyt (0,5 M KOH) ausgetauscht. Durch Kontrolle des MS-Signals $m/z = 15$ konnte bestimmt werden, wann kein Methanol mehr im Elektrolyten zugegen war. Sobald dies der Fall war, wurde ein Methanoladsorbat-Stripping-Voltammogramm mit 20 mV s⁻¹ von 0,1 bis 1,3 V_{RHE} (Startpotential: 0,1 V_{RHE}) aufgenommen. Während des Stripping-Voltammogramms wurde das CO₂-Signal ($m/z = 44$) aufgezeichnet. Durch Integration des Ionenstroms des CO₂-Signals konnte die daraus resultierende Ladung (Q_{44}^{ads}) in Relation zu der beim CO_{ads}-Stripping gefundenen Ladung (Q_{44}^{CO}) gesetzt werden, was der Katalysatorbedeckung durch Methanoladsorbate (θ_{ads}) gleichkommt:

$$\theta_{ads} = \frac{Q_{44}^{ads}}{Q_{44}^{CO}} \quad (36)$$

Die massenspektrometrische Ladung Q_{44}^{ads} wurde auch dazu benutzt, die während der Oxidation der Methanoladsorbate übertragenen Elektronen zu berechnen. Zur Berechnung wird diese mit der faradayschen Ladung der Adsorbatoxidation (Q_f^{ads}) wie folgt korreliert:

$$n_{e^-} = K_{44}^* \cdot \frac{Q_f^{ads}}{Q_{44}^{ads}} \quad (37)$$

Zur Bestimmung der korrekten faradayschen Ladung wurde, wie zuvor in Kapitel 5.4.3.1 beschrieben, die Literatur von Fang *et al.* zugrunde gelegt [196].

5.4.4. Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie

Die ionische Leitfähigkeit (engl. *Ionic Conductivity*, IC) einer Ionomermembran wurde elektrochemisch mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt. Dafür wurden die Membranen vor der Messung für 24 h in 1 M KOH-Lösung gelegt, um sie in die Hydroxidform zu überführen.

Für die EIS wurde die Membran über eine typische 4-Elektroden-Anordnung mit einem Potentiostat mit Frequenzanalysator (Autolab PGSTAT302, Eco Chemie B.V.) kontaktiert. Um bei konstanten Temperaturen und einer relativen Feuchte (engl. *Relative Humidity*, RH) von 100 % messen zu können, wurden die impedanzspektroskopischen Messungen in einer einem Autoklaven ähnlichen Messkammer durchgeführt. Die Einzelteile der Messkammer sind in Abbildung 18 zu sehen. Jede Membran wurde bei einem Messpotential von 0,1 V, einer Amplitude von 0,01 V und in einem Frequenzbereich von 10 mHz bis 100 kHz gemessen. Aus dem resultierenden Impedanzspektrum eines Ionomers wurde ein Mittelwert für die Impedanz gebildet, für den alle Impedanzwerte berücksichtigt wurden, bei denen der Phasenwinkel im Bereich von $+0,5^\circ$ bis $-0,5^\circ$ liegt.

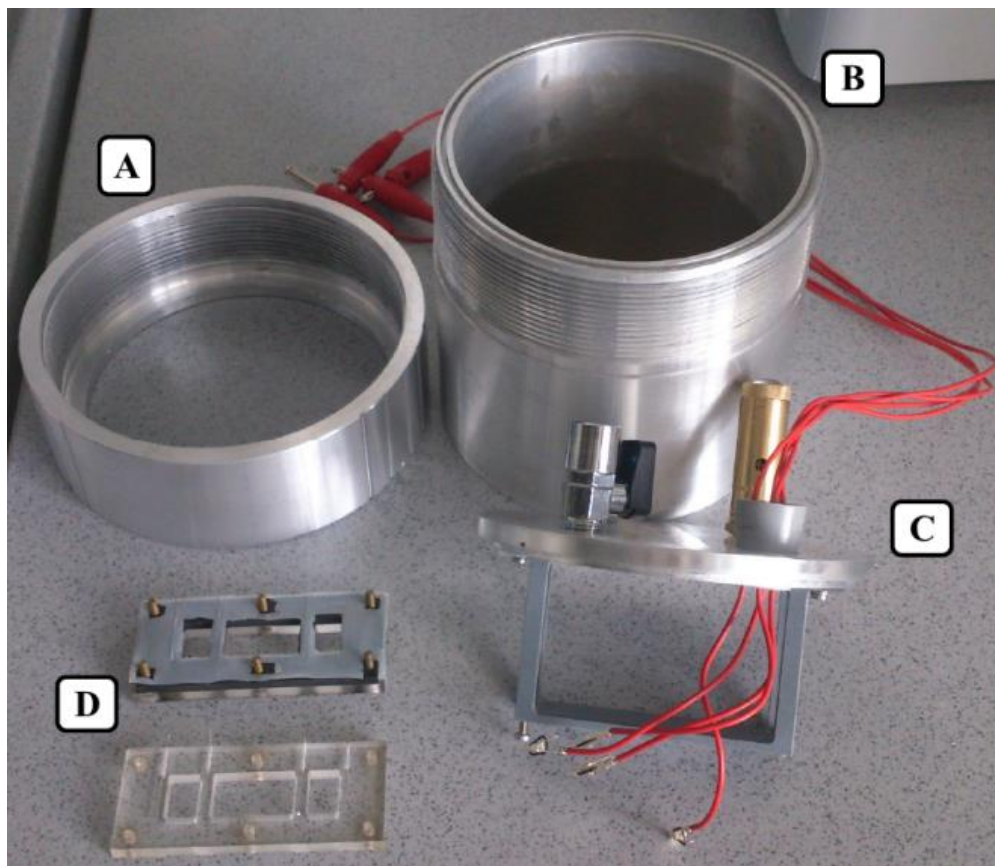


Abbildung 18: Foto des kompletten EIS-Messaufbaus mit der (A) Überwurfmutter, (B) Messkammer, (C) Deckel mit Kabelführung, Überdruckventil, Kugelhahn, Thermometereinlass, Befestigung für den Probenhalter und (D) dem Probenhalter mit den vier Platinelektroden.

Die ionische Leitfähigkeit σ berechnet sich aus dem errechneten Mittelwert der Impedanz Z und den geometrischen Größen des Messaufbaus nach folgender Formel:

$$\sigma = \frac{L}{Z \cdot d \cdot W} \quad (38)$$

In Gleichung 38 steht L für die Länge der Messelektroden (hier: $L = 15$ mm), W für den Abstand zwischen Sensor- und Referenzelektrode (hier: $W = 30$ mm) und d für die Dicke der Membran, welche mittels Mikrometerschraube auf $1 \mu\text{m}$ genau bestimmt wurde.

Die chemische Langzeitstabilität gegenüber alkalischem Medium wurde durch Einlegen der Membranen in KOH-Lösung bei erhöhten Temperaturen getestet. Dafür wurden Membranen über 10 d in 3 M KOH bei Raumtemperatur, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ oder $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Trockenschrank gelagert. Durch tägliches Messen der ionischen Leitfähigkeit wurde die Funktionsdegradation des Ionomers bestimmt.

5.5. Einzelzelltests

Zur Validierung der Ergebnisse aus Halbzelluntersuchungen wurden die Elektrokatalysatoren auch in Einzelzellen evaluiert. Im Fall des Binders wurde durch Einzelzellmessungen die Funktionstüchtigkeit des Binders überprüft.

5.5.1. Herstellung der Einzelzellen

5.5.1.1. Einzelzellherstellung für Untersuchungen an Elektrokatalysatoren

Der erste Schritt zur Herstellung einer MEA für Einzelzelltests ist die Bildung einer Katalysatorfarbe. Die Katalysatorfarbe besteht aus dem Katalysator, PTFE als Binder und H_2O als Solvens. Für Anodenkatalysatorfarben wurde so viel einer 60 wt% PTFE Dispersion zugegeben, dass in der späteren Katalysatorschicht ein Anteil von 5 wt% aus PTFE besteht. Für die fertige Kathode beträgt der Anteil an PTFE 12,5 wt%.

Die Anode und Kathode für die Einzelzellen wurden als Gasdiffusionselektroden (engl. *Gas Diffusion Electrode*, GDE) hergestellt. Dafür wurde die Katalysatorfarbe mit Hilfe einer Sprühpistole (SATA minijet 3000B HVLP, Düsendurchmesser 0,3 mm) mit Argon als Trägergas von Hand auf eine GDL bzw. LDL gesprüht, bis die gewünschte Katalysatormasse erreicht war. Für die Anode wurde eine unhydrophobierte LDL und für die Kathode eine hydrophobierte GDL benutzt. Nach der Besprühung mit Katalysatorfarbe wurden die GDEs bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank für 1 h getempert. Anschließend wurden die GDEs in drei Durchgängen bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Laminiergerät verdichtet. Alle Anoden wurden auf diese Weise mit 2 mg cm^{-2} Metall beladen, während die Kathoden immer mit 4 mg cm^{-2} Katalysator (HyperMEC 4020, Acta S.p.A.) beladen wurden. Um MEAs zu erhalten, wurden die GDEs mit einer kommerziellen AEM bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und 70 N cm^{-2} verpresst.

5.5.1.2. Einzelzellherstellung zur Untersuchung der Binder

Aufgrund der unterschiedlichen Binder unterschieden sich die Herstellungsmethoden für die Einzelzellen mit Ionomer als anodischen Binder maßgeblich von den Einzelzellen mit PTFE als Binder. Da die hier beschriebenen Einzelzellen zur Untersuchungen des Binders genutzt wurden, wurde als Katalysator Pt/C sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode verwendet (jeweils $2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$). Da in dieser Arbeit der Fokus auf die anodische Katalysatorschicht gelegt wurde, wurde auf der Kathode weiterhin PTFE als Binder benutzt (siehe voriges Kapitel). Als AEM wurde die kommerzielle A201 Membran (Tokuyama Corp.) benutzt.

Zur Herstellung der anodischen GDE wurde mit dem anionenleitenden Ionomer PPO-2MIm-DIFB-TMIm eine Katalysatorfarbe erzeugt. Dafür wurde durch Rühren über Nacht aus Pt/C und einer Benzaldehyd-Methanol-Mischung (1:2) eine pastöse Masse erzeugt. Zu dieser Paste wurde dann eine 2 wt%-ige Lösung aus PPO-2MIm-DIFB-TMIm in Benzaldehyd-Methanol-Mischung (1:2) gegeben, bis die gewünschte Masse an Ionomer zugefügt war. Die so erhaltene Farbe wurde zur homogenen Verteilung des Ionomers für 1 h mit Ultraschall behandelt. Dann wurde die Farbe mit Hilfe einer Sprühpistole (SATA minijet 3000B HVLP, Düsendurchmesser 0,3mm) mit Argon als Trägergas von Hand auf die LDL gesprüht, bis die gewünschte Katalysatormasse erreicht war. Während dem Sprühen wurde das Substrat auf einer ca. $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ heißen Platte gelagert, um das Verdampfen des Benzaldehyds zu unterstützen. Nach der Beschichtung wurde die erhaltene Elektrode für 1 h bei $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet. Anschließend wurden die Elektroden in drei Durchgängen bei $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem Laminiergerät verdichtet. Um MEAs zu erhalten, wurden die Elektroden mit einer kommerziellen AEM bei $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und 70 N cm^{-2} verpresst. Der Ionomergehalt wurde auf 15 wt%, 25 wt% und 50 wt% in der Katalysatorschicht eingestellt.

5.5.2. Messungen an Einzelzellen

Alle Einzelzelltests wurden mit Hilfe einer qCf 25/100 Zellhalterung (balticFuelCells GmbH) und einem Autolab PGSTAT302 Potentiostat mit 20 A Booster (Eco Chemie B.V.) durchgeführt. Durch den Zellhalter ist die Zellfläche definiert als $A_{\text{Zelle}} = 25 \text{ cm}^2$. Die Temperatur der Zelle wurde über einen TCU 500 Temperaturregler (balticFuelCells GmbH) bis auf $\pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ genau eingestellt. Zur Versorgung der Zelle mit Brennstoffen/Elektrolyten wurde auf der Anodenseite eine P580 HPG Flüssigkeitspumpe (Gynkotek) genutzt, während auf der Kathodenseite Gase (Sauerstoff/Wasserstoff) aus Gasflaschen zugegeben wurde. Um den Gasstrom zu kontrollieren, wurden ein Feinventil und ein Massendurchflussmesser (El-Flow, Bronkhorst) angewandt. Der Gasstrom wurde so eingestellt, dass λ_{O_2} (Gl. 10, Kap. 1.1.1) selbst bei einem durch den Booster limitierten Maximalstrom von 20 A nicht den Wert von 1 unterschritt ($\dot{V}_{\text{O}_2} = 100 \text{ ml min}^{-1}$). Der anodische Brennstoff/Elektrolyt wurde mit einer Rate von $\dot{V} = 4 \text{ ml min}^{-1}$ der Zelle zugeführt.

5.5.2.1. Aufzeichnen von Spannung-Strom-Kurven

Spannung-Strom-Kurven (U/I-Kurven) wurden aufgenommen, indem nach Erreichen einer konstanten Leerlaufspannung der Zelle (engl. *Open Cell Voltage*, OCV) das Zellpotential in 50 mV Schritten gesenkt wurde, bis schließlich eine Zellspannung von 0,1 V erreicht wurde. Jedes Zellpotential wurde für je 3 min gehalten, um einen quasistationären Zustand zu erreichen. Der Strom am Ende der 3-minütigen potentiostatischen Messung wurde zur Auswertung genutzt.

5.5.2.2. Messung der Abhängigkeit von Anolytzusammensetzung und Leistungserhöhung

An Einzelzellen mit Pd/C als Anoden- und HyperMEC 4020 als Kathodenkatalysator wurde festgestellt, welche Konzentrationen an CH₃OH und KOH im anodischen Brennstoff zu einem Maximum der Zelleistung führen kann. Dafür wurden verschiedene Elektrolytlösungen als Brennstoff mit Variation von c(KOH) oder c(CH₃OH), wie in Tabelle 5 zu sehen, hergestellt und mit diesen U/I-Kurven bei 60 °C aufgezeichnet.

Tabelle 5: Konzentrationsreihen zur Bestimmung der optimalen Elektrolytzusammensetzung für den Anodenbrennstoff.

Variation der CH ₃ OH Konzentration		Variation der KOH Konzentration	
c(KOH)	c(CH ₃ OH)	c(KOH)	c(CH ₃ OH)
[mol L ⁻¹]	[mol L ⁻¹]	[mol L ⁻¹]	[mol L ⁻¹]
1,0	0,1	1,0	1,0
1,0	1,0	2,0	1,0
1,0	2,0	3,0	1,0
1,0	3,0	4,0	1,0
1,0	4,0	5,0	1,0
1,0	5,0	6,0	1,0

5.5.2.3. CO_{ads}-Stripping in der Einzelzelle

Die Stripping-Versuche, die mit CO_{ads} in der Halbzelle durchgeführt wurden, können nach gleichem Prinzip auch im Einzelzellaufbau durchgeführt werden. Dafür muss auf die Kathode (Pt/C) Wasserstoff geleitet werden ($\dot{V}_{\text{H}_2} = 10 \text{ ml min}^{-1}$). Somit dient die Kathode als dynamische Wasserstoff-Referenzelektrode (engl. *Dynamic Hydrogen Electrode*, DHE). Die anodische Seite wurde mit einer durch Argon entgasten 0,5 M KOH-Lösung versorgt ($\dot{V}_{\text{KOH}} = 4 \text{ ml min}^{-1}$). Das Potential wurde auf 0,1 V_{DHE} eingestellt. Daraufhin wurde die entgaste 0,5 M KOH-Lösung durch eine mit CO gesättigte 0,5 M KOH-Lösung ersetzt, welche für 3 h durch den Anodenraum gepumpt wurde, um eine vollständige Adsorption von CO auf Pt zu gewährleisten. Danach wurde wieder zu entgaster 0,5 M KOH-Lösung gewechselt, welche 30 min durch die anodische Seite gepumpt wurde. Anschließend wurde ein Potentialscan von 0,1 bis 1,2 V_{DHE}

mit einer Rate von 10 mV s^{-1} durchgeführt. Ein zweiter Scan wurde zur Kontrolle, ob die Lösung frei von CO ist, und als Basislinie aufgenommen.

6. Ergebnisse aus Vorversuchen

6.1. Kalibrierung des Massenspektrometers für Kohlendioxid

Wie sich in der Literaturrecherche gezeigt hat, sind 3 mögliche Produkte für die elektrochemische Methanoloxidation relevant: Formaldehyd, Ameisensäure (Ameisensäuremethylester) und Kohlenstoffdioxid. Formaldehyd ist mittels DEMS nicht detektierbar, da die massenspektrometrischen Signale von Methanol und Formaldehyd überlappen. Methylformiat ist zwar detektierbar, aber nicht über eine Stromeffizienz quantifizierbar, da der Berechnung der Stromeffizienz eine Kalibrierung mit einer bekannten elektrochemischen Reaktion mit definiertem Produkt zugrundeliegen muss. Dies ist nur der Fall für CO₂, welches bei der elektrochemischen Oxidation von CO entsteht. Die Kalibrierung des Massenspektrometers für das Signal von CO₂ durch CO_{ads}-Stripping-Versuche ist also notwendig, um die Stromeffizienz von CO₂ zu bestimmen. Dazu wurde das Masse-zu-Ladung-Verhältnis 44 benutzt, da es nicht mit anderen Signalen überlagert und für CO₂ spezifisch ist. Die Berechnung der Kalibrierkonstante (K_{44}^*) sowie die elektrochemische Messmethodik für CO_{ads}-Stripping ist Kapitel 5.4.3 zu entnehmen.

Während im Sauren und Alkalischen CO_{ads}-Stripping an Platinkatalysatoren eine gängige Methode darstellt, ist CO_{ads}-Stripping für bimetallische Palladiumkatalysatoren in der Literatur nur für wenige Mischmetalle beschrieben. Die zur Bestimmung der Kalibrierkonstante K_{44}^* aufgenommenen Stripping-Voltammogramme von adsorbiertem CO für die verschiedenen Katalysatoren sind in Abbildung 44 in Kapitel 7.2.2.1, welches die Ergebnisse der CO_{ads} Elektrooxidation behandelt, gezeigt. Aus der Integration der Faraday- und Ionenströme lässt sich CCE berechnen. Da vor den Messungen mittels DEMS die Katalysatorschichten immer frisch aufgetragen werden, muss die Kalibrierung neu durchgeführt werden, sobald eine neue Arbeitselektrode präpariert wird, da schon kleinste Veränderungen der aufgetragenen Katalysatorschicht einen Einfluss auf die Diffusion des Produktes in das MS haben können.

Tabelle 6: Übersicht über die durch CO_{ads}-Stripping in 0,5 M KOH ermittelten Ladungsmengen und die daraus resultierenden Kalibrierkonstanten.

	Pt/C	Pd/C	Pd ₅ Ni/C	Pd ₃ Ru/C	PdAg/C	PdRh/C
Q_f^{CO} [mC]	2,99	2,73	2,68	2,03	2,84	3,31
Q_{44}^{CO} [nC]	3,50	3,49	2,71	5,23	3,25	3,98
K_{44}^*	$2,34 \cdot 10^{-6}$	$2,56 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$5,15 \cdot 10^{-6}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-6}$

In Tabelle 6 sind die durch CO_{ads}-Stripping im Alkalischen erhaltenen Ladungsmengen sowie die daraus resultierenden Kalibrierkonstanten für verschiedene Katalysatoren aufgeführt. Es fällt auf, dass bis auf Pd₃Ru/C die Verhältnisse zwischen der Ladung des detektiertem CO₂ im MS (Q_{44}^{CO}) und der faraday-schen Ladung (Q_f^{CO}) während dem CO_{ads}-Stripping ähnlich sind, wodurch eine enge Verteilung der Ka-

librierkonstanten zwischen $2,0 \cdot 10^{-6}$ bis $2,6 \cdot 10^{-6}$ entsteht. Ähnliche Werte wurden in der Literatur für polykristallines Pt im Alkalischen im gleichen DEMS-Aufbau festgestellt [119]. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die ermittelten Kalibrierkonstanten korrekt sind. Nichtsdestotrotz weichen die faradayschen Ladungen für die unterschiedlichen bimetallischen Katalysatoren teilweise stark von dem für Pd/C ab, was durch unterschiedliche Eigenschaften im katalytischen Verhalten bezüglich der Oxidation von adsorbiertem CO begründet ist.

6.2. Kalibrierung des Massenspektrometers für Methanol

Die Methanoldiffusionsexperimente mithilfe des Gleichstromstofftauschers können nur sinnvoll ausgewertet werden, wenn das MS vorher für Methanol kalibriert wurde. Dafür wurden Methanollösungen bekannter Konzentrationen durch die MS-Durchflusszelle geleitet. Die resultierende massenspektrometrischen Signale für Methanol ($m/z = 15$ bzw. 31) und Wasser ($m/z = 17$) wurden über die komplette Zeit aufgezeichnet. Dies ist in Abbildung 19 zu sehen. Beide Methanol-Signale zeigen deutliche Anstiege bei Zuleitung von Methanol. Zur weiteren Auswertung werden die Ionenströme über 5 min bei konstantem Verhalten des Signals (Plateaus in Abb. 19) gemittelt.

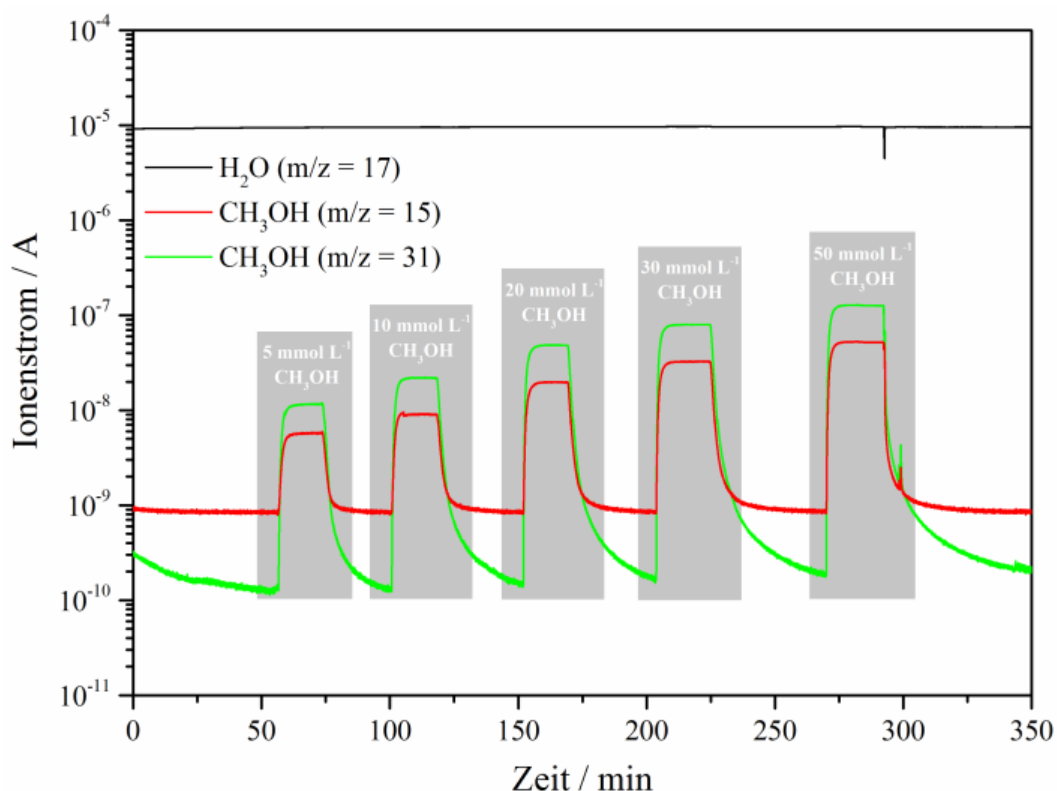


Abbildung 19: Kalibrierung des Massenspektrometers für Methanoldiffusionsversuche mit CH_3OH -Lösungen bekannter Konzentrationen: 5, 10, 20, 30 und 50 mmol L^{-1} .

Aus den Ionenströmen von H_2O (I_{17}) und CH_3O^+ (I_{31}) bzw. CH_3^+ (I_{15}) ergibt sich, dass das Probegas fast ausschließlich aus Wasserdampf ($I_{17} \gg I_{31}$, $I_{17} \gg I_{15}$) besteht. Da der Ionenstrom von CH_3O^+ (I_{31}) eine höhere Empfindlichkeit zeigt, wird dieser Ionenstrom für weitere Berechnungen verwendet. Um vorhan-

dene Schwankungen im Totaldruck zu eliminieren, wird das CH₃OH-Signal auf den Gesamtdruck bezogen. Dafür wird I₃₁ zuerst durch das gemessene Untergrundsignal (I_{31,Untergrund}) korrigiert und dann durch den Ionenstrom des Signals von Wasser geteilt [197]:

$$I_{\text{korr}} = \frac{I_{31} - I_{31, \text{Untergrund}}}{I_{17}} \quad (39)$$

Durch Auftragung des korrigierten Ionenstrom (I_{korr}) für das CH₃O⁺-Fragment gegen die Methanolkonzentration wird die Kalibriergerade erhalten, welche in Abbildung 20 gezeigt ist.

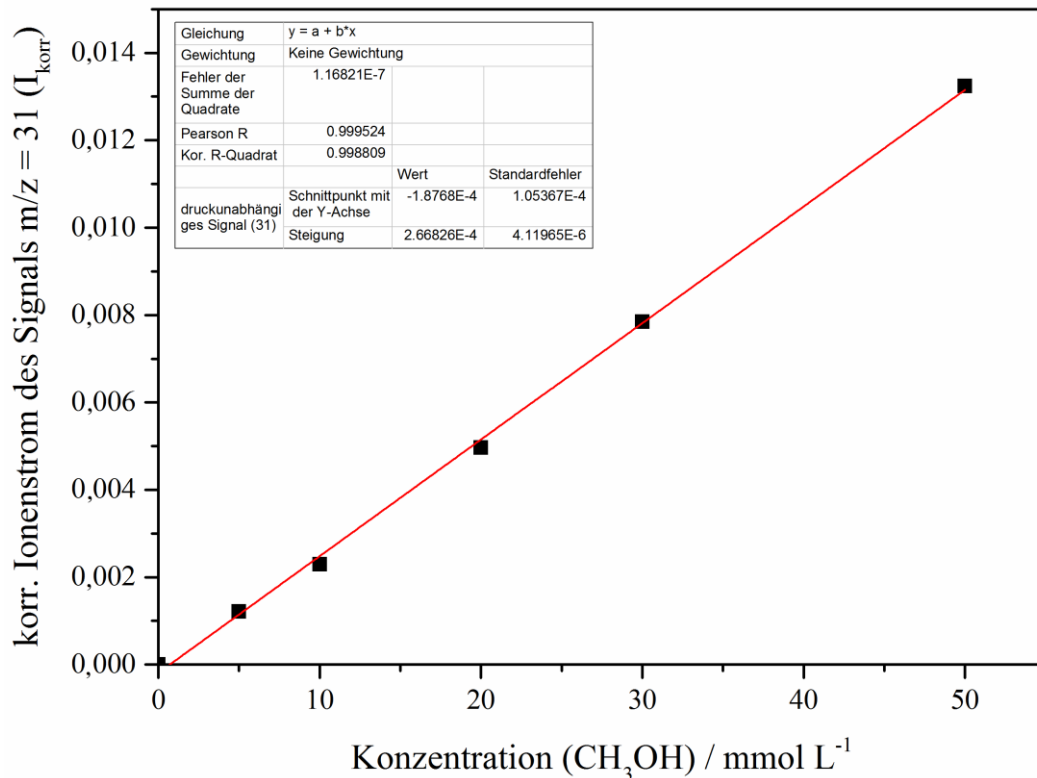


Abbildung 20: Kalibriergerade; Verhältnis der Intensitäten von CH₃O⁺ (m/z = 31) zu H₂O (m/z = 18) als Funktion der Methanolkonzentration.

Ein linearer Zusammenhang zwischen dem Ionenstrom und der Methanolkonzentration ist aus Abb. 20 zu erkennen. Die aus der linearen Regression erhaltene Ausgleichsgerade dient zur Bestimmung der Methanolkonzentration in späteren Diffusionsversuchen.

6.3. Untersuchung der Anolytzusammensetzung für Einzelzellmessungen

Da in der Literatur verschiedene Angaben zur optimalen Brennstoffzusammensetzung für Einzelzelluntersuchungen zu finden sind, wurde die Zusammensetzung, welche die höchste Zelleistung hervorruft, empirisch durch Variation der Elektrolytkomposition bestimmt.

In Abbildung 21 sind die Spannung-Strom-Kurven für eine Einzelzelle mit verschiedenen Anolytzusammensetzungen gezeigt. Durch die Variation der Methanolkonzentration bei gleichbleibender KOH-Konzentration (Abb. 21, links) wird eine maximale Stromdichte der Einzelzelle bei einer Methanolkonzentration von 4 M CH_3OH erreicht. Bei einer höheren Methanolkonzentration nimmt die Stromdichte der Zelle wieder ab. Die Erhöhung der Kaliumhydroxidkonzentration im Anolyten (Abb. 21, rechts) bewirkt bis zu einer Konzentration von 5 M KOH eine Steigerung der Stromdichte der Einzelzelle, danach sinkt die Stromdichte. Aus diesen empirischen Beobachtungen wurde für Einzelzelltests ohne anionenleitenden Binder in der anodischen Katalysatorschicht eine Anolytzusammensetzung mit 4 M CH_3OH und 5 M KOH gewählt, um die Anodenkatalysatoren auf ihre Tauglichkeit in der Brennstoffzelle zu testen. Einzelzellmessungen mit anionleitendem Binder wurden in einer 4 M CH_3OH Lösung durchgeführt.

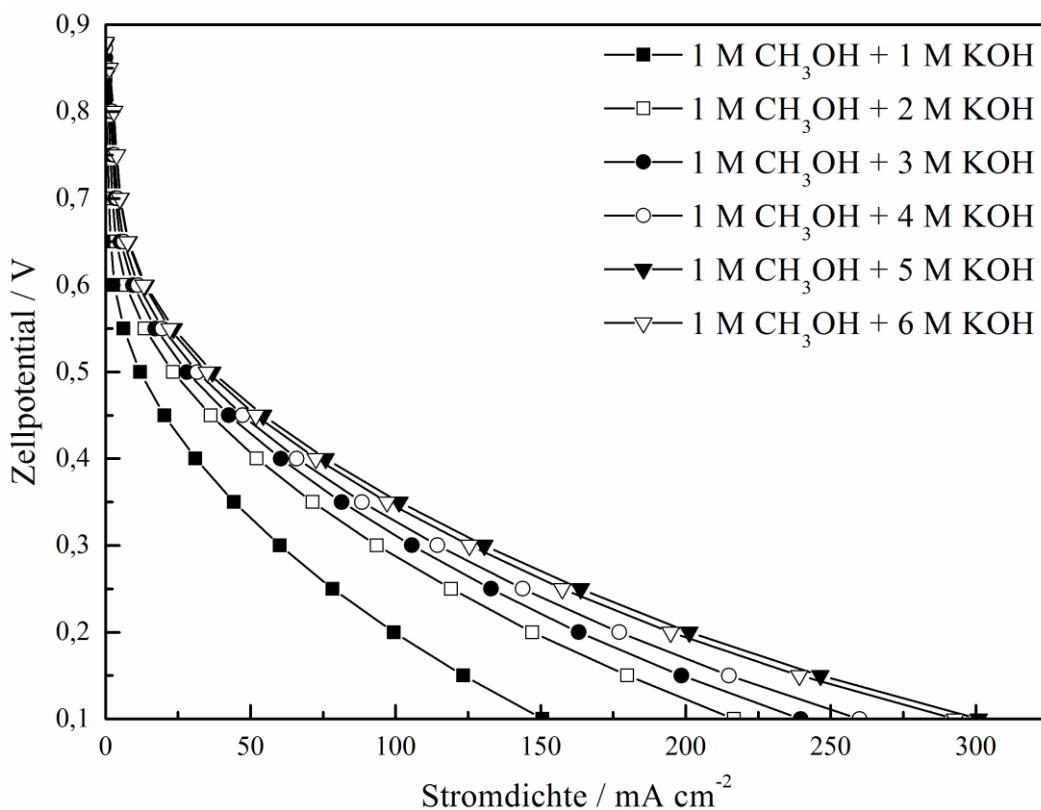
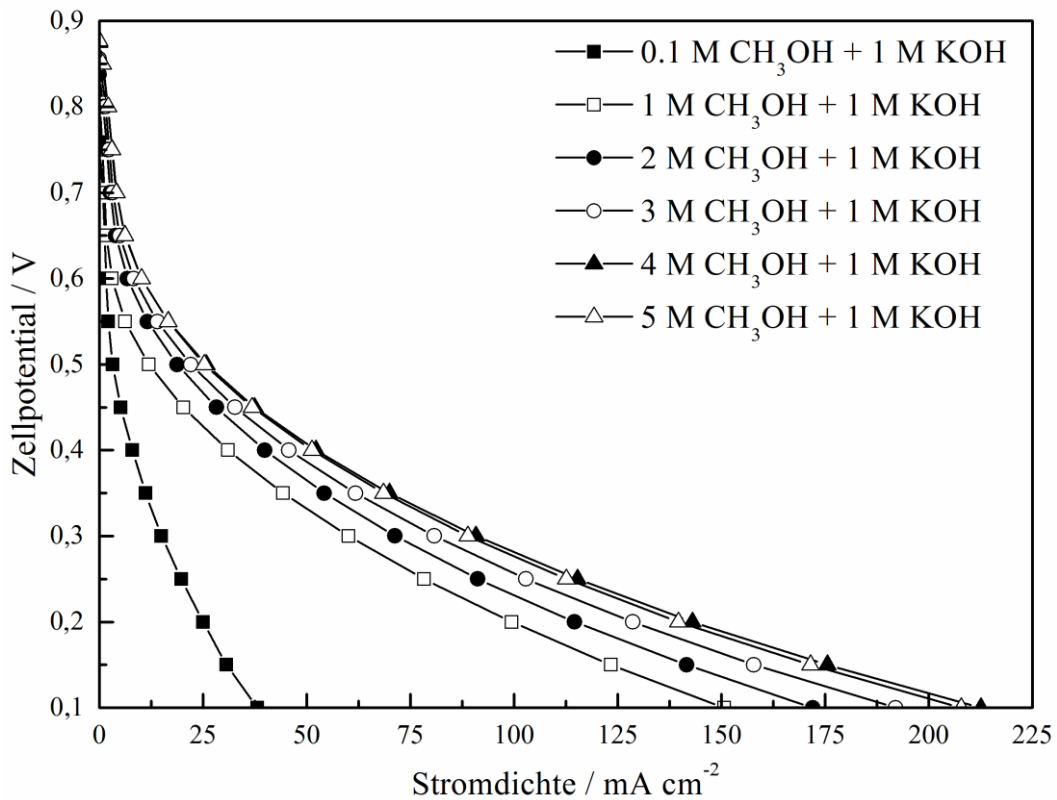


Abbildung 21: Spannung-Strom-Kurven für Einzelzellen, betrieben mit verschiedenen anodischen Brennstoffzusammensetzungen: Variation der Methanolkonzentration (oben) und Kaliumhydroxidkonzentration (unten).

7. Untersuchung der Elektrooxidation von Methanol an bimetallicen Katalysatoren in alkalischen Medium

Die Elektrooxidation von Methanol im Alkalischen verläuft an metallischen Katalysatoren, wie in Abbildung 3 dargestellt, über einen komplexen Reaktionsmechanismus. Die Untersuchungen dieser Reaktion an den synthetisierten, bimetallicen PdM/C Katalysatoren wird daher in zwei Unterkapitel gegliedert: die physikalische Charakterisierung der Katalysatoren und elektrochemische Untersuchungen der Methanoloxidation an den bimetallicen Katalysatoren.

7.1. Physikalische Charakterisierung der synthetisierten Pd/C, M/C und PdM/C Katalysatoren

Um den Einfluss der verschiedenen Mischmetalle auf den Palladium-basierten Elektrokatalysator zu untersuchen, wurden PdM/C Katalysatoren (M = Ag, Ni, Rh, Ru) mit verschiedenen Pd:M-Verhältnissen hergestellt. Schon 2001 zeigten Hoster *et al.*, dass die elementare Zusammensetzung und Metallpartikelstruktur einen direkten Einfluss auf die katalytische Aktivität von PtRu bezüglich der elektrochemischen Methanoloxidation hat [198]. Daher ist es zwingend notwendig, die Katalysatoren zu untersuchen und Fragen rund um die Beschaffenheit dieser Katalysatoren, wie z.B. die Metallbeladung, Zusammensetzung der Metalle, Kristallit- bzw. Partikelgrößen oder Morphologie, zu klären. Wie in Kap. 5.2.1 erwähnt, wird an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass sich die Katalysatorbezeichnungen auf die Massenverhältnisse der Metalle im Katalysator und nicht auf das Vorhandensein intermetallischer Phasen beziehen (s. Massenverhältnisse in Tab. 7).

7.1.1. Katalysatorbeladung und Elementaranalyse

Bei der Synthese der Elektrokatalysatoren wurde eine Metallbeladung auf Kohlenstoff von 20 wt% angestrebt. Die tatsächliche Metallbeladung wurde mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt. Für die Untersuchungen wurden nicht nur bimetalliche Katalysatoren, sondern auch die ausgesuchten Metalle, allein auf Kohlenstoff abgeschieden, hergestellt. Tabelle 7 enthält eine Zusammenfassung der hergestellten Katalysatoren, deren Metallbeladung und Metallzusammensetzung. Die Auswertung der Metallbeladung ergibt eine gute Übereinstimmung der mittels TGA gefundenen Werte mit dem theoretisch vor der Synthese errechneten Wert von 20 wt%. PdRh/C und PdAg/C zeigen die höchste Abweichung vom theoretischen Wert mit 21,3 wt%, was einer prozentualen Abweichung von 6,5 % entspricht. Bis auf Pd₃Ni/C zeigen alle Katalysatoren eine höhere Metallbeladung als errechnet, was sich über den Verlust von Kohlenstoff während der Synthese durch die Spülung des Synthesegemischs mit Schutzgas erklärt.

Die Bestimmung der Metallzusammensetzung zeigt, dass die experimentell bestimmten Werte mit den theoretisch erwarteten Werten übereinstimmen. Die gefundenen Werte für die Metallbeladung und Metallzusammensetzung wurden zur Berechnung der Massenstromdichten aus elektrochemischen Messungen genutzt.

Tabelle 7: Metallbeladung auf Kohlenstoff (aus TGA) und die metallische Zusammensetzung (aus ICP-OES) der synthetisierten Elektrokatalysatoren.

Katalysator	Beladung [wt%]	Theo. Pd:M ¹ - Verhältnis [wt%]	Exp. Pd:M ¹ - Verhältnis [wt%]	Gitterkonstante, a [Å]	Kristallitdurch- messer, d _{XRD} [nm]	Partikeldurch- messer, d _{TEM} [nm]
Pd/C	21,0	100:0	100:0	3,894 ± 0,005	3,6	2,4 ± 0,7
Ru/C	20,4	0:100	0:100	Amorph	-	3,1 ± 0,8
Rh/C	19,9	0:100	0:100	Amorph	-	-
Ag/C	20,9	0:100	0:100	4,083 ± 0,006	14,8	12,7 ± 3,3
Ni/C	20,4	0:100	0:100	Amorph	-	4,2 ± 1,0
PdNi/C	21,1	50:50	50:50	3,892 ± 0,008	3,1	3,1 ± 0,7
Pd ₃ Ni/C	19,6	75:25	76:24	3,891 ± 0,005	3,1	3,0 ± 0,7
Pd ₅ Ni/C	20,0	83:17	84:16	3,892 ± 0,007	3,5	2,9 ± 0,6
PdAg ₃ /C	20,7	25:75	26:74	4,021 ± 0,006	5,7	4,9 ± 1,9
PdAg/C	21,3	50:50	49:51	3,982 ± 0,006	4,2	3,9 ± 1,7
Pd ₃ Ag/C	20,3	75:25	74:26	3,937 ± 0,005	3,8	3,4 ± 1,2
PdRh ₃ /C	20,4	25:75	25:75	3,897 ± 0,006	4,3	4,1 ± 1,7
PdRh/C	21,3	50:50	51:49	3,895 ± 0,005	3,8	3,5 ± 1,3
Pd ₃ Rh/C	21,1	75:25	77:23	3,894 ± 0,006	3,6	3,1 ± 0,9
PdRu/C	20,7	50:50	51:49	3,862 ± 0,010	3,8	3,0 ± 0,8
Pd ₃ Ru/C	20,9	75:25	76:24	3,875 ± 0,007	3,8	3,0 ± 0,8
Pd ₅ Ru/C	20,9	83:17	83:17	3,879 ± 0,005	3,6	3,2 ± 0,8

¹ M = Ni, Ag, Rh oder Ru.

7.1.2. Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktogramme wurden für alle synthetisierten Katalysatoren aufgenommen. Ein Röntgendiffraktogramm kommt durch die Beugung von Röntgenstrahlung an einem kristallinen Gitter zustande, d.h. die untersuchten Partikel müssen zumindest teilkristallin sein. Ist dies der Fall, ermöglichen die Diffraktogramme sowohl die Berechnung des durchschnittlichen Kristallitdurchmessers (d_{XRD}) als auch der Gitterkonstanten (a) der kristallinen Partikel. Die Diffraktogramme sind im Anhang (Nr. 2 – 8) aufgeführt. Die aus der XRD berechneten Werte sind in Tabelle 7 aufgeführt.

7.1.2.1. Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie für M/C (M = Pd, Ru, Rh, Ag, Ni)

Für die Proben, bei denen die Metalle unvermischt abgeschieden sind, zeigen alle Diffraktogramme einen Peak bei 25° , welcher dem C(002) Peak des hexagonalen Kohlenstoffkristallgitters zuzuordnen ist.

Für die Metalle gilt, dass nur Pd/C und Ag/C aus kristallinen Strukturen mit typischen Diffraktogrammen für das kubisch-flächenzentrierte (engl. *face centered cubic*, fcc) Kristallgitter bestehen. Diese stimmen mit den Powder Diffraction Files des International Centre for Diffraction Data für Palladium (No. 89-4897) und Silber (No. 04-0783) überein. Für Pd und Ag stimmen die gefundenen Gitterkonstanten mit $a_{\text{Pd}} = 3,894 \text{ \AA}$ und $a_{\text{Ag}} = 4,083 \text{ \AA}$ unter Berücksichtigung des errechneten Fehlers mit den Literaturwerten der Gitterkonstanten von Ag und Pd überein. Durch Anwendung der Scherrer-Gleichung ist die durchschnittliche Kristallitgröße für Pd/C und Ag/C auf 3,6 und 14,6 nm bestimmt worden. Die unterschiedlichen Kristallitgrößen lassen darauf schließen, dass der Effekt durch den oberflächenaktiven Stoff (Natriumcitrat), welcher die Bildung von möglichst kleinen Nanopartikeln bei der Metallpartikelsynthese ermöglichen soll, für Ag weniger stark ausfällt als für Pd.

Für die restlichen Metalle (Ni/C, Rh/C und Ru/C) sind nur Teilpeaks oder keine Peaks außer dem für Kohlenstoff charakteristischen C(002) Peak zu beobachten. Da durch die Elementaranalytik das Vorhandensein der Metalle nachgewiesen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Metallpartikel amorph vorliegen. Eine Berechnung von d_{XRD} oder der Gitterkonstanten ist deswegen in diesen Fällen nicht möglich.

7.1.2.2. Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie für PdM/C (M = Ru, Rh, Ag, Ni)

Allgemein zeigen die Diffraktogramme für PdM/C (M = Ru, Rh, Ag, Ni) Katalysatoren alle für die fcc-Kristallstruktur von Pd typischen Peaks.

Im Fall von $\text{Pd}_X\text{Ni}_Y/\text{C}$ und $\text{Pd}_X\text{Rh}_Y/\text{C}$ (X = 5, 3 oder 1; Y = 1 oder 3) stimmen die Peaklagen exakt mit denen von Pd/C überein. Die errechneten Gitterkonstanten (Tab. 7) stimmen ebenfalls innerhalb des berechneten Fehlers mit denen von Pd/C überein. Beide Tatsachen deuten darauf hin, dass nur Pd-Kristalle in diesen bimetallischen Katalysatoren detektiert wurden und dass Pd mit Ni bzw. Rh nicht als Legierung, sondern als Gemisch vorliegt. Die errechneten durchschnittlichen Kristallitgrößen (d_{XRD} in Tab 7) sind daher nicht aussagekräftig, was die tatsächlichen Partikelgrößen angeht.

Für $\text{Pd}_X\text{Ru}/\text{C}$ (X = 5, 3 oder 1) sind die Peaks für Pd in den Röntgendiffraktogrammen mit steigendem Anteil an Ru im Katalysator leicht zu höheren Beugungswinkeln verschoben. Eine Vergrößerung des Pd(111)-Peaks für Pd/C und $\text{Pd}_X\text{Ru}/\text{C}$ ist in Abbildung 22 zur Verdeutlichung der Peakverschiebung gezeigt. Während für Pd/C und $\text{Pd}_5\text{Ru}/\text{C}$ der Beugungswinkel für den Pd(111)-Peak sehr ähnlich ist mit $2\theta_{(111),\text{Pd}} = 39,9^\circ$ und $2\theta_{(111),\text{Pd}_5\text{Ru}} = 40,0^\circ$, verschiebt er sich mit dem höheren Anteil an Ruthenium zu $2\theta_{(111),\text{Pd}_3\text{Ru}} = 40,1^\circ$ und $2\theta_{(111),\text{PdRu}} = 40,3^\circ$. Mit der Verschiebung der Peaks geht auch eine Verringerung

der Gitterkonstante des Pd-Kristallgitters mit steigendem Ru-Anteil einher. Gasteiger *et al.* untersuchten PtRu-Katalysatoren für die Methanolelektrooxidation im Sauren und fanden für diese Katalysatoren den gleichen Zusammenhang. Mit steigendem Ru-Anteil veränderte sich die Gitterkonstante von Pt leicht zu geringeren Werten. Obwohl Ruthenium selbst in der hexagonal-dichtesten Kugelpackung mit den Gitterkonstanten $a = 2,706 \text{ \AA}$ und $c = 4,282 \text{ \AA}$ kristallisiert, schlossen die Autoren aus der Veränderung der Gitterkonstante von Pt, dass PtRu als Legierung vorliegt [199]. Da die gleiche Tendenz auch für $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ beobachtet wird, wird daraus geschlossen, dass Pd mit Ru in $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ zumindest teilweise legiert. Die für $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ gefundenen Kristallitgrößen weichen nicht stark von Pd/C ab.

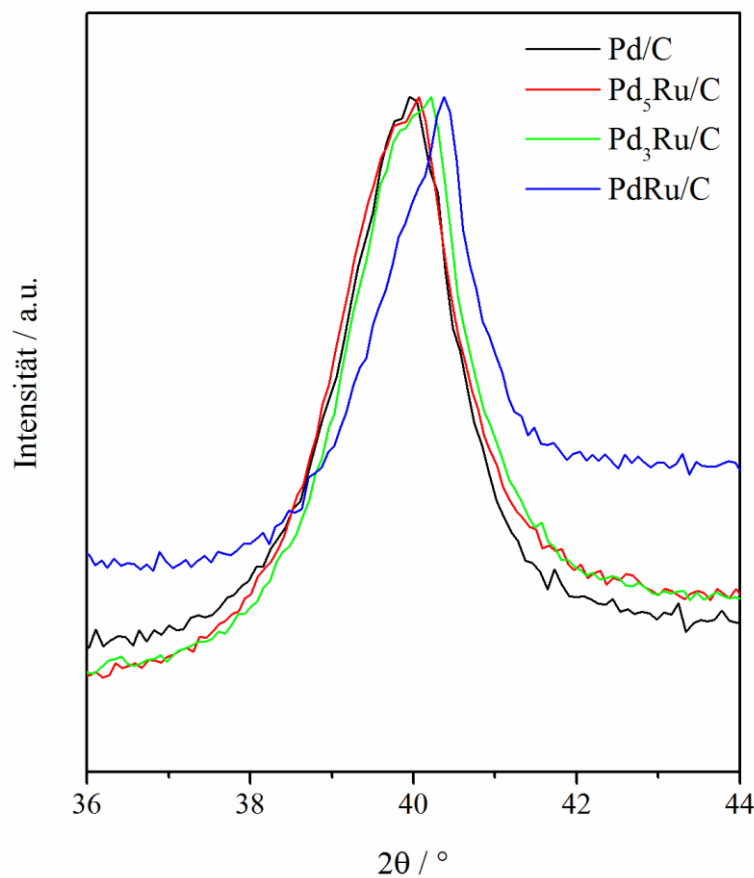


Abbildung 22: Verschiebung des Pd(111)-Peaks in Diffraktogrammen von Pd/C und $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ mit steigendem Ru-Anteil.

$\text{Pd}_x\text{Ag}_y/\text{C}$ ($X = 3$ oder 1 ; $Y = 1$ oder 3) zeigt ein ähnliches Verhalten wie $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$. Allerdings ist dieses stärker ausgeprägt. Die Pd(111)-Peaks sind mit steigendem Ag-Anteil zu kleineren Beugungswinkeln verschoben ($2\theta_{(111),\text{Pd}} = 39,9^\circ$, $2\theta_{(111),\text{Pd}_3\text{Ag}} = 39,5^\circ$, $2\theta_{(111),\text{PdAg}} = 39,1^\circ$, $2\theta_{(111),\text{PdAg}_3} = 38,2^\circ$). Dementsprechend gleicht sich auch die Gitterkonstante mit steigendem Ag-Anteil der Gitterkonstante von Ag an. Es kann daraus geschlossen werden, dass bei der hier benutzten Synthese Pd_xAg_y -Legierungspartikel entstehen. Dies wurde auch schon von anderen Forschungsgruppen gefunden [27,177]. Die Kristallitgrößen für $\text{Pd}_x\text{Ag}_y/\text{C}$ nehmen mit steigendem Ag-Anteil deutlich zu. Da Ag/C eine deutlich höhere Kristallitgröße

aufweist als Pd/C, ist die Größenzunahme für Pd_xAg_y/C ähnlich wie bei Ag/C durch die schlechte Interaktion mit dem oberflächenaktiven Natriumcitrat begründet.

Grundsätzlich zeigen die PdM/C Katalysatoren ähnliche Kristallitgrößen wie Pd/C. Da die Kristallitgrößen nicht mit den Abmaßen der Nanopartikel auf Kohlenstoff gleichzusetzen sind, ist eine weitere bildgebende Methode (hier: TEM) notwendig, um die real vorliegenden Partikel zu analysieren.

7.1.3. Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie ist die Transmissionselektronenmikroskopie ein bildgebendes Verfahren, welches auch die Darstellung von nicht-kristallinen (amorphen) Partikeln erlaubt. In diesem Fall wird der durchschnittliche Partikeldurchmesser durch Ausmessen der Partikel bestimmt.

Die Partikelgrößen haben einen direkten Einfluss auf die elektrokatalytische Aktivität eines Katalysators. Eine Studie über PtRu-Katalysatoren zeigte zum Beispiel, dass Partikeldurchmesser um 3 nm ideal für die Elektrooxidation von Methanol im Sauren sind [200]. Im Alkalischen verglichen Tripkovic *et al.* Pt-Nanopartikel verschiedener Größen für die elektrochemische Methanoloxidation im Alkalischen. Die Autoren beobachteten, dass Pt-Partikel mit Durchmessern von 3 – 6 nm katalytisch aktiver sind als Pt-Partikel mit größeren Durchmessern (4 – 32 nm) [91]. Daher wird in dieser Arbeit ebenfalls ein Partikeldurchmesser im Bereich 3 – 6 nm angestrebt.

Die Partikelmorphologie hat ebenfalls einen Einfluss auf die katalytische Aktivität bezüglich der Methanoloxidation. Dies wurde sowohl im Sauren als auch im Alkalischen für Platin intensiv untersucht [91,201,202]. Für die hier vorgestellte Arbeit ist es daher aus Gründen der Vergleichbarkeit wichtig, dass die Katalysatoren keine starken Unterschiede in der Morphologie zeigen.

7.1.3.1. Partikelgrößenverteilungen für M/C (M = Pd, Ru, Rh, Ag, Ni)

Die Partikeldurchmesser werden aus TEM-Bildern über sog. Histogramme (Partikeldurchmesserhäufigkeitsverteilungen) bestimmt. Repräsentative TEM-Bilder von M/C sind in Abbildung 23 gezeigt.

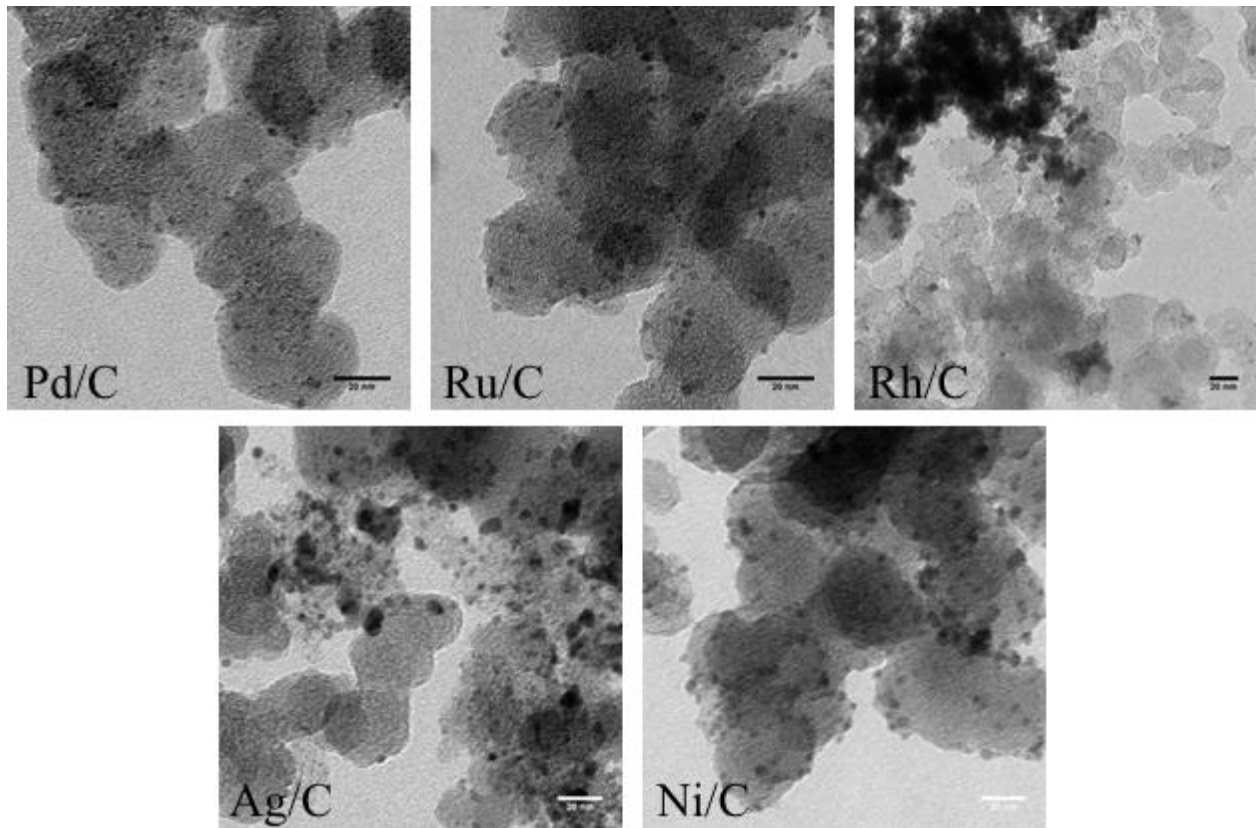


Abbildung 23: Repräsentative TEM Bilder der M/C (M = Pd, Ru, Rh, Ag, Ni) Proben.

Für Pd/C, Ru/C und Ni/C sind die Metalle gleichmäßig und in einer uniformen Größe auf dem Kohlenstoff als Nanopartikel verteilt. Dies zeigt sich auch in den Histogrammen zu diesen Proben, welche in Abbildung 24 gezeigt sind. Die Histogramme zeigen zwar eine Zunahme der Partikeldimensionen in der Reihe Pd/C, Ru/C, Ni/C, weisen aber dennoch eine enge Durchmesser-Verteilung auf. Aus den Histogrammen ergeben sich durchschnittliche Partikelgrößen von $2,4 \pm 0,7$ nm, $3,1 \pm 0,8$ nm und $4,2 \pm 1,0$ nm für Pd/C, Ru/C und Ni/C. Diese liegen alle in dem vorher festgelegten Idealbereich von 3 – 6 nm. Die stärkste Variation in den Partikelgrößen zeigt in diesen drei Katalysatoren die Ni/C-Probe, für die Partikel mit einer Größe bis zu 9,5 nm im Histogramm gezeigt sind. Allerdings machen die Partikel, welche $\geq 7,5$ nm sind, unter 10 % der gezählten Partikel aus.

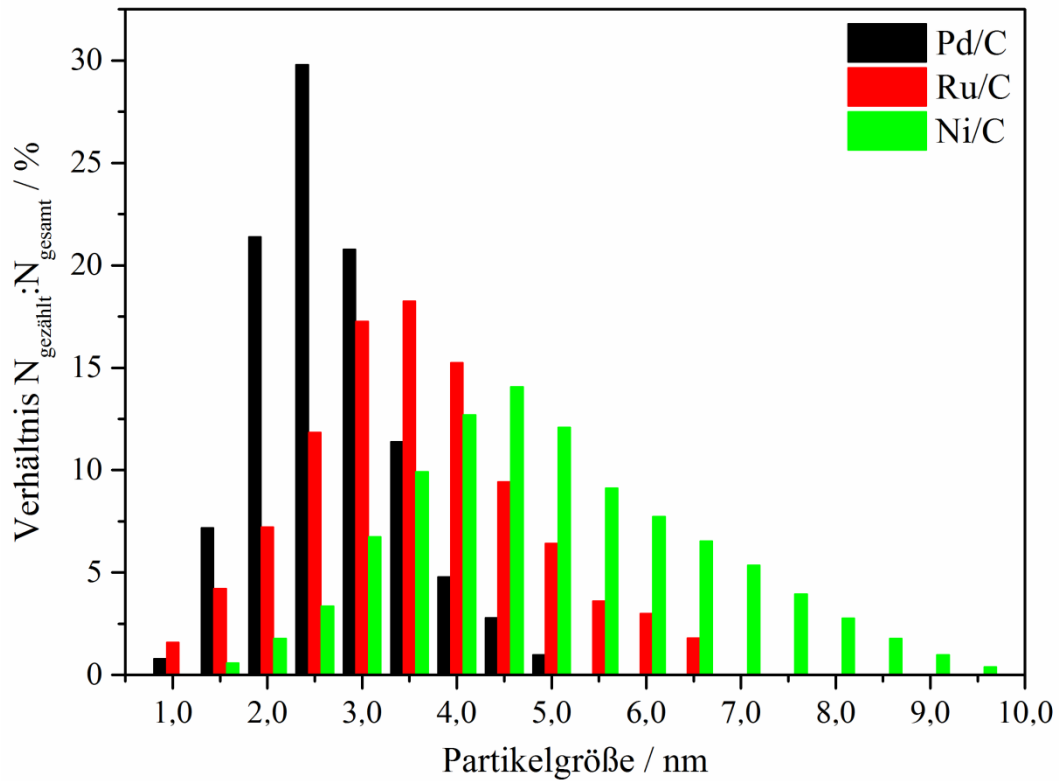


Abbildung 24: Histogramme für die abgemessenen Partikeldurchmesser für Pd/C, Ru/C und Ni/C.

Für Ag/C sind die abgeschiedenen Ag-Partikel deutlich größer als für die vorher beschriebenen M/C-Proben. Außerdem zeigen sie auch eine breite Größenverteilung, wie in Abbildung 25 dargestellt ist. Daraus resultiert der größere Wert für d_{TEM} mit 12,7 und auch der relativ große Fehler von $\pm 3,3$ nm. Diese Beobachtung deckt sich mit den mittels XRD gefundenen größeren Kristallitgrößen für Ag/C im Vergleich zu Pd/C.

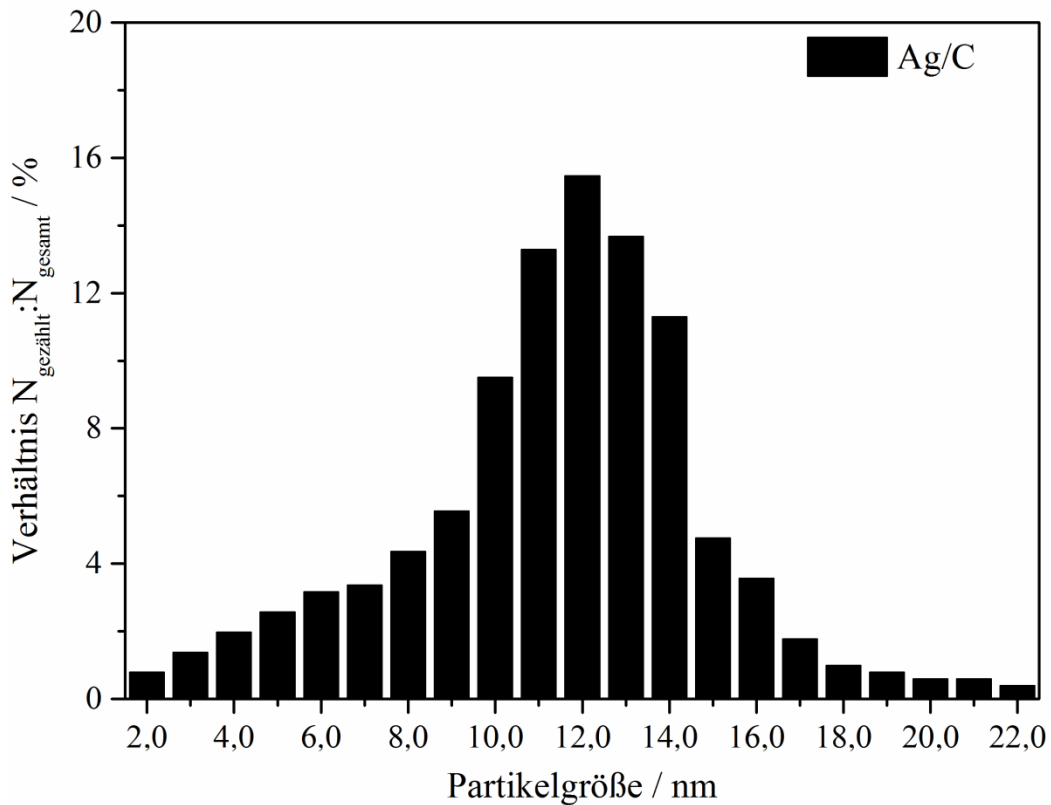


Abbildung 25: Histogramm für die abgemessenen Partikeldurchmesser für Ag/C.

Rh/C zeigt ein vollkommen unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu den anderen Metallen. Wie in Abbildung 23 zu sehen, bildet Rh auf Kohlenstoff Nanopartikel, welche stark agglomerieren und sich nicht gleichmäßig auf dem Kohlenstoff verteilen. Eine sinnvolle Auswertung der TEM-Bilder ist daher nicht durchführbar.

7.1.3.2. Partikelgrößenverteilungen für PdM/C ($M = Ru, Rh, Ag, Ni$)

Da alle PdM/C ($M = Ru, Rh, Ag, Ni$) Katalysatoren uniform verteilte Nanopartikel mit engen Partikeldurchmesserverteilungen aufweisen, werden im Folgenden nur die dazugehörigen Histogramme gezeigt. Im Anhang sind repräsentative TEM Bilder für alle PdM/C Katalysatoren abgelegt (Nr. 9 – 12).

Pd_xRu/C und Pd_xNi/C ($X = 5, 3, 1$) bestehen hauptsächlich aus Nanopartikeln, die einen Durchmesser um 3 nm besitzen (s. Tab. 7), was aus den Histogrammen entnommen werden kann (Abb. 26).

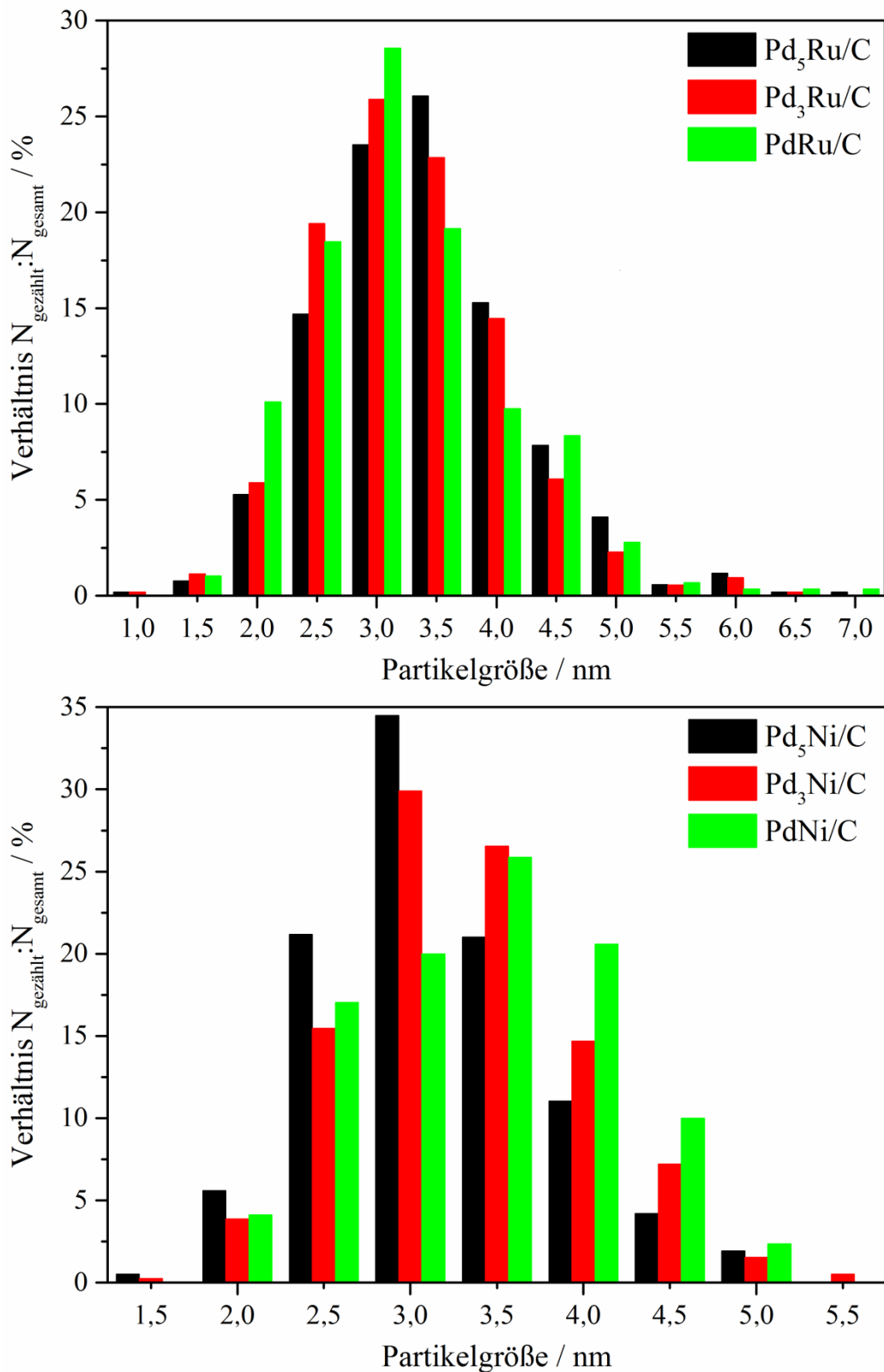


Abbildung 26: Histogramme für die Partikeldurchmesser für Pd_xRu/C und Pd_xNi/C (X = 5, 3, 1).

Für Pd_xNi/C nehmen die Werte für d_{TEM} leicht mit steigendem Ni-Anteil zu. Dies korreliert mit den für Pd/C und Ni/C gefundenen Unterschieden in den Werten für d_{TEM} . Pd_xRu/C weist diesen Trend nicht auf.

Obwohl Ag und Rh, allein abgeschieden auf C, deutlich größere Nanopartikel als Pd/C und im Fall von Rh Agglomeration zeigen, weisen $\text{Pd}_x\text{Ag}_y/\text{C}$ und $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ ($X = 3, 1$; $Y = 1, 3$) durchschnittliche Partikeldurchmesser von 3,1 – 4,9 nm auf. Eine Zunahme der Partikelgrößen mit steigendem Anteil von Ag bzw. Rh ist auch hier zu beobachten (siehe Histogramme Abb. 27).

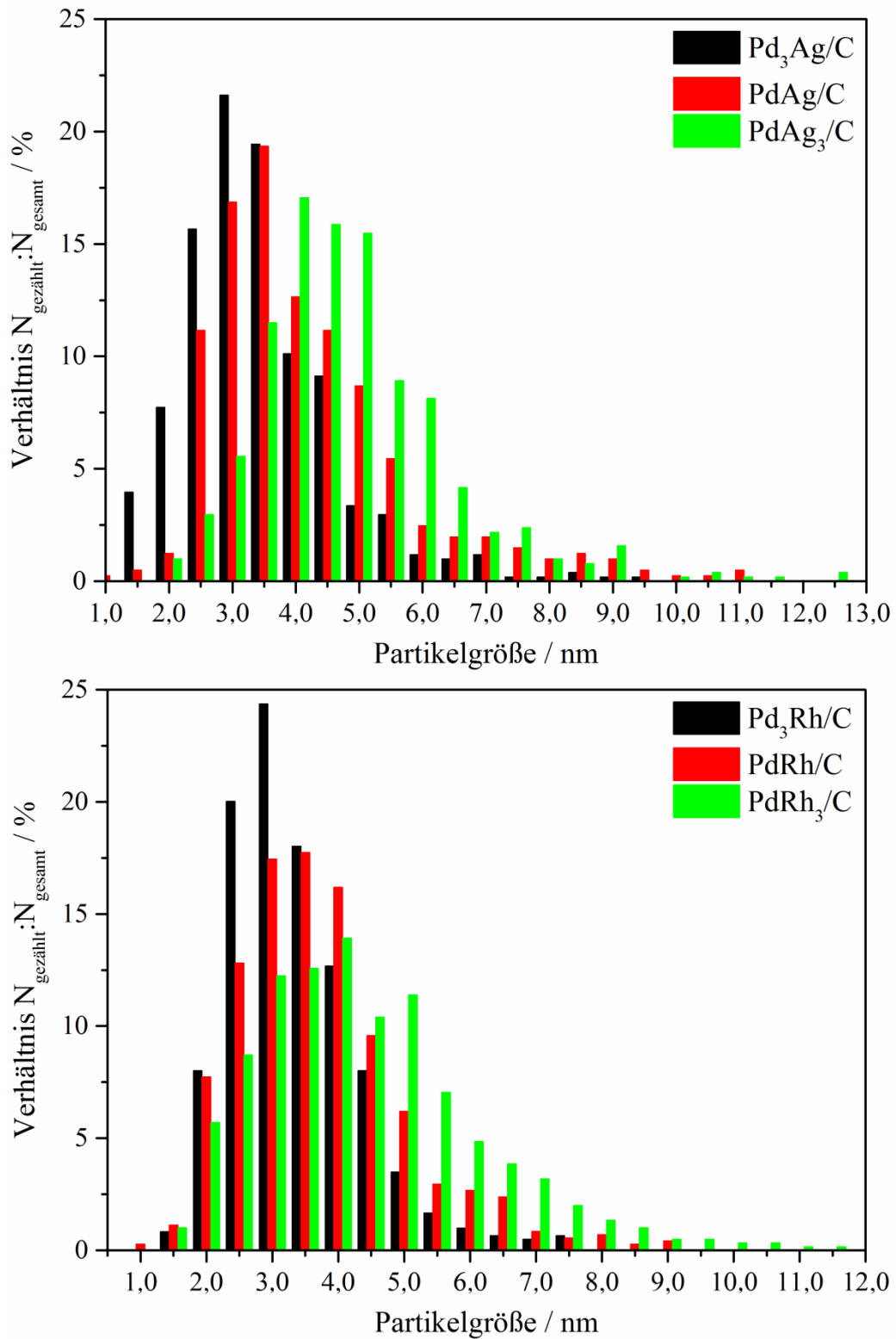


Abbildung 27: Histogramme für die Partikeldurchmesser für $\text{Pd}_x\text{Ag}_y/\text{C}$ und $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ ($X = 3, 1$; $Y = 1, 3$).

Sowohl bei $\text{Pd}_x\text{Ag}_y/\text{C}$ als auch bei $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ zeigen die Katalysatoren im Mischungsverhältnis $\text{Pd}:\text{M} = 1:3$ die breiteste Verteilung. PdRh_3/C tendiert wie Rh/C zur Agglomeration, allerdings in geringerem AusmaÙe. Teilweise liegen die Partikel in PdRh_3/C in Agglomeraten von 2 – 5 Partikel zusammen. PdRh_3/C ist der einzige Katalysator, für den dieses Phänomen beobachtet wird.

Aufgrund der im Allgemeinen uniformen Belegung der Partikel auf Kohlenstoff, der engen Partikeldurchmesser- und der durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 3 – 5 nm der PdM/C Katalysatoren, ist davon auszugehen, dass in späteren elektrochemischen Untersuchungen Effekte wie Größen- oder Strukturunterschiede nicht maßgeblich für eventuelle elektrokatalytische Unterschiede sind. Daher sind diese Katalysatoren gut untereinander und mit Pd/C vergleichbar.

7.1.4. Kurzzusammenfassung der physikalischen Charakterisierung

Die nasschemische Reduktion von Metall-Salzen in Gegenwart von dispergiertem Kohlenstoff mit Natriumborhydrid in Anwesenheit von dem oberflächenaktiven Natriumcitrat führt zu runden, auf C abgeschiedenen Nanopartikeln mit wohl definierten und reproduzierbaren Metallbeladungen und $\text{Pd}:\text{M}$ -Verhältnissen.

Die Legierungsbildung ist vom jeweiligen zugemischten Metall abhängig. Während die Röntgendiffraktogramme und die Analyse der Gitterkonstanten die Legierungsbildung zwischen Pd (fcc-Kristallgitter) und Ag (fcc-Kristallgitter) beweisen, ist Ru (hcp-Kristallgitter) nur teilweise legiert. $\text{Pd}_x\text{Ni}/\text{C}$ und $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ (beide fcc-Kristallgitter) liegen als Metallgemisch vor. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Legierungsbildung förderlich für die elektrochemische Aktivität eines Katalysators ist. Dies wurde z.B. ausführlich an PtRu-Katalysatoren für die DMFC untersucht [199,203]. Daher müssen die gefundenen Unterschiede für die spätere elektrochemische Bewertung berücksichtigt werden.

Die Kristallit- und Partikeldurchmesser aus XRD und TEM Untersuchungen zeigen eine gute Übereinstimmung miteinander. Grundsätzlich sind die Werte für $d_{\text{XRD}} > d_{\text{TEM}}$, was durch das untere Detektionslimit des Röntgendiffraktometers (ca. 20-30 Å) begründet ist. In der Analyse der TEM Bilder werden allerdings auch Partikel unter dem Detektionslimit analysiert. Im Allgemeinen sind die Partikeldurchmesser im Bereich von 3 – 5 nm für Pd/C und PdM/C Katalysatoren, was eine gute Vergleichbarkeit der Katalysatoren bezüglich der späteren elektrochemischen Untersuchungen gewährleistet.

Nanopartikel-Agglomerate sind in Rh/C und PdRh_3/C zugegen. Grundsätzlich führt Agglomeratbildung zu einer Verminderung von elektrochemisch aktiver Oberfläche [204]. Daher muss ein eventuell auftretender negativer Effekt auf die elektrokatalytische Aktivität der Methanoxidation für diese Proben beachtet werden.

7.2. Elektrochemische Untersuchungen der Methanoxidation im alkalischen Medium

Die elektrochemische Untersuchung der Methanoxidation an bimetallicen Katalysatoren und der Einfluss von Mischmetallen auf Pd-Katalysatoren steht im Mittelpunkt dieser Arbeit, da das Verständnis der am Katalysator ablaufenden Prozesse in der anodischen Katalysatorschicht fundamentale Bedeutung für die Weiterentwicklung der ADMFC haben. Im Folgenden wird zuerst die Arbeit in konventionellen 3-Elektrodenaufbauten dargelegt, mithilfe derer das optimale Pd:M-Verhältnis festgelegt wird. Weiterführende Arbeiten an ausgewählten Katalysatoren werden danach gezeigt.

7.2.1. Potentiodynamische und potentiostatische Untersuchungen im stationären Elektrolyt

Elektrochemische Messmethoden wie CV und CA in einem 3-Elektrodenaufbau in einer Halbzelle mit stationärem Elektrolyt geben erste Aufschlüsse über die Prozesse, die an Katalysatoren im Grundelektrolyt (0,5 M KOH) sowie in methanoliger Lösung (0,5 M KOH + 0,5 M CH₃OH) vor sich gehen. Mittels CV im Grundelektrolyt wird die Sauerstoffadsorbatbildung (z.B. OH_{ads}), welche einen Einfluss auf die Methanoxidation hat (s. Gl. 14 – 17 & Abb. 3), und die Stabilität dieser Adsorbate untersucht. In CH₃OH-haltiger Lösung werden für die Methanoxidation wichtige Kennwerte, wie das Onset-Potential, die maximale Massenstromdichte und der Verfall der Massenstromdichte über die Zeit, via CV und CA ermittelt. Nachfolgend werden diese Untersuchungen an Pd/C, M/C und PdM/C Katalysatoren (M = Ru, Rh, Ag, Ni) gezeigt und mit kommerziellem Pt/C verglichen. Diese Untersuchungen sind die Grundlage zur Auswahl von Katalysatoren, welche näher untersucht werden sollen.

7.2.1.1. Potentiodynamische Untersuchungen im Grundelektrolyten

Wie in Abbildung 3 in Kapitel 1.2.2. gezeigt, ist die Bildung von Sauerstoffadsorbaten wie OH_{ads} auf dem Katalysator notwendig, um Methanolspezies, welche auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert sind, zu dehydrieren und CO_{ads} zu oxidieren. Die Belegung der Katalysatoroberfläche mit Sauerstoffspezies entsteht über die Interaktion der Katalysatoroberfläche mit Wasser (bzw. H⁺ oder OH⁻). Dieser Vorgang wird oft auch als Wasseraktivierung bezeichnet. Daher sind erste Untersuchungen im Grundelektrolyt von fundamentaler Bedeutung für die Bewertung der Katalysatoren.

Cyclische Voltammogramme der verschiedenen Metalle auf Kohlenstoffträger im Grundelektrolyt sind in Abbildung 28 gezeigt. Alle Metalle zeigen für sie übliche Voltammogramme in alkalischer Lösung.

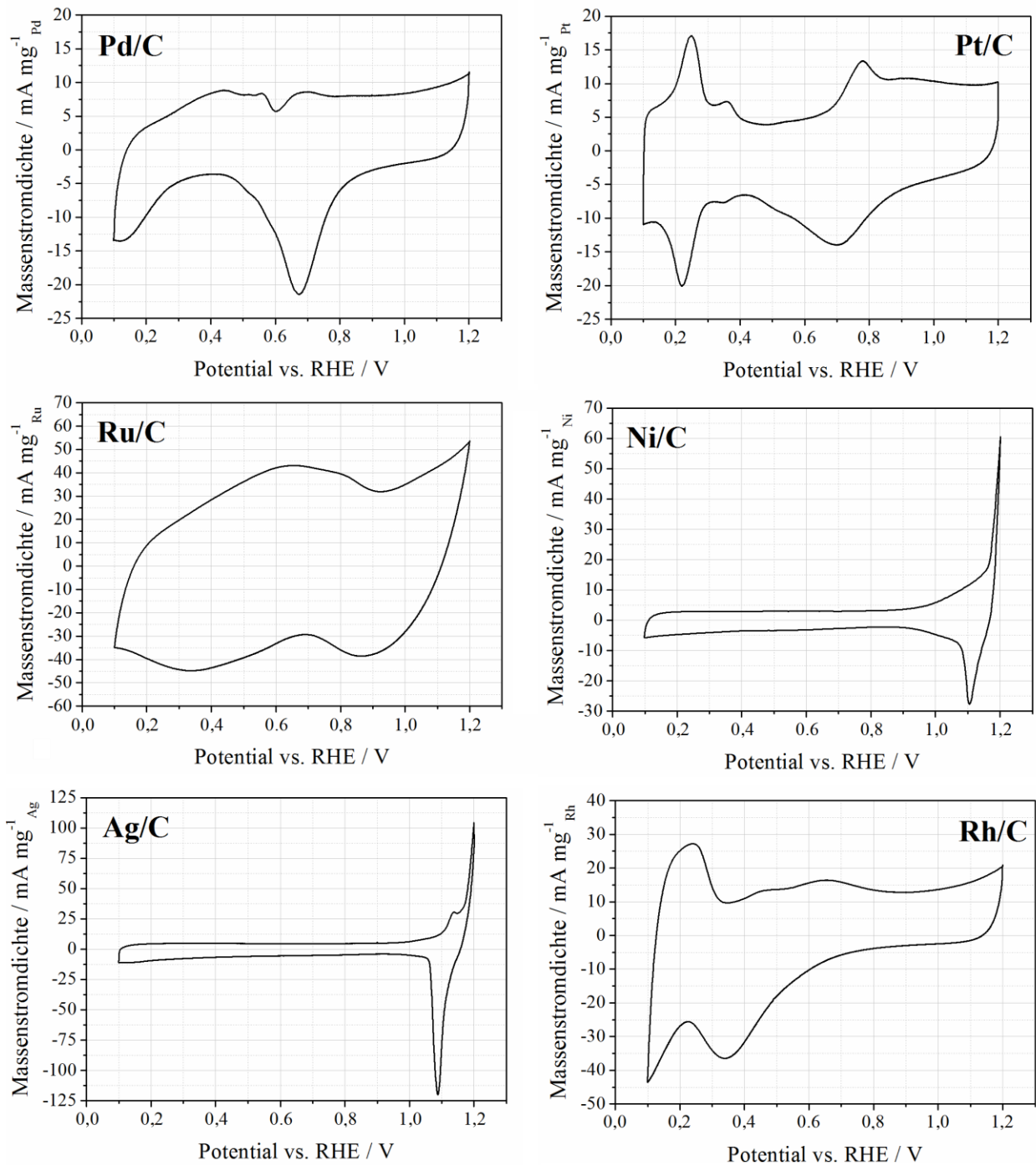
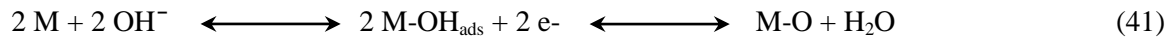


Abbildung 28: Cyclische Voltammogramme von M/C (M = Pt, Pd, Ru, Rh, Ag, Ni) in entgaster 0,5 M KOH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s⁻¹.

Pd/C zeigt im Vergleich zur Literatur ein für Pd im Alkalischen typisches cyclisches Voltammogramm [205]. Die Wasserstoffadsorption zeigt sich im kathodischen Scan bei Potentialen < 0,4 V. Nach Umkehr des Potentials bei 0,1 V erfolgt die H_{ads}-Desorption zwischen 0,1 und 0,6 V. Getrennt durch einen Doppelschichtbereich bei ca. 0,6 V beginnt bei weiterer Erhöhung des Potentials die Adsorption von Sauerstoffspezies. Im kathodischen Scan ist neben der H-Adsorption noch ein breiter Peak mit einem Maximum bei 0,675 V zu erkennen, welcher der Desorption der Sauerstoffadsorbate zugeordnet ist. Die Reak-

tionsgleichungen, die zu den hier beobachteten Stromsignalen führen, sind, wie folgt, allgemein für Metalloberflächen (M) aufgeführt:



Bei Potentialen $< 0,1$ V und $> 1,2$ V kommt es allmählich zur Entstehung von H_2 bzw. O_2 , was in dieser Arbeit nicht untersucht wird.

Das CV von Platin in alkalischer Lösung ist aus zahlreicher Literatur, welche auch Standardwerke der Elektrochemie umfasst, bekannt [18,23,89,119]. Im Potentialbereich zwischen 0,1 und 0,4 V sind die Peaks, die der H-Adsorption bzw. -Desorption zuzuschreiben sind, vorzufinden. Analog zu Pd/C ist der H-Bereich vom Bereich der Sauerstoffadsorption bzw. -desorption durch einen Doppelschichtbereich getrennt. Im anodischen Scan beginnt die Bildung der O-Adsorbate ab 0,6 V. Der Pt-O-Reduktionspeak im kathodischen Scan hat bei 0,697 V das Maximum.

Das cyclische Voltammogramm von Ru/C besitzt einen breiten Peak (von 0,3 bis 0,9 V) im anodischen und zwei breite Peaks (Maxima bei 0,332 V und 0,862 V) im kathodischen Scan. Im Vergleich zu Pd/C und Pt/C, bei denen die Peaks eindeutig Adsorptions- und Desorptionsvorgängen an der Elektrode zugewiesen werden können, zeigt Ru/C keine eindeutigen Peaks, was auf pseudokapazitives Verhalten schließen lässt. Dieses Verhalten ist von Rutheniumoxid-Elektroden bekannt. Wu *et al.* untersuchten Ruthenium, welches auf Kohlenstoffnanoröhrchen abgeschieden wurde, und erhielten das gleiche Stromsignal, wie das hier gezeigte. Mittels XRD stellten sie fest, dass das abgeschiedene Ruthenium zu großen Teilen aus RuO_2 bestand [206]. Im Säuren wurde die Oxidbildung auf Ru und PtRu über Ellipsometrie verfolgt. Die Studien zu diesen Versuchen zeigen, dass adsorbierte Hydroxide schon ab einem Potential von 0,2 V auf Ru geformt werden [207–209]. Kurzweil bestätigte diese Beobachtungen und zeigte, dass adsorbierte Oxide auf Ru äußerst stabil sind und im kathodischen Scan erst bei Potentialen $< 0,3$ V (vs. SHE) reduziert werden [210]. Aus dem Vergleich der für Ru/C erhaltenen Strom-Spannung-Verläufe im Grundelektrolyten und der Literatur wird daher geschlossen, dass Ru/C unter den hier benutzten Bedingungen hauptsächlich als RuO_xH_y -Spezies ($X = 1, 2$; $Y = 0, 1$) vorliegt.

Der Strom-Spannung-Verlauf von Rh/C stimmt mit dem überein, was in der Literatur für CV-Messungen von Rh-Elektroden in 1 M NaOH publiziert wurde [211]. Der erste hohe Peak im anodischen Scan zwischen 0,10 V und 0,35 V entsteht durch die H-Desorption. Die H-Adsorption tritt im kathodischen Scan bei Potentialen $< 0,25$ V auf. Die Adsorption von Sauerstoffspezies beginnt im anodischen Scan kurz nach der H-Desorption und ist durch einen breiten Peak bei 0,65 V mit einer vorgelagerten Schulter bei 0,48 V erkenntlich. Im kathodischen Scan resultiert aus der O-Desorption der Peak mit dem Maximum bei 0,337 V. Da sowohl der O-Adsorptions- als auch O-Desorptionspeaks im Vergleich zu Pd/C zu klei-

neren Potentialen verschoben sind, wird daraus geschlossen, dass die Sauerstoffadsorbate auf Rh stabiler sind als auf Pd.

Ag/C zeigt nur bei hohen Potentialen ($> 1,0$ V) Peaks im anodischen und kathodischen Scan des in Abbildung 28 dargestellten CV. Die Peaks bei 1,14 V im anodischen und bei 1,09 V im kathodischen Scan werden der reversiblen Umformung von adsorbierten Hydroxid- und Oxidspezies zugesprochen:

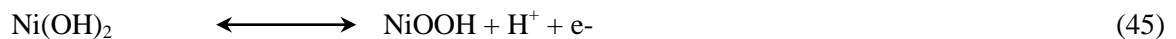


Bei noch höheren Potentialen wird Ag_2O zu AgO oxidiert, bevor Sauerstoff an der Elektrode entsteht [212–215]. Peaks für die Entstehung von OH_{ads} auf Ag sind im restlichen CV nicht zu beobachten. Iwasaki *et al.* untersuchten die OH-Belegung von Silberelektroden mittels Raman Spektroskopie und konnten selbst im Potentialbereich nahe der H_2 -Entstehung ($< 0,1$ V) adsorbierte OH auf Ag nachweisen [214]. Spätere Studien von Lützenkirchen-Hecht und Strehblow, welche die elektrochemische Doppelschicht an Ag-Elektroden in alkalischen Lösungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersuchten, bewiesen, dass Hydroxidionen selbst bei negativen Potentialen spezifisch an Silber adsorbieren, obwohl in Cyclovoltammogrammen weder OH-Adsorptions- noch OH-Desorptionspeaks zu sehen sind [212,213]. Daher wird davon ausgegangen, dass Ag/C auch bei niedrigen Elektrodenpotentialen OH_{ads} für die Methanoloxidation zur Verfügung stellen kann.

Nickel ist das unedelste der untersuchten Metalle. Aus der Literatur ist bekannt, dass es beim Eintauchen einer Nickel-Elektrode in alkalische Lösung spontan zur Formation eines $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Films auf der Metalloberfläche kommt [216–218]:



Bei höheren Potentialen entsteht dann NiOOH :



Das CV von Ni/C im Grundelektrolyten zeigt eine ähnliche Form wie das von Ag/C und stimmt mit den aus der Literatur bekannten Strom-Spannung-Verläufen überein. Demnach sind die bei Potentialen $> 0,9$ V beobachteten Ströme durch den in Gleichung 45 beschriebenen Vorgang verursacht.

Aus den Cyclovoltammogrammen für die Mischmetalle Ru, Rh, Ag und Ni ist zusammenfassend festzustellen, dass die Metalle einen oxophilen Charakter aufweisen und daher grundsätzlich dazu fähig sind, adsorbierte OH an der Metalloberfläche für die Dehydrierungsschritte und CO_{ads} -Oxidation bei der elektrochemischen Methanoloxidation zur Verfügung zu stellen. Wie die Mischmetalle mit Pd diesbezüglich interagieren, wird im Folgenden dargelegt.

Pd-basierte Katalysatoren mit Ru als Mischmetall zeigen eine starke Abhängigkeit des aufgezeichneten Stromsignals während der CV von der Katalysatorzusammensetzung, was in Abbildung 29 zu sehen ist.

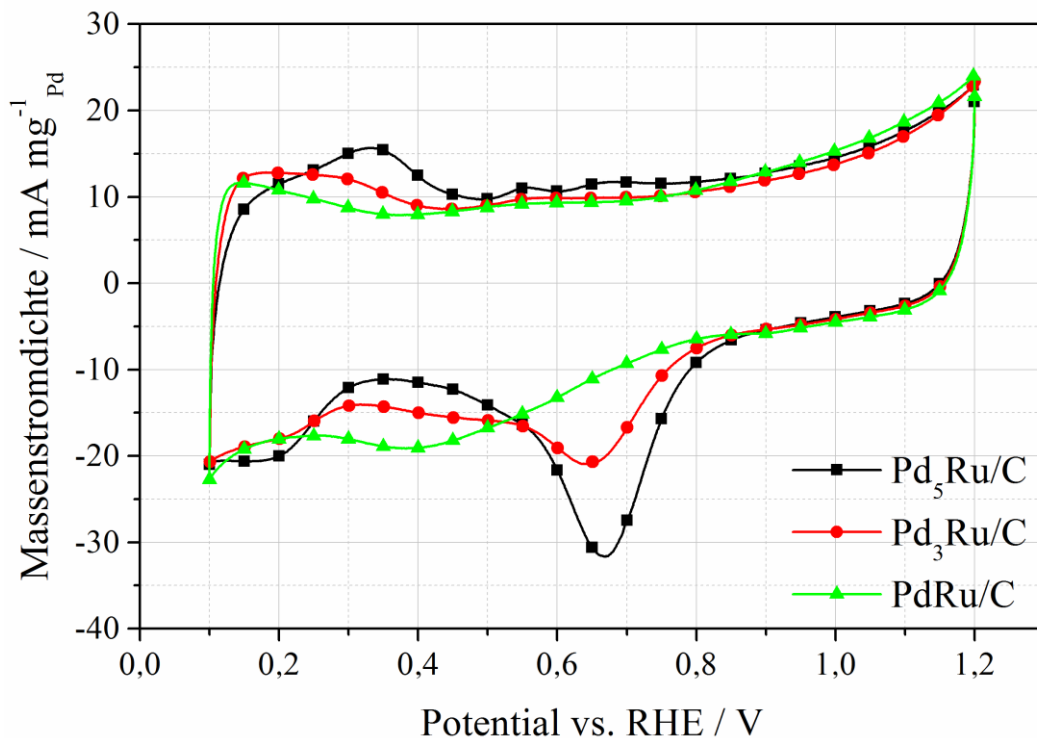


Abbildung 29: Cyclische Voltammogramme von $\text{Pd}_X\text{Ru}/\text{C}$ ($X = 5, 3, 1$) in entgaster 0,5 M KOH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s^{-1} .

Während für $\text{Pd}_5\text{Ru}/\text{C}$ in 0,5 M KOH-Lösung ein Cyclovoltammogramm, welches dem des Pd/C ähnelt, aufgenommen wird, verändert sich die Lage der Adsorptions- und Desorptionspeaks stark mit höherem Anteil an Ru. So ähnelt das CV von PdRu/C mehr dem des Ru/C als dem des Pd/C . Die Adsorption von Sauerstoffspezies verlagert sich mit steigendem Ru-Anteil von 0,5 V für $\text{Pd}_5\text{Ru}/\text{C}$ zu 0,4 V für PdRu/C . Im Vergleich zu Pd/C ist das Potential der OH-Adsorption 0,1 – 0,2 V niedriger, was dazu führt, dass OH_{ads} bei geringeren Potentialen für die Methanoloxidationsreaktion zur Verfügung stehen. Der H-Desorptionsbereich zeigt ebenfalls einen Einfluss des steigenden Ru-Anteils. Die Ladung, die während der H-Desorption übertragen wird, nimmt mit steigendem Ru-Anteil ab, was darauf schließen lässt, dass weniger H_{ads} mit steigendem Ru-Anteil adsorbiert ist. Außerdem endet der H-Desorptionsbereich bei niedrigeren Potentialen. Die Beobachtungen für die Entfernung von H_{ads} bedeuten, dass die Katalysatoroberfläche bei niedrigeren Potentialen der Adsorption von Methanol oder Hydroxidionen zur Verfügung steht. Im kathodischen Scan verschiebt sich der Desorptionspeak für Oxidspezies von 0,668 V über 0,648 V zu 0,389 V für $\text{Pd}_5\text{Ru}/\text{C}$, $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$ und PdRu/C . $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$ zeigt dabei nach dem Oxidationspeak eine Schulter im Strom-Spannung-Verlauf bei ca. 0,4 V. Aus dem Vorangegangenen ist zu schließen, dass die Stabilität der auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten OH mit steigendem Ru-Anteil zunimmt. Ein ähnliches Verhalten wurde für PtRu Katalysatoren mit verschiedenen Ru-Anteilen im Sauren

festgestellt. In diesem Fall ging die Steigerung des Ru-Anteils ebenfalls mit einer Suppression der H-Adsorption und Aktivierung der OH-Adsorption einher [199].

$\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ ($X = 3, 1$; $Y = 1, 3$) Katalysatoren zeigen ein ähnliches Verhalten wie die $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ Katalysatoren. Ein Vergleich der in Abbildung 28 und Abbildung 30 gezeigten CV im Grundelektrolyten für Rh/C und PdRh_3/C führt zur Beobachtung, dass die Pd-Charakteristik für PdRh_3/C komplett unterdrückt ist. Mit steigendem Pd-Anteil werden für Pd charakteristische Peaks festgestellt. Allerdings zeigt selbst $\text{Pd}_3\text{Rh}/\text{C}$ ein für Pd atypisches cyclisches Voltammogramm in alkalischem Elektrolyt.

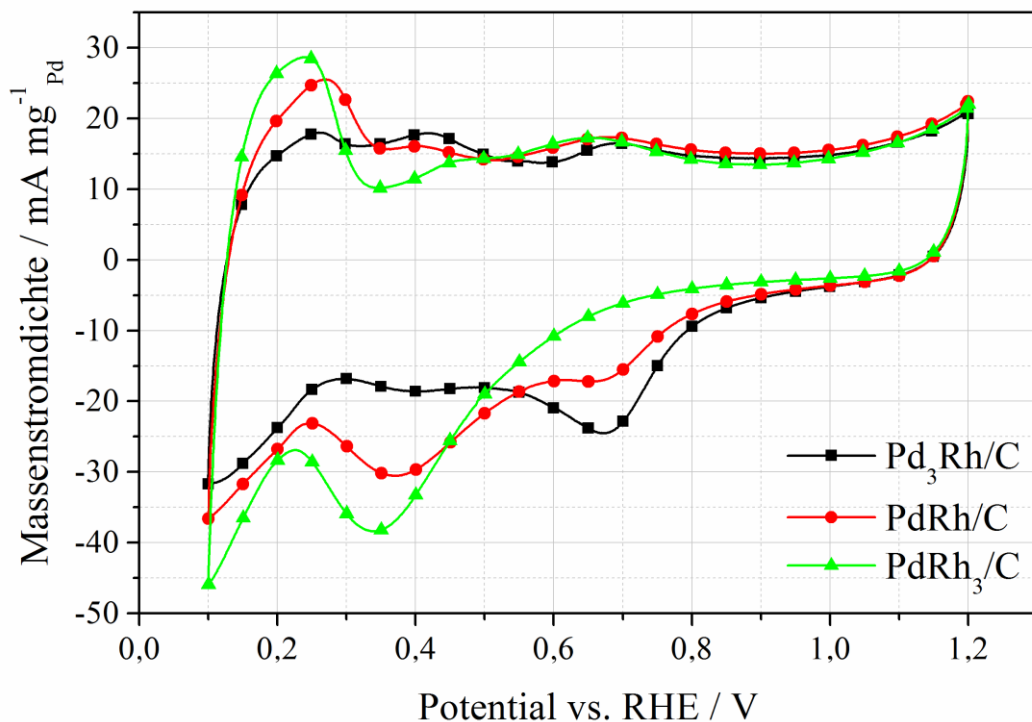


Abbildung 30: Cyclische Voltammogramme von $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ ($X = 3, 1$; $Y = 1, 3$) in entgaster 0,5 M KOH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s^{-1} .

In den anodischen Teilen der in Abbildung 30 gezeigten Voltammogramme ist analog zu $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ die Verschiebung der Formation von OH_{ads} zu niedrigeren Potentialen mit höherem Rh-Anteil zu beobachten. Im Gegensatz zu $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ zeigen die cyclischen Voltammogramme von $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ mit steigendem Rh-Anteil höhere H-Desorptionspeaks, welche allerdings mit steigendem Rh-Anteil bei niedrigeren Potentialen enden. Die Desorption von Oxidspezies ist im kathodischen Scan durch zwei Peaks zu beobachten. Für $\text{Pd}_3\text{Rh}/\text{C}$ und PdRh/C sind Oxidreduktionspeaks, welche Pd zuzuordnen sind, mit Maxima bei 0,673 V bzw. 0,651 V vorhanden. Dieser Pd-O-Reduktionspeak wird mit steigendem Rh-Anteil kleiner und ist für PdRh_3/C nicht mehr zu erkennen. Dafür wird der für Rh charakteristische Desorptionspeak für Sauerstoffadsorbate im Potentialbereich um 0,4 V mit niedrigerem Pd:Rh-Verhältnis ausgeprägter. PdRh/C scheint also die Charakteristik beider Metalle zu vereinen. Im Allgemeinen ist die Zumischung von Rh zu Pd wie die von Ru mit den positiven Effekten der Entfernung von H_{ads} bei niedrigeren Potentialen und der Promotion der Bildung und Stabilität von OH_{ads} zu bewerten.

Für $\text{Pd}_x\text{Ag}_y/\text{C}$ ($X = 3, 1; Y = 1, 3$) und $\text{Pd}_x\text{Ni}/\text{C}$ ($X = 5, 3, 1$) sind die Einflüsse des Mischmetalls auf das Verhalten des Katalysators in cyclischen Voltammogrammen im Grundelektrolyten nicht so signifikant wie bei Ru- bzw. Rh-modifizierten Pd-Katalysatoren. Für $\text{Pd}_x\text{Ag}_y/\text{C}$ zeigen alle Cyclovoltammogramme in ihrer Form eine Pd-Charakteristik (siehe Abb. 31). In den anodischen Scans sind keine deutlichen Potentialverschiebungen der OH_{ads} -Bildung oder H_{ads} -Desorption zu erkennen. Im kathodischen Scan zeigen die Pd-O-Reduktionspeaks leichte Varianzen in Position und Intensität. Eine eindeutige Schlussfolgerung auf die Stabilität der OH_{ads} auf den verschiedenen Katalysatoren und eventuelle Einflüsse auf die elektrochemische Methanoloxidation ist daraus nicht zulässig. Yin *et al.* publizierten im Jahr 2014 cyclovoltametrische Daten an PdAg/C-Katalysatoren, die sie über nasschemische Reduktion via Ethylenglykol herstellten, und zeigten ebenfalls, dass in Grundelektrolyt (dort: 1 M NaOH) keine signifikanten Veränderungen der Potentialbereiche für OH_{ads} -Bildung bzw. -Reduktion zu beobachten sind [219].

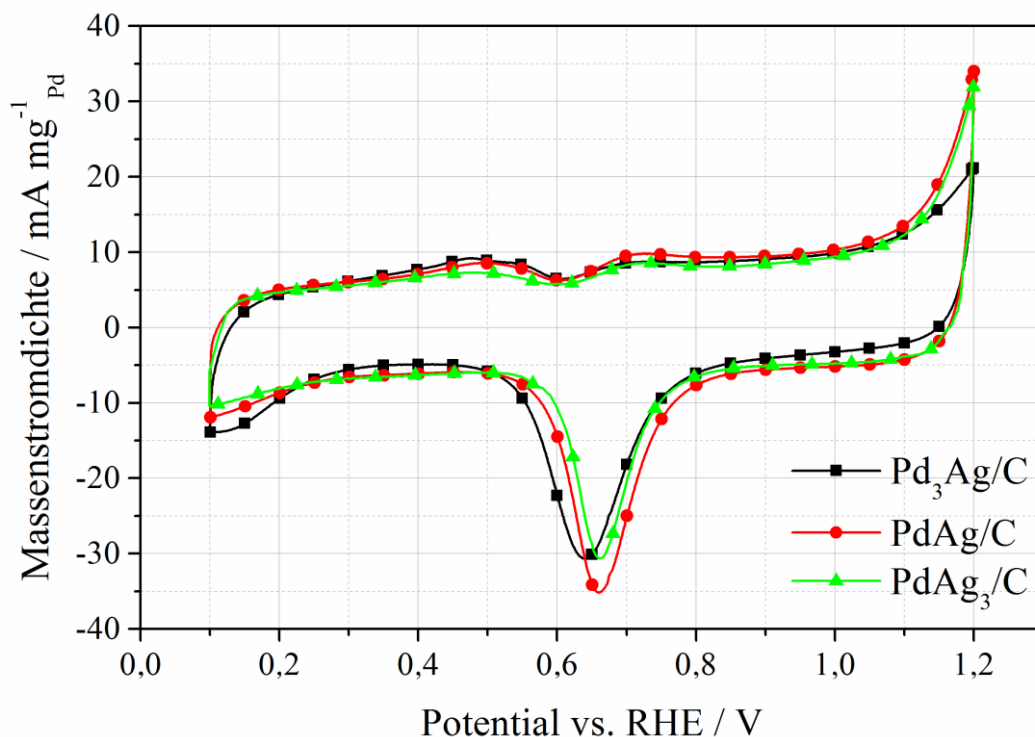


Abbildung 31: Cyclische Voltammogramme von $\text{Pd}_x\text{Ag}_y/\text{C}$ ($X = 3, 1; Y = 1, 3$) in entgaster 0,5 M KOH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s^{-1} .

Die cyclischen Voltammogramme in 0,5 M KOH-Elektrolyt von $\text{Pd}_x\text{Ni}/\text{C}$ sind in Abbildung 32 gezeigt. Im Gegensatz zu $\text{Pd}_x\text{Ag}_y/\text{C}$ ist hier eine Abhängigkeit zwischen Peaklagen im CV von dem Pd:Ni-Verhältnis erkennbar. Grundsätzlich ähneln die Voltammogramme aber dem von Pd/C. Unter Beachtung der Auftragung in Massenströmdichte, normiert auf den Pd-Gehalt, nehmen die gemessenen Ströme mit steigendem Ni-Anteil im Katalysator ab, was dafür spricht, dass weniger Katalysatorfläche für die Adsorption und Desorption von Wasserstoff- und Sauerstoffspezies und damit auch für eine potentielle Adsorption von Methanol zur Verfügung steht. Während im anodischen Scan keine signifikanten Potentialverschiebungen für die Oxidbildung zu beobachten sind, ist das Maximum der Desorptionspeaks oxidi-

scher Adsorbate mit steigendem Ni-Anteil im kathodischen Scan von 0,666 V für Pd₅Ni/C zu 0,608 V für PdNi/C verschoben, was auf eine Stabilisierung von OH_{ads} bei höheren Ni-Anteilen hinweist.

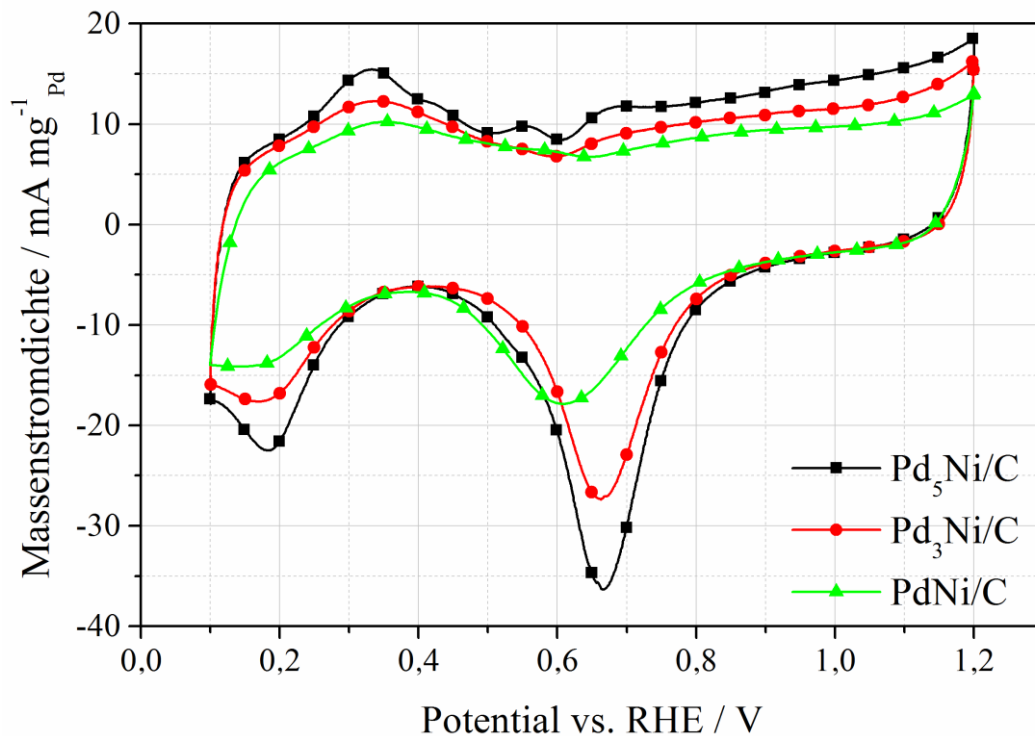


Abbildung 32: Cyclische Voltammogramme von Pd_XNi/C (X = 5, 3, 1) in entgaster 0,5 M KOH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s⁻¹.

Zusammenfassend zeigen die potentiodynamischen Messungen im Grundelektrolyten schon einen starken Einfluss der Mischmetalle auf den Pd-basierten Katalysator. Für Ru- und Rh-modifizierte Katalysatoren gilt, dass die H-Adsorption supprimiert wird, während die OH_{ads}-Bildung und -Stabilität unterstützt wird. Beide Faktoren bilden die Grundlage für eine erhöhte Aktivität gegenüber der Methanoloxidation, da OH_{ads} direkt an den Reaktionsschritten der Methanoloxidation wie Dehydrierung von Methanoladsorbaten und Oxidation von CO_{ads} beteiligt ist und H_{ads} als mögliche Katalysatoroberflächeninhibitoren bei niedrigeren Potentialen entfernt werden. Ag- und Ni-modifizierte Katalysatoren zeigen im Gegensatz dazu eine starke Pd-Charakteristik, unabhängig vom Verhältnis zwischen Mischmetall und Pd. Da aus der Literatur bekannt ist, dass Ag/C und Ni/C schon bei niedrigen Potentialen eine Belegung mit OH_{ads} aufweisen (s.o.), kann trotzdem davon ausgegangen werden, dass die oxophilen Metalle OH_{ads} für die Methanoloxidation bereitstellen können.

7.2.1.2. Elektrochemische Methanoloxidation an Pd/C und Pt/C

Die potentiodynamischen Untersuchungen der Vergleichsmaterialien Pd/C und Pt/C (kommerzieller Katalysator, HiSPEC 3000) in methanoliger, alkalischer Elektrolytlösung geben Aufschluss über die grundsätzliche elektrokatalytische Aktivität dieser Metalle gegenüber der Methanoloxidation. In Abbildung 33 sind die entsprechenden Cyclovoltammogramme gezeigt und für beide Katalysatoren ist ein breiter Oxi-

dationspeak im anodischen Strom-Spannung-Verlauf zu sehen. Die Onset-Potentiale betragen 0,475 V und 0,585 V für Pt/C und Pd/C. Platin erreicht im Peakmaximum eine höhere Massenstromdichte von $670 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ (bei 0,888 V) als Pd/C mit $544 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ (bei 0,903 V). Diese deutlichen Unterschiede sind auch schon aus der Literatur bekannt [24,100] und unterstreichen die Notwendigkeit, Vorgänge, die an Pd-basierten Katalysatoren ablaufen, besser zu verstehen und diese dementsprechend zu verbessern.

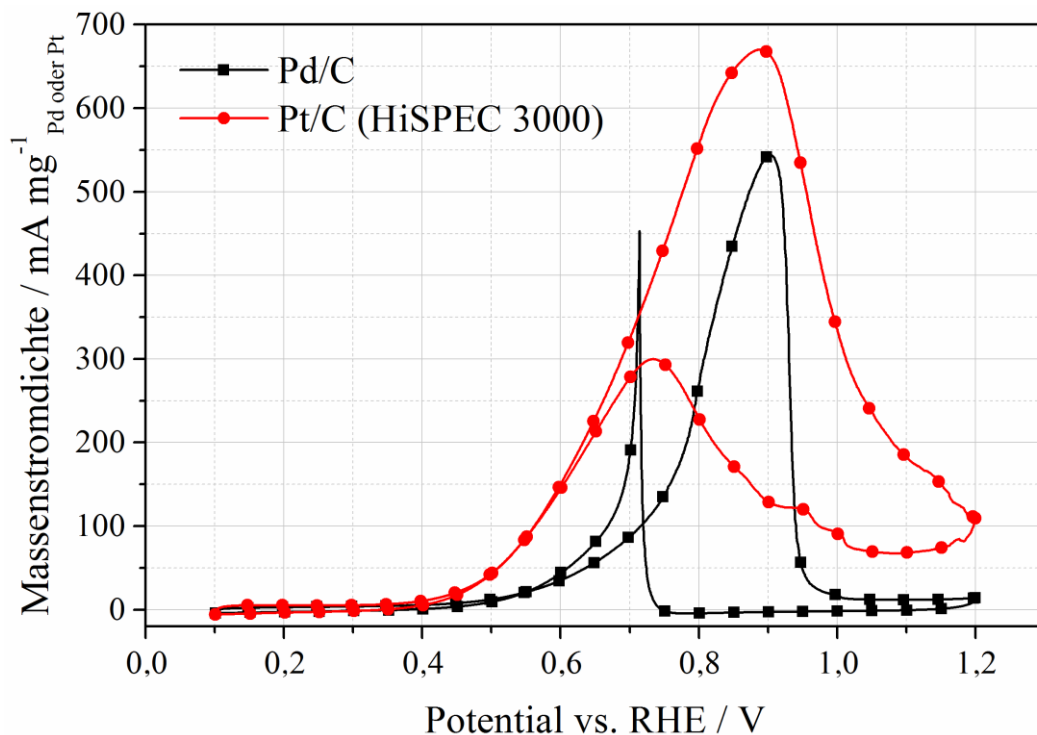


Abbildung 33: Cyclische Voltammogramme von Pd/C und kommerziellem Pt/C Katalysator in entgaster $0,5 \text{ M KOH} + 0,5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s^{-1} .

Potentiostatische Messungen bei einem konstanten Potential von 0,7 V (Abb. 34) stellen das elektrokatalytische Verhalten von Pd/C und Pt/C unter stationären Bedingungen dar und gelten als weitaus aussagekräftiger als potentiodynamische Messungen, bei denen kapazitive Ströme, hervorgerufen durch Doppelschichten von Oxidationsströmen, nicht trennbar betrachtet werden können.

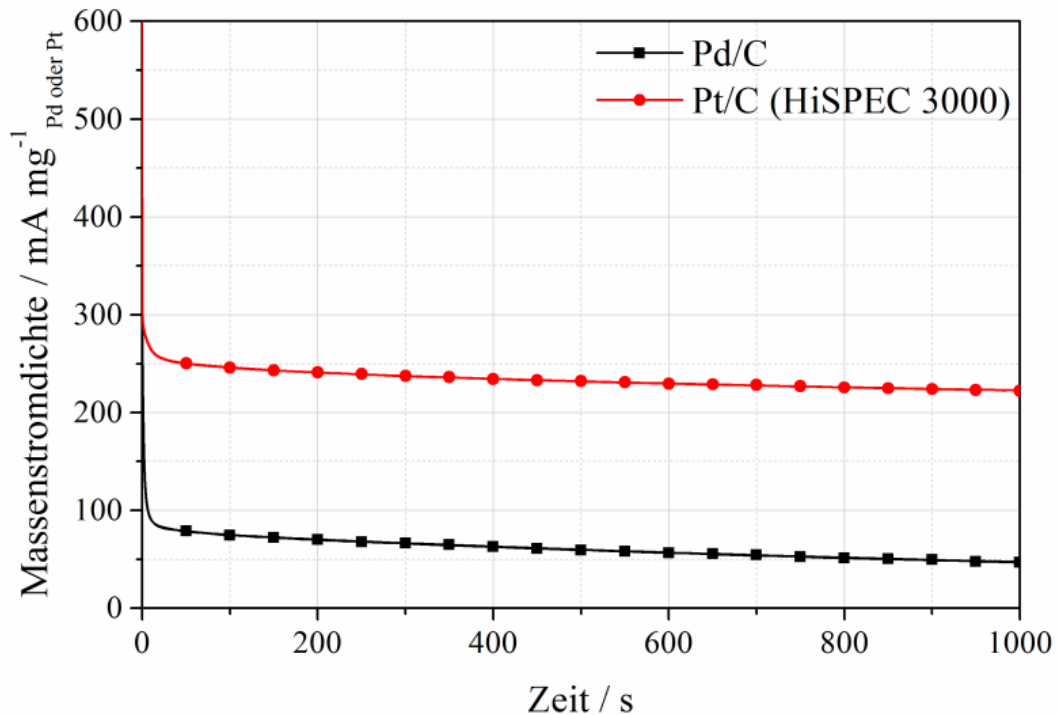


Abbildung 34: Chronoamperometrische Kurven von Pd/C und kommerziellem Pt/C Katalysator in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH₃OH Lösung bei 0,7 V_{RHE} für 1000 s.

Während der ersten Sekunden der chronoamperometrischen Messung kommt es zur Entladung der Doppelschicht sowie der Oxidation von auf der Katalysatoroberfläche vorhandenen Adsorbaten, was zu einem scharfen Abfall des gemessenen Stroms führt. Danach wird der Oxidationsstrom, verursacht durch Umwandlung von Methanol an der Arbeitselektrode, aufgezeichnet. Es ist aus Abbildung 34 ersichtlich, dass Pd/C deutlich geringere Ströme durch die Methanolveroxidation verursacht als Pt/C. Am Ende der Messung beträgt die Massenstromdichte für Pd/C 47 mA mg_{Pd}⁻¹. Für Pt/C ist die Massenstromdichte am Ende der Messung um das 4,75-fache höher mit 222 mA mg_{Pt}⁻¹.

Sowohl in potentiodynamischen als auch potentiostatischen Messungen zeigt Pt/C eine deutlich höhere katalytische Aktivität als Pd/C.

7.2.1.3. Elektrochemische Methanolveroxidation an kohlenstoffgetragerten Mischmetallen (Ru/C, Rh/C, Ag/C, Ni/C)

Die potentiodynamischen Untersuchungen der Methanolveroxidation an den reinen Mischmetallen sind in Abbildung 35 gezeigt. Ru/C zeigt keinerlei Aktivität in CV-Experimenten für die Methanolveroxidation. Der Strom-Spannung-Verlauf ist mit dem in Grundelektrolyt (Abb. 28) identisch, was dafür spricht, dass Methanol nicht an Ru adsorbieren und somit nicht umgesetzt werden kann.

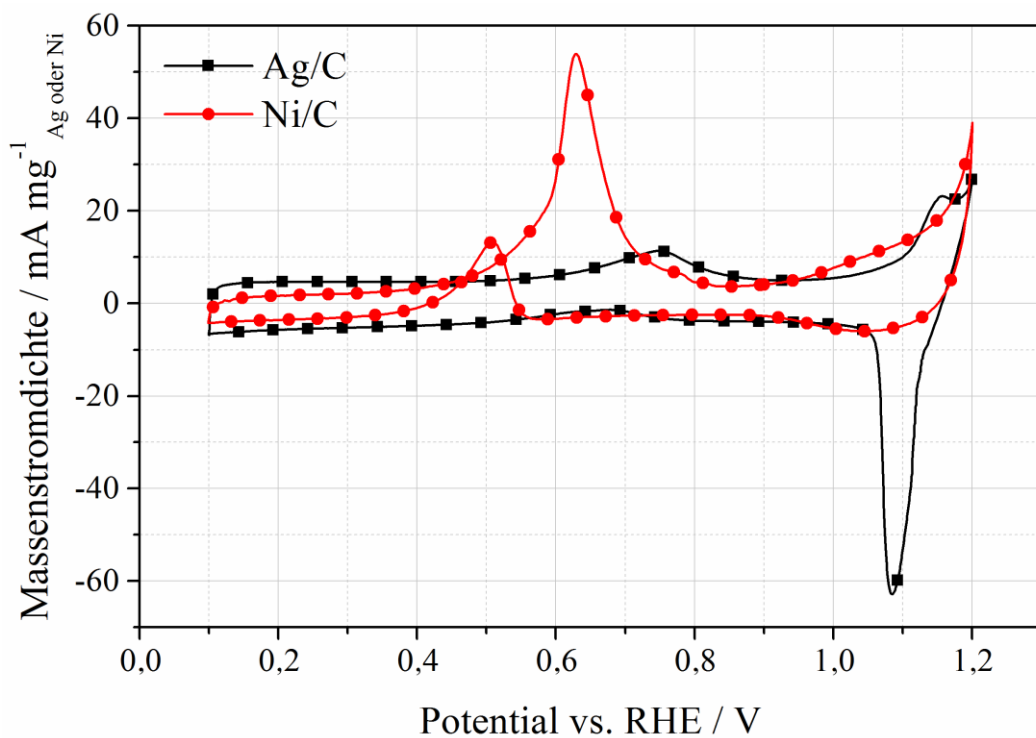
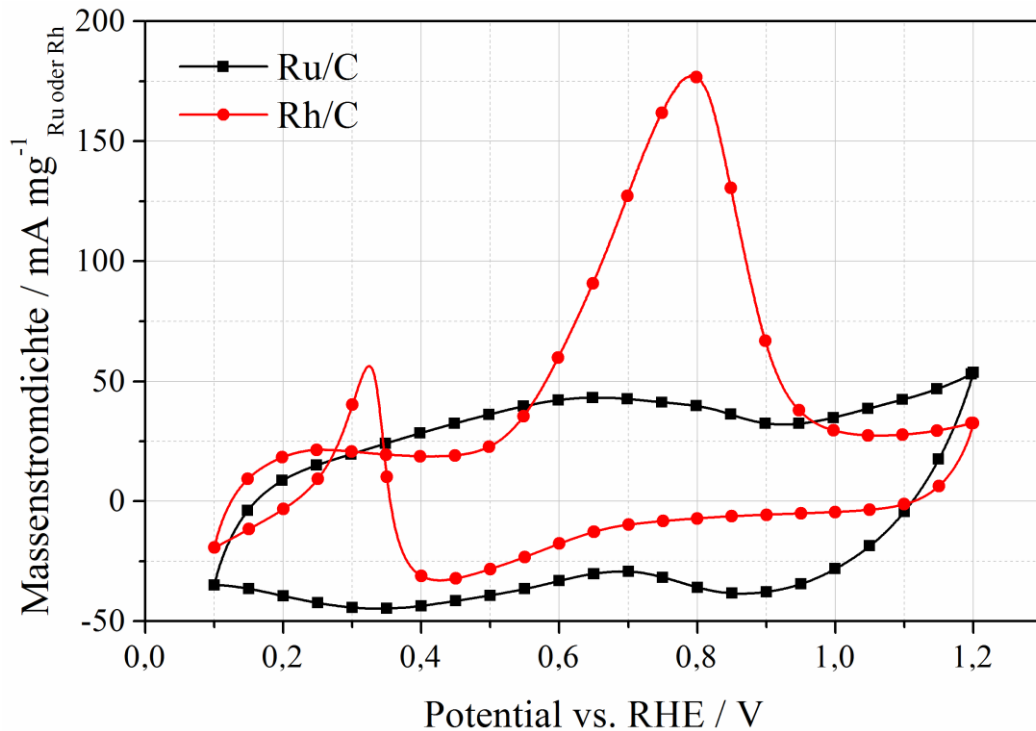


Abbildung 35: Cyclische Voltammogramme von M/C (M = Ru, Rh, Ag, Ni) Katalysatoren in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH₃OH Lösung von 0,1 bis 1,2 V_{RHE} bei einer Scanrate von 20 mV s⁻¹.

Für die restlichen Metalle können Methanoloxidationspeaks beobachtet werden. Die elektrochemische Aktivität nimmt in der Reihe Ag/C < Ni/C < Rh/C zu. Allerdings sind die gemessenen Oxidationsströme relativ gering. Für Rh/C liegt das Peakmaximum bei 0,792 V, für Ni/C bei 0,630 V und für Ag/C bei 0,749 V. Die Peakmaxima sind im Vergleich zu Pd/C zu kleineren Potentialen verschoben.

Chronoamperometrische Messungen geben wie zuvor einen Einblick in die katalytische Aktivität im stationären Zustand und sind in Abbildung 36 gezeigt.

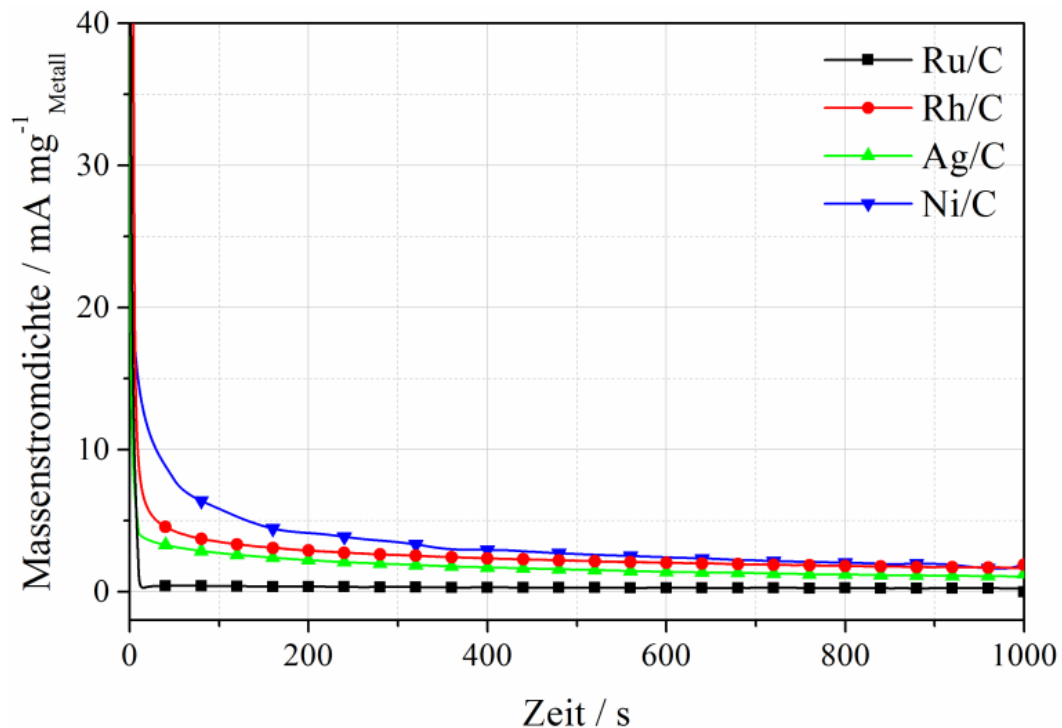


Abbildung 36: Chronoamperometrische Kurven von M/C (M = Ru, Rh, Ag, Ni) Katalysatoren in entgasster 0,5 M KOH + 0,5 M CH₃OH Lösung bei 0,7 V_{RHE} für 1000 s.

Im stationären Zustand zeigen alle Metalle keine signifikante Aktivität gegenüber der Methanoloxidation. Am Ende der Messung beträgt die Massenstromdichte für alle Metalle deutlich unter 5 mA mg_{Metall}⁻¹. Da die Metalle oxophil sind (s. Kap. 7.2.1.1), führt eine dauerhaft angelegte Spannung von 0,7 V rasch zu einer Katalysatorvergiftung, bei der die Oberfläche mit stark gebundenen OH_{ads}, welche die Adsorption von Methanol verhindern, inhibiert ist.

7.2.1.4. Onset-Potentiale und Massenstromdichten der Bulkoxidation von Methanol an PdM/C

Aus elektrochemischen Messmethoden, wie CV und CA, in methanolhaltigen Elektrolyten, wird im Folgenden über Kennwerte, wie das Onset-Potential (E_{on}) oder die Massenstromdichte, die elektrochemische Aktivität der Katalysatoren bezüglich der Methanoloxidation im Alkalischen evaluiert. Die vollständigen Daten sind einer detaillierten Tabelle im Anhang (Nr. 13) zu entnehmen.

Die Cyclovoltammogramme und chronoamperometrischen Kurven für Pd_xRu/C aus Messungen in 0,5 M KOH + 0,5 M CH₃OH Elektrolyt sind in Abbildung 37 gezeigt.

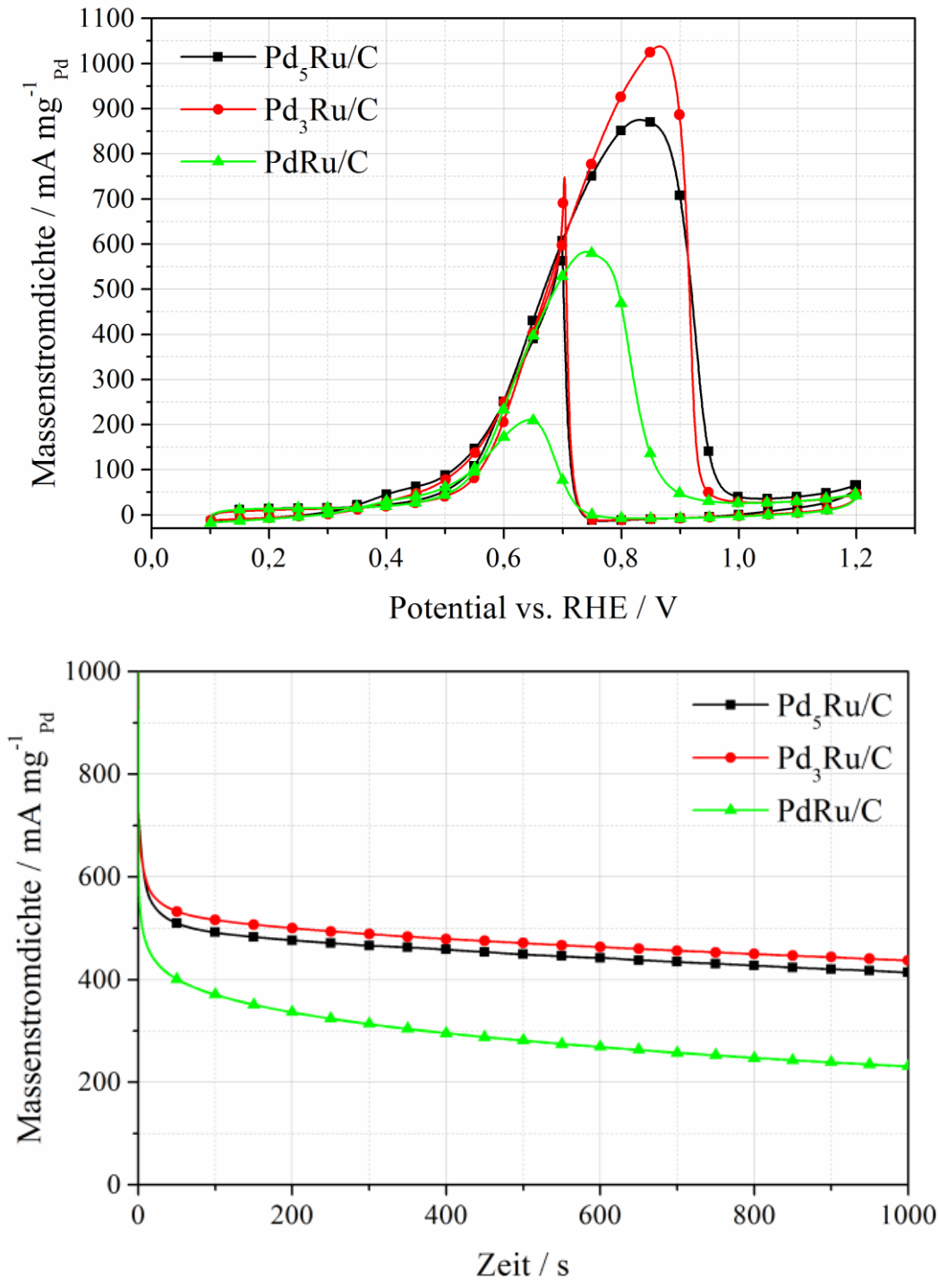


Abbildung 37: Cyclovoltammetrische (oben) und chronoamperometrische (unten) Kurven für Pd_xRu/C (X = 5, 3, 1) Katalysatoren in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH₃OH Lösung; CA: 0,7 V für 1000 s; CV: 20 mV s⁻¹.

Alle Katalysatoren mit Ru als Mischmetall besitzen deutlich niedrigere Onset-Potentiale als Pd/C (100 – 150 mV niedriger). Im Vergleich mit dem Benchmark-Katalysator Pt/C zeigen Pd₅Ru/C und Pd₃Ru/C ein niedrigeres Onset-Potential und signifikant höhere Stromdichten sowohl in potentiodynamischen wie auch in potentiostatischen Experimenten. Die Massenströmdichte für Pd₃Ru/C am Ende der chronoamperometrischen Messung ist mit 438 mA mg_{Pd}⁻¹ fast doppelt so hoch wie die von Pt/C (222 mA mg_{Pt}⁻¹). Da

Ru selbst gänzlich inaktiv für die Methanoloxidation ist (s. Abb. 35 & 36), ist davon auszugehen, dass Ru im Mischkatalysator die Rolle eines OH_{ads} -Promotors annimmt.

Während für $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ Katalysatoren ein Oxidationspeak durch die Umsetzung von Methanol an der Elektrode zu registrieren ist, sind für die Methanoloxidation an der Oberfläche von $\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ mit zunehmendem Rh-Anteil zwei Peaks beobachtbar (Abb. 38). Für PdRh/C ist der zusätzliche vorgelagerte Peak als Schulter bei 0,625 V erkenntlich. In PdRh_3/C sind die beiden Peaks getrennt. Dies spricht dafür, dass entweder zwei verschiedene Reaktionen in den jeweiligen Potentialbereichen ablaufen oder verschiedene elektrokatalytisch aktive Zentren für die Methanoloxidation für die Peakseparation verantwortlich sind. PdRh/C zeigt ein niedrigeres Peakmaximum wie $\text{Pd}_3\text{Rh}/\text{C}$, aber ein niedrigeres Onset-Potential und eine höhere Massenstromdichte bei konstantem Potential von 0,7 V. Beide Katalysatoren besitzen eine höhere elektrokatalytische Aktivität als Pt/C .

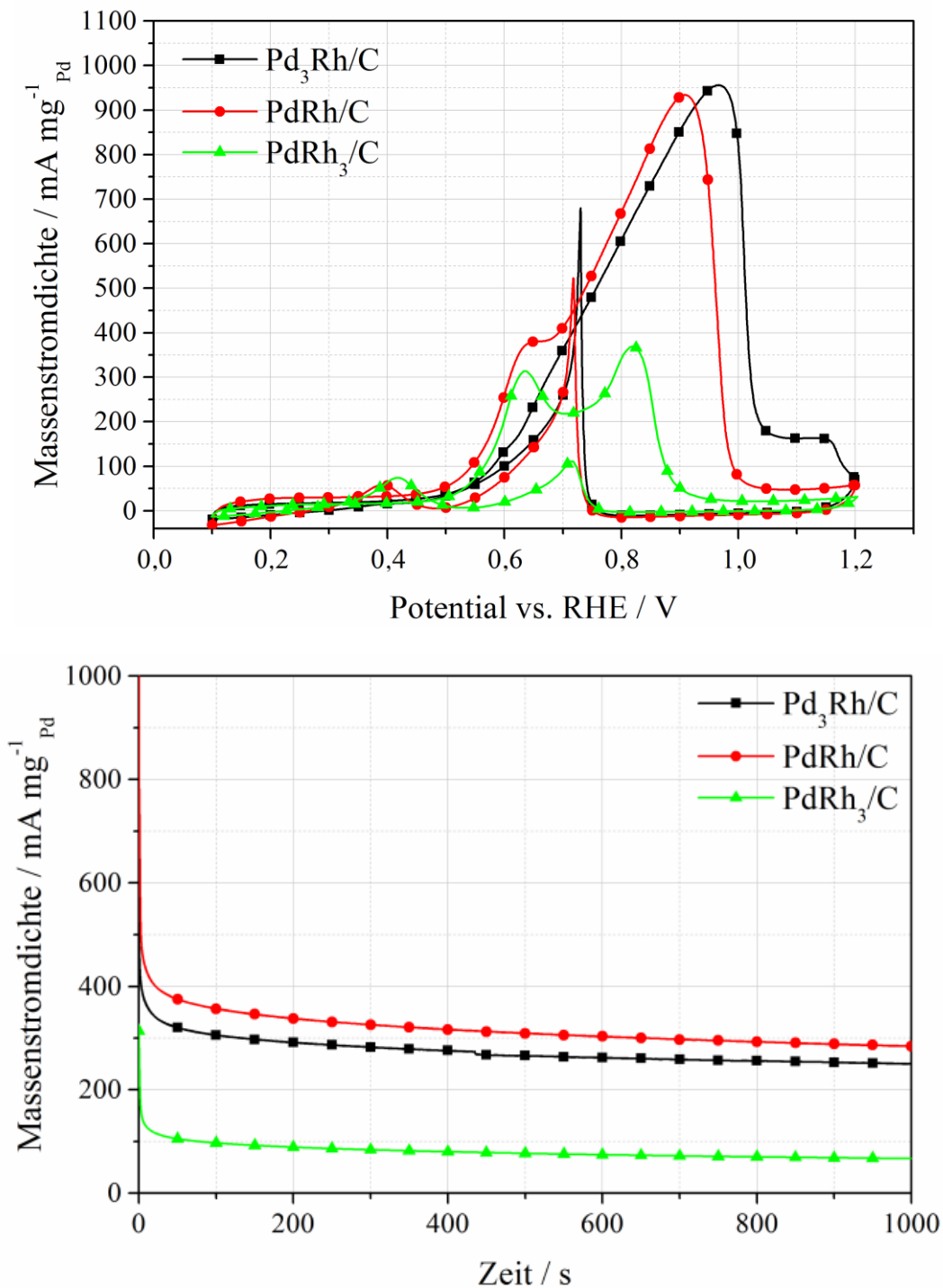


Abbildung 38: Cyclovoltammetrische (oben) und chronoamperometrische (unten) Kurven für Pd_XRh_Y/C (X = 3, 1; Y = 1, 3) Katalysatoren in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH₃OH Lösung; CA: 0,7 V für 1000 s; CV: 20 mV s⁻¹.

Abbildung 39 zeigt die Strom-Spannung- und Strom-Zeit-Verläufe für Pd_XAg_Y/C Katalysatoren für die Methanoloxidation im Alkalischen. Im Vergleich zu Pd_XRu/C und Pd_XRh_Y/C Katalysatoren sind die von Pd_XAg_Y/C erreichten Massenstromdichten weniger hoch mit 661 mA mg_{Pd}⁻¹ als höchstem Wert unter den Katalysatoren für PdAg/C. Dafür besitzt PdAg/C das niedrigste Onset-Potential von 0,426 V unter allen

der hier untersuchten Katalysatoren. Die Massenstromdichte im stationären Zustand beträgt für PdAg/C $172 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$, was zwar geringer als der Wert für Pt/C, aber mehr als 3-fach höher als für Pd/C ist.

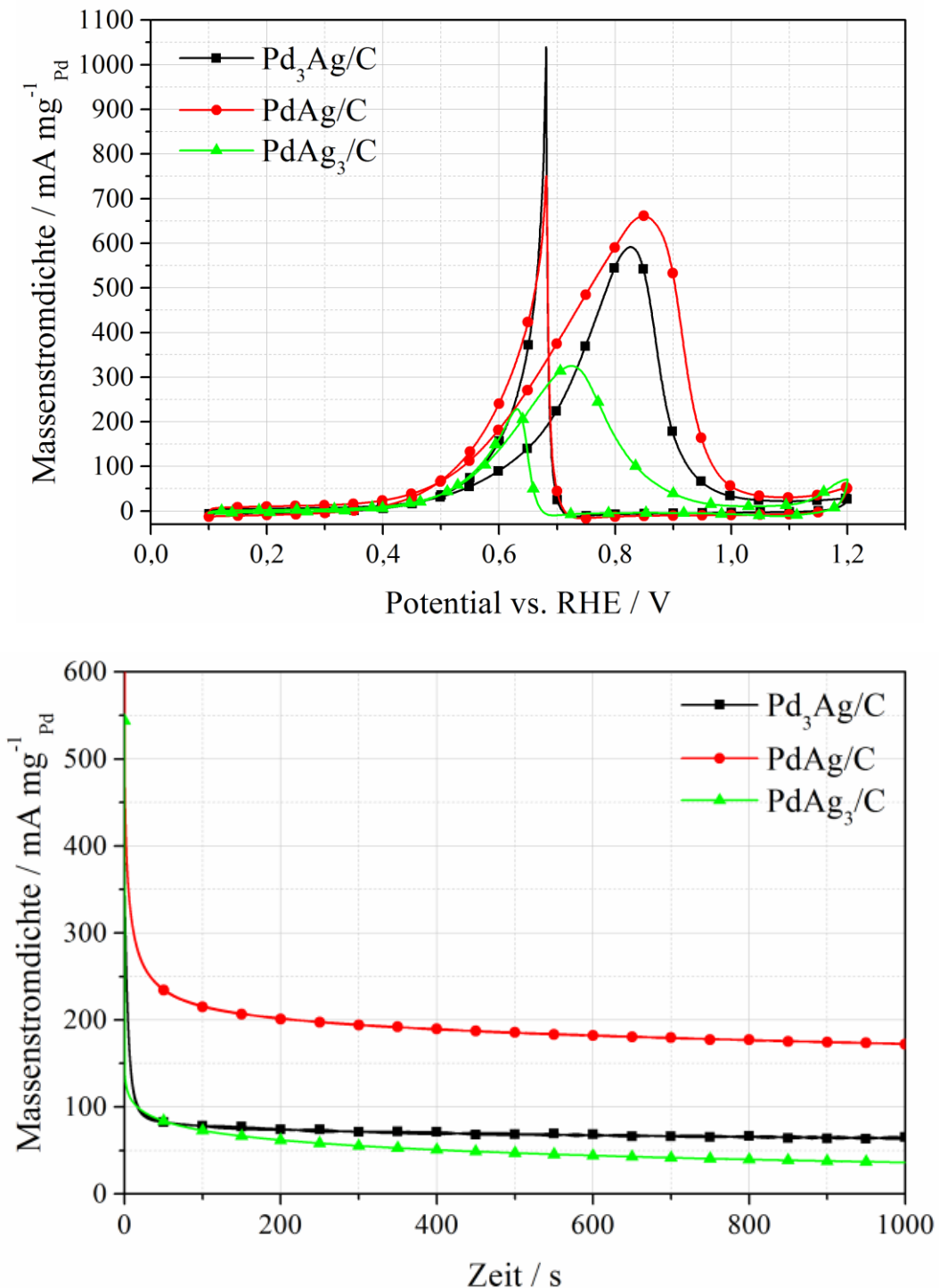


Abbildung 39: Cyclovoltammetrische (oben) und chronoamperometrische (unten) Kurven für Pd_xAg_y/C (X = 3, 1; Y = 1, 3) Katalysatoren in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH₃OH Lösung; CA: 0,7 V für 1000 s; CV: 20 mV s⁻¹.

Wie in Abbildung 40 zu sehen, nehmen die Massenstromdichten mit höherem Pd-Anteil in Ni-Mischkatalysatoren zu. Des Weiteren nimmt das Onset-Potential mit höherem Pd-Anteil ab. Daraus er-

schließt sich, dass Pd₅Ni/C mit einer Massenstromdichte von 178 mA mg_{Pd}⁻¹ aus CA-Messungen und einem Onset-Potential von 0,508 V der aktivste unter den Pd_xNi/C Katalysatoren für die Methanoloxidation ist.

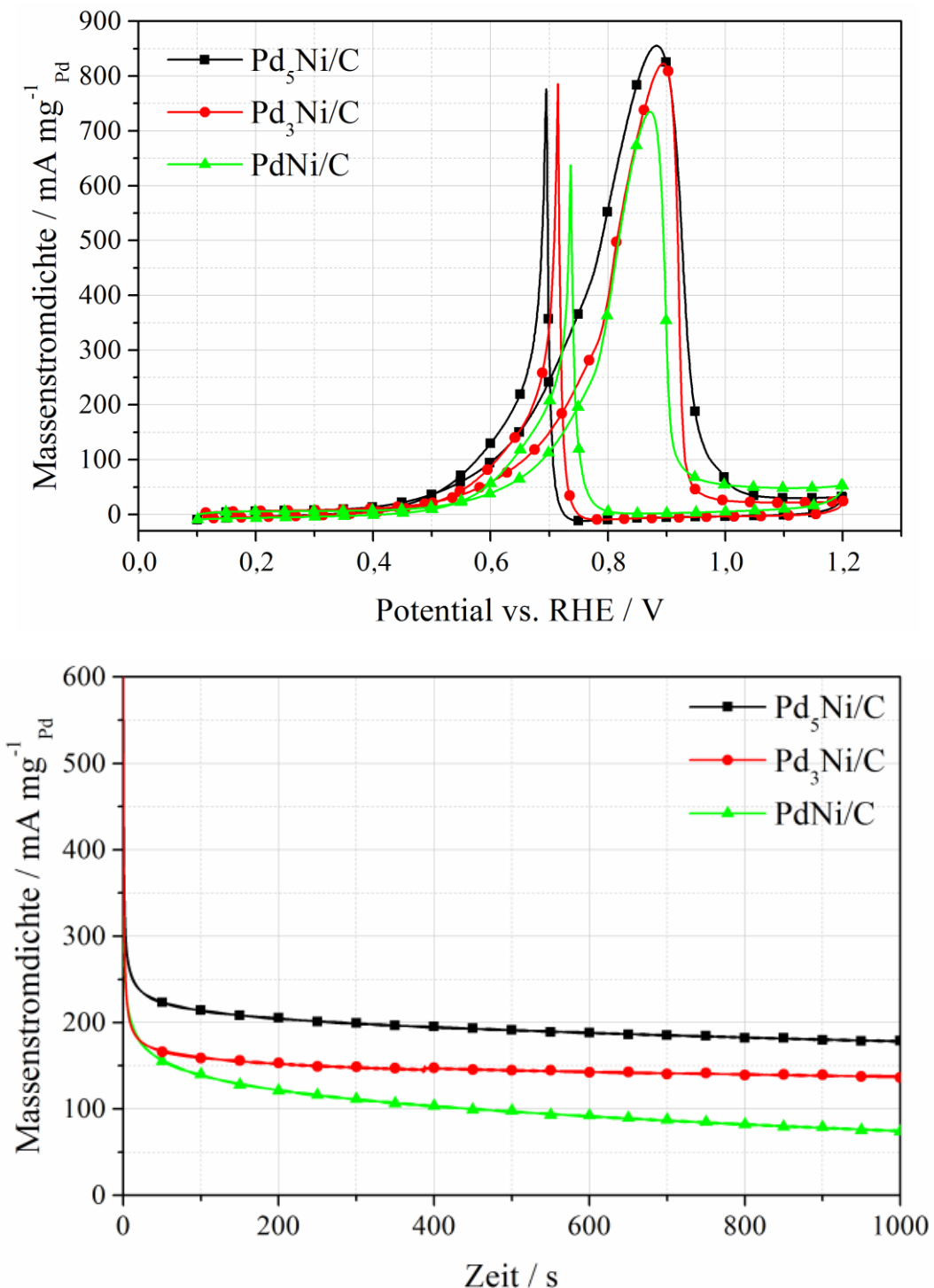


Abbildung 40: Cyclovoltammetrische (oben) und chronoamperometrische (unten) Kurven für Pd_xNi/C (X = 5, 3, 1) Katalysatoren in entgaster 0,5 M KOH + 0,5 M CH₃OH Lösung; CA: 0,7 V für 1000 s; CV: 20 mV s⁻¹.

Im Vergleich zu in der Literatur kürzlich publizierten Werten, zeigen die hier gezeigten Katalysatoren höhere Massenstromdichten und niedrigere Onset-Potentiale. Zum Beispiel erreichten Zalineeva *et al.* in CV-Experimenten eine Massenstromdichte von knapp über 800 mA mg_{Pd}⁻¹ für einen PdSn/C Katalysator für die Methanoloxidation in alkalischem Medium [220]. In einer weiteren Studie derselben Gruppe wurde ein Wert von 750 mA mg_{Pd}⁻¹ für einen PdIn-Katalysator gefunden [32]. Diese Werte werden von Pd₃Ru/C und Pd₃Rh/C mit Werten ~ 1 A mg_{Pd}⁻¹ übertroffen. Bei konstantem Elektrodenpotential zeigen PdRh, Pd₅Ru/C und Pd₃Ru/C besonders hohe Massenstromdichten mit 284 mA mg_{Pd}⁻¹, 414 mA mg_{Pd}⁻¹ und 438 mA mg_{Pd}⁻¹. Die erreichten Onset-Potentiale sind vergleichbar mit denen von Pd-Metalloxid-Mischkatalysatoren, wie z.B. Pd-CO₃O₄/C [25,26].

Eine merkliche Erhöhung der katalytischen Aktivität gegenüber der Elektrooxidation von Methanol im Vergleich zu Benchmark- (Pt) und *state-of-the-art*-Materialien konnte demnach gezeigt werden.

7.2.1.5. Vergiftungsraten der Katalysatoren während der Bulkoxidation von Methanol an Pt/C, Pd/C und PdM/C

Für alle Katalysatoren wird in potentiostatischen Messungen (Abb. 34 & 37 – 40) über den zeitlichen Verlauf eine Abnahme der Massenstromdichte registriert. Da für alle Katalysatoren Cyclovoltammogramme vor und nach der chronoamperometrischen Messung aufgezeichnet wurden und keine Abnahme der Massenstromdichte gefunden wurde, wird daraus geschlossen, dass der via CA gezeigte Verfall durch die Vergiftung des Katalysators mit stark adsorbierten Spezies (CO_{ads}, CH_xO_{ads} oder auch OH_{ads}) zustande kommt und nicht durch Korrosion des Kohlenstoffträgers oder Ähnlichem. Diese Inhibierung des Katalysators ist zwar reversibel, dennoch ist sie nicht erwünscht. Zur Evaluierung dieses Effektes und wie Mischmetalle diesen beeinflussen, wird der prozentuale Massenstromdichteverfall i_{verf} eingeführt, welcher sich aus dem Verhältnis zwischen der bei 1000 s gemessenen Massenstromdichte i_{1000} und der bei 100 s gemessenen Massenstromdichte i_{100} berechnet:

$$i_{verf} = 100 - \frac{i_{1000}}{i_{100}} \cdot 100 \quad (46)$$

Abbildung 41 zeigt i_{verf} in Abhängigkeit von der Katalysatorzusammensetzung. Dabei ist mit einem Pd-Anteil von 100 % Pd/C und mit einem Pd-Anteil von 0 % M/C (M = Ru, Rh, Ag, Ni) gemeint.

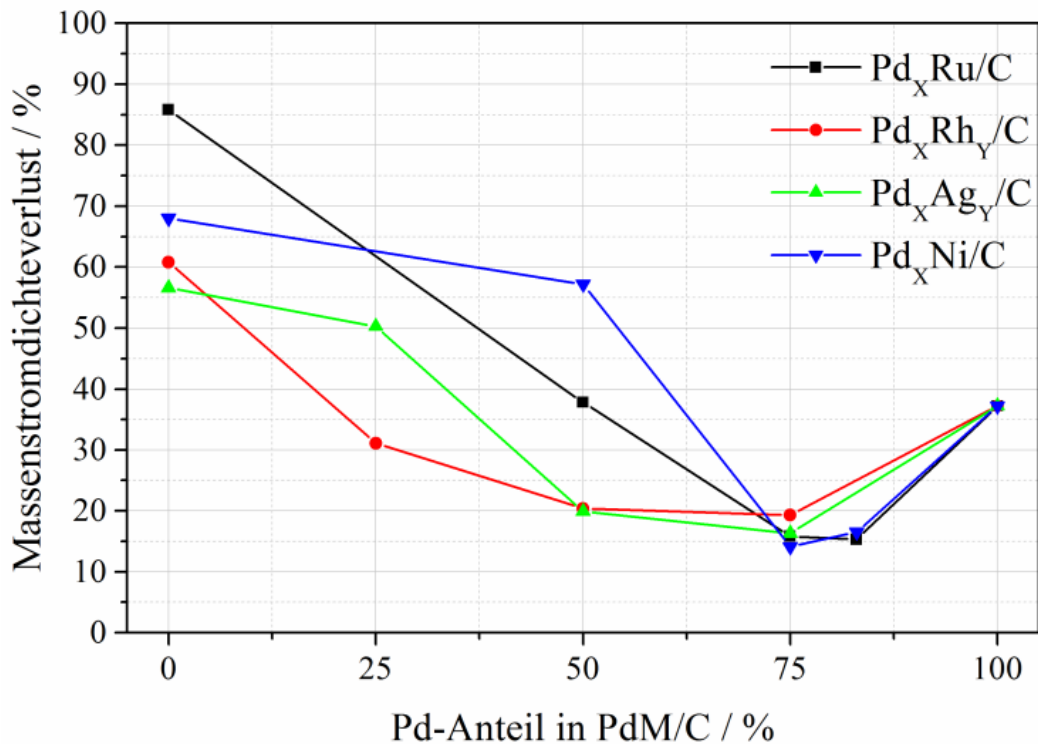


Abbildung 41: Abhängigkeit zwischen der Vergiftungsrate (aus CA Untersuchungen) und der Katalysatorzusammensetzung.

Die niedrigsten Werte für den Verlust der Massenstromdichte erhält man bei hohen Pd-Anteilen von ca. 75 %. Obwohl Pd selbst mit 37,2 % und die M/C Proben ebenfalls hohe Verluste zeigen, werden durch die Mischung der Metalle deutlich niedrigere Verluste erhalten. Die niedrigsten Werte erreichten Pd₃Ru/C und Pd₃Ni/C mit 15,8 % und 14,1 %. Während für diese Katalysatoren die Verluste stark mit steigendem Mischmetall ansteigen, zeigen PdAg/C und PdRh/C mit einem Pd:M-Verhältnis von 1:1 noch Werte um ca. 20 %, welche deutlich niedriger als für Pd/C alleine liegen. Von einem synergistischen Effekt zwischen dem Mischmetall und Pd bezüglich Vergiftungseffekten kann demnach ausgegangen werden. Im Vergleich mit kommerziellem Pt/C Katalysator, welcher einen Wert von 9,6 % aufweist, kann allerdings kein PdM/C Katalysator konkurrieren.

7.2.1.6. Optimierung der Zusammensetzung von PdM/C Katalysatoren

In dieser Arbeit steht vor allem die Evaluierung des Einflusses verschiedener Metalle (M = Ag, Ni, Rh, Ru) auf die Elektrokatalyse von Methanol an Pd-basierten Metallpartikeln im Fokus. Da das Verhältnis von Pd zu M wie gezeigt einen großen Einfluss auf die elektrokatalytische Aktivität hat, wird für jedes Metall der PdM/C Katalysator mit den besten Eigenschaften aus den zuvor in diesem Kapitel gezeigten Ergebnissen für tiefergehende Untersuchungen (DEMS, usw.) ausgewählt.

In Abbildung 42 ist die Massenstromdichte am Ende der potentiostatischen Messungen (i_{1000}) gegen den Pd-Anteil in PdM/C Katalysatoren aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, dass im Fall von Pd_xAg_y/C und

$\text{Pd}_x\text{Rh}_y/\text{C}$ bei einem 1:1 Verhältnis die höchsten Massenstromdichten erreicht werden. Für $\text{Pd}_x\text{Ni}/\text{C}$ besitzt $\text{Pd}_5\text{Ni}/\text{C}$ den höchsten Wert und für $\text{Pd}_x\text{Ru}/\text{C}$ ist es $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$.

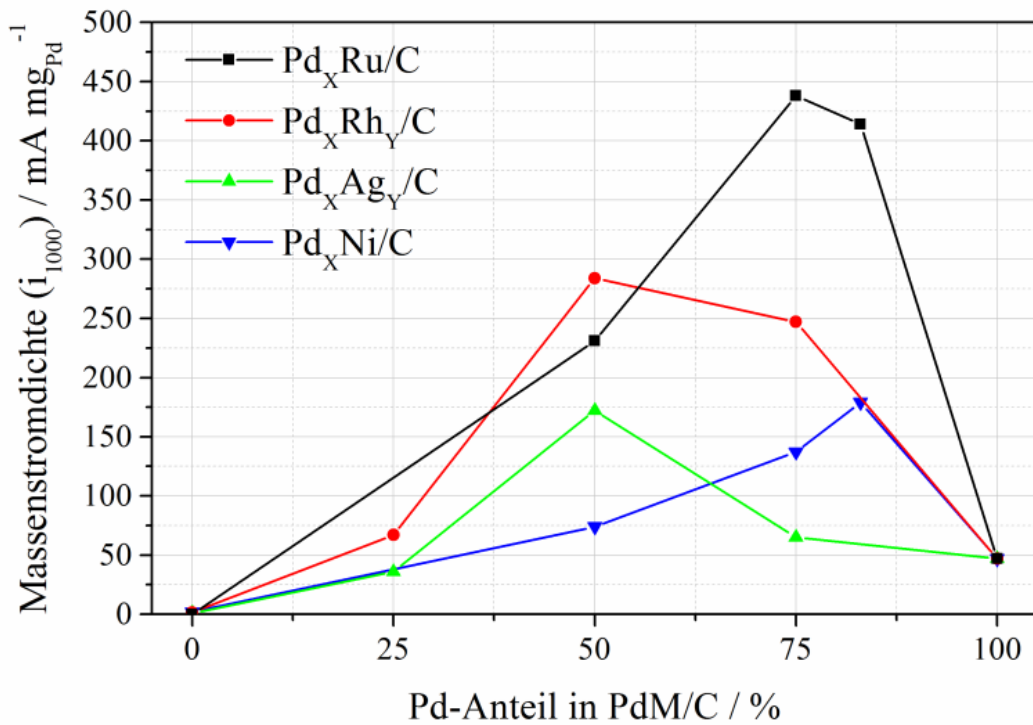


Abbildung 42: Abhängigkeit zwischen der Massenstromdichte aus chronoamperometrischen Messungen und der Katalysatorzusammensetzung.

Die Massenstromdichte ist allerdings nicht der einzige Faktor, der berücksichtigt werden muss. Ein möglichst niedriges Onset-Potential wird angestrebt, da dies zu niedrigeren Reaktionsverlusten in der Brennstoffzelle führt. Die E_{on} sind in Abbildung 43 gegen den Pd-Anteil aufgetragen.

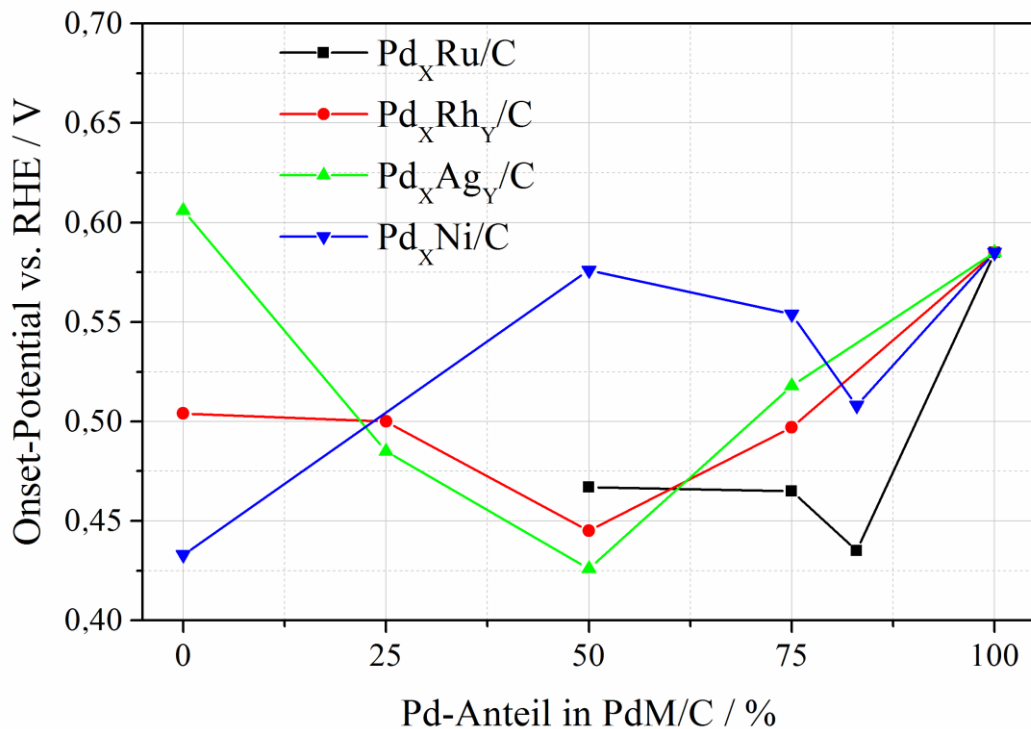


Abbildung 43: Abhängigkeit zwischen dem Onset-Potential aus cyclovoltammetrischen Messungen und der Katalysatorzusammensetzung.

Für PdRh/C und PdAg/C sind die Onset-Potentiale für Ag- bzw. Rh-Mischkatalysatoren am niedrigsten. Da für diese Katalysatoren außerdem sowohl die Massenstromdichten am höchsten und der Abfall der Massenstromdichte über die Zeit (i_{verf} , Abb. 41) am geringsten ist, werden PdAg/C und PdRh/C in weiteren Experimenten tiefergehend untersucht. Für Pd_xNi/C zeigt Pd₅Ni/C die besten Eigenschaften mit dem geringsten E_{on} , mit dem höchsten i_{1000} und mit einem mit Pd₃Ni/C vergleichbarem i_{verf} . Unter Pd_xRu/C Katalysatoren wird Pd₃Ru/C tiefergehend untersucht, da dieser Katalysator den in dieser Studie höchsten Wert für i_{1000} , einen geringeres E_{on} als jeder Pd_xNi/C Katalysator und den kleinsten Wert für i_{verf} der Pd_xRu/C Katalysatoren aufweist.

7.2.2. Untersuchungen in der DEMS-Durchflusszelle

Die Untersuchung der elektrochemischen Methanoloxidation an den verschiedenen Katalysatoren mittels DEMS ist ein Kernaspekt dieser Arbeit, weil hierdurch wesentliche Erkenntnisse über die Reaktionsprodukte, Adsorbatspezies und Vergiftungserscheinungen in Abhängigkeit vom Oxidationspotential erlangt werden. Deshalb werden in diesem Kapitel die DEMS-Ergebnisse für die vorher ausgewählten Katalysatoren (Pd₃Ru/C, PdRh/C, PdAg/C und Pd₅Ni/C) im Vergleich zu Pd/C und kommerziellem Pt/C dargestellt.

7.2.2.1. CO_{ads} -Stripping Untersuchungen an monometallischen M/C Katalysatoren

Die oxidative Entfernung von auf der Katalysatoroberfläche adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid ist ein sensibler Faktor für die elektrokatalytische Oxidation von Methanol, da stark adsorbierte Spezies, wie

z.B. CO_{ads} oder $\text{CH}_x\text{O}_{\text{ads}}$, katalytisch aktive Zentren blockieren und so die Methanoloxidation hemmen [221,222]. Um zu untersuchen, wie die einzelnen Mischmetalle Pd in der Fähigkeit, CO_{ads} zu oxidieren, beeinflussen, wird im Folgenden zuerst dargelegt, inwiefern die ausgesuchten Metalle ohne Anwesenheit von Pd befähigt sind, CO zu adsorbieren und zu oxidieren.

In Abbildung 44 sind die CO_{ads} -Stripping-Voltammogramme von Pd/C, Pt/C und allen kohlenstoffgeträgerten Mischmetallen zusammen mit den im DEMS-Aufbau erhaltenen MS Signalen für die Produktion von CO_2 gezeigt.

Für Pd/C erhält man einen für Pd typischen CO_{ads} -Stripping-Scan mit einem scharfen Oxidationspeak mit einem Maximum bei 0,78 V, der einen vorgelagerten, leichten Stromanstieg ab einem Potential von ca. 0,57 V zeigt [145,148,149]. Korrespondierend zu dem vorgelegten Stromanstieg, beginnt auch die Bildung von CO_2 . Dies bedeutet, dass Pd/C erst ab einem Potential von 0,57 V fähig ist, CO_{ads} von der Katalysatoroberfläche zu entfernen. Der höchste Ionenstrom für das Signal von CO_2 wird ebenfalls bei einem Potential von 0,78 V gemessen. Die CO_{ads} -Bedeckung beträgt 0,74 und stimmt näherungsweise mit dem Literaturwert überein ($\theta_{\text{CO}} = 0,75$) [223].

Pt/C zeigt ebenfalls ein für Pt typisches CO_{ads} -Stripping-Voltammogramm im alkalischen Medium [143]. Das Maximum des CO_{ads} -Oxidationspeaks ist bei einem Potential von 0,67 V erreicht. Dem Peak ist eine Schulter vorgelagert. Die Entstehung von CO_2 kann für Pt/C schon ab einem Potential von 0,32 V beobachtet werden. Im Vergleich zu Pd/C ist es Pt/C also bei deutlich niedrigeren Potentialen möglich, CO_{ads} zu oxidieren, was die ebenfalls deutlich niedrigere Vergiftungsrate (i_{verf} in Kap. 7.2.1.5) von Pt/C gegenüber Pd/C erklärt.

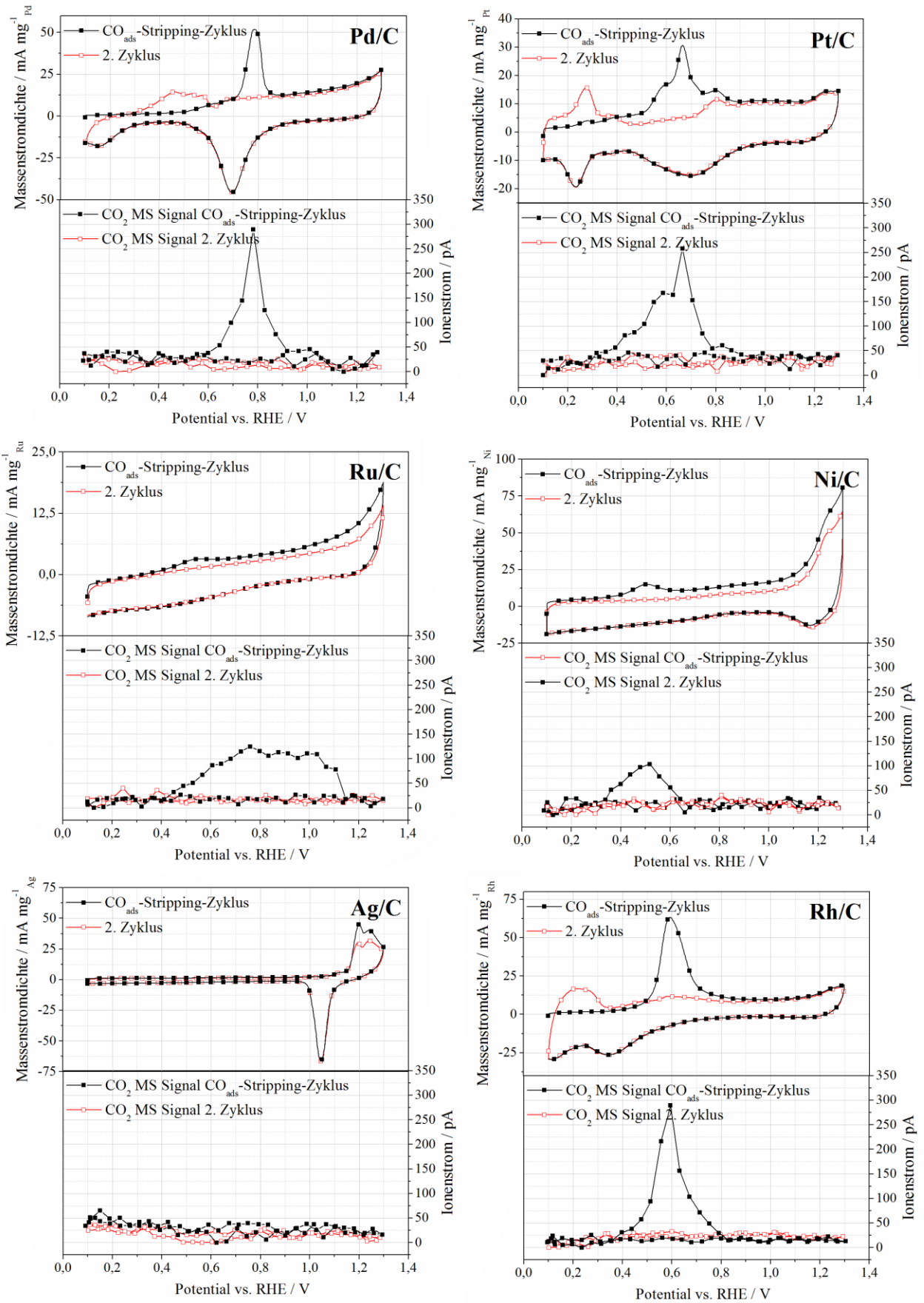


Abbildung 44: CO_{ads}-Stripping-Voltammogramme für M/C Katalysatoren (M = Pt, Pd, Ru, Rh, Ag, Ni) in 0,5 M KOH Elektrolyt bei 20 mV s⁻¹ und korrespondierende MS Signale für die Entwicklung von CO₂.

Die anderen Metalle zeigen je nach Metall unterschiedliches Verhalten in Bezug auf die Adsorption und oxidative Entfernung von CO.

Ru/C zeigt einen CO_{ads} -Oxidationspeak bei 0,52 V, gefolgt von einem Bereich, in dem der Strom im Vergleich zum zweiten Scan leicht erhöht ist. Ein ähnliches Verhalten wurde von Gutierrez *et al.* im Alkalischen für ein Ruthenium-Blech gezeigt [150]. Die CO_2 -Entwicklung startet für Ru/C bei 0,42 V und hält an bis 1,13 V. Diese Beobachtung und die im Vergleich zu Pd/C oder Pt/C relativ niedrigen Oxidationsströme deuten auf eine träge CO_{ads} -Oxidationsreaktion für Ru/C hin. Aus temperaturabhängigen Messungen der Methanoxidation an Ruthenium im Sauren ist bekannt, dass die Reaktion eine starke Abhängigkeit von der Temperatur zeigt [224]. Die träge CO_{ads} -Oxidationsreaktion an Ru liefert dafür eine Erklärung. Nichtsdestotrotz ist die Bildung von CO_2 und damit der Start der CO_{ads} -Oxidationsreaktion für Ruthenium um 0,15 V niedriger als für Pd/C. Es ist aufgrund der Oxophilie von Ru davon auszugehen, dass nicht die gesamte Oberfläche mit CO besetzt wird, da dies durch vorhandene adsorbierte-O-Spezies verhindert wird (siehe auch Kap. 7.2.1.1).

Ag/C besitzt keinen CO_{ads} -Oxidationspeak im Stripping-Scan. Eine CO_2 -Entwicklung ist ebenfalls nicht detektierbar. Beide Beobachtungen führen zu der Annahme, dass CO im alkalischen Medium nicht auf Ag/C adsorbieren kann. Diese Annahme wird durch eine Studie von Orozco *et al.* gestützt, welche die CO_{ads} -Oxidationsreaktion an polykristallinem Silber im Sauren und Alkalischen behandelte. Während im Sauren CO_{ads} -Oxidationspeaks mittels CV aufgezeichnet werden konnten, wurde Gleiches in 0,1 M NaOH Lösung nicht gefunden [155]. In Kombination mit den in Kap. 7.2.1.1. dargelegten Studien über die OH-Adsorption an Ag im Alkalischen kann davon ausgegangen werden, dass im Alkalischen eine CO-Adsorption an Silber nicht möglich ist, da die Metalloberfläche mit stark gebundenen OH_{ads} besetzt ist, welche die CO-Adsorption blockieren.

Für Rhodium wird im CO_{ads} -Stripping-Voltammogramm ein einzelner Peak mit einem Maximum bei 0,58 V festgestellt. Dazu passend entsteht CO_2 ab einem Potential von 0,39 V mit einem Maximum im Ionenstrom bei 0,60 V. Auch hier stimmt das Voltammogramm mit der Literatur überein [154]. Der Beginn der Oxidation von CO_{ads} ist an Rh/C im Vergleich zu Pd/C um 0,17 V zu niedrigeren Potentialen verschoben.

Nickel zeigt die CO_{ads} -Oxidation betreffend ein ähnliches Verhalten wie Ru/C mit einem Peak bei 0,51 V, dessen faradayscher Strom niedriger im Vergleich zu Rh/C, Pd/C oder Pt/C ist. Im Gegensatz zu Ru/C wird eine CO_2 -Entwicklung allerdings nur im Bereich zwischen 0,34 V und 0,66 V registriert. Da aus Kapitel 7.2.1.1 bekannt ist, dass Nickel ähnlich wie Ag auch bei niedrigen Potentialen mit OH_{ads} bedeckt ist, wird aus dem niedrigen faradayschen Strom für die CO_{ads} -Oxidation geschlossen, dass entweder nur ein Teil der Nickeloberfläche für die Adsorption von CO zur Verfügung steht oder CO nur zu geringem Maße an Nickelhydroxiden bzw. -oxiden adsorbiert wird.

Zusammenfassend kann für die Metalle Rh, Ru und Ni bezüglich der Oxidation von CO_{ads} festgestellt werden, dass die Oxidationsreaktion bei niedrigeren Potentialen abläuft als für Pd. Ag zeigt als einziges Metall keine Anzeichen für die Adsorption von CO.

7.2.2.2. CO_{ads} -Stripping Untersuchungen an bimetallic PdM/C Katalysatoren

Die Oxidation von adsorbiertem CO auf den Oberflächen der PdM/C Katalysatoren resultiert in Cyclovoltammogrammen, die, wie in Abbildung 45 zu sehen, stark von dem Verhalten von Pd/C abweichen.

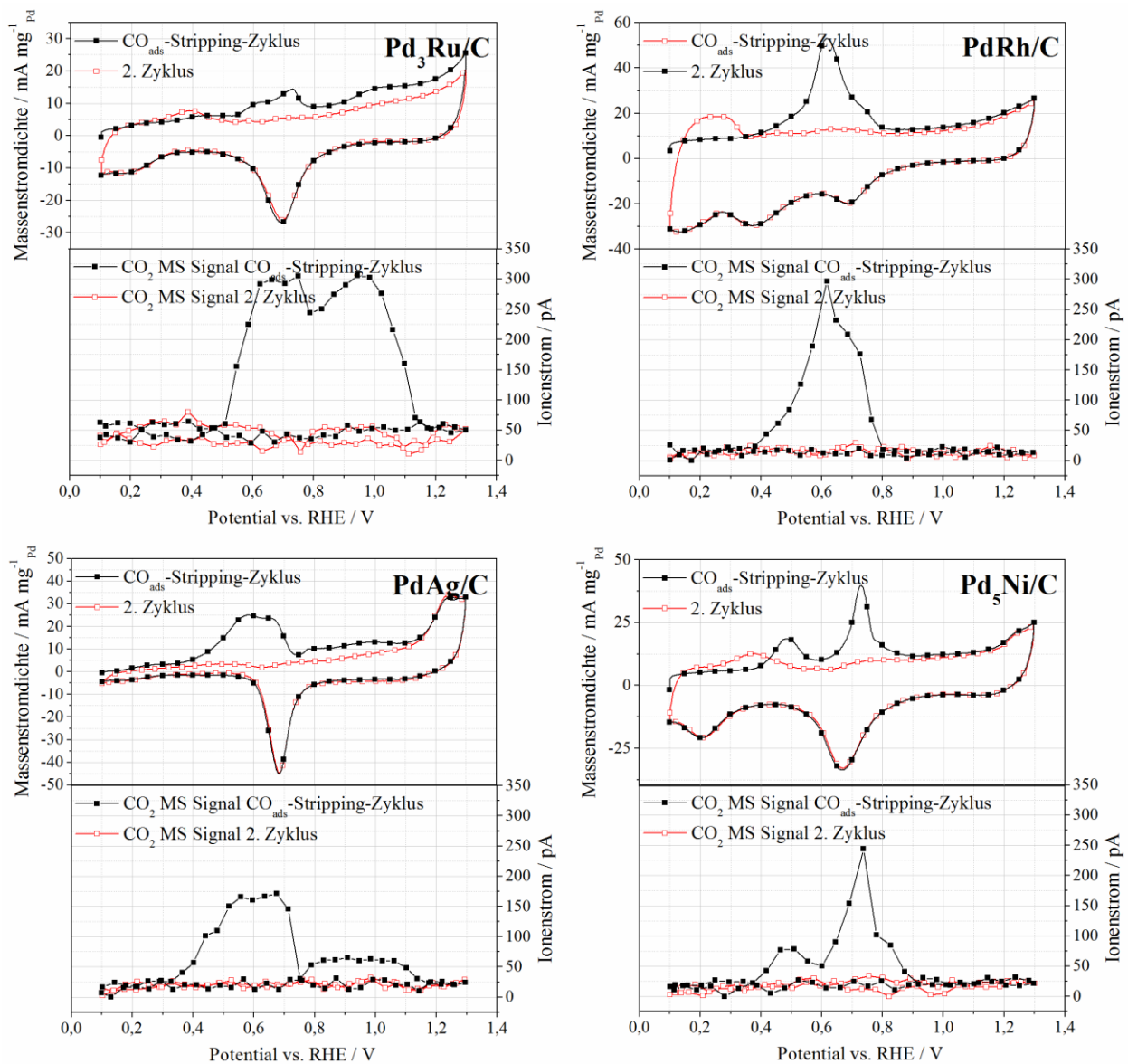


Abbildung 45: CO_{ads} -Stripping-Voltammogramme für Pd₃Ru/C, PdRh/C PdAg/C und Pd₅Ni/C in 0,5 M KOH Elektrolyt bei 20 mV s^{-1} und korrespondierende MS Signale für die Entwicklung von CO_2 .

Die Oxidation von CO_{ads} kann für Pd₃Ru/C in zwei Potentialregionen eingeteilt werden: Die Erste reicht von 0,5 bis 0,8 V und beinhaltet einen Peak bei 0,73 V, welcher eine vorgelagerte Schulter bei 0,63 V zeigt. Der zweite Bereich schließt sich dem ersten an und reicht bis 1,15 V. Dieser Potentialbereich zeigt einen Peak bei 1,02 V. Da in einem ähnlichen Bereich für Ru/C eine CO_2 -Entwicklung während der

CO_{ads}-Oxidation beobachtet wird, wird dieser Peak dem Ru zugesprochen. Der erste Potentialbereich zeigt ein Mischverhalten zwischen Pd und Ru mit einem Start für die CO₂-Entwicklung zwischen der von Pd/C und Ru/C. Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, dass die breiten CO_{ads}-Stripping-Peaks von verschiedenen Metallanordnungen mit unterschiedlichen elektrokatalytischen Aktivitäten rühren: Pd-Pd, Pd-Ru und Ru-Ru. Diese Beobachtung stimmt mit den Erkenntnissen von Fisher *et al.* überein, die PdRu-Legierung mittels CO_{ads}-Stripping- und Voltammetrieexperimenten im Sauren untersuchten und fanden, dass diese Legierungen im Gegensatz zu PtRu, welches homogene Verteilung von Pt und Ru zeigt, Pd-reiche und Ru-reiche Bereiche auf der Oberfläche besitzen [225]. Daher sind die verschiedenen reaktiven Zentren für die Entfernung von CO_{ads} verantwortlich. Das niedrigere Onset-Potential für das CO_{ads}-Stripping auf Ru/C im Vergleich zu Pd/C deutet darauf hin, dass in Pd₃Ru/C bei niedrigen Potentialen zuerst CO auf Ru in Nachbarschaft zu Ru oxidiert wird. Da diese Reaktion träge ist (vgl. CO_{ads}-Oxidation an Ru/C), findet sie auch noch bei hohen Potentialen (0,80 bis 1,15 V) statt. Wird CO_{ads} von der Ru-Oberfläche entfernt, steht Ru unmittelbar für die Bildung von Sauerstoffspezies zur Verfügung, die dann die Oxidation von auf Pd adsorbiertem CO unterstützen (vgl. Gleichung 17). Dieser Effekt wird auch bifunktionaler Effekt genannt [226]. Neben diesem Effekt führen durch Ru hervorgerufene elektronische Effekte, die die Bindung zwischen Pd und CO schwächen, dazu, dass auf der Pd-Oberfläche befindliche CO_{ads} bei niedrigeren Potentialen entfernt werden können. Dies wurde durch Hartmann *et al.* durch Temperatur-programmierte Desorptions- (TPD) und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie-Versuche (IRAS) zur CO-Adsorption an PdRu/Ru(0001) nachgewiesen [227]. Beide Effekte erklären die Verschiebung des Oxidationspeaks von CO_{ads} an Pd in Pd₃Ru/C zu kleineren Potentialen (von 0,78 V für Pd/C zu 0,73 V für Pd₃Ru/C). Die Adsorbatbedeckung beträgt $\theta_{\text{CO}} = 0,64$ für Pd₃Ru/C, was niedriger ist als für Pd/C.

Unter Berücksichtigung, dass Ag/C selbst keine CO-Adsorbate in CO_{ads}-Stripping-Versuchen auf der Oberfläche zeigt, ist die stark veränderte Form des CO_{ads}-Stripping-Scans von PdAg/C im Vergleich zu Pd/C ebenfalls als bifunktionaler Effekt (Bereitstellung von OH_{ads}) zu bewerten. Wieder kann der CO_{ads}-Oxidationsstrom in zwei Potentialbereiche aufgeteilt werden: Im ersten Bereich (0,30 bis 0,75 V) startet die CO₂-Entwicklung bei etwa 0,30 V niedrigerem Potential als bei Pd/C und das faradaysche Stromsignal zeigt einen breiten Oxidationspeak, der eine Plateau-ähnliche Form zeigt. Aus der Plateau-Form des Oxidationspeaks wird gefolgert, dass dieser aus der Überlagerung zweier Oxidationspeaks resultiert. Der zweite Oxidationsbereich startet bei Potentialen > 0,75 V und endet bei 1,15 V. Da für beide Potentialbereiche eine CO₂-Entwicklung zu beobachten ist, wird daraus geschlossen, dass diese nur der oxidativen Entfernung von CO_{ads} entsprechen. Obwohl aus den XRD-Untersuchungen hervorgeht, dass PdAg/C als homogene Legierung vorliegt, muss aus den in CO_{ads}-Stripping-Versuchen beobachteten Peaks geschlossen werden, dass drei verschiedene reaktive Zentren für das Stromsignal verantwortlich sind, welche durch Pd-reiche und Ag-reiche Domänen hervorgerufen werden. Diese Domänen können durch Phasentrennung entstehen, die durch potentiodynamische Belastung der Katalysatoren und daraus folgen-

der Adsorption von CO oder Sauerstoffspezies induziert wird. Der Effekt der adsorbatinduzierten Oberflächenphasenentmischung von Pd-Ag-Legierungen wurde von Kitchin *et al.* mittels atomistisch-thermodynamischer Simulation am Beispiel von PdAg₃ nachgewiesen [228]. Da für die hier gezeigten Untersuchungen hohe Potentiale (bis zu 1,3 V) benutzt werden, kann diese Sauerstoffadsorbat-induzierte Phasenentmischung für PdAg/C unter Berücksichtigung, dass Ag selbst kein CO adsorbiert, zu folgenden reaktiven Zentren führen: Pd_{OHads}-Pd_{COads}-Pd_{OHads}, Pd_{OHads}-Pd_{COads}-Ag_{OHads} und Ag_{OHads}-Pd_{COads}-Ag_{OHads}. Da Ag bei niedrigen Potentialen OH-Adsorbate auf der Metalloberfläche besitzt, wird CO_{ads} bei niedrigen Potentialen zuerst an Pd-Zentren oxidiert, die in Ag-Nachbarschaft sind. Mit steigendem Potential wird zunehmend CO_{ads} an reaktiven Zentren oxidiert, die Pd in Nachbarschaft haben, was zu den verschiedenen Peaks im CO_{ads}-Stripping-Scan führt. Im Fall von PdAg/C ist im Vergleich zu Pd/C weniger CO an die Katalysatorfläche adsorbiert ($\theta_{CO} = 0,62$). Im Vergleich zu Pd/C führen die geringe CO-Adsorbatbedeckung und die niedrigeren CO_{ads}-Oxidationspotentiale zu der in CV-Untersuchungen niedrigeren Vergiftungsrate für PdAg/C ($i_{Verf, Pd/C} = 37,2\%$ vs. $i_{Verf, PdAg/C} = 19,9\%$).

Die Oxidation von CO_{ads} an PdRh/C resultiert in einem Oxidationspeak, dessen Maximum mit 0,61 V zwischen dem von Rh/C (0,59 V) und Pd/C (0,78 V) liegt. Die CO₂-Entwicklung startet wie bei Rh/C bei 0,39 V und hat einen maximalen Ionenstrom bei 0,61 V. PdRh/C wird stark von der Rhodium-Charakteristik beeinflusst, was folglich zu einer höheren Beständigkeit gegen CO_{ads}-induzierte Vergiftung führt. Die CO-Adsorbatbedeckung ist für PdRh/C mit 0,73 ähnlich hoch wie für Pd/C. Christofferson *et al.* zeigten in einer DFT Studie, dass Rh wie Ru die Bindung zwischen CO und Pd über den elektronischen Effekt schwächt [229]. Dies erklärt das vielversprechende Verhalten bezüglich der CO_{ads}-Oxidation an PdRh/C.

Pd₅Ni/C zeigt zwei klar voneinander separierte Oxidationspeaks im CO_{ads}-Stripping-Voltammogramm. Die Peaks liegen bei 0,49 V und 0,73 V und eine entsprechende CO₂-Entwicklung ist zu beobachten. Durch Abgleich der CO_{ads}-Stripping-Scans von Ni/C und Pd/C mit dem von Pd₅Ni/C lässt sich der erste Peak bei 0,49 V Nickel und der zweite Peak Palladium zuordnen. Der Palladium-Peak ist dabei leicht zu kleineren Potentialen verschoben (0,73 V vs. 0,78 V), was durch die Interaktion zwischen OH_{ads} auf Ni und CO_{ads} auf Pd erklärt wird. Die Adsorbatbedeckung liegt bei 0,74 und ist in der gleichen Größenordnung wie für Pd/C.

Abschließend wird für die Pd-basierten Mischkatalysatoren festgestellt, dass alle Katalysatoren die Oxidation von CO_{ads} positiv beeinflussen, indem sie fähig sind, CO_{ads} durch Bereitstellen von OH_{ads} für Pd (bifunktionaler Effekt) bei kleineren Potentialen als Pd/C zu oxidieren. Für Rh- und Ru-modifizierte Katalysatoren kommt hinzu, dass aus der Literatur bekannt ist, dass sie die Bindung zwischen Pd und CO schwächen und so die oxidative Entfernung von CO_{ads} von der Pd-Oberfläche unterstützen.

7.2.2.3. *Untersuchung der Bulkoxidation von Methanol an Pt/C, Pd/C und PdM/C*

Während der elektrochemischen Oxidation von Methanol an einem Katalysator in alkalischem Medium entstehen, wie in Kap. 1.2.2 gezeigt, verschiedene Produkte mit unterschiedlichen Faraday-Effizienzen. Grundsätzlich ist eine komplette Umsetzung des Methanols in CO_2 gewünscht, da so der Brennstoff am effizientesten genutzt wird. Der DEMS-Aufbau ermöglicht die Analyse der Reaktionsprodukte CO_2 und HCOOCH_3 während der Methanoloxidation.

Im DEMS-Aufbau aufgenommene cyclische Voltammogramme in der Anwesenheit von Methanol zeigen für Pd/C und Pt/C einen ähnlichen Verlauf wie in der 3-Elektroden-Halbzellanordnung mit stehendem Elektrolyt (siehe Abbildung 33 & 46). Im Vergleich zu Pd/C oxidiert Pt/C Methanol bei niedrigeren Potentialen und erreicht dabei höhere Massenstromdichten. Durch Aufzeichnen der Ionenströme der Signale $m/z = 44$ und $m/z = 60$ wird die Entwicklung der Reaktionsprodukte CO_2 und HCOOCH_3 am Katalysator in Abhängigkeit vom Oxidationspotential verfolgt. Im Folgenden wird die Produktverteilung während der Methanoloxidation qualitativ besprochen. Eine quantitative Betrachtung liefert die Berechnung der CO_2 -Stromeffizienz aus potentiostatischen Untersuchungen in Kap. 7.2.2.4.

Für Pt/C wird mit Anstieg des faradayschen Stroms bei 0,45 bis 0,50 V auch ein deutlicher Anstieg des Ionenstroms beider Reaktionsprodukte (CO_2 und HCOOCH_3) registriert. Dasselbe gilt für Pd/C, jedoch ist hier sowohl der Oxidationsstrom als auch der Start der Produktion von CO_2 und HCOOCH_3 um 0,10 bis 0,15 V zu höheren Potentialen verschoben. Sowohl für Pt/C als auch für Pd/C kann keine signifikante potentialabhängige Selektivität für eines der hier aufgezeichneten Produkte gefunden werden. Für Pt/C kann im Peak des Ionenstroms mit 36 pA im Vergleich zu Pd/C (13 pA) ein deutlich höherer Ionenstrom für HCOOCH_3 gemessen werden. Da das MS Signal für HCOOCH_3 nicht, wie es für CO_2 der Fall ist, durch eine bekannte selektive elektrochemische Reaktion kalibrierbar ist, kann dieser Unterschied nicht quantifiziert werden, jedoch liefert der höhere Ionenstrom ein Indiz für eine stärkere Entwicklung von HCOOCH_3 an Platin. Während der Ionenstrom von HCOOCH_3 für Pt/C höher ist, ist er im Fall von CO_2 deutlich niedriger als bei Pd/C (530 pA bei 0,8 V für Palladium vs. 230 pA bei 0,7 V für Platin). In Studien der Forschungsgruppe um H. Baltruschat wurde die Bildung von HCOOCH_3 an Platin in Saurem Medium mittels DEMS untersucht. In diesen Studien wurde die HCOOCH_3 -Bildung ab einem Potential von $\sim 0,6$ V registriert. Außerdem wurde gezeigt, dass HCOOCH_3 durch einen nucleophilen Angriff von Methanol an auf Pt adsorbierter CHO-Spezies (vgl. Abb. 2) entsteht [81,82]. Dass der Start der Entstehung von HCOOCH_3 im Alkalischen verglichen mit dem Sauren um $\sim 0,1$ V zu niedrigerem Potential verschoben ist, ist unter anderem durch eine höhere Aktivität des im Alkalischen auftretenden deprotonierten Methanols (Methanols) für diesen nucleophilen Angriff zu erklären.

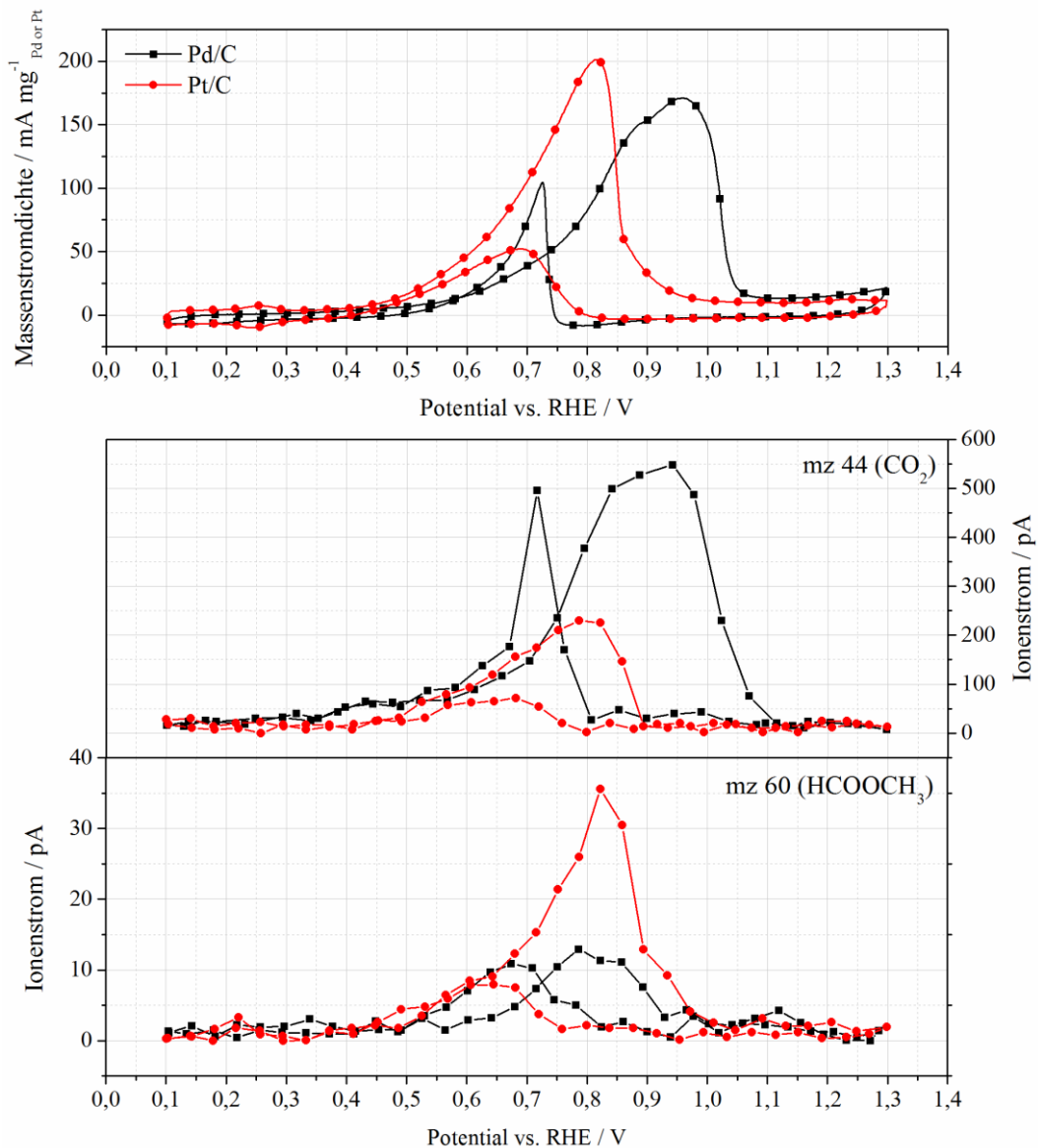


Abbildung 46: Cyclische Voltammogramme für Pd/C und Pt/C in 0,5 M KOH + 0,1 M CH₃OH Lösung bei 20 mV s⁻¹ und korrespondierende MS Signale für die Entwicklung von CO₂ (m/z = 44) und HCOOCH₃ (m/z = 60).

Die elektrochemische Methanoxidation in CV-Experimenten an PdM/C Katalysatoren ist in Abbildung 47 gezeigt. Wie zuvor ist die Reaktionsproduktentwicklung abhängig vom Potential ebenfalls gezeigt. Im Folgenden wird der Einfluss der Mischmetalle auf die Produktverteilung der Methanoxidation an PdM/C Katalysatoren beschrieben.

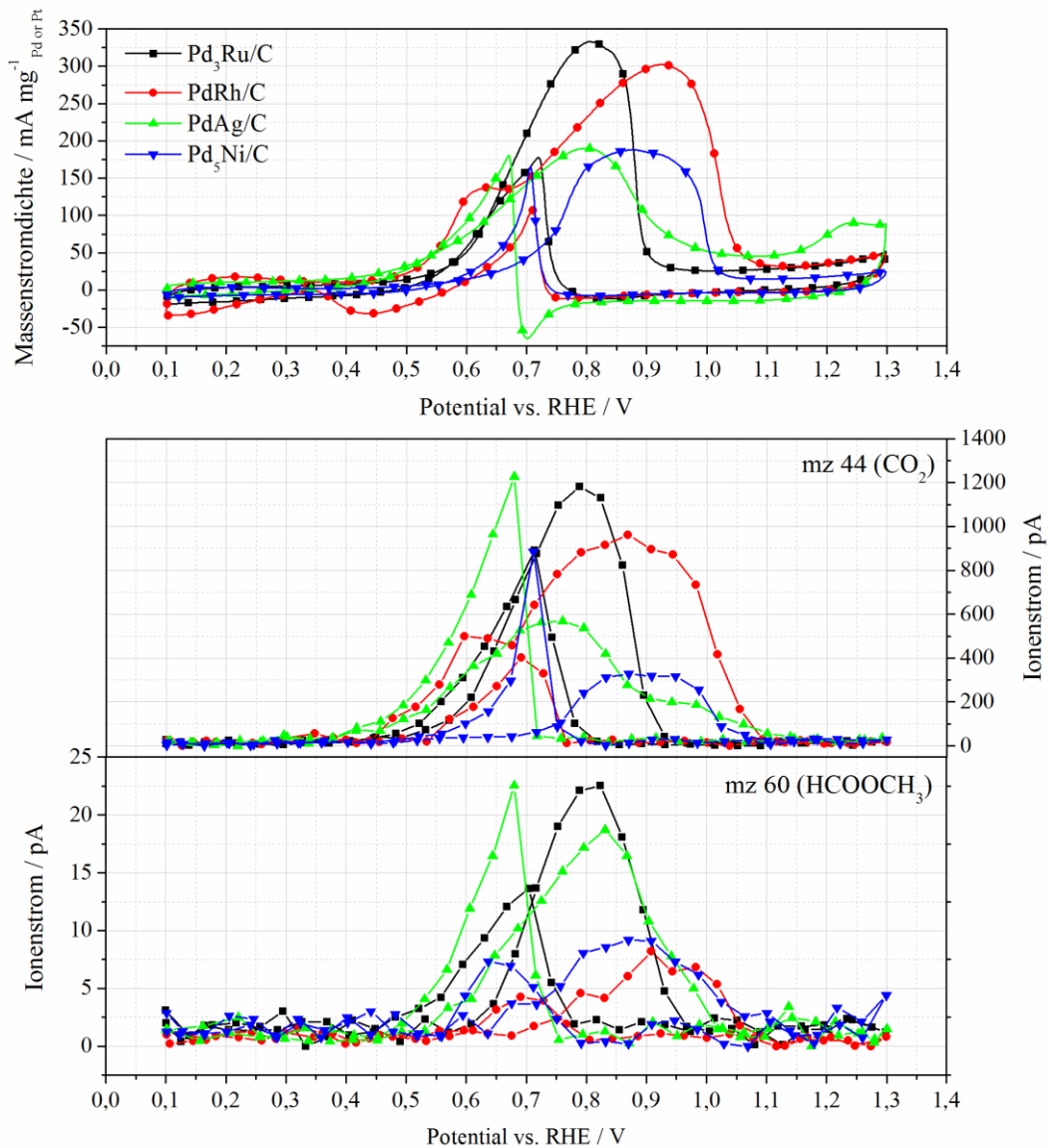


Abbildung 47: Cyclische Voltammogramme für Pd₃Ru/C, PdRh/C PdAg/C und Pd₅Ni/C in 0,5 M KOH + 0,1 M CH₃OH Lösung bei 20 mV s⁻¹ und korrespondierende MS Signale für die Entwicklung von CO₂ (m/z = 44) und HCOOCH₃ (m/z = 60).

Der Methanoloxidationspeak für Pd₃Ru/C startet in der DEMS-Durchflusszelle bei 0,53 V, hat sein Maximum bei 0,81 V und endet bei 0,92 V. Einen analogen Verlauf zeigt das MS Signal für die CO₂-Produktion. Im Gegensatz zu Pd/C und Pt/C entsteht HCOOCH₃ nicht bei gleichen Potentialen wie CO₂. Die HCOOCH₃-Bildung ist um ~0,1 V zu höheren Potentialen verschoben. Dies deutet darauf hin, dass Pd₃Ru/C bei niedrigen Oxidationspotentialen zwischen 0,5 V und 0,6 V selektiv die Produktion von CO₂ fördert und andere Produkte wie HCOOCH₃ erst bei Erhöhung des Oxidationspotentials entstehen. Da HCOOCH₃ im indirekten Reaktionsweg der Methanoloxidation entsteht (vgl. Abb. 3), bedeutet dies auch, dass der direkte Reaktionsweg der Methanoloxidation für Pd₃Ru/C bei Potentialen < 0,6 V benutzt wird und ab Potentialen ≥ 0,6 V an Bedeutung gewinnt.

Ein ähnliches Verhalten wie für Pd₃Ru/C kann für PdRh/C beobachtet werden. Der faradaysche Strom der Methanoloxidation steigt ab einem Potential von 0,48 V an. Mit dem Anstieg des Oxidationsstroms wird auch CO₂ an der Elektrode produziert. Jedoch ist die Bildung von HCOOCH₃ erst ab einem Potential von 0,71 V zu beobachten. Der Effekt ist also für PdRh/C noch stärker ausgeprägt als für Pd₃Ru/C. Vor allem der durch die Beimischung von Rh hervorgerufene kleinere Oxidationspeak, der als Schulter bei ~0,6 V im CV zu erkennen ist, scheint dafür verantwortlich zu sein, da in dem Potentialbereich der Schulter kein HCOOCH₃ entsteht. Für PdRh/C gilt also: Bei Potentialen < 0,7 V wird der direkte Weg der Methanoloxidation bevorzugt, während bei höheren Potentialen der indirekte Weg an Bedeutung gewinnt.

Während der beschriebene Effekt der selektiven Promotion des direkten Reaktionswegs für PdRh/C am stärksten ausgeprägt ist, ist der Potentialunterschied zwischen der Entstehung von CO₂ und HCOOCH₃ für PdAg/C am geringsten. Der Oxidationsstrom steigt zusammen mit dem Ionenstrom von CO₂ ab 0,45 V an, während der Ionenstrom von HCOOCH₃ erst ab 0,53 V ansteigt. Die gleichen Schlüsse wie für Pd₃Ru/C und PdRh/C werden aus dieser Beobachtung gezogen.

Pd₅Ni/C ist der Einzige unter den getesteten Katalysatoren, der eine Verschiebung der CO₂-Entwicklung zu höheren Potentialen zeigt. Der Oxidationspeak startet bei 0,63 V und erreicht sein Maximum bei 0,88 V. Signifikante Mengen an CO₂ entstehen während der Oxidationsreaktion allerdings erst ab Potentialen > 0,72 V. Aus dieser Beobachtung wird geschlossen, dass die Beimischung von Nickel zu Palladium für die Methanoloxidation zu einer Hemmung der kompletten Oxidation von Methanol führt. Eine detaillierte Untersuchung zu diesem Thema folgt im nächsten Unterkapitel.

Die Ionenströme für die HCOOCH₃-Entstehung nehmen in der Reihe Pd₃Ru/C, PdAg, Pd₅Ni/C und PdRh/C ab und sind deutlich geringer als die Ionenströme für CO₂. Da die aufgezeichneten Ionenströme auch vom Oxidationsstrom des jeweiligen Katalysators abhängen, ist es schwer, aus diesen Ionenströmen direkte Rückschlüsse auf die Methylformiatbildung zu schließen. Dennoch ist bemerkenswert, dass PdRh/C den kleinsten Ionenstrom für entstandenes Methylformiat zeigt und den zweithöchsten Oxidationsstrom besitzt. Dies wird als Indiz dafür angesehen, dass die Methylformiatentstehung an PdRh/C supprimiert ist.

7.2.2.4. CO₂-Stromeffizienz der Katalysatoren für die Methanoloxidation

Da in cyclischen Voltammogrammen auch kapazitive Ströme aufgezeichnet, für die Berechnung der CO₂-Stromeffizienz jedoch möglichst nur die Oxidationsströme benötigt werden, werden CO₂-Stromeffizienzen im DEMS-Aufbau bei konstanten Oxidationspotentialen ermittelt. Der resultierende Oxidations- und Ionenstrom für MS Signal m/z = 44 wird nach Gleichung 35 mit der Kalibrierkonstante zur CCE verrechnet. Die ermittelten Stromeffizienzen für die CO₂-Bildung während der elektrochemischen Oxidation von Methanol an den verschiedenen Katalysatoren sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: CO₂-Stromeffizienzen für die untersuchten Katalysatoren bei Oxidationspotentialen von 0,5 bis 0,8 V unter potentiostatischen Bedingungen.

Potential vs. RHE [V]	CO ₂ -Stromeffizienz [%]					
	Pd/C	Pt/C	Pd ₃ Ru/C	PdRh/C	PdAg/C	Pd ₅ Ni/C
0,5	0,8	3,3	32,8	35,5	41,2	-
0,6	7,7	28,8	60,9	37,4	63,2	1,7
0,7	41,0	40,7	81,0	66,7	73,1	3,9
0,8	64,8	33,8	86,0	79,7	80,4	26,7

Aus der Literatur ist bekannt, dass die CO₂-Stromeffizienz abhängig von der Morphologie des Katalysators, der Elektrolytflussrate und der Methanolkonzentration ist. DEMS-Untersuchungen der Methanoxidation im Alkalischen sind rar, weswegen die hier erreichten Werte für Platin mit Literaturwerten, die in saurem Medium für Pt ermittelt wurden, verglichen werden. Wang *et al.* bestimmten die CO₂-Stromeffizienz der Methanoxidation an polykristallinem Platin bei Flussraten von 1 bis 5 $\mu\text{L s}^{-1}$ in 0,1 M CH₃OH + 0,5 M H₂SO₄ Elektrolytlösung und zeigten Werte zwischen 20 % und 30 %. Dabei wurde auch gezeigt, dass die CO₂-Stromeffizienz mit steigender Flussrate abnimmt, da Nebenprodukte wie Formaldehyd oder Ameisensäure bei hohen Flussraten von der Elektrode wegdiffundieren können, während bei kleinen Flussraten Resorption der Nebenprodukte zu weiterer Oxidation führen kann [75,77]. Reichert *et al.* zeigten eine CO₂-Stromeffizienz von 40 % für eine Pt-Dünnschichtelektrode in 0,1 M CH₃OH + 0,5 M H₂SO₄ Elektrolytlösung bei einem Oxidationspotential von 0,6 V [230]. Kohlenstoffgetragerte Platinkatalysatoren wurden von Jusys *et al.* bezüglich der Methanoxidation im Sauren untersucht. Die Autoren stellten CO₂-Stromeffizienzen zwischen 50 % und 80 % für Pt/C bei einer Flussrate von 5 – 6 $\mu\text{L s}^{-1}$ und einem Oxidationspotential von 0,6 V in Abhängigkeit der Metallbeladung (7 – 40 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$) fest [231]. Unter Berücksichtigung der höheren Flussrate (25 $\mu\text{L s}^{-1}$) und mittleren Metallbeladung von 24 $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ der hier beschriebenen Arbeiten, werden die hier für Katalysatoren erhaltenen CO₂-Stromeffizienzen (z.B. Pt/C: 28,8 % bei 0,6 V) im alkalischen Medium als zuverlässig angesehen.

Für Pd/C bzw. Pd-basierte kohlenstoffgetragerte Katalysatoren gibt es weder im Sauren noch im Alkalischen vergleichbare Studien. Im Vergleich zu Pt/C besitzt Pd/C bei niedrigen Oxidationspotentialen niedrige CO₂-Stromeffizienzen. Bei 0,6 V erreicht Pd/C einen Wert von 7,7 % während für Pt/C ein Wert von 28,8 % ermittelt wird. Bei höheren Oxidationspotentialen vermag Pd/C Methanol mit einer höheren CO₂-Stromeffizienz als Pt/C zu oxidieren. Während für Pd/C die CO₂-Stromeffizienzen mit dem Oxidationspotential steigen, fällt die CO₂-Stromeffizienz für Pt/C zwischen 0,7 V und 0,8 V ab. Da für Pt/C unter den hier untersuchten Bedingungen bei keinem Oxidationspotential die CO₂-Stromeffizienz einen Wert von 50 % überschreitet, wird daraus geschlossen, dass CO₂ nicht das Hauptprodukt der Methanoxidation an Pt/C im Alkalischen ist. Vielmehr scheint die elektrokatalytische Methanoxidationsreaktion an Pt/C zu einer breiten Produktverteilung zu führen (höchster Ionenstrom für HCOOCH₃ in dieser Studie,

vgl. Abb. 46). Für Pd/C gilt nur bei hohen Oxidationspotentialen ($> 0,7$ V), dass CO_2 das Hauptprodukt der Methanoloxidationsreaktion ist.

$\text{Pd}_5\text{Ni}/\text{C}$ stellt im Vergleich zu Pd/C keine Verbesserung bezüglich der vollständigen Methanoloxidationsreaktion dar. Die gemessenen CO_2 -Stromeffizienzen sind unabhängig vom Oxidationspotential deutlich niedriger als 50 %. Da während der Bulkoxidation von Methanol an $\text{Pd}_5\text{Ni}/\text{C}$ keine signifikant höheren Ionenströme für HCOOCH_3 registriert werden (vgl. Abb. 47), wird daraus geschlossen, dass die Modifizierung von Pd mit Ni zu einer vermehrten Produktion von Formaldehyd führt und die komplette Oxidation zu CO_2 hemmt.

Im Gegensatz zu Nickel führt die Beimischung von Ru, Rh und Ag zu einer deutlichen Erhöhung der CO_2 -Stromeffizienz. Bei einem Oxidationspotential 0,5 V sind die erreichten Werte zehn- bis zwölfmal höher als für Pt/C. Für $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$ und für PdAg/C ist CO_2 das Hauptprodukt der Methanoloxidationsreaktion bei Oxidationspotentialen $\geq 0,6$ V. Für PdRh/C gilt dies für Oxidationspotentiale $\geq 0,7$ V. Den höchsten Wert für die CO_2 -Stromeffizienz erreicht $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$ mit 86 %. Für $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$ kann der Einfluss von Ru auf Pd mit dem im Säuren von Ru auf Pt verglichen werden. Wang *et al.* evaluierten die CO_2 -Stromeffizienz der Methanoloxidation an Pt/C (50 wt%) und PtRu/C (50 wt%) in 0,2 M CH_3OH + 0,1 M H_2SO_4 Elektrolytlösung ($\dot{V} = 10 \mu\text{L s}^{-1}$). Sie erhielten ebenfalls eine Erhöhung der CO_2 -Stromeffizienz von 65 % auf 87 % durch die Modifizierung mit Ru und führten dies auf schnellere oxidative Entfernung von stark adsorbiertem CO auf PtRu/C zurück [232]. Für $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$, PdRh/C und PdAg/C wird CO_{ads} ebenfalls bei deutlich niedrigeren Oxidationspotentialen als für Pd/C entfernt (vgl. Kap. 7.2.2.2), wofür der bifunktionelle Mechanismus (Bereitstellung von OH_{ads}) und elektronische Effekte (Rh und Ru) bei diesen Katalysatoren verantwortlich sind. Aus dem Vergleich mit der Literatur für PtRu/C wird geschlossen, dass die Verbesserung der CO_{ads} -Oxidation an $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$, PdRh/C und PdAg/C die CO_2 -Stromeffizienzen positiv beeinflussen. Es ist zu klären, wieso dies nicht für $\text{Pd}_5\text{Ni}/\text{C}$ zutrifft.

Da die Flussrate in dieser Studie mit $25 \mu\text{L s}^{-1}$ hoch gewählt wurde, um Resorption von Nebenprodukten und Bildung von „sekundärem CO_2 “ zu unterdrücken, wird aus den ermittelten CO_2 -Stromeffizienzen für die Ru-, Rh- und Ag-modifizierten Katalysatoren geschlossen, dass in einer Brennstoffzelle, in der Resorption der Nebenprodukte durch die makro- bzw. mikroporöse Elektrodenstruktur eine Rolle spielt, die Oxidation von Methanol beinahe komplett zu CO_2 ablaufen wird. Da bei der kompletten Oxidation die maximal mögliche Anzahl an Elektronen pro Methanolköckel übertragen wird, steigert eine hohe CO_2 -Effizienz den Brennstoffwirkungsgrad (s. Gl. 9 – 11).

7.2.2.5. Untersuchung der Methanol-Adsorption an Pd/C und Pt/C

Die Adsorption von Methanol an Katalysatoroberflächen bei variierenden Adsorptionspotentialen ergibt detaillierte Einsichten in die Prozesse, die während der Oxidation von Methanol auftreten, und wie

Mischmetalle diese Prozesse beeinträchtigen. Um den Einfluss der Mischmetalle evaluieren zu können, wurde zuerst die Methanol-Adsorption an Pt/C und Pd/C evaluiert.

Abbildung 48 zeigt die anodischen Adsorbat-Stripping-Scans, welche aus der Oxidation von Adsorbaten resultieren, die zuvor bei einem konstanten Adsorptionspotential aus einer methanolhaltigen, alkalischen Lösung auf der Platinoberfläche erzeugt wurden. Korrespondierend dazu wird der Ionenstrom des Oxidationsprodukts (CO_2) mittels DEMS aufgezeichnet (untere Graphen in Abb. 48).

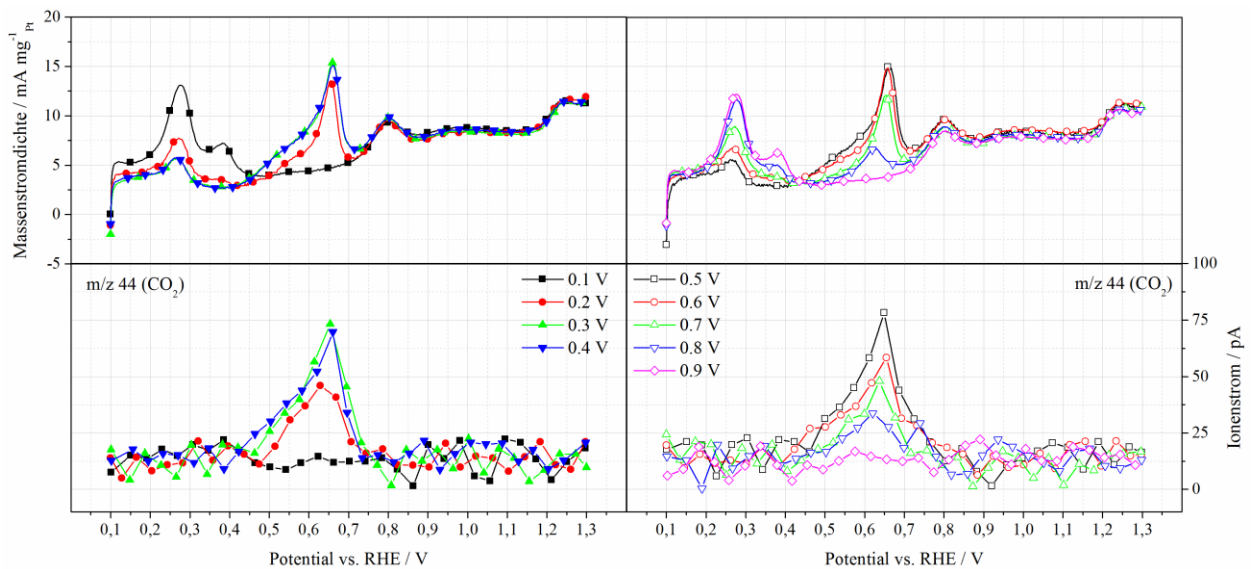


Abbildung 48: Anodische Scans der oxidativen Entfernung von Methanoladsorbaten auf Pt/C (oben) und korrespondierende Ionenströme des entstehenden CO_2 (unten) in Abhängigkeit vom benutzten Adsorptionspotential.

Bei einem Adsorptionspotential (E_{ads}) von 0,1 V ist weder ein faradayscher Strom für die Oxidation von Adsorbaten noch eine CO_2 -Entwicklung zu detektieren. Ab einem E_{ads} von 0,2 V ist ein Oxidationspeak bei 0,66 V zu erkennen, dessen Form und Position dem Oxidationspeak von CO_{ads} gleichkommt (vgl. Abb. 44). Der Peak steigt mit einem Adsorptionspotential von 0,3 V an und bleibt dann für Adsorptionspotentiale zwischen 0,3 V und 0,6 V in Intensität und Form gleich. Korrespondierend zu dem faradayschen Oxidationspeak wird, wie in den Ionenströmen zu sehen, CO_2 entwickelt. Bei E_{ads} von 0,7 V und 0,8 V wird der Oxidationsstrom wieder kleiner, bis bei einem Adsorptionspotential von 0,9 V kein Oxidationspeak und auch keine CO_2 -Entwicklung mehr zu erkennen sind. Dieser Verlauf bedeutet, dass bei einem Elektrodenpotential von 0,1 V die Oberfläche des Katalysators nicht dazu fähig ist, Methanol zu adsorbieren. Daher findet auch keine Reaktion statt. Mit steigendem Potential ($E_{\text{ads}} \geq 0,2 \text{ V}$) wird Methanol auf der Katalysatorfläche adsorbiert und reagiert dort unvollständig, was dazu führt, dass Adsorbate aus der Methanoloxidationsreaktion auf der Oberfläche zurückbleiben. Wird ein Adsorptionspotential $\geq 0,9 \text{ V}$ gewählt, ist das Methanoladsorptionspotential so hoch, dass alle Adsorbate vollständig und direkt oxidativ von der Katalysatoroberfläche entfernt werden und somit keine Adsorbate detektierbar sind. Die Veränderungen der Peaks für die Wasserstoffdesorption im Potentialbereich zwischen 0,1 – 0,4 V erklä-

ren sich durch die Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit den Methanoladsorbaten. Blockieren die Adsorbate die Oberfläche, stehen die Pt-Zentren nicht mehr für die H-Adsorption zur Verfügung, weshalb auch ein niedrigerer Desorptionsstrom gemessen wird. Diese grundsätzlichen Abläufe können für alle weiteren Katalysatoren übernommen werden.

Es ist zu klären, welche Adsorbate auf den jeweiligen Katalysatoren gebildet werden, da dies Auskunft über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Methanoloxidationsreaktion im Alkalischen für die Katalysatoren gibt. Sowohl die Adsorbatbedeckung als auch die während der Methanoladsorbat-Stripping-Versuche übertragene Anzahl von Elektronen ist in Tabelle 9 in Abhängigkeit vom verwendeten Adsorptionspotential zusammengefasst. Die Anzahl an transferierten Elektronen beträgt unabhängig von E_{ads} ungefähr 2. Das bedeutet, dass das auf Pt/C im Alkalischen während der Methanoloxidation entstehende Adsorbat adsorbiertes Kohlenstoffmonooxid ist, wodurch bestätigt ist, dass die Oxidation von CO_{ads} der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der elektrochemischen Methanoloxidation an Pt/C ist. Dies deckt sich mit der bekannten Literatur [10,23,89,92–94]. Die Adsorbatbedeckung bleibt stets unter 0,3. Eine hohe Bedeckung mit CO_{ads} während der Methanoloxidation würde eine hohe Anfälligkeit für die Katalysatorvergiftung bedeuten.

Tabelle 9: Anzahl übertragener Elektronen (n_e) und die Adsorbatbedeckung (θ_{ads}) während Methanoladsorbat-Stripping-Versuchen für Pt/C.

Pt/C	Adsorptionspotential vs. RHE [V]						
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
n_e	2,1	2,0	2,0	2,0	2,1	1,9	2,0
θ_{ads}	0,12	0,23	0,26	0,25	0,20	0,15	0,09

Die Methanoladsorbat-Stripping-Voltammogramme für Pd/C für verschiedene Adsorptionspotentiale und die Entwicklung von CO_2 während der Oxidation der Adsorbate sind in Abbildung 49 gezeigt. Die Bildung von Adsorbaten tritt für Pd/C wie bei Pt/C ab einem $E_{\text{ads}} \geq 0,2$ V auf. Der Oxidationspeak für $E_{\text{ads}} = 0,2$ V hat sein Maximum bei 0,71 V. Bei steigendem Adsorptionspotential ist das Oxidationspeakmaximum dann um ca. 0,09 V verschoben und somit bei 0,80 V lokalisiert. Außerdem werden die Oxidationsströme deutlich höher, was auf eine höhere Adsorbatbedeckung hinweist. Wie bei Pt/C ähnelt dieser Peak dem, der für die Oxidation von CO_{ads} an Pd/C erhalten wird (vgl. Abb. 44). Da bei hohen Adsorptionspotentialen ($E_{\text{ads}} \geq 0,8$ V) wieder eine Peakverschiebung zu kleineren Potentialen (Peakmaxima bei 0,78 V bei $E_{\text{ads}} = 0,8$ V und 0,72 V bei $E_{\text{ads}} = 0,9$ V) für Pd/C gezeigt wird, ist zu klären, wie diese Peakverschiebungen zustande kommen. CO_2 wird korrespondierend zu den faradayschen Strompeaks entwickelt.

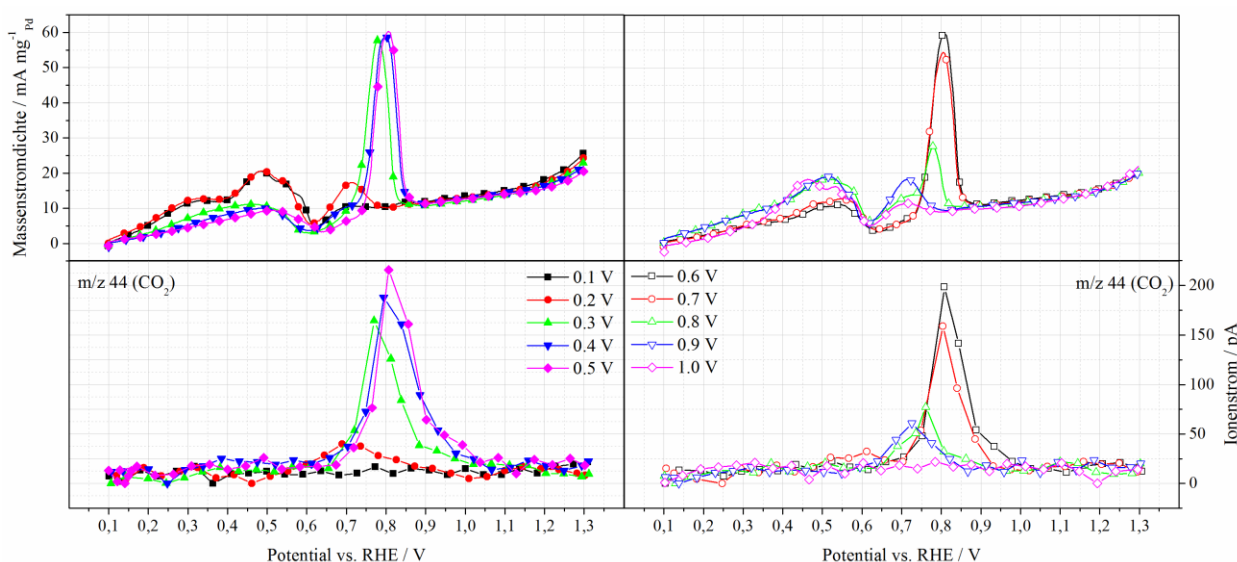


Abbildung 49: Anodische Scans der oxidativen Entfernung von Methanoladsorbaten auf Pd/C (oben) und korrespondierende Ionenströme des entstehenden CO₂ (unten) in Abhängigkeit vom benutzten Adsorptionspotential.

Für Pd/C sind die berechneten Werte für die während der Methanoladsorbat-Stripping-Versuche übertragene Anzahl von Elektronen und Adsorbatbedeckung in Tabelle 10 aufgezeigt.

Tabelle 10: Anzahl übertragener Elektronen (n_e) und die Adsorbatbedeckung (θ_{ads}) während Methanoladsorbat-Stripping-Versuchen für Pd/C.

Pd/C	Adsorptionspotential vs. RHE [V]							
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
n_e	2,1	2,0	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
θ_{ads}	0,06	0,45	0,59	0,72	0,60	0,48	0,33	0,08

Für Pd/C wird wie für Pt/C eine Anzahl von 2 Elektronen für die Adsorbatoxidation festgestellt. Daraus folgt, dass das auf Pd/C auftretende Adsorbat CO_{ads} ist und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Oxidation dieser Spezies ist. Im Gegensatz zu Studien aus den 1960-1970er Jahren von Takamura *et al.*, die für die Methanoloxidation an Pd im Alkalischen die Dehydrogenierung der adsorbierten Methoxyspezies (s. Abb. 3 & Gl. 47) als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei niedrigen Oxidationspotentialen postulierten [233–235], wird hier nachgewiesen, dass die Oxidation von CO_{ads} für die elektrochemische Methanoloxidation an Pd/C genauso wie für Pt/C der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, selbst wenn das Oxidationspotential mit 0,2 V sehr gering ist.



Wäre die in Gleichung 47 gezeigte Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, müsste die Anzahl der transferierten Elektronen für die Oxidation der adsorbierten Spezies zu CO_2 ~5 betragen. Eine aktuelle elektrochemische in-situ IR-Spektroskopie-Untersuchung der Methanoloxidation an polykristal-

linem Pd in alkalischem Medium zeigte ebenfalls, dass CO_{ads} während der Methanoloxidation als stabiles Adsorbat entsteht [236].

Wie gezeigt, fallen die Adsorbatoxidationspeaks bei $E_{\text{ads}} = 0,2 \text{ V}$, $0,8 \text{ V}$ und $0,9 \text{ V}$ mit der Adsorption von Sauerstoffspezies wie OH_{ads} ($\sim 0,7 \text{ V}$) zusammen, während bei $E_{\text{ads}} = 0,3 - 0,7 \text{ V}$ der Adsorbatoxidationspeak zu einem Potential von $0,8 \text{ V}$ verschoben ist. Von Zou *et al.* wurde gezeigt, dass dieses Verhalten dann auftritt, wenn die CO_{ads} -Bedeckung auf Pd/C $< 0,4$ ist. Die Autoren erklärten dies über den Effekt der Inselbildung von CO_{ads} bei niedrigen Adsorbatbedeckungen, welche dann bei höheren Adsorbatbedeckungen zusammenwachsen. Über IRAS wurde in diesen Studien bewiesen, dass bei hohen Adsorbatbedeckungen die Dipol-Dipol-Kupplung der CO_{ads} auf Pd zu einer stärkeren Adsorption führen, weshalb höhere Elektrodenpotentiale zur Entfernung der CO_{ads} benötigt werden [223,237]. CO-Adsorptionsuntersuchungen in der Gasphase identifizierten ebenfalls verschiedene Oberflächenstrukturen des adsorbierten CO auf Pd mit variierender CO-Bedeckung des Pd [238–241]. Die Adsorbatbedeckungen auf Pd/C bei $E_{\text{ads}} = 0,2 \text{ V}$, $0,8 \text{ V}$ und $0,9 \text{ V}$ liegen je $\leq 0,33$, wodurch die zuvor beschriebenen Studien zur Abhängigkeit zwischen Adsorbatbedeckung und Oxidationspeakverschiebung in dieser Arbeit bestätigt werden. Hinzu kommt, dass durch die CO_{ads} -Inselbildung bei niedrigen Adsorbatbedeckungen die Chance der Entstehung von OH_{ads} in Nachbarschaft zu CO_{ads} , die für die oxidative Entfernung über den *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus gebraucht werden, erhöht ist.

Bei $E_{\text{ads}} = 0,3 - 0,7 \text{ V}$ sind die Adsorbatbedeckungen deutlich erhöht, mit einem Maximalwert von $0,72$ bei $0,5 \text{ V}$. Der hier erreichte Maximalwert entspricht näherungsweise dem Literaturwert für eine vollständig bedeckte Pd-Oberfläche mit CO_{ads} ($\theta_{\text{CO,max}} = 0,75$) [223]. Eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der Vergiftung mit CO_{ads} während der Methanoloxidation ist für Pd/C deshalb gegeben.

7.2.2.6. *Untersuchung der Methanol-Adsorption an bimetallischen PdM/C Katalysatoren (M = Metall)*

Da die elektrochemische Methanoloxidation an den modifizierten, bimetallischen Katalysatoren deutliche Unterschiede zu Pd/C aufweisen, ist zu vermuten, dass die Modifizierung mit Mischmetallen auch einen deutlichen Einfluss auf die Adsorption von Methanol und die verbleibenden Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche haben kann. Dieser mögliche Einfluss wird im Folgenden für die Katalysatoren Pd₃Ru/C, PdRh/C, PdAg/C und Pd₅Ni/C untersucht.

Die Strom-Spannung-Verläufe für die Oxidation von Adsorbaten, die aus Methanol-Adsorptionsversuchen an Pd₃Ru/C bei verschiedenen E_{ads} stammen, sind in Abbildung 50 zu sehen.

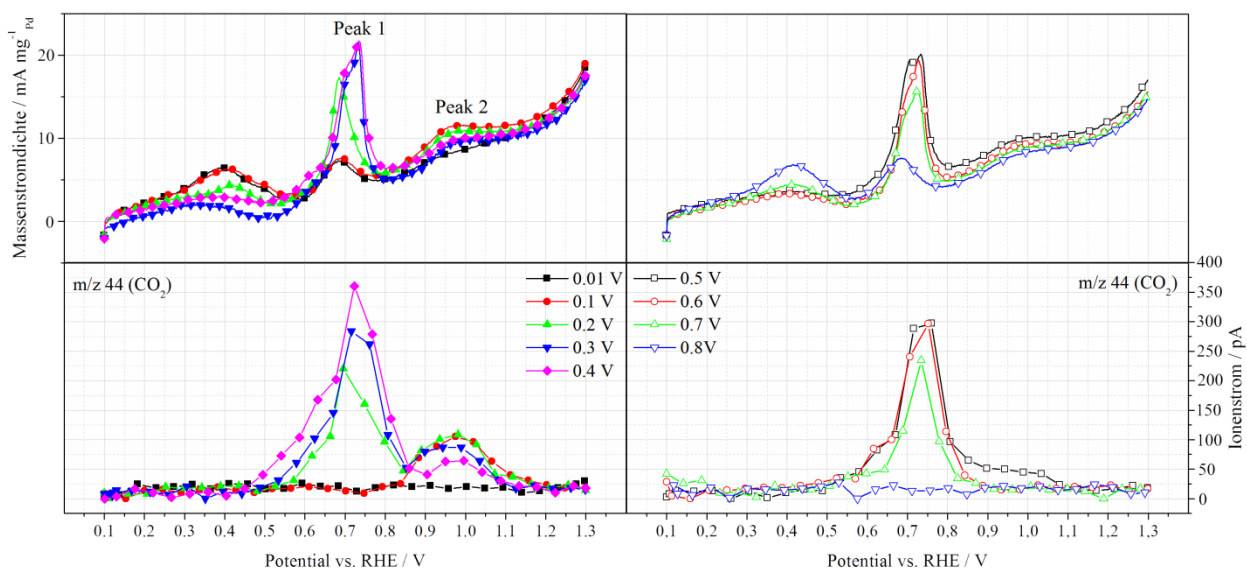


Abbildung 50: Anodische Scans der oxidativen Entfernung von Methanoladsorbaten auf Pd₃Ru/C (oben) und korrespondierende Ionenströme des entstehenden CO₂ (unten) in Abhängigkeit vom benutzten Adsorptionspotential.

Bei einem Adsorptionspotential von 0,01 V wird Methanol an der Pd₃Ru-Oberfläche nicht adsorbiert. Im Gegensatz zu Pd/C und Pt/C wird schon bei $E_{\text{ads}} = 0,1$ V ein Oxidationspeak bei $\sim 1,0$ V mit einer entsprechenden CO₂-Entwicklung registriert (Peak 2 in Abb. 50). Es ist auffällig, dass keine Veränderung im Potentialbereich der H-Desorption (0,10 bis 0,55 V) zu erkennen ist, obwohl Adsorbate nachweislich auf der Katalysatoroberfläche vorhanden sind und daher die H-Adsorption beeinträchtigen sollten. Die Berechnung von n_e bei $E_{\text{ads}} = 0,1$ V ergibt eine Anzahl von 2 Elektronen (Tabelle 11), was CO_{ads} als Adsorbat beweist. Ein Vergleich mit den CO_{ads}-Stripping-Versuchen für Pd₃Ru/C (Abb. 45) und Ru/C (Abb. 44) zeigt, dass der hier erhaltene Oxidationspeak bei ca. 1,0 V von der oxidativen Entfernung von CO_{ads} an Ru stammen muss. Dies erklärt auch, wieso der H-Desorptionsstrom, welcher von der Entfernung von an Pd adsorbiertem H stammt, nicht von der Adsorbatbildung durch Methanolveroxidation beeinträchtigt ist. Wird das Adsorptionspotential auf 0,2 V erhöht, bildet sich ein zweiter Peak, der dem Peak bei $E_{\text{ads}} = 0,1$ V vorgelagert ist, mit einem Maximum bei 0,68 V (Peak 1 in Abb. 50). Da auch hier ein n_e von ~ 2 berechnet wird und eine deutliche Abnahme des H-Desorptionsstroms vorliegt, wird festgestellt, dass für diesen Strompeak die Oxidation von auf Pd adsorbiertem CO verantwortlich ist. Im Vergleich zu Pd ist dieser Peak zu kleineren Potentialen verschoben, da Ru bei geringen Potentialen OH_{ads} für die CO_{ads}-Oxidation zur Verfügung stellt. Außerdem ist der elektronische Effekt, der im Kapitel über die CO_{ads}-Oxidation (7.2.2.2) näher erklärt ist, dafür verantwortlich. Mit steigendem E_{ads} wird Peak 1 größer und verschiebt sich leicht zu höheren Potentialen (Maximum bei 0,73 V für $E_{\text{ads}} = 0,4$ V). Gleichzeitig wird Peak 2 mit steigendem E_{ads} stetig kleiner und ist bei $E_{\text{ads}} = 0,6$ V nicht mehr zu registrieren. Für ein E_{ads} von 0,8 V werden keine Adsorbate auf der Pd₃Ru-Oberfläche registriert. Die Berechnung der transferierten Elektronen ergibt unabhängig vom verwendeten Adsorptionspotential eine Anzahl von 2 Elektronen,

womit bewiesen ist, dass die Oxidation von CO_{ads} der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Methanoloxidation an $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$ ist.

Tabelle 11: Anzahl übertragener Elektronen (n_e) und die Adsorbatbedeckung (θ_{ads}) während Methanoladsorbat-Stripping-Versuchen für $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$.

$\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$	Adsorptionspotential vs. RHE [V]						
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
n_e	2,0	2,1	2,0	2,1	1,9	2,0	2,1
θ_{ads}	0,13	0,36	0,47	0,53	0,38	0,30	0,19

Im Vergleich zu Pd/C sind die Adsorbatbedeckungen für $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$ niedriger. Die Mischung von Ru zu Pd führt demnach zu einer Verbesserung der Vergiftungsanfälligkeit des Katalysators, was die niedrigeren i_{Verf} -Werte in chronoamperometrischen Messungen (Abbildung 41) bestätigen.

Für PdRh/C wird wie bei $\text{Pd}_3\text{Ru}/\text{C}$ bei einem $E_{\text{ads}} = 0,1$ V ein Oxidationspeak mit einem Maximum bei 0,58 V erreicht, wie in Abbildung 51 zu sehen ist. Von $E_{\text{ads}} = 0,1 - 0,4$ V wächst der Peak an. Dabei verschiebt er sich leicht zu höheren Potentialen. Der Start der CO_2 -Entwicklung bleibt allerdings gleich (0,45 V). Ab einem Adsorptionspotential von 0,3 V ist eine Schulter bei $\sim 0,7$ V zu erkennen, die mit höherem Adsorptionspotential deutlicher wird und bei $E_{\text{ads}} = 0,5 - 0,7$ V einen eigenen Oxidationspeak formt. Bei $E_{\text{ads}} = 0,8$ V und 0,9 V ist dann wieder der erste Oxidationspeak mit einem Maxima bei 0,52 V dominant. Die Bildung von CO_2 startet in allen Fällen zwischen 0,40 V und 0,45 V, was vergleichbar mit Pt/C ist (vgl. Abb. 48).

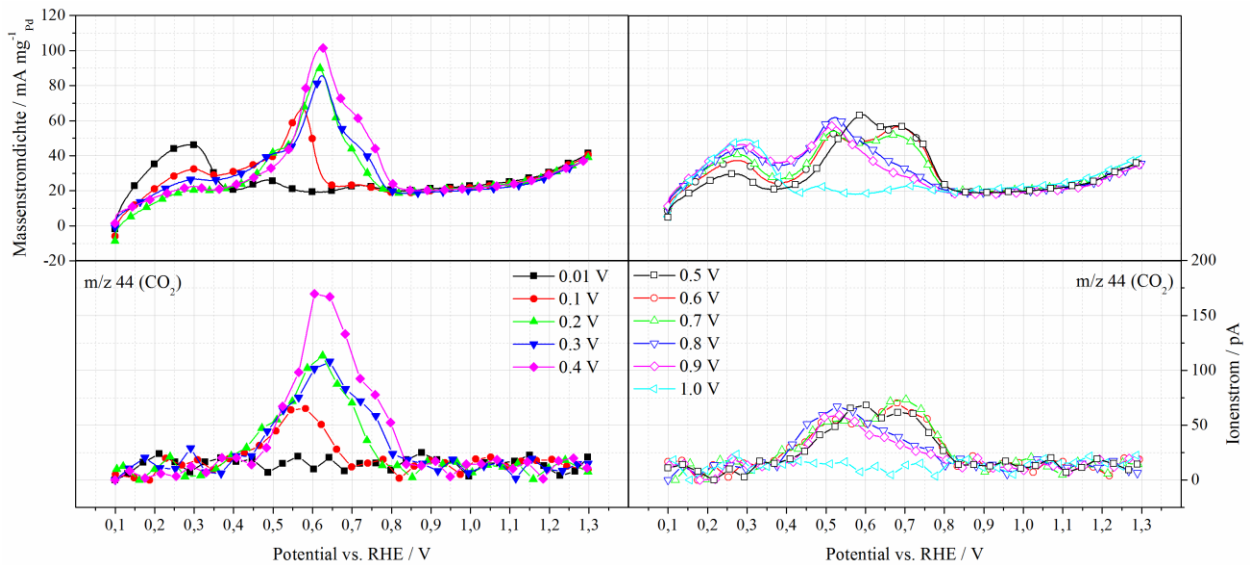


Abbildung 51: Anodische Scans der oxidativen Entfernung von Methanoladsorbaten auf PdRh/C (oben) und korrespondierende Ionenströme des entstehenden CO₂ (unten) in Abhängigkeit vom benutzten Adsorptionspotential.

Die unterschiedlichen Peakpositionen des Oxidationsstroms können auf unterschiedliche adsorbierte Spezies auf der PdRh-Oberfläche oder auf verschiedene katalytische Zentren mit unterschiedlichen Reaktivitäten für die Methanoloxidation zurückgeführt werden. Da, wie in Tabelle 12 gezeigt, $n_e = 2$ für alle verwendeten Adsorptionspotentiale gilt und somit wieder von CO_{ads} als Adsorbat und dessen Oxidation als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgegangen wird, sind die verschiedenen Oxidationspeaks auf verschiedene reaktive Zentren zurückzuführen. Da Pd/C keine Methanolspezies bei $E_{ads} = 0,1$ V adsorbiert und der Oxidationspeak des Methanoladsorbat-Stripping-Versuchs bei diesem Adsorptionspotential mit dem des CO_{ads}-Stripping-Versuchs an Rh/C übereinstimmt (vgl. Abb. 44), wird der erste Oxidationspeak zwischen 0,58 V und 0,62 V der Oxidation von CO_{ads} an Rh zugeteilt. Der zweite Peak muss demnach durch die Oxidation von CO, adsorbiert an Pd, zustande kommen. Dieses Ergebnis passt zu der Schulter, die für diesen Katalysator im Strompeak der Bulkoxidation von Methanol beobachtet wird, und erklärt die veränderte Produktverteilung für den Potentialbereich dieser Schulter (vgl. Abb. 47, Tab. 8 und Kap. 7.2.2.3).

Tabelle 12: Anzahl übertragener Elektronen (n_e) und die Adsorbatbedeckung (θ_{ads}) während Methanoladsorbat-Stripping-Versuchen für PdRh/C.

PdRh/C	Adsorptionspotential vs. RHE [V]								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
n_e	2,0	2,1	1,9	2,1	1,9	1,9	2,0	1,9	2,1
θ_{ads}	0,20	0,39	0,40	0,59	0,29	0,29	0,29	0,25	0,19

Die Bedeckung mit CO_{ads} aus Methanol-Adsorptionsexperimenten ist wie bei Pd₃Ru/C deutlich niedriger als für Pd/C, weshalb für PdRh/C die verringerten Massenstromdichteverluste über die Zeit in po-

tentiostatischen Messungen in methanolhaltiger, alkalischer Lösung im Vergleich zu Pd/C ebenfalls als bestätigt angesehen werden.

Die Methanol-Adsorption an PdAg/C führt zu grundsätzlich unterschiedlichem Verhalten im Vergleich zu den vorherig beschriebenen Katalysatoren. Die Adsorbat-Stripping-Scans, welche in Abbildung 52 gezeigt sind, zeigen kaum Unterschiede zum Untergrund-Scan, der mit einem Adsorptionspotential von $E_{\text{ads}} = 0,06 \text{ V}$ gezeigt ist. Die faradayschen Oxidationsströme sind sehr gering, jedoch kann eine deutliche CO_2 -Entwicklung bei Adsorptionspotentialen zwischen 0,1 V und 0,7 V registriert werden. Bei einem Adsorptionspotential von 0,1 V ist eine leichte Erhöhung des faradayschen Stroms bei $\sim 0,5 \text{ V}$ zu erkennen. Dazu passend entsteht CO_2 , jedoch ist der Ionenstrom deutlich niedriger als für Pd/C. Dieser Oxidationspeak mit passender CO_2 -Entwicklung wird bis zu einem Adsorptionspotential von 0,4 V beobachtet. Ab $E_{\text{ads}} = 0,3 \text{ V}$ ist ein zweiter flacher Oxidationspeak im Potentialbereich zwischen 0,8 V und 1,1 V zu erkennen, welcher ebenfalls eine korrespondierende CO_2 -Entstehung zeigt. Die Methanol-Adsorption bei 0,8 V zeigt keine Oxidations- oder Ionenströme für die Oxidation von Adsorbaten an.

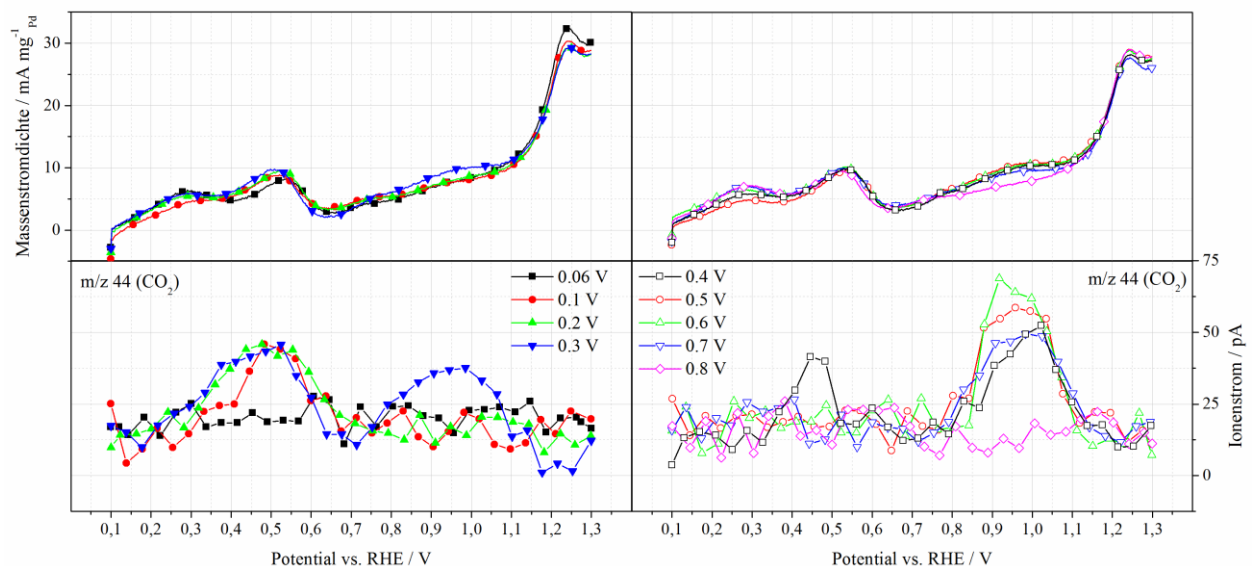


Abbildung 52: Anodische Scans der oxidativen Entfernung von Methanoladsorbaten auf PdAg/C (oben) und korrespondierende Ionenströme des entstehenden CO_2 (unten) in Abhängigkeit vom benutzten Adsorptionspotential.

Der erste Oxidationspeak für die Entfernung von Methanoladsorbaten überlagert sich mit H_2 -Desorptionsströmen. CO_2 entsteht für diesen Peak ab einem Potential von $\sim 0,3 \text{ V}$, was bei CO_{ads} -Stripping-Versuchen ebenfalls zu beobachten ist (vgl. Abb. 45). Die Vermutung, dass CO_{ads} als Adsorbat vorliegt, wird durch die Berechnung der transferierten Elektronen während den Stripping-Scans, welche zusammen mit der Adsorbatbedeckung in Tabelle 13 gezeigt ist, bestätigt. Der zweite Peak stimmt ebenfalls mit den Beobachtungen aus CO_{ads} -Stripping-Versuchen überein. Die Rückschlüsse bezüglich verschiedener reaktiver Zentren für PdAg/C, die für das CO_{ads} -Stripping zu ziehen sind, können demnach auf die oxidative Entfernung von Methanol-Adsorbaten übertragen werden (vgl. Kap. 7.2.2.2).

Tabelle 13: Anzahl übertragener Elektronen (n_e) und die Adsorbatbedeckung (θ_{ads}) während Methanoladsorbat-Stripping-Versuchen für PdAg/C.

PdAg/C	Adsorptionspotential vs. RHE [V]						
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
n_e	2,0	1,9	2,0	1,9	2,0	1,9	1,9
θ_{ads}	0,02	0,03	0,06	0,06	0,06	0,08	0,03

Aus den niedrigen Oxidations- und Ionenströmen erklären sich die niedrigen Werte für die Adsorbatbedeckung an PdAg/C. Unabhängig vom Adsorptionspotential ist $\theta_{\text{ads}} < 0,1$ für PdAg/C, was gleichzeitig die niedrigsten Werte unter den hier untersuchten Katalysatoren sind. Die Kombination zwischen niedriger Adsorbatbedeckung und niedrigem Onset-Potential für die oxidative Entfernung von Methanol-Adsorbaten lässt darauf schließen, dass die Beimischung von Ag zu Pd die Inhibierung der Katalysatoroberfläche durch adsorbiertes CO während der Methanoloxidation zumindest teilweise aufhebt.

Abbildung 53 zeigt die anodischen Stripping-Scans, welche aus der Oxidation von Methanoladsorbaten für Pd₅Ni/C resultieren, zusammen mit der Entwicklung von CO₂ während des Scans. Eine Adsorbatbildung wird zwischen $E_{\text{ads}} = 0,2 - 0,8$ V beobachtet, wobei bei Adsorptionspotentialen von 0,2 V und 0,8 V wie bei Pd/C eine Verschiebung des Oxidationspeaks zu niedrigeren Potentialen zu sehen ist. Aus den Adsorbatbedeckungen für Pd₅Ni/C (Tabelle 14) ist ersichtlich, dass $\theta_{\text{ads}} < 0,3$ ist, weswegen die Peakverschiebung genauso wie für Pd/C zu begründen ist.

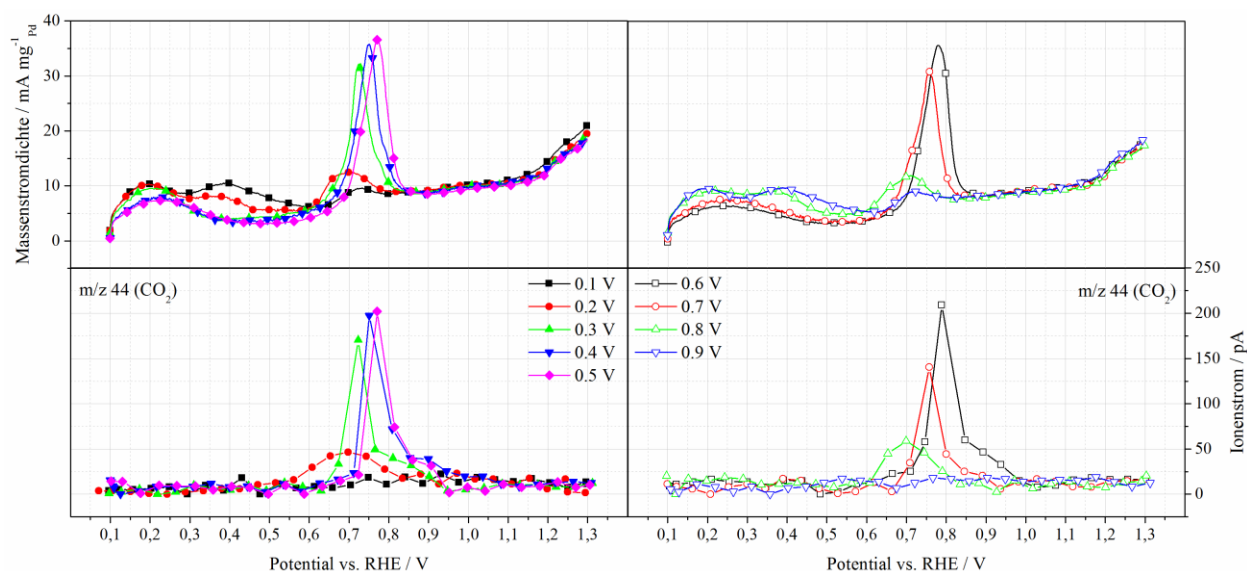


Abbildung 53: Anodische Scans der oxidativen Entfernung von Methanoladsorbaten auf Pd₅Ni/C (oben) und korrespondierende Ionenströme des entstehenden CO₂ (unten) in Abhängigkeit vom benutzten Adsorptionspotential.

Da auch für Pd₅Ni/C CO_{ads} als zurückbleibendes Adsorbat durch Berechnung der transferierten e- identifiziert wird, wird zusammengefasst, dass alle hier untersuchten Katalysatoren maßgeblich durch die Be-

deckung mit CO_{ads} während der Bulkoxidation von Methanol inhibiert werden. Im Vergleich zu den CO_{ads} -Stripping-Versuchen an $\text{Pd}_5\text{Ni}/\text{C}$ fällt auf, dass der Peak, der in Kap. 7.2.2.2 (Abb. 45) der Oxidation von auf Ni adsorbiertem CO zugeordnet ist, hier nicht registriert wird. Daher wird geschlossen, dass Ni in $\text{Pd}_5\text{Ni}/\text{C}$ weitestgehend inaktiv für die Adsorption von Methanol ist und Pd ausschließlich als Lieferant von OH_{ads} in der katalytischen Aktivität unterstützt. Dadurch begründen sich auch die ähnlich hohen Adsorbatbedeckungen für $\text{Pd}_5\text{Ni}/\text{C}$ und Pd/C .

Tabelle 14: Anzahl übertragener Elektronen (n_e) und die Adsorbatbedeckung (θ_{ads}) während Methanoladsorbat-Stripping-Versuchen für $\text{Pd}_5\text{Ni}/\text{C}$.

$\text{Pd}_5\text{Ni}/\text{C}$	Adsorptionspotential vs. RHE [V]						
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
n_e	2,1	2,0	2,1	2,0	2,0	2,0	2,0
θ_{ads}	0,18	0,50	0,60	0,64	0,63	0,52	0,18

7.2.3. Bestimmung der Reaktionsordnung bei verschiedenen Potentialen

Aus den Methanol-Adsorptionsversuchen im DEMS-Aufbau ist bekannt, dass für alle Katalysatoren CO_{ads} als stabiles Adsorbat auf der Oberfläche während der Methanoloxidation entsteht, was zu dem Schluss führt, dass die Entfernung dieses Adsorbats der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Was diese Untersuchung allerdings nicht berücksichtigt, ist, dass die Entfernung von CO_{ads} bei der Bulkoxidation in Konkurrenz mit der Adsorption von Methanol steht. Dies bedeutet, dass bei Überschreitung eines bestimmten Oxidationspotentials CO_{ads} so schnell oxidiert wird, dass die Geschwindigkeit der Adsorption von Methanol am Katalysator die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bestimmt und nicht mehr die CO_{ads} -Oxidation. Über die Bestimmung der Reaktionsordnung (β) der Umsetzung von Methanol an einem Katalysator kann auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Bulkoxidation von Methanol rückgeschlossen werden. Zur Berechnung von β wird der Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Methanolkonzentration genutzt [70]:

$$i = k \cdot c^\beta \quad (48)$$

Durch Umformung erhält man:

$$\log i = \text{Konst.} + \beta \log c \quad (49)$$

Aus Gleichung 49 ergibt sich, dass durch Auftragung von $\log(i)$ gegen $\log(c)$ die Reaktionsordnung aus der Steigung der resultierenden Gerade bestimmt wird.

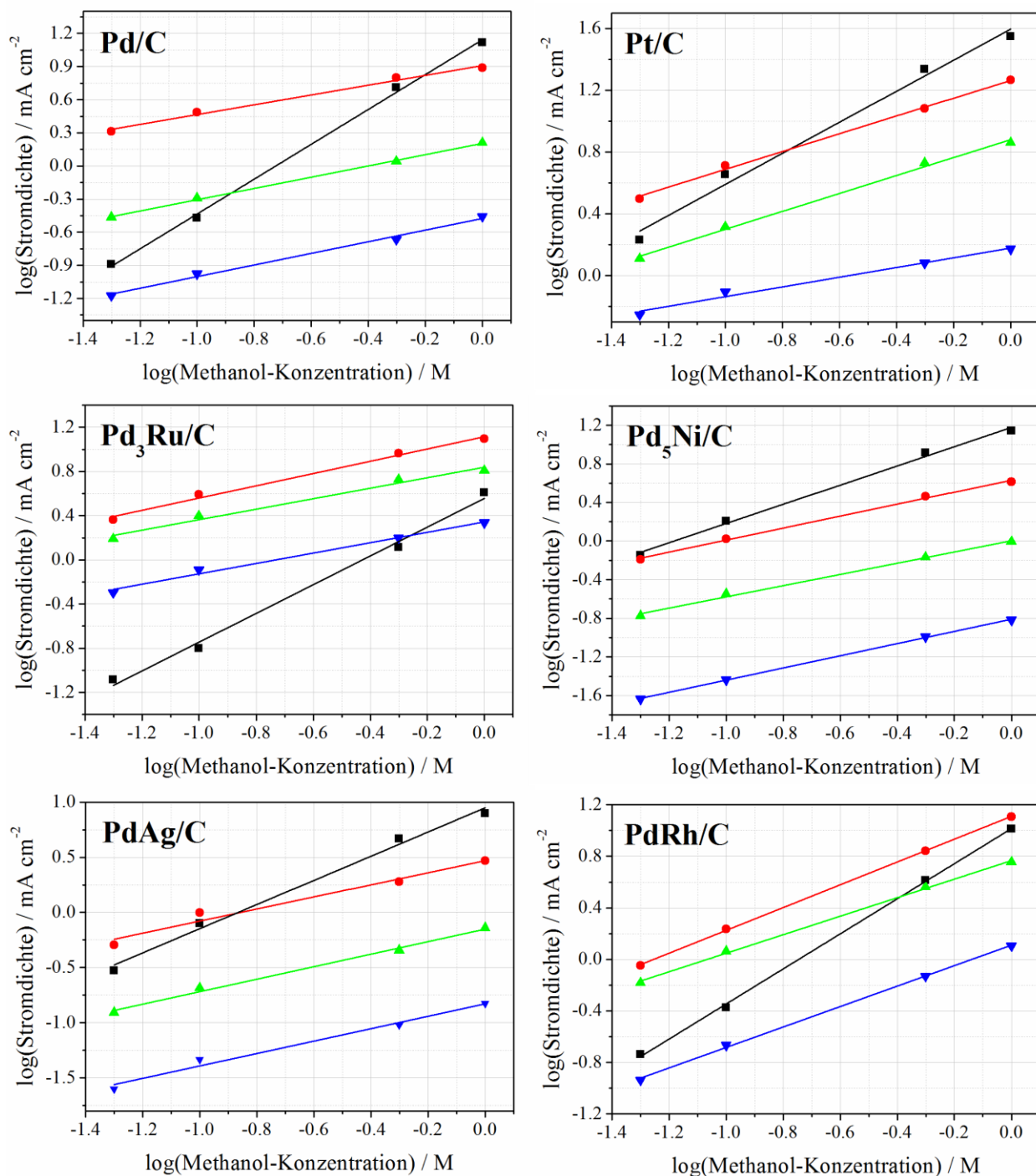


Abbildung 54: Bestimmung der Reaktionsordnung für Pd/C, Pt/C und Pd_xM/C durch Messung der Stromdichte bei konstanten Potentialen von (▼) 0,5 V, (▲) 0,6 V, (●) 0,7 V und (■) 0,8 V bei variierenden Methanolkonzentrationen.

Die Reaktionsordnungen, welche sich aus den in Abbildung 54 gezeigten Graphen nach Gleichung 49 errechnen, sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Errechnete Reaktionsordnungen für die untersuchten Katalysatoren bei unterschiedlichen Oxidationspotentialen.

Potential vs. RHE [V]	Reaktionsordnung					
	Pd/C	Pt/C	Pd ₃ Ru/C	PdRh/C	PdAg/C	Pd ₅ Ni/C
0,5	0,53	0,45	0,50	0,57	0,49	0,51
0,6	0,54	0,54	0,54	0,58	0,53	0,54
0,7	0,58	0,56	0,61	0,73	0,55	0,55
0,8	1,11	1,01	1,10	1,11	1,05	0,98

Für alle Katalysatoren werden für β Werte um 0,5 bei Potentialen zwischen 0,5 V und 0,7 V erhalten, welche abhängig vom Potential leicht ansteigen. Für Pt wurde von anderen Forschungsgruppen in ähnlichen Potentialfenstern auch eine Reaktionsordnung von 0,5 in alkalischem Medium gefunden [10,93,94,242]. Bei höheren Potentialen wird die Reaktionsordnung 1, was für Pt ebenfalls in der Literatur nachgewiesen wurde [243]. Daher werden die hier gefundenen Werte als verlässlich angesehen. Katalytische Prozesse wie die Oxidation von CO_{ads} an der Metalloberfläche besitzen eine Reaktionsordnung von 0,5, während die Adsorption von Methanol eine Reaktionsordnung von 1 besitzt. Daher ist aus den Messergebnissen für die meisten der Katalysatoren zu schließen, dass bei Potentialen von 0,5 bis 0,7 V die Oxidation von CO_{ads} der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Durch Erhöhung des Potentials wird die Methanoloxidation dann mehr und mehr durch die Adsorption von Methanol an den Katalysator und nicht mehr von der CO_{ads} -Oxidation bestimmt, bis die Adsorption von Methanol bei 0,8 V dann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Für PdRh/C werden zwischen 0,5 V und 0,6 V ebenfalls Reaktionsordnungen um 0,5 erhalten. Bei 0,7 V macht die Reaktionsordnung für PdRh/C einen Sprung auf 0,72, was dafür spricht, dass für PdRh/C bei 0,7 V die Oxidation von CO_{ads} und die Methanoladsorption in Konkurrenz zueinander stehen. Dies lässt darauf schließen, dass hier die Oxidation von CO_{ads} einen weniger starken Einfluss auf die Methanoloxidationsgeschwindigkeit hat als bei den anderen Katalysatoren.

7.2.4. Temperaturabhängigkeit der Methanoloxidation

Die temperaturabhängigen Messungen via CV und CA geben Aufschluss über die Aktivierungsenergie, die für die Methanoloxidation an verschiedenen Katalysatoren benötigt wird. Alle CA und CV Messungen, die für die Berechnung der folgenden Messwerte benutzt wurden, sind im Anhang gezeigt (CA: Nr. 14, CV: Nr. 15). Die Aktivierungsenergien (E_a) für die Methanoloxidation an verschiedenen Katalysatoren werden mittels CA (0,7 V für 1000 s in 0,1 M KOH + 0,1 M CH_3OH Elektrolyt) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Dabei macht man sich eine modifizierte *Arrhenius*-Gleichung zunutze [83]:

$$i = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (50)$$

In Gleichung 50 ist die Geschwindigkeitskonstante k durch den Oxidationsstrom i ersetzt. Durch Auftragen des Kehrwerts der Temperatur gegen den natürlichen Logarithmus des Stroms kann über die folgende Beziehung aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie bestimmt werden:

$$\ln i = \text{Konst.} - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (51)$$

Die sog. *Arrhenius*-Plots sind in Abbildung 55 gezeigt. Die Stromdichte-Werte stammen aus den CA Messungen, welche im Anhang (Nr. 14) gezeigt sind, und sind der jeweilige Mittelwert über die letzte Minute der Messung.

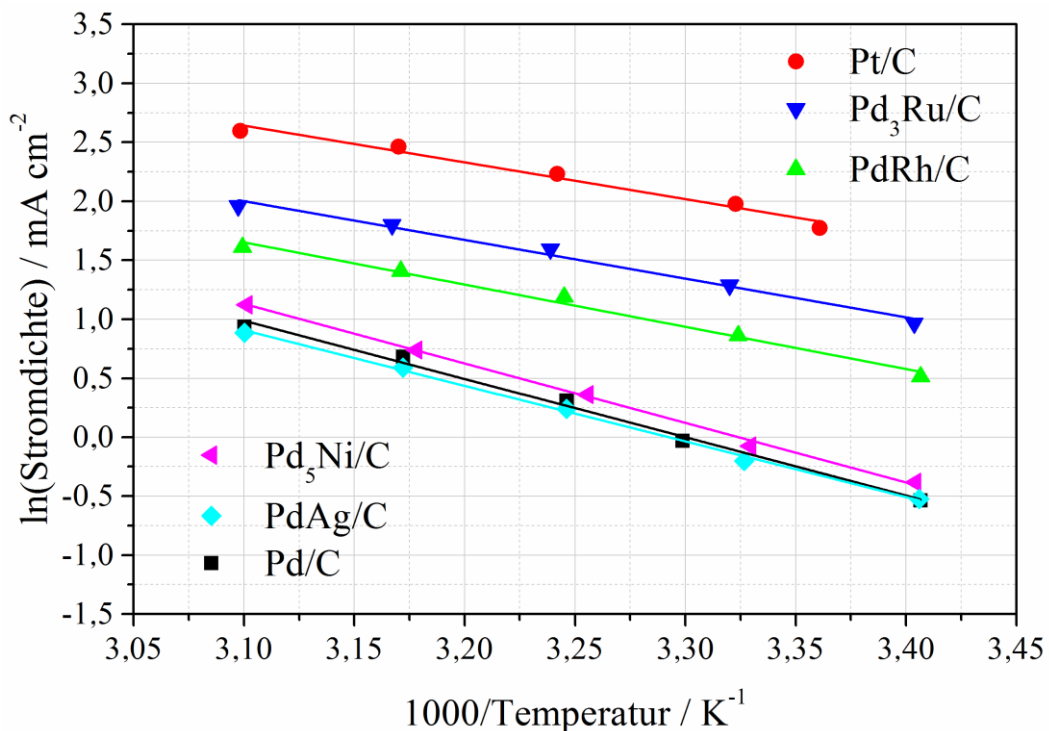


Abbildung 55: Arrhenius-Plots aus CA-Messungen von Pt/C (HiSPEC 3000), Pd/C und PdM/C Katalysatoren und lineare Ausgleichsgeraden zur Berechnung von E_a .

Aus den Steigungen der in Abbildung 55 gezeigten linearen Ausgleichsgeraden resultieren die in Tabelle 16 gezeigten Aktivierungsenergien. Das Referenzmaterial Pt/C zeigt eine Aktivierungsenergie von $25,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, was gut mit den in der Literatur publizierten Werten übereinstimmt. Cohen *et al.* bestimmten die Aktivierungsenergie der Methanoxidation an polykristallinem Pt in alkalischer Lösung (0,1 M KOH + 0,5 M CH₃OH) und fanden abhängig vom angelegten Oxidationspotential Werte zwischen 16 und 39 kJ mol^{-1} [83]. In einer anderen Studie veröffentlichten Jing *et al.* Werte von 14,6 bzw. $19,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 0,65 bzw. 0,75 V. Allerdings wurde in dieser Studie eine deutlich höhere Hydroxid-Konzentration gewählt (1 M NaOH) [243]. Deshalb sind die Ergebnisse nicht vollständig vergleichbar, da Faktoren, wie Elektrolytzusammensetzung, Elektrodenpotential und Elektrodenbeschaffenheit, einen Einfluss auf die Messung der Aktivierungsenergie haben. Dennoch kann aus dem Vergleich mit der Literatur geschlossen werden, dass die hier gezeigten Ergebnisse im zu erwartenden Bereich liegen.

Tabelle 16: Berechnete Aktivierungsenergie für Pd/C, Pt/C und PdM/C Katalysatoren aus potentiostatischen Messungen bei 0,7 V.

Katalysator	Aktivierungsenergie [kJ mol ⁻¹]
Pd/C	41,1 ± 1,9
Pt/C	25,9 ± 2,1
Pd ₅ Ni/C	41,9 ± 1,1
PdAg/C	39,2 ± 1,1
PdRh/C	29,8 ± 1,7
Pd ₃ Ru/C	27,3 ± 1,6

Für Pd/C ist die Aktivierungsenergie für die Elektrooxidation von Methanol deutlich höher als für Pt/C, was aus den vorherigen elektrokatalytischen Untersuchungen zu erwarten ist. Während PdAg/C und Pd₅Ni/C keine signifikanten Verbesserungen bezüglich der Aktivierung der Methanoloxidation im Vergleich zu Pd/C darstellen, zeigen PdRh/C und Pd₃Ru/C deutlich niedrigere Werte. Für Pd₃Ru/C ist die Aktivierungsenergie im Rahmen des errechneten Fehlers mit der Aktivierungsenergie für die Methanoloxidation an Pt/C vergleichbar. Die Methanoloxidation ist für PdRh/C und Pd₃Ru/C also deutlich weniger gehemmt als für Pd/C oder Pd₅Ni/C. Über die *Arrhenius*-Gleichung (s. Gl. 50) ist die Aktivierungsenergie mit der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion verbunden. Es gilt daher, je niedriger die Aktivierungsenergie ist, desto schneller läuft die Reaktion ab. Nimmt man an, dass für die Methanoloxidation die *Arrhenius*-Bedingungen zutreffen, resultiert daraus, dass Ru- bzw. Rh-modifizierte Katalysatoren die Reaktionskinetik deutlich positiver beeinflussen als Ag- oder Ni-modifizierte Katalysatoren.

Cyclovoltammogramme von PdRh/C in Anwesenheit von Methanol zeigen im Alkalischen zwei Oxidationspeaks. Diese Peaks sind in den Strom-Spannung-Verläufen von PdRh/C in 0,5 M KOH + 0,1 M CH₃OH bei verschiedenen Temperaturen in Abbildung 56 gezeigt (Peak 1 bei ~0,62 V & Peak 2 bei 0,85 V). Es ist zu erkennen, dass das Intensitätsverhältnis zwischen Peak 2 und Peak 1 ($i_{\text{Peak2}}:i_{\text{Peak1}}$) mit steigender Temperatur kleiner wird, weshalb verschiedene Aktivierungsenergien für diese Peaks zu erwarten sind.

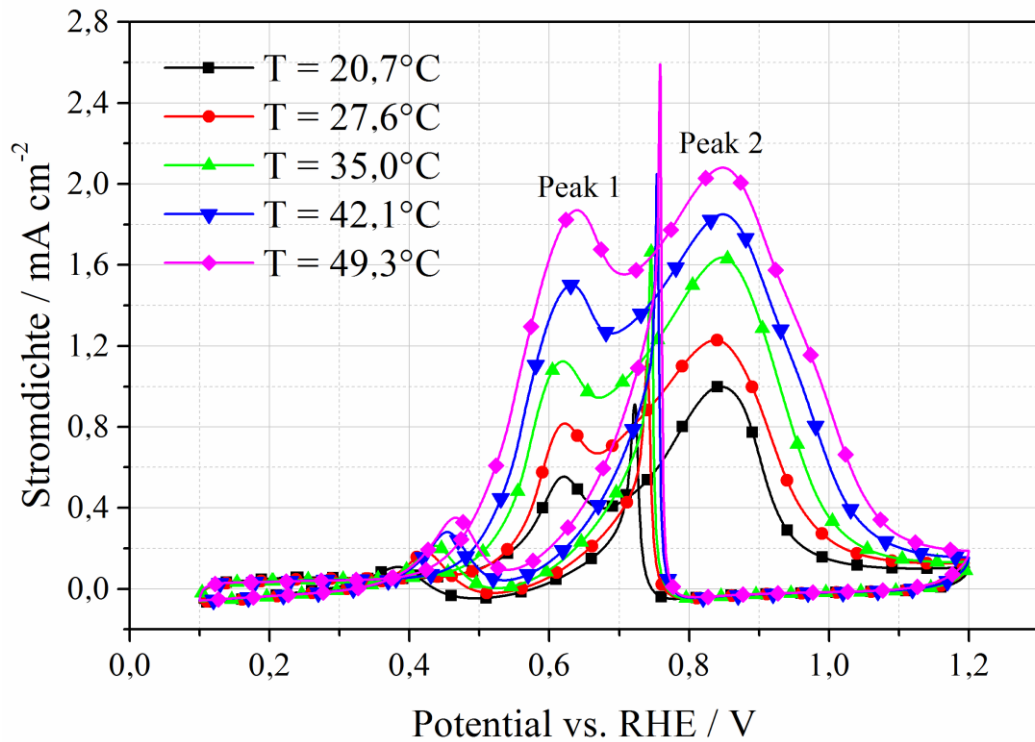


Abbildung 56: CV-Messungen von PdRh/C in 0,5 M KOH + 0,1 M CH₃OH Elektrolyt bei verschiedenen Temperaturen; Scan rate: 20 mV s⁻¹.

Für die verschiedenen Peaks ist es, wie in Abbildung 57 gezeigt, möglich, ebenfalls Arrhenius-Plots unter Berücksichtigung der Oxidationspeak-Stromdichten anzufertigen.

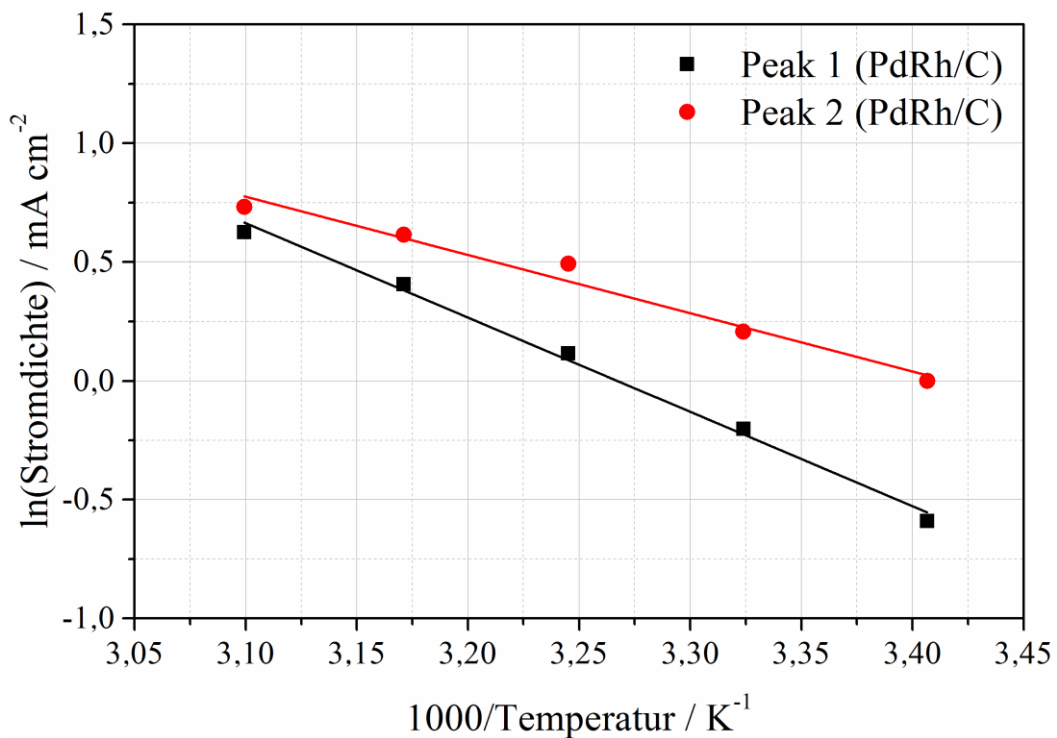


Abbildung 57: Arrhenius-Plots für die Peakstromdichten aus CV-Messungen von PdRh/C Katalysatoren und lineare Ausgleichsgeraden zur Berechnung von E_a.

Die Berechnungen der Aktivierungsenergien ergeben Werte von $33,0 \pm 1,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Peak 1 und $20,4 \pm 1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Peak 2. Aus CO_{ads} -Stripping-Versuchen (Kap. 7.2.2.2) ist bekannt, dass die elektrochemische Oxidation von auf PdRh/C adsorbiertem CO einen Strompeak mit dem Maximum bei 0,6 V ergibt. Außerdem zeigten DEMS-Untersuchungen, dass bei einem Oxidationspotential von 0,6 V die Bildung von HCOOCH_3 gänzlich unterdrückt ist, aber CO_2 in hohem Maße entsteht (s. Kap. 7.2.2.3). Aus diesen Untersuchungen ist zu vermuten, dass bei einem Potential von 0,6 V hauptsächlich der direkte Reaktionsweg, welcher über die Dehydrierung von Methanol zu CO_{ads} und darauf folgender Oxidation zu CO_2 führt, auf dem PdRh/C Katalysator abläuft. Diese Annahme wird durch die Aktivierungsenergie für Peak 1 (bei 0,62 V), welche relativ gesehen zur E_a von Peak 2 bzw. E_a für PdRh/C aus CA Messungen hoch ist, gestützt. Da die Oxidation von CO_{ads} der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Methanoxidation ist (dies ist gleichbedeutend mit der höchsten Geschwindigkeitskonstante unter den Teilreaktionen der Methanoxidation), besitzt sie auch eine höhere Aktivierungsenergie. Diesem Gedankengang folgend, wird bei höheren Potentialen ($\sim 0,8 \text{ V}$) der indirekte Reaktionsweg bevorzugt (Peak 2), der die Bildung von CO_{ads} umgeht und daher auch eine niedrigere Aktivierungsenergie aufweist.

7.2.5. Untersuchungen an Einzelzellen

Die Evaluierung der Stromdichten und Leistungsdichten, die in Einzelzellen gemessen werden, gibt Aufschluss über die tatsächliche Auswirkung des anodischen Elektrokatalysators auf die ADMFC. Während in Halbzellen die Methanoxidation isoliert betrachtet wird, spielt in der Einzelzelle die Kathode, an der Sauerstoff reduziert wird, ebenfalls eine Rolle.

Die U-I-Kennlinien und Leistungskurven der ADMFCs mit den in dieser Arbeit behandelten bimetallichen Elektrokatalysatoren als Anoden und kommerziellem Kathodenkatalysator sind in Abbildung 58 gezeigt.

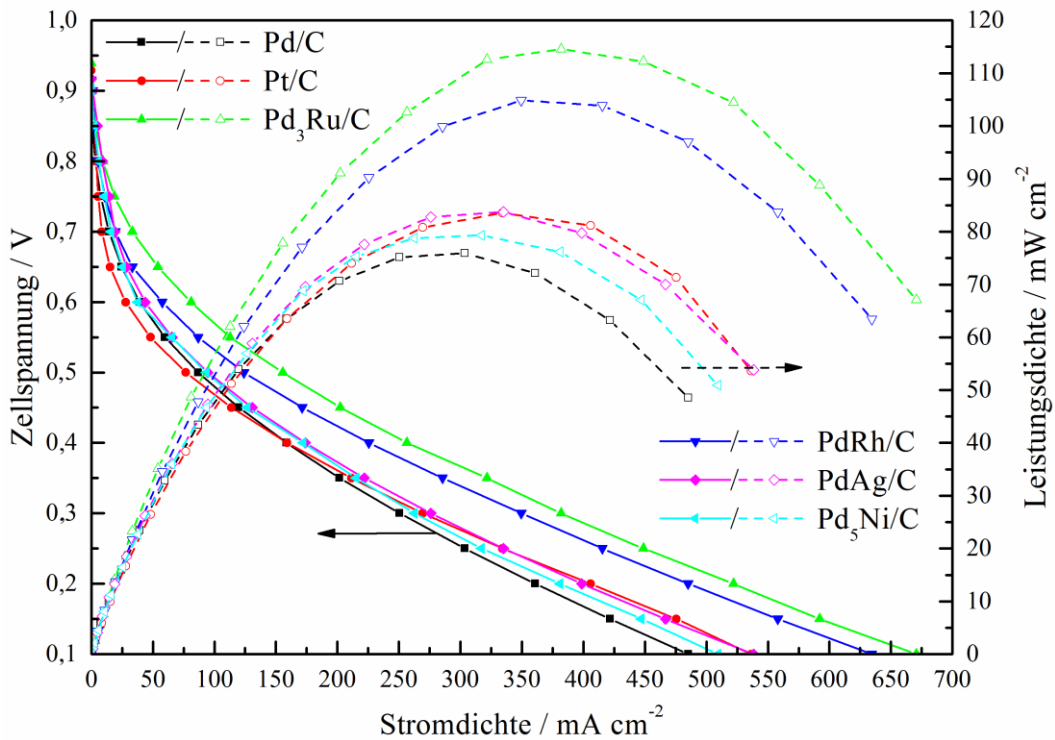


Abbildung 58: Abhängigkeit der Leistungsdichte und Zellspannung von der Stromdichte für Einzelzellen mit verschiedenen Anodenkatalysatoren mit 4 M CH₃OH + 5 M KOH als Brennstoff und trockenem O₂ als Oxidant gemessen bei 80 °C.

Grundsätzlich kann die U-I-Kurve hier in zwei Teilbereiche unterteilt werden. Bei kleinen Stromdichten ist ein starker Abfall der Zellspannung zu sehen, welcher auf sog. Reaktionsverluste zurückzuführen ist. Bei kleinen Stromdichten und Zellspannungen nahe der reversiblen Potentialdifferenz ($E^0 = 1,21$ V, s. Tab. 1) bestimmen katalytische Prozesse an der Anode bzw. Kathode den Verlauf der U-I-Kurve. Die Höhe der Stromdichte ist in diesem Bereich abhängig von der Geschwindigkeit der katalytischen Umsetzung von Methanol bzw. O₂. Da hier die Menge und Art des Kathodenkatalysators für alle untersuchten Zellen konstant ist, ist der Unterschied in diesem Stromdichtebereich den anodischen Katalysatoren zuzuschreiben. Die Katalysatoren, die in den temperaturabhängigen Messungen die niedrigsten Aktivierungsenergien für die Methanolveroxidation aufweisen (Pd₃Ru/C und PdRh/C), zeigen hier die kleinsten Durchtrittsüberspannungen, was zudem in Analogie zu den geringen Onset-Potentialen für diese Katalysatoren in Halbzellmessungen steht. Für die restlichen Katalysatoren ist die Durchtrittsüberspannung in einem ähnlichen, niedrigeren Bereich, was für Pd₅Ni/C und Pd/C nicht verwunderlich ist. Jedoch muss das Ergebnis für PdAg/C relativiert werden. Da alle Elektroden mit einer Katalysatormenge von 2 mg_{Metall} cm⁻² besprüht wurden, ist die Pd-Masse je nach Katalysatorzusammensetzung variabel und führt zu Mengen von 1,0 mg_{Pd} cm⁻² für PdAg/C, 1,7 mg_{Pd} cm⁻² für Pd₅Ni/C und 2,0 mg_{Pd} cm⁻² für Pd/C. Da in dem beschriebenen, niedrigen Stromdichtebereich die erreichbare Stromdichte von der Katalysatormenge abhängt, wird daraus geschlossen, dass der Einsatz von PdAg/C eine deutliche Steigerung der katalytischen Aktivität auch in den Einzelzelluntersuchungen bedeutet.

Wird die Stromdichte höher, ist der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Zellspannung nicht mehr von katalytischen Prozessen, sondern vom Zellwiderstand abhängig, und der Verlauf der U-I-Kennlinie wird linear. Der Zellwiderstand ist vom Elektrolyt, Stromableiter und von Übergangswiderständen abhängig. Da die Materialien, die einen direkten Einfluss auf den Zellwiderstand haben, wie Membran, LDL/GDL und Binder, hier stets gleich sind, sind auch die linearen Abfälle der Zellspannung in diesem Bereich für die untersuchten Zellen weitestgehend gleich.

Für Pd₃Ru/C und PdRh/C wurden die höchsten Leistungsdichten mit Maxima über 0,1 W cm⁻² gemessen. In der Literatur konnten solche Leistungsdichten bisher nur mit Pt- bzw. Pt-basierten Elektrokatalysatoren erreicht werden. Wu *et al.* zeigten eine Leistungsdichte von 105 mW cm⁻² bei 90 °C für eine ADMFC mit KOH-dotierter Polybenzimidazol-Membran als Elektrolyt, Pt-Ru als Anodenkatalysator und Pt als Kathodenkatalysator (je 5 mg_{Metall} cm⁻²) [244]. Prakash *et al.* erreichten sogar bis zu 160 mW cm⁻². Allerdings wurde in der Studie Pt als Katalysator benutzt und die benutzten hohen Metallbeladungen von 8 mg_{Pt} cm⁻² sind aus Kostengründen in der Praxis unerwünscht [245]. Die hier gezeigten U-I-Kennlinien für Pd/C und PdM/C Anodenkatalysatoren sind mit einer niedrigeren Metallbeladung und ohne Pt als Katalysator erreicht worden. Pt/C als Anodenkatalysator zeigt zwar eine deutlich höhere maximale Leistungsdichte als Pd/C, jedoch sind die Reaktionsverluste für Pt höher als für Pd.

Tabelle 17: Leerlaufspannung, Leistungsdichte und gebrauchte Pd-Masse pro erzeugter Leistung des eingesetzten Katalysators für Pd/C und PdM/C aus Einzelzellmessungen bei verschiedenen Zellspannungen.

Katalysator	E _{OCV} [V]	Zellspannung: 0,6 V		Zellspannung: 0,5 V		Zellspannung: 0,4 V	
		[mW cm ⁻²]	mg _{Pd} W ⁻¹	[mW cm ⁻²]	mg _{Pd} W ⁻¹	[mW cm ⁻²]	mg _{Pd} W ⁻¹
Pd/C	0,868	23,5	85	43,4	46	63,5	32
Pd ₃ Ru/C	0,939	48,6	31	77,9	19	102,6	15
PdRh/C ¹	0,915	34,5	58	62,0	32	90,2	22
PdAg/C	0,907	26,2	38	47,3	21	69,6	14
Pd ₅ Ni/C	0,903	22,7	73	46,7	36	68,8	24

¹ Für PdRh/C wurde die PdRh-Masse zur Berechnung verwendet.

In Tabelle 17 sind einige für den Betrieb relevante Zellspannungen mit dazugehörigen Leistungsdichten aufgeführt. Grundsätzlich ist es erstrebenswert, die ADMFC bei höheren Zellpotentialen zu betreiben, da hier der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle über die in Kap. 1.1.1 gezeigten Zusammenhänge höher ist. Die höchsten Leistungsdichten werden mit Pd₃Ru/C unabhängig vom verwendeten Zellpotential erreicht. Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, ist die Verminderung der eingesetzten Edelmetalle wie Pt, Pd oder Rh in einer Katalysatorschicht aus wirtschaftlicher Sicht notwendig, um ADMFC konkurrenzfähig zu anderen Brennstoffzellensystemen zu machen. Daher ist es wichtig zu evaluieren, wieviel Pd (bzw. Pd und Rh im Fall von PdRh/C) benötigt wird, um eine bestimmte Leistung von der Brennstoffzelle abzurufen. Daher wird in Tabelle 17 neben der Leistungsdichte auch die Menge an Pd angegeben, die unter den Ar-

beitsbedingungen zur Erzeugung einer Leistung von 1 W gebraucht wird. Da Rh ähnlich teuer ist wie Pd, wurde für PdRh/C die Masse beider Metalle berücksichtigt. Die Auswertung der Daten ergibt, dass sowohl Pd₃Ru/C als auch PdAg/C es ermöglichen, den notwendigen Pd-Gehalt um mehr als die Hälfte zu verringern. Im Vergleich zu Pd/C konnte für alle Mischkatalysatoren eine Einsparung von Pd festgestellt werden.

7.2.6. Kurzzusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen

Im Folgenden werden die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Kapiteln zu Untersuchungen der Produktverteilung, des Mechanismus und der Kinetik der Methanoloxidation an Pd/C und PdM/C Katalysatoren im Alkalischen zusammengefasst:

- Während die Metalle (M/C) allein nicht relevant aktiv für die Methanoloxidationreaktion sind, zeigen die PdM/C Katalysatoren höhere Stromdichten und niedrigere Onset-Potentiale als Pd/C (und teilweise auch als Pt/C).
- Die Mischmetalle unterstützen die Dehydrogenierung von Methanol und oxidative Entfernung von CO_{ads} über den *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus durch ihren oxophilen Charakter (Bereitstellung von OH_{ads} in Nachbarschaft zu Pd). Dieser Vorgang wird auch bifunktionaler Mechanismus genannt.
- Auf der Oberfläche von PdM/C Katalysatoren sind, abhängig von den Eigenschaften des Mischmetalls, verschiedene reaktive Zentren für die Oxidation von CO_{ads} bzw. Methanol zuständig.
- Der Mechanismus der Methanol-Dehydrogenierung ist insofern für alle untersuchten Katalysatoren gleich, dass CO_{ads} das stabile Endprodukt ist, wie die Methanol-Adsorptionsversuche zeigen.
- Die PdM/C Katalysatoren sind dazu fähig, CO_{ads} bei niedrigeren Potentialen zu oxidieren und die Adsorbatbedeckung in Methanol-Adsorptionsversuchen deutlich zu verringern. Dies führt zu einer verringerten Anfälligkeit für das Katalysatorgift CO_{ads}.
- Bis auf Ni zeigen die Mischmetalle einen positiven Einfluss auf die komplette Oxidation von Methanol zu CO₂ an PdM/C Katalysatoren, verglichen mit Pd/C. Abhängig vom Oxidationspotential ist CO₂ an PdM/C (M ≠ Ni) das Hauptprodukt der Methanoloxidationsreaktion. Dies ist für Pt/C bei keinem der untersuchten Potentiale und für Pd/C nur bei E ≥ 0,8 V der Fall.
- Bei Pd/C entsteht während der Bulkoxidation von Methanol CO₂ und HCOOCH₃ bei gleichen Potentialen, bei PdM/C Katalysatoren (M ≠ Ni) entsteht CO₂ bei deutlich niedrigeren Potentialen als HCOOCH₃. Dies deutet darauf hin, dass bei niedrigen Oxidationspotentialen der direkte Reaktionsweg über die CO_{ads}-Zwischenstufe an PdM/C Katalysatoren (M ≠ Ni) bevorzugt ist, während der indirekte Reaktionsweg mit Erhöhung des Oxidationspotentials an Bedeutung gewinnt (vgl. Abb. 3).
- Bei Oxidationspotentialen zwischen 0,5 V und 0,7 V ist die Oxidation von CO_{ads} der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Methanoloxidation an Pd/C und PdM/C Katalysatoren. Für ein

Oxidationspotential $\geq 0,8$ V ist die Adsorption von Methanol an der Katalysatoroberfläche geschwindigkeitsbestimmend.

- Während Pd₅Ni/C und PdAg/C ähnliche Aktivierungsenergien für die Methanoxidation wie für Pd/C aufweisen, ist die Aktivierung der Methanoxidationsreaktion an Pd₃Ru/C und PdRh/C deutlich weniger gehemmt.
- Die Experimente in der Halbzelle sind durch Einzelzelltests bestätigt worden. Aus wirtschaftlicher Sicht ist die Reduzierung der gebrauchten Pd-Menge pro erzeugtem Watt von Bedeutung, welche in besonderem Ausmaß für Pd₃Ru/C und PdAg/C festgestellt wurde.

8. Entwicklung eines neuen Binders für Anoden in der ADMFC

Die Entwicklung eines Binders für die ADMFC ist von fundamentaler Bedeutung für die spätere Anwendung, da perspektivisch KOH nicht mehr als elektrolytischer Unterstützer im Brennstoff eingesetzt werden soll. Stattdessen soll, wie in Kap. 1.3 gezeigt, ein geeigneter Binder die Bildung einer Drei-Phasen-Grenze und die anionische Leitung übernehmen. Wie in Kap. 4.1 dargestellt, soll dafür ein anionenleitendes Ionomer mit PPO als Grundgerüst, einer kurzkettigen Seitenkette und einem Imidazoliumkation als Ladungsträger hergestellt und untersucht werden. Zuerst wird nachfolgend auf die Auswahl der Materialien für die Synthese eingegangen und dann der Einfluss der Seitenkettenstruktur gegenüber einer Ionomerstruktur ohne Seitenkette untersucht.

8.1. Bestimmung der Syntheseparameter

In diesem Kapitel wird kurz dargestellt, auf Basis welcher Untersuchungen die Synthesebedingungen und Materialauswahl für die untersuchten ionomeren Binder festgelegt sind.

8.1.1. Auswahl der Quarternisierungsreagenzien

Nach den Erkenntnissen der Literaturrecherche soll zum Aufbau der Binder ein Imidazoliumkation an PPO mit und ohne Seitenkette erzeugt werden. Ausschlaggebend für die Materialauswahl ist die Beständigkeit der Quarternisierungsreagenzien in alkalischem Medium bei erhöhter Temperatur. Die experimentelle Bestimmung dieser Beständigkeit erfolgt, indem funktionalisierte Membranen über einen Zeitraum von zehn Tagen in 3 M KOH Lösung bei 60 °C eingelegt und täglich die ionischen Leitfähigkeiten (gemessen bei 60 °C, RH = 100 %) aufgezeichnet werden. Der zeitabhängige Verlauf der ionischen Leitfähigkeit ist für mit Imidazolium funktionalisierte PPO-Membranen in Abbildung 59 gezeigt.

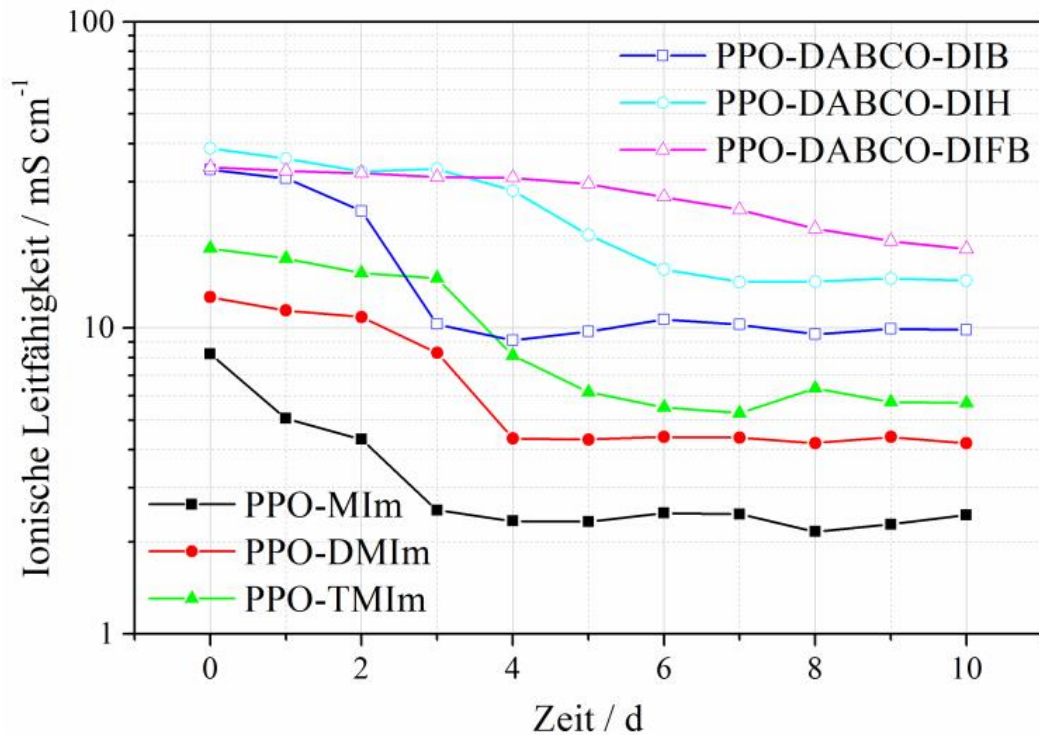


Abbildung 59: Langzeitstabilität von PPO-basierten AEMs (DoS = 20 %) mit verschiedenen Imidazolium-Gruppen und Vernetzungsreagenzien in 3 M KOH Lösung bei 60 °C.

Die mit Imidazolium funktionalisierten Membranen bestehen aus Imidazolreagenzien mit verschiedener Anzahl an Methylgruppen. Das mit 1-Methylimidazol funktionalisierte Ionomer (PPO-MIm) zeigt von Anfang an eine starke Abnahme der ionischen Leitfähigkeit. Mit Erhöhung der Anzahl der Methylgruppen werden die Ionomere beständiger gegen den Einfluss von KOH. So ist eine signifikante Abnahme der ionischen Leitfähigkeit für das mit 1,2-Dimethylimidazol funktionalisierte Ionomer (PPO-DMIm) nach Tag 2 und für das 1,2,4,5-Tetramethylimidazol (PPO-TMIm) nach Tag 3 zu erkennen. Den gleichen Zusammenhang zeigten auch schon andere Forschungsgruppen [126–130,246–248]. Wie dieser Unterschied zustande kommt, ist durch die unterschiedlichen möglichen Degradationsmechanismen für diese Materialien, welche in Abbildung 60 beispielhaft für PPO-MIm und PPO-TMIm gezeigt sind, begründet.

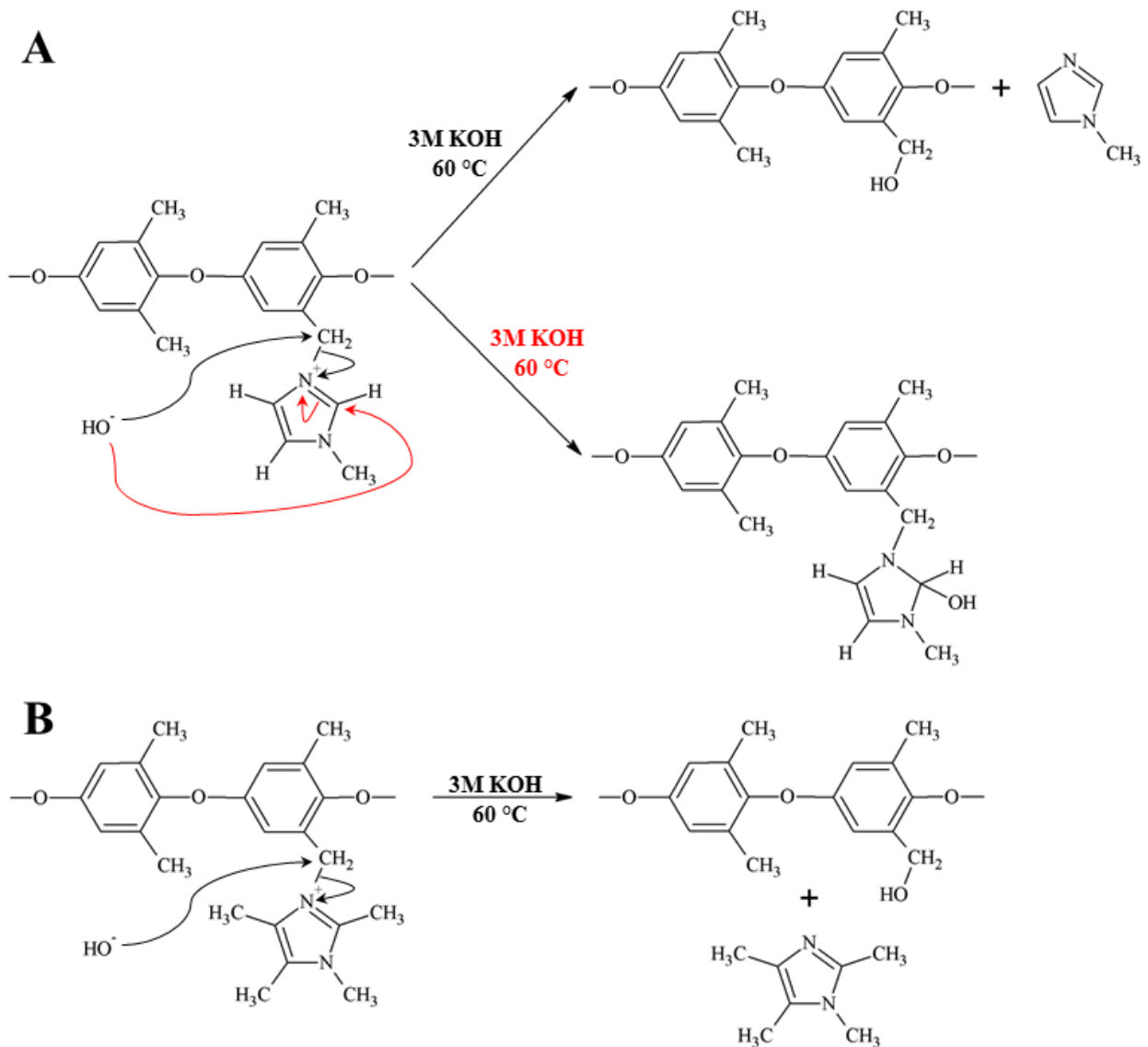


Abbildung 60: Degradationsmechanismen für mit Imidazoliumkationen funktionalisierte PPO Binder: A) PPO-MIm und B) PPO-TMIm.

Die Degradation an PPO-MIm kann entsprechend der Literatur über zwei Wege ablaufen: Die nucleophile Substitution am α -ständig zum Imidazoliumkation stehenden C-Atom führt zur Abspaltung von 1-Methylimidazol und dadurch zum Verlust der kationischen Gruppe (schwarze Pfeile, Abb. 61 A). Außerdem kann sich Hydroxid an den Imidazoliumring addieren, wenn der Imidazoliumring nicht substituiert ist (rote Pfeile, Abb. 61 A). Die Addition verursacht nicht nur den Verlust der kationischen Funktion, sondern führt zu einer Zwischenstufe, die potentiell unter Ringöffnung weiterreagieren kann [133]. Für PPO-TMIm ist die Addition von Hydroxid an den Imidazoliumring durch die Methylgruppen supprimiert (sterische Hinderung). Folglich führt hier nur die nucleophile Substitution am α -ständig zum Imidazoliumkation stehenden C-Atom zu Degradation, was sich in der experimentellen Evaluierung durch eine verbesserte Lebensdauer widerspiegelt.

Neben der kationischen Struktur selbst ist auch die Struktur der Seitenkette auf eine mögliche Empfindlichkeit gegenüber Hydroxid zu testen. Dafür werden verschiedene aus der Polymerchemie bekannte Vernetzer (1,4-Diiodobutan, DIB; 1,6-Diiodohexan, DIH; Octafluoro-1,4-Diiodobutan, DIFB), welche mit dem Diamin DABCO und bromiertem PPO ein vernetztes kationisches Polymer ergeben, ebenfalls in 3 M KOH bei 60 °C gealtert. Die resultierenden Verläufe der ionischen Leitfähigkeit (gemessen bei 60 °C, RH = 100 %) über die Alterungszeit sind in Abbildung 59 aufgezeigt.

Für die unfluorierten Vernetzer wird eine deutliche Senkung der ionischen Leitfähigkeit ab Tag 2 für DIB-Vernetzer und ab Tag 4 für DIH-Vernetzer sichtbar. Der Unterschied zwischen DIB- und DIH-modifiziertem kationischem Polymer lässt sich durch den Degradationsmechanismus erklären. Für den DIB-Vernetzer ist dieser in Abbildung 61 gezeigt. Beide unfluorierten Vernetzer unterliegen der Degradation durch die E2-Eliminierung über β -H-Atome. Der Unterschied zwischen DIB und DIH ist hierbei, dass durch den ersten Eliminierungsschritt ein allylisches β -H-Atom für DIB entsteht und für DIH nicht. Allylisch gebundene H-Atome besitzen eine geringere Bindungsenergie als alkyliche oder vinyliche C-H-Bindungen, weshalb die Bindungsspaltung bevorzugt an allylischen C-H-Bindungen auftritt [249]. Zudem führt die E2-Eliminierung über das allylische β -H-Atom zu dem thermodynamisch stabilen 1,3-Butadien. Diese Aspekte führen zu der beobachteten schnelleren Degradation von mit DIB vernetzten Proben.

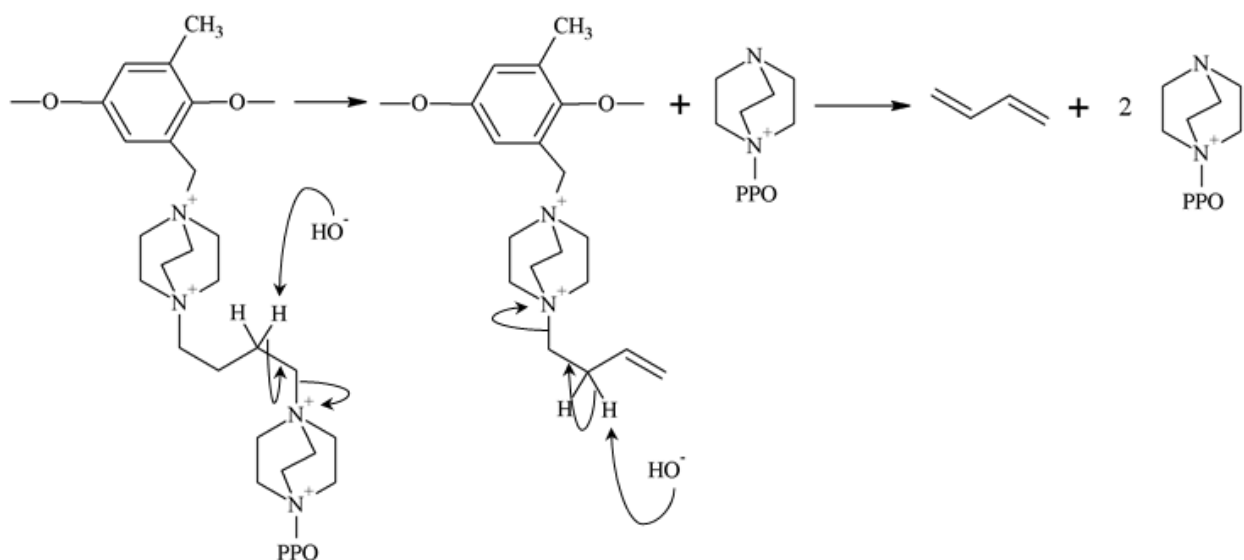


Abbildung 61: Möglicher Degradationsmechanismus für den DIB-Vernetzer in PPO-DABCO-DIB (100 % vernetzt).

Für den perfluorierten Vernetzer wird erst ab einer Zeit ≥ 6 d eine signifikante Degradation festgestellt. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die festgestellte Degradation vom Abbau der kationischen Gruppe stammt, da die E2-Eliminierung an vollständig fluorierten Ketten unter den hier benutzten Bedingungen nicht wahrscheinlich ist.

Zusammenfassend hat sich gezeigt, dass es sinnvoll ist, 1,2,3,4-Tetramethylimidazol als kationenbildenden Baustein und Octafluoro-1,4-Diodobutan als Seitenkettenreagenz für die Herstellung des Ionomers zu nutzen.

8.1.2. Festlegung des zu untersuchenden Substitutionsgrades

Der Substitutionsgrad gibt an, wie viele Methylgruppen des PPO bei der Bromierung statistisch zu CH_2Br -Gruppen umgesetzt wurden. Daher wird über den DoS gesteuert, wie viele kationische Gruppen bzw. Seitenketten am Polymergerüst entstehen. Aus diesem Grund hat der Substitutionsgrad auch einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften des Ionomers, wie z.B. die ionische Leitfähigkeit, ionische Austauschkapazität, Quellung, Methanoldiffusion und Stabilität. Den Substitutionsgrad richtig einzustellen, ist folglich ein sensibler Faktor für weiterführende Untersuchungen.

Zur Bestimmung eines sinnvollen Substitutionsgrades werden die ionische Leitfähigkeit und die Quellrate von PPO-TMI_m bei verschiedenen DoS-Werten bestimmt. Die resultierenden Werte (Messtemperatur: 60 °C) sind in Abhängigkeit vom DoS in Abbildung 62 aufgetragen.

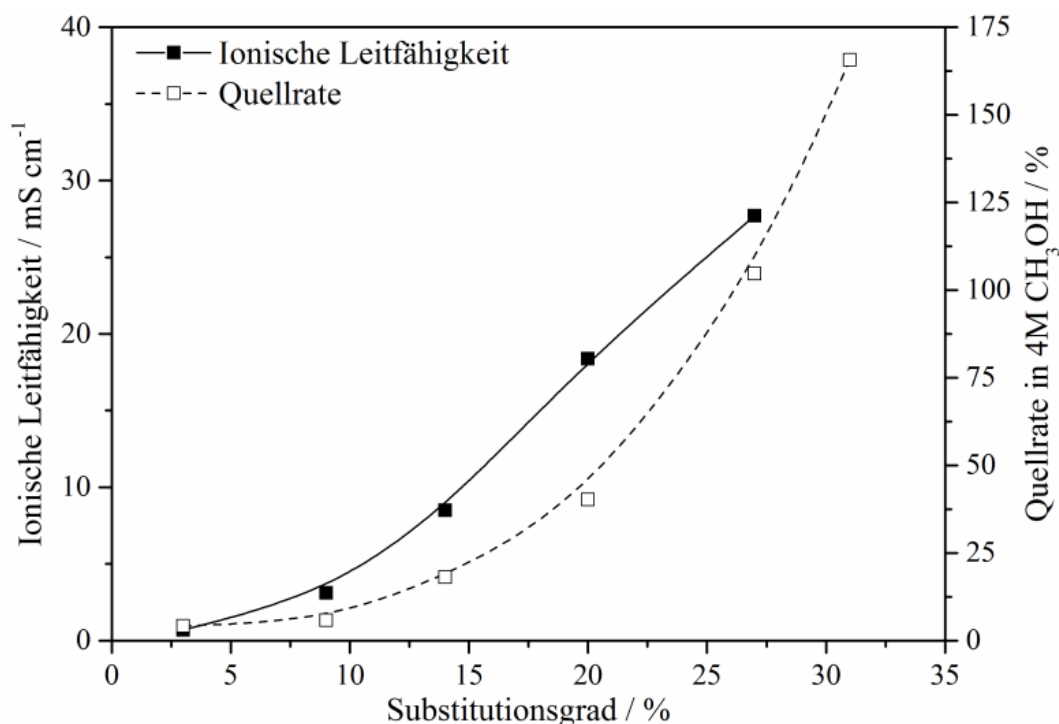


Abbildung 62: Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit und der Quellrate einer Membran aus PPO-TMI_m; Beide Werte wurden bei 60 °C festgestellt.

Aus den Werten für die ionische Leitfähigkeit ist abzuleiten, dass ab einem Substitutionsgrad von ≥ 20 % praktikable Leitfähigkeiten mit $\text{IC} \geq 18 \text{ mS cm}^{-1}$ erreicht werden. Während die Leitfähigkeit bei einem DoS zwischen 9 % und 27 % einen näherungsweise linearen Anstieg aufweist, steigt die Quellrate näherungsweise exponentiell an. Bei einem DoS von 31 % quillt die Membran fast auf ihre 2,75-fache Größe an und bildet ein Hydrogel, wodurch die Messung der Leitfähigkeit durch die Labilität der Membran

nicht mehr möglich ist. Bei einem DoS von 27 % nimmt die Membran so viel Brennstoff auf, dass sie ungefähr doppelt so groß wird. Obwohl hier die ionische Leitfähigkeit am höchsten ist, ist eine so starke Quellrate im Brennstoff für die Anwendung als Binder ein Ausschlusskriterium. Aufgrund dessen wird der Substitutionsgrad, bei dem weitere Untersuchungen im Folgenden gezeigt werden, auf DoS = 20 % festgesetzt, da hier die Leitfähigkeit hoch und die Quellrate noch akzeptierbar klein ist.

8.2. ¹H-NMR-spektroskopische Strukturanalyse

Die ¹H-NMR-Spektroskopie wird in dieser Arbeit genutzt, um sowohl den Substitutionsgrad aus der Bromierung von PPO zu bestimmen als auch die Synthese der gewünschten Materialien zu bestätigen. In Abbildung 63 sind die ¹H-NMR-Spektren von dem Grundmaterial Polyphenylenoxid, dem bromierten PPO (mit DoS = 20 %) und dem mit TMIm quarternisierten PPO gezeigt. Über die Lage der Peaks (chemische Verschiebung δ) werden die Strukturen analysiert. Falls nicht anders referenziert, wird der Abgleich der Peaks mit der Struktur über die Standardliteratur über den Einfluss der Struktur auf die chemische Verschiebung durchgeführt [250].

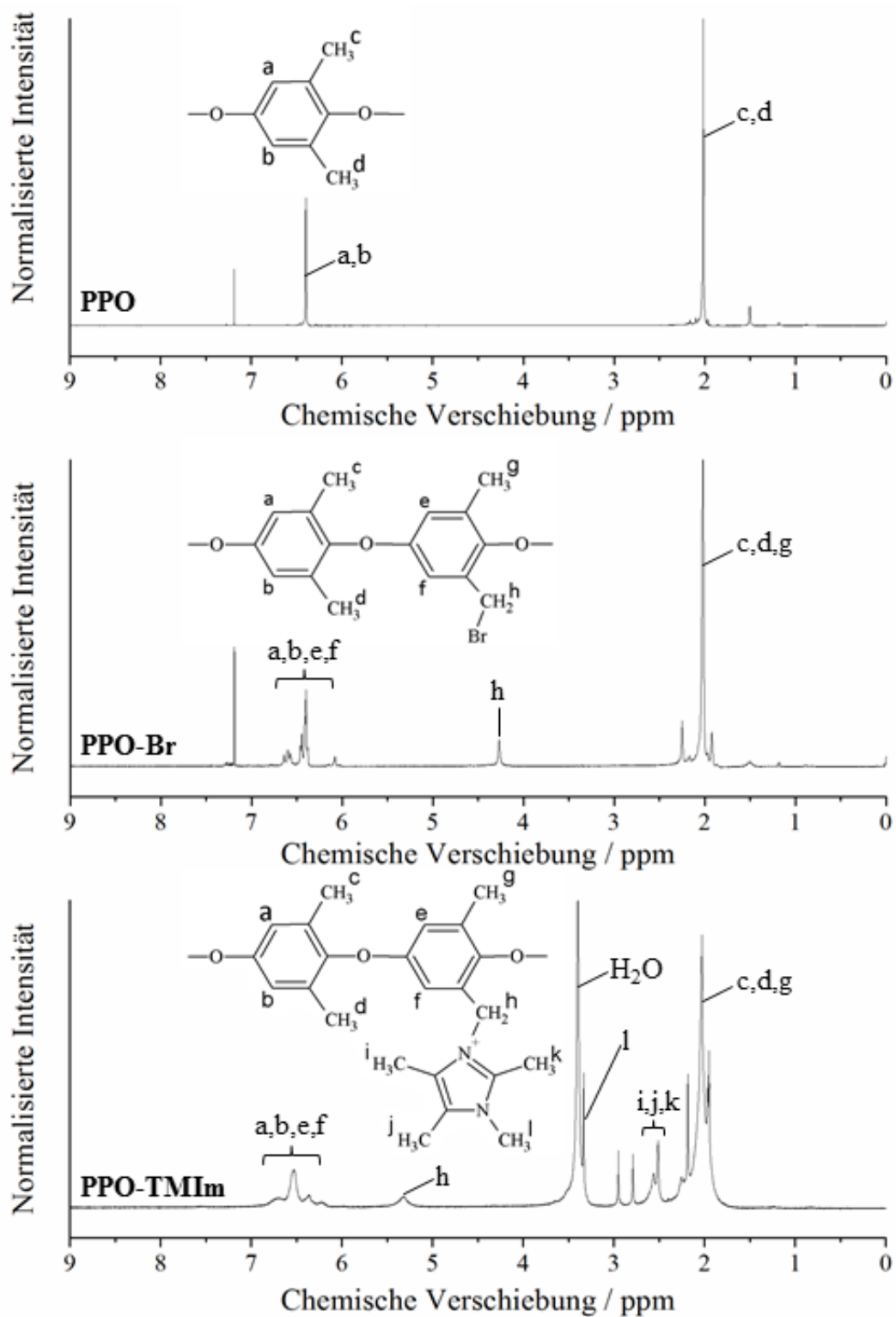


Abbildung 63: ¹H-NMR-Spektren und Strukturen von PPO, bromiertem PPO (DoS = 20 %) und mit TMIm funktionalisiertem PPO.

PPO zeigt zwei Peaks im Spektrum für die aromatischen H-Atome (s, $\delta = 6,4$ ppm) und die CH₃-Gruppe (s, $\delta = 2,0$ ppm). Dies stimmt mit der Literatur überein [57,251]. Der Peak bei $\delta = 7,2$ ppm entspricht dem Lösungsmittel CDCl₃, welches zu einem geringen Anteil aus CHCl₃ besteht und deshalb auch einen Peak verursacht [252]. Das bromierte PPO zeigt ein leicht verändertes Spektrum: Die CH₃-Gruppen sind im-

mer noch bei $\delta = 2,0$ ppm lokalisiert. Bei $\delta = 4,3$ ppm taucht ein neuer Peak auf, der von der CH_2Br -Gruppe stammt. Durch die Veränderung der Seitengruppe von $-\text{CH}_3$ zu $-\text{CH}_2\text{Br}$ wird das vormalige Singulett für die aromatischen H-Atome in PPO zu einem Multiplett bei $\delta = 6,3 - 6,7$ ppm für PPO-Br. Beide Veränderungen im Spektrum von PPO-Br im Vergleich zu PPO sind aus der Literatur bekannt [57,251]. Bei $\delta = 7,2$ ppm ist wieder der Peak für das Lösungsmittel CDCl_3 zu sehen.

Mit der Substitution des Broms durch den TMIm-Ring verändert sich das Spektrum signifikant. Grundsätzlich sind immer noch die Peaks für PPO (Ar-H: m, $\delta = 6,2 - 6,8$ ppm; $-\text{CH}_3$: s, $\delta = 2,0$ ppm) zu sehen. Im Vergleich zu PPO-Br ist der Peak für die CH_2 -Brücke zu $\delta = 5,3$ ppm wegen der kationischen Funktionalisierung verschoben. Dieses Verhalten wurde auch schon für andere Imidazolium-funktionalisierten PPO AEMs beobachtet [127,253]. Der Peak bei $\delta = 4,3$ ppm für $-\text{CH}_2\text{Br}$ wird nicht mehr beobachtet, was die vollständige Umsetzung der CH_2Br - zu $\text{CH}_2\text{-TMIm}$ -Gruppen bedeutet. Bei $\delta = 3,3$ ppm ist der Peak für die N-gebundene CH_3 -Gruppe des TMIm-Bausteins lokalisiert, während die C-gebundenen CH_3 -Gruppe bei $\delta = 2,4 - 2,6$ ppm liegen. Der Peak für N- CH_3 überlappt dabei mit einem Peak für H_2O , welches in der ionischen Struktur eingelagert ist und daher eine hohe Intensität zeigt. Die Peaks bei 3,0 ppm, 2,8 ppm und 1,9 ppm stammen von DMAc, welches noch aus der Synthese des Ionomers stammt [252].

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und die Struktur von PPO-2MIm-DIFB-TMIm ist in Abbildung 64 dargestellt.

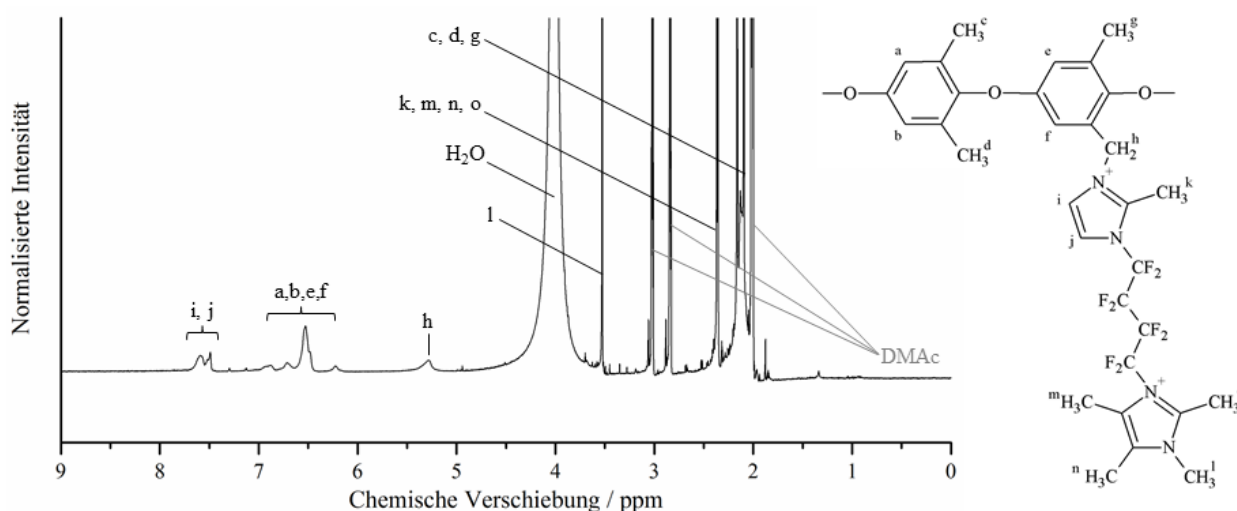


Abbildung 64: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Struktur von PPO-2MIm-DIFB-TMIm.

Für PPO-2MIm-DIFB-TMIm ist das Spektrum ähnlich wie für PPO-TMIm. Die PPO Signale sind wieder bei $\delta = 6,2 - 6,8$ ppm und $\delta = 2,0$ ppm lokalisiert. Die Methylengruppe, die die Seitenkette mit dem Grundpolymer verbindet, verursacht wie bei PPO-TMIm einen Peak bei 5,3 ppm. Ein starker Peak für Wasser ist bei ca. $\delta = 4,0$ ppm zu sehen. Die 2MIm-Einheit zeigt zwei charakteristische Peaks bei 7,5 ppm und 7,6 ppm für die aromatischen H-Atome (^iH & ^jH in Abb. 64). Dies wurde für ähnliche Imidazolium-Gruppen auch in der Literatur gefunden [127,254–256]. Die H-Atome der C-gebundenen Methylgruppen der 2MIm- und TMIm-Einheiten sind bei $\delta = 2,4$ ppm lokalisiert, was ebenfalls durch

einen Abgleich mit der Literatur bestätigt wird [127,256,257]. DMAc (NMR-Lösungsmittel) ist bei 3,0 ppm, 2,9 ppm und 2,0 ppm zu sehen [252].

8.3. Thermische Stabilität

Die TGA und DTG Kurven von PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm sind in Abbildung 65 gezeigt. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Zersetzungstemperatur von unmodifiziertem PPO 470 °C beträgt [258]. Für die Ionomere ist die Zersetzung des polymeren Grundgerüsts, welches durch ein starkes Minimum in der DTG Kurve von $\sim 5 \text{ \% min}^{-1}$ gekennzeichnet ist, zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Die Minima sind bei 405 °C für PPO-TMIm und bei 347 °C für PPO-2MIm-DIFB-TMIm lokalisiert. Die Verschiebung der Zersetzungstemperatur der PPO-Grundstruktur ist auch durch Lin *et al.* für mit 1-Methylimidazol modifizierte PPO-Membranen gezeigt worden [127]. Für die Anwendung der Ionomere als Binder in der ADMFC, die bei Temperaturen von 60 – 90 °C arbeitet, ist die thermische Stabilität der kationischen Gruppe, welche bei deutlich niedrigeren Temperaturen zersetzt wird, relevant, da die thermische Zersetzung der kationischen Struktur zum Verlust der ionischen Leitfähigkeit führt. Für beide Ionomere ist die Zersetzungstemperatur der kationischen Gruppe mit 201 °C für PPO-TMIm und 239 °C für PPO-2MIm-DIFB-TMIm deutlich höher als die Arbeitstemperatur der ADMFC.

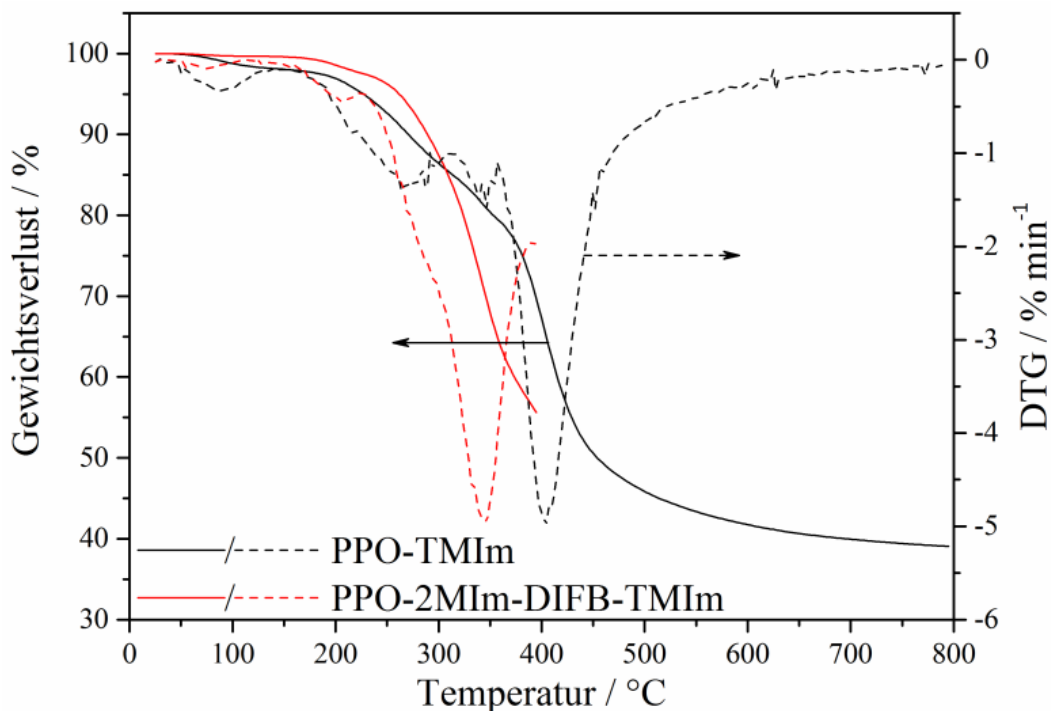


Abbildung 65: Thermogravimetrische und differentielle thermogravimetrische Kurven für PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm.

PPO-2MIm-DIFB-TMIm zeigt im Vergleich zu PPO-TMIm eine höhere thermische Stabilität bezüglich der kationischen Gruppe, aber eine niedrigere thermische Stabilität des PPO-Grundgerüsts. Außerdem ist in der DTG Kurve zu beobachten, dass die thermische Zersetzung der kationischen Gruppe direkt in die

des PPO-Grundgerüsts für PPO-2MIm-DIFB-TMIm übergeht, während diese Zersetzungsbereiche für PPO-TMIm getrennt zu beobachten sind. Um zu klären, wie dieses Verhalten von PPO-2MIm-DIFB-TMIm zustande kommt, wird, wie in Abbildung 66 gezeigt, die Entstehung von H₂O und Flusssäure (HF) während der TGA-Messung mittels Massenspektrometrie aufgezeichnet. Außerdem wird auf diese Weise festgestellt, ob der geringe Gewichtsverlust (< 3 %), der bei ca. 80 °C zu erkennen ist, dem Verlust von H₂O zuzuordnen ist.

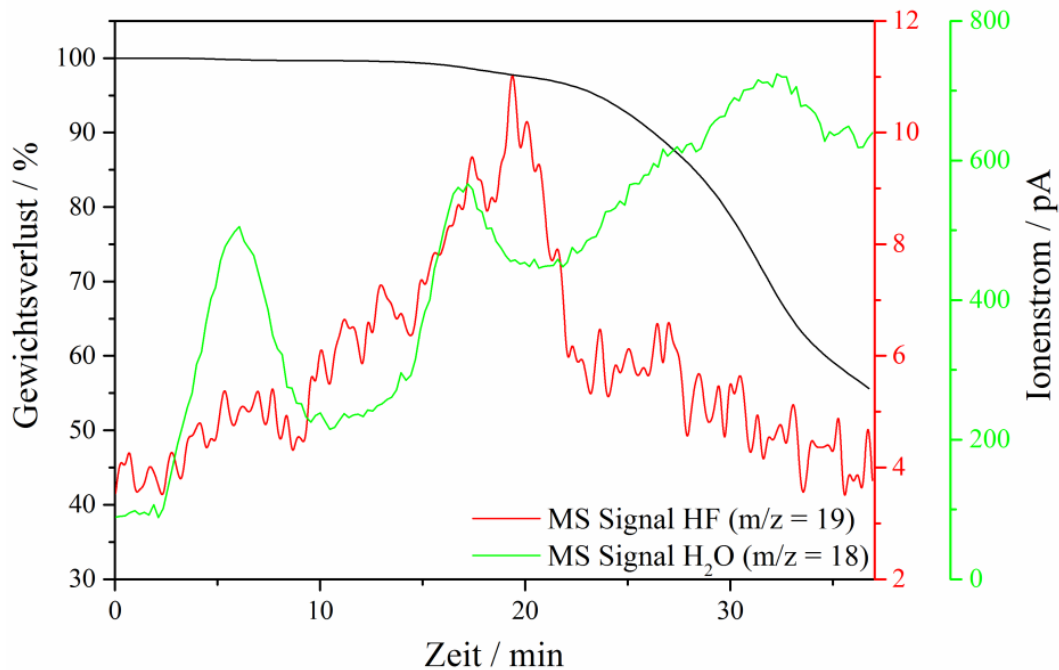


Abbildung 66: Thermogravimetrische Kurve für PPO-2MIm-DIFB-TMIm und gekoppelte MS Signale von durch thermische Zersetzung freiwerdendem H₂O und HF.

Das MS Signal von H₂O zeigt in Abb. 66 einen Peak bei ca. 6 min. Dies entspricht bei einer Starttemperatur von 20 °C und einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ einer Temperatur von ~80 °C. Daraus wird gefolgert, dass der vorher erwähnte Gewichtsverlust durch den Verlust von physisorbiertem Wasser entsteht und nicht durch den Abbau der kationischen Funktion. Für die Bildung von HF wird ein Peak bei ~220 °C beobachtet. Dieser passt gut zu der Zersetzungstemperatur der kationischen Gruppe in PPO-2MIm-DIFB-TMIm. Da die HF-Entwicklung mit der thermischen Zersetzung des Ionomers zusammenfällt, wird der Schluss gezogen, dass das hochreaktive HF, welches aus dem Abbau der teilfluorierten Seitenkette stammt, die Zersetzung des PPO-Grundgerüsts unterstützt.

8.4. Quellverhalten

Die Brennstoffaufnahme (FU) und die Quellrate im Brennstoff (QR) werden bestimmt, um die Ionomere bezüglich ihres Verhaltens bezüglich des Stofftransports und der Quellung einer Drei-Phasen-Grenze in der anodischen Schicht zu evaluieren. Während eine hohe Brennstoffaufnahme gewünscht ist, da dies den Transport von Methanol in der anodischen Schicht unterstützt, ist das Quellen des Ionomers unerwünscht,

da dies zur Isolation von Katalysatorpartikeln und im schlimmsten Fall zur Delamination der Katalysatorschicht führen kann [259]. In Abbildung 67 sind beide Größen in Abhängigkeit von der Temperatur für PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm dargestellt.

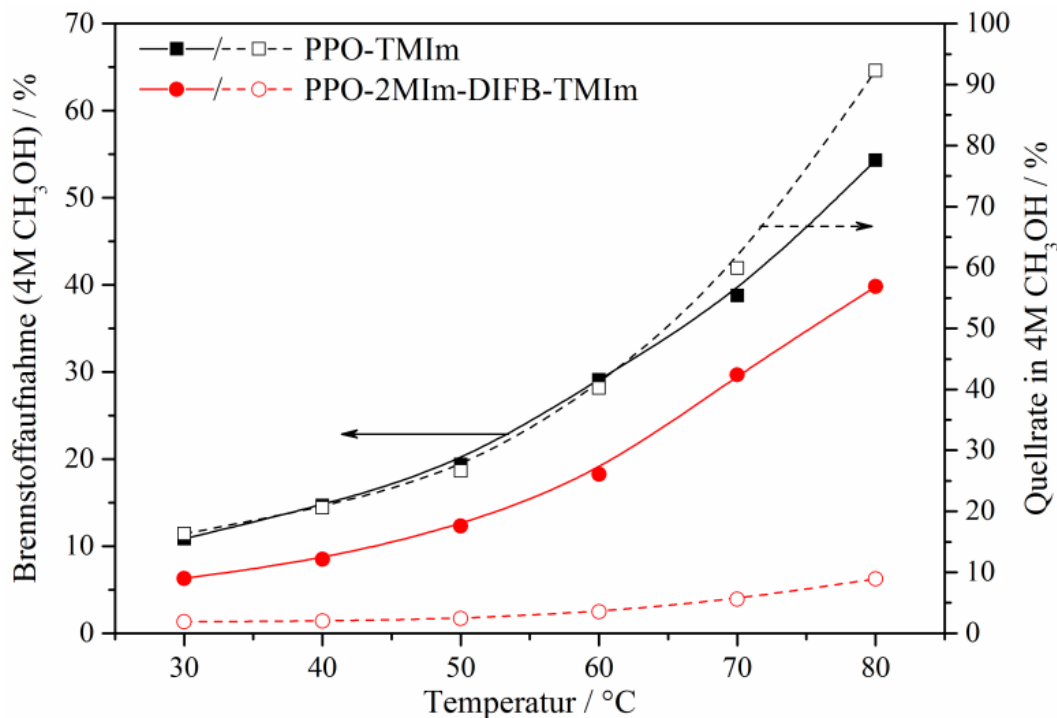


Abbildung 67: Abhängigkeit der Brennstoffaufnahme und der Quellrate von der Temperatur für PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm.

Unabhängig von der Messtemperatur erreicht PPO-2MIm-DIFB-TMIm für die Quellrate keine Werte über 10 %, was signifikant niedriger ist als für PPO-TMIm. Allerdings zeigt PPO-2MIm-DIFB-TMIm auch kleinere Werte für die Brennstoffaufnahme als PPO-TMIm. Vergleicht man die Werte von FU und QR für die beiden Ionomere, fällt auf, dass PPO-2MIm-DIFB-TMIm bei vergleichbaren Brennstoffaufnahmen deutlich weniger im Brennstoff quillt. Bei 70 °C bzw. 80 °C zeigen beide Ionomere ein $FU \approx 40$ %. Allerdings zeigt PPO-2MIm-DIFB-TMIm mit $QR = 9$ % einen deutlich niedrigeren Wert für die dimensionsbezogene Veränderung des Ionomers durch die Brennstoffaufnahme als PPO-TMIm ($QR = 60$ %). Aus Arbeiten von Pan *et al.* ist bekannt, dass Seitenkettenstrukturen für diesen Effekt verantwortlich sind, da sie die Ausbildung von hydrophilen und hydrophoben Domänen im Ionomer ermöglichen, die die Quellung des Polymers begrenzen [122].

Durch die Bildung der teilfluorierten Seitenkettenstruktur in PPO-2MIm-DIFB-TMIm ist es folglich möglich, eine für eine Anodenschicht impraktikable Quellung des Ionomers zu unterdrücken, während immer noch genügend Brennstoff aufgenommen werden kann, um den Katalysator in der Drei-Phasen-Grenze mit Methanol zu versorgen.

8.5. Untersuchung der Methanoldiffusion

Die Methanoldiffusion durch das Ionomer ist neben der Brennstoffaufnahme (Kap. 8.4) ein weiterer Indikator für den Reaktantentransport. Die Messungen, die zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mittels Gleichstromstofftauscher und MS durchgeführt wurden, sind in Abbildung 68 für PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm gezeigt.

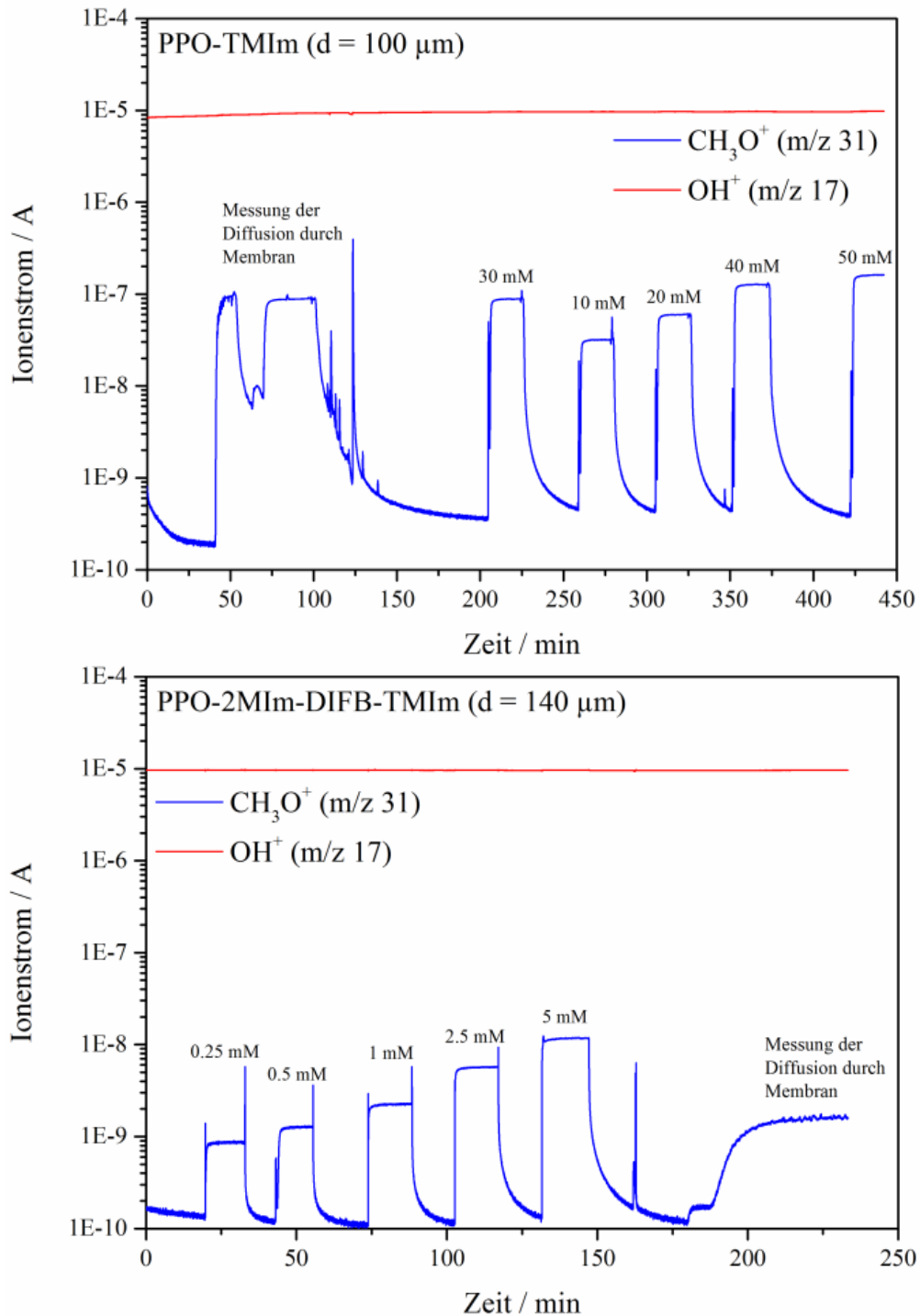


Abbildung 68: Messung der Methanoldiffusion und Kalibrierung bei verschiedenen Methanolkonzentrationen für Membranen aus PPO-TMIm (oben) und PPO-2MIm-DIFB-TMIm (unten).

Aus der Kalibrierung (beispielhaft in Kap. 6.2 gezeigt) und $I_{\text{kor}}_{\text{r}}$ des detektieren Methanol-Signals ergibt sich, dass für PPO-TMIm im Gleichgewichtszustand $29,4 \text{ mmol L}^{-1}$ Methanol von der methanolhaltigen Seite durch die Membran zur wässrigen Seite diffundieren, während es bei PPO-2MIm-DIFB-TMIm $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ sind. Setzt man nun die Werte in die Gleichungen 29 und 30 ein und verrechnet diese mittels Gleichung 28, erhält man den Diffusionskoeffizienten, was in Tabelle 18 zusammengefasst ist.

Tabelle 18: Berechnung des Diffusionskoeffizienten für PPO-TMIm, PPO-2MIm-DIFB-TMIm und Nafion® N115.

Ionomer	\dot{V} [m ³ s ⁻¹]	c_M' [mol L ⁻¹]	c_M'' [mol L ⁻¹]	c_W' [mol L ⁻¹]	c_W'' [mol L ⁻¹]	d [m]	D [cm ² s ⁻¹]
PPO-TMIm	$5 \cdot 10^{-8}$	4	3,9706	0	0,0294	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-7}$
PPO-2MIm-DIFB-TMIm	$5 \cdot 10^{-8}$	4	3,9993	0	0,0007	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Nafion® N115	$5 \cdot 10^{-8}$	4	3,9384	0	0,0616	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Zur Validierung des Versuchsaufbaus wird die Bestimmung von D für eine Nafion® N115 Membran benutzt (s. Tab. 18, Anhang Nr. 16). Für Nafion® N115 wird ein Diffusionskoeffizient von $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erhalten, was mit Werten aus der Literatur übereinstimmt [260,261]. Daher wird der Versuchsaufbau als zuverlässig angesehen.

Der Diffusionskoeffizient für die Methanoldiffusion durch PPO-TMIm ist ca. eine Größenordnung höher als für PPO-2MIm-DIFB-TMIm. Vergleicht man die Werte mit den Ergebnissen der Brennstoffaufnahme bei niedrigen Temperaturen, ist dieser Unterschied plausibel, da davon ausgegangen werden kann, dass die Diffusion durch eine stärkere Tendenz zur Aufnahme der 4 M CH₃OH Lösung positiv beeinflusst wird. Grundsätzlich ist in der Binderschicht eine höhere Methanoldiffusion wünschenswert. Durch die hydrophobe Seitenkette ist diese in PPO-2MIm-DIFB-TMIm im Vergleich zu PPO-TMIm gehemmt.

8.6. Ionischer Transport

Der Transport von Hydroxidionen in der Drei-Phasen-Grenze ist eine Hauptfunktion, die der ionomere Binder in der Anodenschicht der ADMFC erfüllen muss. Die theoretischen ionischen Austauschkapazitäten sind mit $1,48 \text{ mmol g}^{-1}$ für PPO-TMIm und $1,01 \text{ mmol g}^{-1}$ für PPO-2MIm-DIFB-TMIm aufgrund der höheren molekularen Masse des seitenkettenfunktionalisierten Ionomers unterschiedlich. Die experimentell gemessenen Werte ($1,35 \text{ mmol g}^{-1}$ und $0,94 \text{ mmol g}^{-1}$) liegen leicht unter den theoretischen Werten, zeigen allerdings eine ähnliche Differenz wie bei den theoretisch errechneten Werten untereinander, weshalb diese als korrekt angesehen werden. Normalerweise geht eine hohe ionische Austauschkapazität ($\geq 2 \text{ mmol g}^{-1}$) mit einer hohen ionischen Leitfähigkeit ($\geq 50 \text{ mS cm}^{-1}$) einher [262,263]. Obwohl PPO-TMIm einen deutlich höheren Wert der ionischen Austauschkapazität zeigt als PPO-2MIm-DIFB-TMIm, ist die ionische Leitfähigkeit jedoch deutlich höher für das Ionomer mit der Seitenkette, wie Abbildung 69 darstellt. Einen ähnlichen Zusammenhang von IC und IEC fanden auch Pan *et al.*, welche ein Ionomer

mit Seitenkette mit einem ohne Seitenkette sowohl über eine molekular-dynamische Simulation als auch experimentell verglichen. Die Autoren führten das Verhalten auf die Bildung von ionischen Kanälen im Ionomer mit Seitenkette zurück, da sie für das Ionomer ohne Seitenkette keine Anzeichen der Bildung von Ionenkanälen per Simulation finden konnten [122]. Im weiteren Vergleich mit Literaturdaten zeigt sich, dass die hier gezeigten Werte als zuverlässig angesehen werden können: Lin *et al.* synthetisierten ein Polyfluoren-basiertes Ionomer mit kationischen Gruppen an Seitenketten und fanden bei einer ionischen Austauschkapazität von $0,98 \text{ mmol g}^{-1}$ eine ionische Leitfähigkeit von $42,8 \text{ mS cm}^{-1}$ bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [264]. Ran *et al.* erzeugten ein seitenkettenfunktionalisiertes Ionomer, indem sie Vinylbenzylchlorid an das PPO-Gerüst per Propfcopolymerisation anbanden und dann mit Trimethylamin quarternisierten. Bei einer Messtemperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde für das Ionomer eine Leitfähigkeit von $\sim 70 \text{ mS cm}^{-1}$ ($\text{IEC} = 0,98 \text{ mmol g}^{-1}$) erreicht [123,265]. Kürzlich zeigten Wang *et al.*, dass es möglich ist, ein $\text{IC} = 49 \text{ mS cm}^{-1}$ bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erreichen, indem man eine Seitenkette mit Imidazolium-Funktionalisierung an PPO anbringt [253]. Die Forschungsgruppen führten die erhöhten Leitfähigkeiten auf die Ausbildung ionischer Kanäle bzw. hydrophiler und hydrophober Domänen zurück. Neben der Beeinflussung der Quellung ermöglicht die Bildung von kationischen Seitenketten in PPO-2MIm-DIFB-TMIm also auch die Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit.

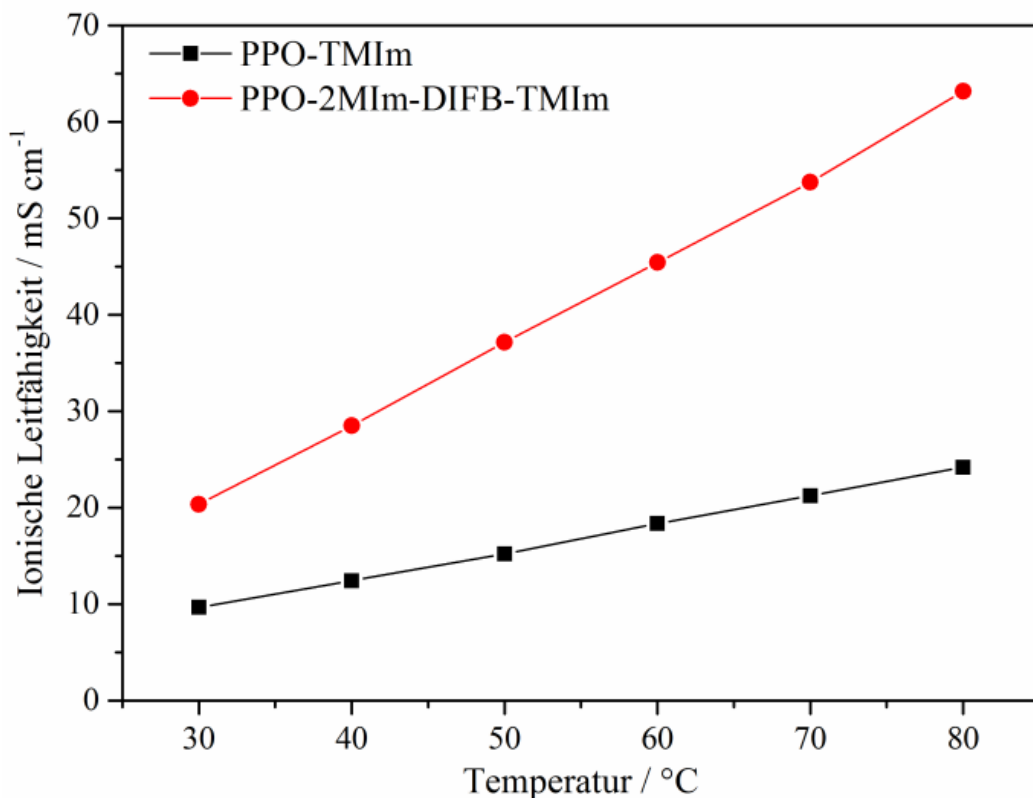


Abbildung 69: Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von der Temperatur für PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm.

Aus den in Abbildung 69 gezeigten Daten lässt sich die Aktivierungsenergie der ionischen Leitfähigkeit berechnen (vgl. Kap. 7.2.4; Hier wird die Geschwindigkeitskonstante durch IC ersetzt). Die Aktivie-

rungsenergie von PPO-2MIm-DIFB-TMIm beträgt $19,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, während PPO-TMIm einen niedrigeren Wert von $16,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ besitzt. Eine niedrige Aktivierungsenergie ist favorisiert, da dies das Anfahren der ADMFC bei niedrigen Temperaturen unterstützt. Nichtsdestotrotz ist die ionische Leitfähigkeit von PPO-2MIm-DIFB-TMIm selbst bei der geringsten Messtemperatur ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) doppelt so hoch wie für PPO-TMIm. Verglichen zur Literatur, sind die gemessenen Aktivierungsenergien plausibel: Li *et al.* fanden Aktivierungsenergien zwischen $15,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $21,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für PPO-basierte Ionomere mit Seitenkettenfunktion in Abhängigkeit von der ionischen Austauschkapazität ($0,84 - 1,50 \text{ mmol g}^{-1}$) [266].

8.7. Langzeitstabilität in alkalischem Medium

Die chemische Stabilität der kationischen Funktion in der alkalischen Umgebung der ADMFC ist ein entscheidendes Kriterium für die Anwendung des Binders in der Katalysatorschicht. Wie zuvor wird diese Stabilität durch Alterung von Membranen in 3 M KOH Lösung bei erhöhter Temperatur bestimmt. In Abbildung 70 ist der Verlauf der ionischen Leitfähigkeit mit fortlaufender Degradationszeit dargestellt. Da die ionischen Leitfähigkeiten der beiden Proben recht unterschiedlich sind (vgl. Abb. 69), ist hier, um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, das Verhältnis der gemessenen IC zur maximal gemessenen IC aufgetragen (je bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{RH} = 100 \%$).

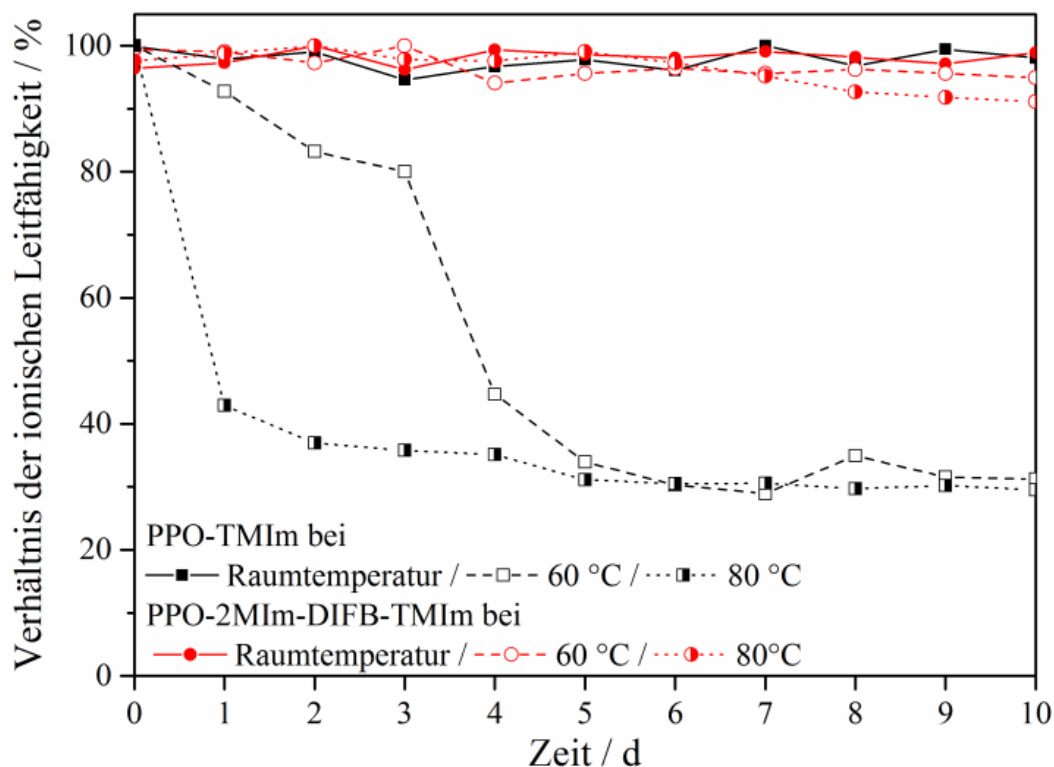


Abbildung 70: Prozentuale Erniedrigung der ionischen Leitfähigkeit durch Einlegen von PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm Proben in 3 M KOH Lösung bei verschiedenen Temperaturen über 10 d.

Beide Ionomere zeigen ein stabiles Verhalten, wenn sie bei Raumtemperatur für 10 d in die KOH-Lösung eingelegt werden. Mit erhöhter Temperatur verändert sich das Verhalten dann stark. Die ionische Leitfä-

higkeit von PPO-TMIm nimmt ab dem ersten Tag ab, wenn die Temperatur auf 60 °C erhöht wird. Nach drei Tagen fällt sie dann rapide ab und bleibt im weiteren Verlauf bei einem Wert von ca. 30 %. Bei einer Degradationstemperatur von 80 °C ist dieser rapide Abfall schon am ersten Tag zu beobachten. Auch hier wird eine Restleitfähigkeit mit einem Verhältnis zum Ursprungswert von ca. 30 % erhalten. Die gefundene Restleitfähigkeit kann allerdings eher dem im Polymer physisorbiertem Hydroxid zugesprochen werden. Die Proben wurden vor der Messung der Leitfähigkeit zwar mehrfach gewaschen, jedoch kann so im Polymer vorhandenes Hydroxid nicht entfernt werden. Die Restleitfähigkeit ist daher nicht der kationischen Gruppe zuzuordnen. Sowohl in experimentellen als auch DFT Studien wurde für alkylsubstituierte Imidazoliumkationen eine erhöhte chemische Stabilität in alkalischem Medium auch bei höheren Temperaturen festgestellt [246,267–269]. Daher wird hier davon ausgegangen, dass die Degradation hauptsächlich über nucleophile Substitution an der Methylengruppe, welche als Brücke zum Polymergerüst fungiert (CH_2^h in Abb. 63), abläuft.

Für PPO-2MIm-DIFB-TMIm ist der Leitfähigkeitsverlust deutlich niedriger als für PPO-TMIm. Bei 60 °C verliert PPO-2MIm-DIFB-TMIm über die zehn Tage ca. 5 % seiner ursprünglichen Leitfähigkeit, während es bei 80 °C weniger als 10 % sind. Die verminderten Werte für den Leitfähigkeitsverlust erklären sich dadurch, dass durch die Fluorierung des Vernetzers DIFB die Eliminierungsreaktionen als Degradationsmechanismen ausfallen. Zhou *et al.* fanden für ein Ionomer mit unfluorierter Seitenkette und Imidazoliumkation einen Leitfähigkeitsverlust von 30 % über eine Zeit von 10 Tagen bei 80 °C in 2 M KOH Lösung [270]. Durch die fluorierte Seitenkette wird die chemische Stabilität im Vergleich zur Literatur also verbessert. Auch PPO-2MIm-DIFB-TMIm besitzt die Möglichkeit der Degradation über den nucleophilen Angriff an der Methylengruppe des PPO. Dennoch werden im Vergleich zu PPO-TMIm deutlich geringere Leitfähigkeitsverluste festgestellt, was zu dem Schluss führt, dass der nucleophile Angriff der Methylengruppe durch Hydroxid für PPO-2MIm-DIFB-TMIm durch den hydrophoben und sperrigen Charakter der Seitenkette ebenfalls behindert wird.

8.8. Einfluss des Binders auf die Leistungsfähigkeit der ADMFC

Die Verarbeitbarkeit des Binders in katalytische Anodenschichten ist ein weiterer Aspekt, der die Anwendbarkeit des Binders für die ADMFC bestimmt. Dabei ist es wichtig, dass der Binder die Ausbildung einer porösen Katalysatorschicht unterstützt, um den Reaktanden- bzw. Produkttransport zu unterstützen. Untersuchungen an alkalischen Direkt-Ethanol-Brennstoffzellen zeigten nämlich, dass ein Ionomer, welches einen zu dichten Film in der Elektrode verursacht, zu Leistungseinbußen der Brennstoffzelle führt [64]. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit PPO-2MIm-DIFB-TMIm als Binder hergestellten Elektroden sind in nachfolgender Abbildung bei 5.000- und 50.000-facher Vergrößerung gezeigt und geben Einblick in die mikro- bzw. nanoskalige Struktur der Elektroden.

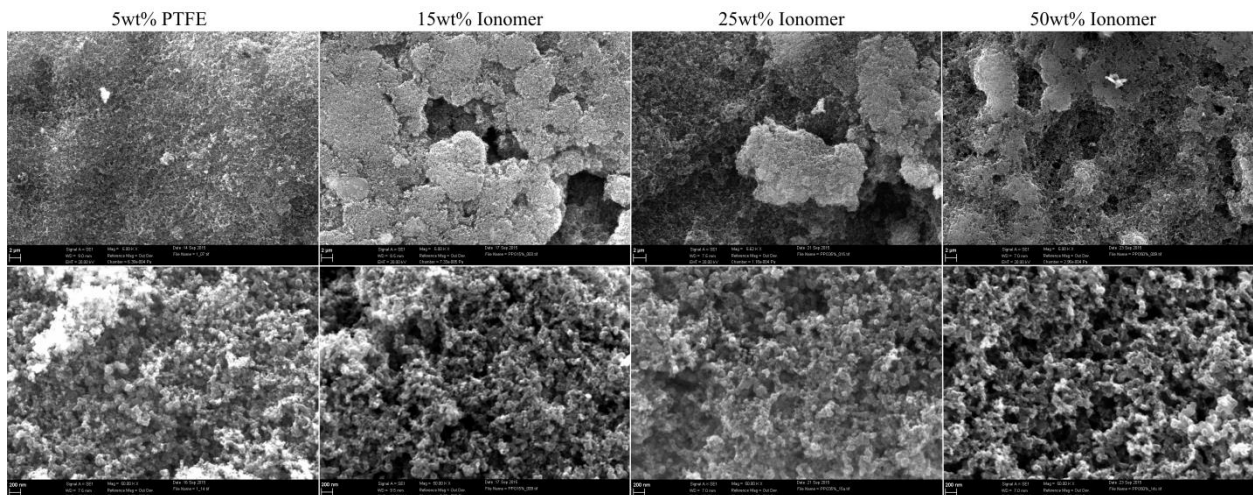


Abbildung 71: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der anodischen Katalysatorschichten mit 5wt % PTFE oder 15 wt%, 25 wt% oder 50 wt% PPO-2MIm-DIFB-TMIm als Binder und Pt/C als Katalysator. Oben: 5.000-fache Vergrößerung; Unten: 50.000-fache Vergrößerung.

Der Vergleich der REM-Aufnahmen von Elektroden mit PTFE bzw. PPO-2MIm-DIFB-TMIm als Binder ergibt, dass PPO-2MIm-DIFB-TMIm in der Lage ist, sowohl auf mikro- also auch nanoskaliger Ebene eine porösere Struktur als PTFE, welches einen sehr gleichmäßigen und feinporigen Aufbau der Elektrode erzeugt, in der Anodenschicht zu bilden. Eine erfolgreiche Einarbeitung des Ionomers in Anodenschichten ist, was die Elektrodenstruktur angeht, mittels REM-Aufnahmen belegt.

8.8.1. CO_{ads}-Stripping in der Einzelzelle

Der Einfluss der Binderkonzentration auf die oxidative Entfernung von adsorbiertem CO am Pt/C Katalysator ist in Abbildung 72 dargestellt. Hier sind die basislinienkorrigierten Scans gezeigt (Subtraktion des zweiten Scans vom Stripping-Scan).

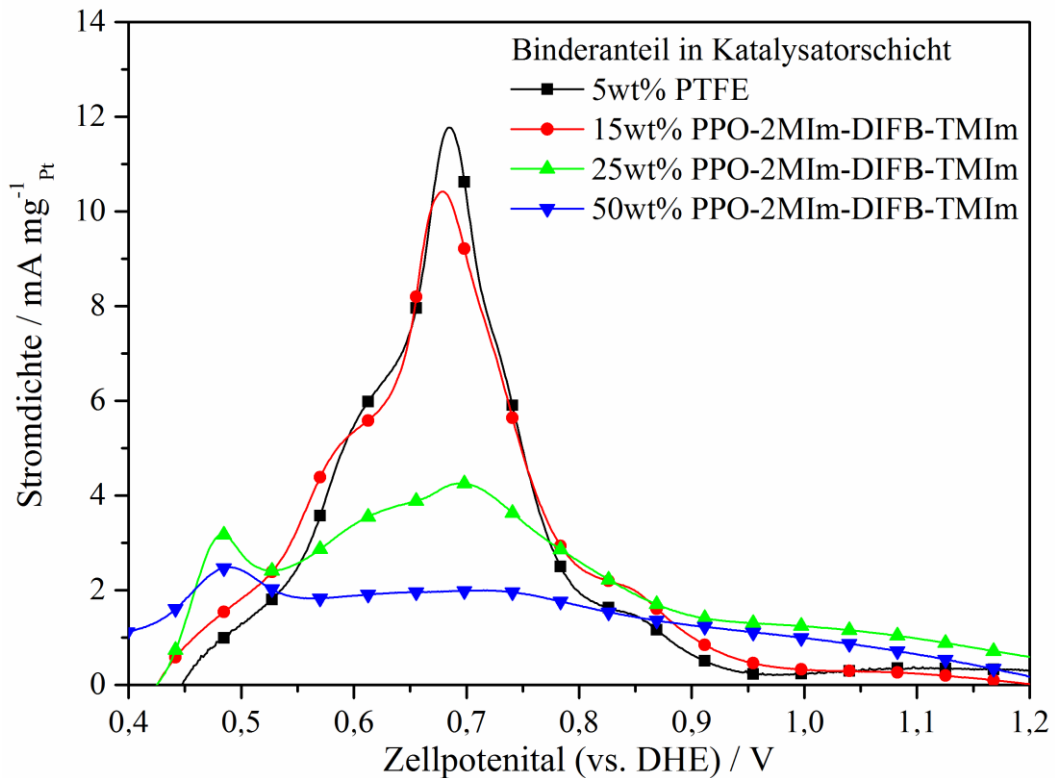


Abbildung 72: Potentiodynamischer Stripping-Scan für CO adsorbiert auf Pt/C in Abhängigkeit vom Binderanteil in der Elektrodenschicht in 0,5 M KOH Elektrolytlösung (Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV s⁻¹).

Mit PTFE wird ein für Pt typischer Stripping-Peak mit einem Maximum bei 0,68 V (vgl. CO_{ads}-Stripping im DEMS-Aufbau, Abb. 44). Durch die Anwendung von PPO-2MIm-DIFB-TMIm verändern sich sowohl der Potentialbereich als auch die Form der Peaks mit steigendem Ionomegehalt in der anodischen Schicht. Bei einem Ionomegehalt von 15 wt% ähnelt der Peak noch stark dem der Elektrode mit PTFE als Binder, jedoch ist der Start der Oxidation von CO_{ads} um 0,03 V zu kleineren Potentialen verschoben. Bei Ionomegehalten von 25 wt% und 50 wt% ist ein vorgelagerter Peak mit einem Maximum bei 0,48 V zu beobachten. Daraus wird geschlossen, dass PPO-2MIm-DIFB-TMIm die Reaktivität des Katalysators bezüglich der Oxidation von CO_{ads} insofern beeinflusst, dass die Oxidation bei niedrigeren Potentialen abläuft. Während der Peak bei 0,48 V auftaucht, nimmt der Peak bei 0,68 V ab und ist für 50 wt% an PPO-2MIm-DIFB-TMIm in der Elektrodenschicht nicht mehr eindeutig zu erkennen. Eine Erniedrigung des Onset-Potentials der CO_{ads}-Oxidation ist zwar gewünscht, jedoch muss evaluiert werden, wie sich der Ionomegehalt auf die Oberfläche, die für die katalytische Reaktion erreichbar ist, auswirkt. Quantifiziert wird dieser Einfluss über die Berechnung der elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche (engl. *Electrochemical Active Surface Area*, EASA) aus den CO_{ads}-Stripping-Versuchen. Diese beträgt für den PTFE Binder 83,3 m² g⁻¹, was aufgrund des geringen Binderanteils in der Schicht auch den höchsten Wert der hier untersuchten Elektroden markiert. In der Literatur wurden ähnliche Werte für eine Katalysatorschicht mit Nafion® als Binder durch CO_{ads}-Stripping im Sauren erhalten [271,272]. Obwohl die Elektrode mit 15 wt% PPO-2MIm-DIFB-TMIm einen deutlich höheren Binderanteil hat, erreicht sie einen ähnlichen

Wert mit $EASA = 82,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Mit Erhöhung des Binderanteils nimmt die elektrochemisch aktive Oberfläche weiter mit $59,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für 25 wt% PPO-2MIm-DIFB-TMIm und $28,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für 50 wt% PPO-2MIm-DIFB-TMIm ab. Die Erniedrigung der EASA hängt mit der Bedeckung von Katalysatorpartikeln mit einer zu dicken Schicht Ionomer zusammen, welche dann den Reaktandentransport und damit die Reaktion an der Katalysatorfläche inhibiert. Neben der Erniedrigung der EASA führt eine zu hohe Katalysatorbeladung außerdem zu einer höheren Wahrscheinlichkeit der Isolierung von Katalysatorpartikeln vom Stromabnehmer, da der Binder selbst ein elektrischer Isolator ist.

Alles in allem muss bei der Optimierung der anodischen Katalysatorschicht der ADMFC die Abhängigkeit der Erniedrigung sowohl des Onset-Potentials der CO_{ads} -Oxidation als auch der elektrochemisch aktiven Oberfläche von dem Ionomeranteil in der Katalysatorschicht berücksichtigt werden.

8.8.2. Einfluss des Ionomers auf die Zelleistung

Die vorherigen Untersuchungen zeigen, dass PPO-2MIm-DIFB-TMIm eine hohe ionische Leitfähigkeit, thermische Stabilität, chemische Stabilität und niedrige Quellrate zeigt. Zwar ist die Methanoldiffusion im Vergleich zu PPO-TMIm gehemmt, dennoch sind die sonstigen Charakteristika des PPO-2MIm-DIFB-TMIm-Ionomers vielversprechend für die Anwendung in der ADMFC. U-I-Kennlinien und Leistungskurven für Einzelzellen mit anodischen Katalysatorschichten, die entweder PTFE oder PPO-2MIm-DIFB-TMIm in verschiedenen Anteilen beinhalten, sind in Abbildung 73 gezeigt.

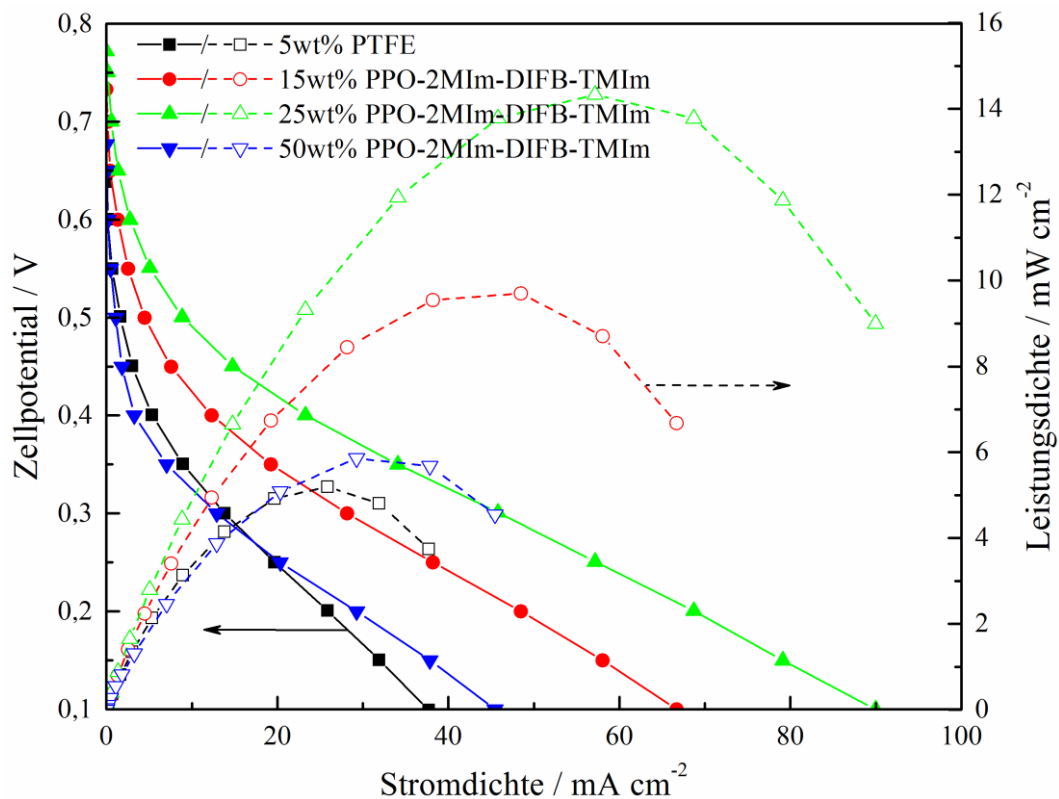


Abbildung 73: Abhängigkeit der Leistungsdichte und Zellspannung von der Stromdichte für Einzelzellen mit verschiedenen Binderanteilen in der Katalysatorschicht mit 4 M CH₃OH als Brennstoff und trockenem O₂ als Oxidant gemessen bei 60 °C.

PTFE als Binder zeigt hohe Reaktionsverluste (Starker Abfall der Zellspannung bei kleinen Stromdichten) in der U-I-Kennlinie. Dementsprechend ist die maximale Leistungsdichte für die Zelle mit PTFE als Binder mit 5 mW cm⁻² gering. Varcoe und Slade erhielten für MEAs mit PtRu als Anodenkatalysator, Pt als Kathodenkatalysator, PTFE als Binder und einer AEM als Elektrolyt mit 2 M Methanol und O₂ als Brennstoff bzw. Oxidant eine maximale Leistungsdichte von 8 mW cm⁻² [58]. Unter Berücksichtigung, dass in der Studie von Varcoe und Slade sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode ein erhöhter Druck (sog. „back pressure“) benutzt wurde, sind die hier erreichten Ergebnisse gut mit der Literatur vergleichbar. Durch den Einsatz von PPO-2MIm-DIFB-TMIm als ionomerer Binder wird die Leistung der Zelle unabhängig von der Beladung mit Binder gesteigert. Die höchste Strom- und Leistungsdichte erreicht die Elektrode mit 25 wt% PPO-2MIm-DIFB-TMIm mit 90,0 mA cm⁻² bzw. 14,3 mW cm⁻². Obwohl CO_{ads}-Stripping-Versuche zeigen, dass die Elektrode mit 15 wt% Ionomer eine höhere elektrochemisch aktive Oberfläche hat, ist die maximale Leistungsdichte mit 9,7 mW cm⁻² um über 30 % niedriger. Daher wird geschlossen, dass es mit 25 wt% PPO-2MIm-DIFB-TMIm in der Katalysatorschicht möglich ist, eine effizientere Drei-Phasen-Grenze zu bilden, die den Katalysator zwar teilweise inhibiert (Erniedrigung EASA), aber diese dafür besser mit Reaktanden (CH₃OH, OH) versorgen kann. Schauer *et al.* stellten MEAs für alkalische Elektrolysezellen mit variablen Ionomergehalten in der Elektrodenschicht her und zeigten ebenfalls, dass ein Ionomergehalt von 25 wt% die höchste Zelleistung verursachte [134].

Tabelle 19: Leerlaufspannung und Leistungsdichten aus Einzelzellmessungen für Anoden mit variierenden Binderanteilen.

Binderanteil	E_{ocv} [V]	Leistungsdichte bei 0,6 V [mW cm^{-2}]	Leistungsdichte bei 0,5 V [mW cm^{-2}]	Max. Leistungsdichte [mW cm^{-2}]
5 wt % PTFE	0,639	0,08	0,82	5,19
15 wt% Ionomer	0,733	0,80	2,24	9,70
25 wt% Ionomer	0,772	1,65	4,44	14,33
50 wt% Ionomer	0,679	0,11	0,55	5,86

Die Leistungsdichten der Zellen mit Ionomer (Tabelle 19) sind im Vergleich zu aktueller Literatur über Einzelzelleexperimente, in der kein KOH als elektrolytischer Zusatz zugegeben wurde, deutlich erhöht, da sonst lediglich Werte zwischen 1 mW cm^{-2} und 8 mW cm^{-2} erreicht werden [66,105,273–275]. Kürzlich publizierten Yan *et al.* eine Leistungsdichte von 31 mW cm^{-2} für eine Einzelzelle mit einer hoch ionisch leitfähigen AEM ($IC = 52 \text{ mS cm}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$), ohne dass KOH zugegeben werden musste [68]. Da die in der hier vorliegenden Arbeit benutzte kommerzielle AEM eine deutlich niedrigere Leitfähigkeit besitzt, wird daraus geschlossen, dass die Zelleistung durch den Einsatz einer ionisch leitfähigeren AEM noch gesteigert werden kann. Unabhängig davon kann zusammengefasst werden, dass durch den Einsatz von PPO-2MIm-DIFB-TMIm als Binder die Zelleistung deutlich gesteigert werden kann, was die Ergebnisse aus vorigen Versuchen bestätigt.

8.9. Kurzzusammenfassung der Untersuchungen an Bindermaterialien

Neben einem effizienten PdM/C Katalysator besteht die anodische Katalysatorschicht aus einem Binder. Aktuell wird PTFE als Binder benutzt, was dazu führt, dass Elektrolytzusatz (KOH) zum anodischen Brennstoff zugegeben werden muss. In den vorrangegangenen Untersuchungen werden sowohl die Synthese als auch die Charakterisierung von anionenleitenden PPO-basierten Bindern beschrieben. Der Vergleich zweier Strukturtypen steht dabei im Mittelpunkt: Zum einen eine polyelektrolytische und zum anderen eine seitenkettenfunktionalisierte Struktur.

Nach Auswahl der in dieser Arbeit beständigsten Materialien für die Synthese, zeigt die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, dass die Synthese von PPO-TMIm (polyelektrolytisch) und PPO-2MIm-DIFB-TMIm (seitenkettenfunktionalisiert) erfolgreich ist. Die wichtigsten Daten aus den nachfolgenden Untersuchungen bezüglich ionischer Leitfähigkeit, Stabilität und Reaktandentransport sind für die ionomeren Binder in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Vergleich der Ergebnisse aus verschiedenen Messungen für PPO-TMIm und PPO-2MIm-DIFB-TMIm.

Ionomer	IC ¹ [mS cm ⁻¹]	FU ² [%]	QR ² [%]	D [cm ² s ⁻¹]	T _{Zersetzung} [°C]	IC _{Verlust} ³ [%]
PPO-TMIm	18,4	29,1	40,2	6·10 ⁻⁷	201	70
PPO-2MIm-DIFB-TMIm	45,4	18,3	3,5	2·10 ⁻⁸	239	9

¹ gemessen bei 60 °C / RH 100 %; ² gemessen bei 60 °C; ³ Prozentualer Verlust der IC durch Einlegen der Probe für 10 d in 3 M KOH bei 80 °C, IC gemessen bei 60 °C / RH 100 %.

Beide Ionomere zeigen eine für die Anwendung als Binder ausreichende thermische Stabilität. Während PPO-TMIm eine schlechte chemische Stabilität gegenüber KOH bei erhöhter Temperatur zeigt (IC_{Verlust} = 70 %), verliert PPO-2MIm-DIFB-TMIm unter den harschen Bedingungen der Stabilitätstests 9 % seiner anfänglich ionischen Leitfähigkeit. Außerdem besitzt PPO-2MIm-DIFB-TMIm ein größeres Vermögen, Ionen zu leiten, was auf die Bildung von ionischen Domänen zurückgeführt werden kann. Die Brennstoffaufnahme ist für PPO-TMIm deutlich erhöht, was sich auch in einem höheren Diffusionskoeffizienten für Methanol durch das Ionomer widerspiegelt. Allerdings quillt PPO-TMIm auch stark im Brennstoff, was zu einer starken Veränderung der geometrischen Ausdehnung führt. Für PPO-2MIm-DIFB-TMIm sind die Brennstoffaufnahme und der Diffusionskoeffizient vermindert, was auf die hydrophobe, teilfluorierte Seitenkette zurückgeführt wird. Dies führt auch zu einer deutlich niedrigeren Quellrate für PPO-2MIm-DIFB-TMIm im Vergleich zu PPO-TMIm. Es ist bemerkenswert, dass bei vergleichbaren Brennstoffaufnahmen PPO-2MIm-DIFB-TMIm eine weniger starke geometrische Ausdehnung zeigt als PPO-TMIm, was auf die Ausbildung ionischer und hydrophober Domänen zurückgeführt wird. Aus diesen Gründen ist PPO-2MIm-DIFB-TMIm trotz niedrigerem Diffusionskoeffizienten als Binder für die ADMFC zu wählen.

Es ist möglich, PPO-2MIm-DIFB-TMIm mit Pt/C und Benzaldehyd-Methanol-Mischung (1:2) zu Katalysatortinte bzw. nachfolgend zu GDEs zu verarbeiten. In abschließenden Einzelzelleexperimenten zeigt sich, dass PPO-2MIm-DIFB-TMIm die maximale Leistung der ADMFC im Vergleich zu PTFE um das 2,75-fache ansteigen lassen kann, wenn 25 wt% der anodischen Katalysatorschicht aus PPO-2MIm-DIFB-TMIm bestehen, womit die vielversprechenden Ergebnisse aus den Voruntersuchungen bestätigt sind.

9. Zusammenfassung

Die hier vorgestellte Arbeit befasste sich in zwei Abschnitten zum einen mit der Untersuchung der Methanoloxidation an Pd-basierten Katalysatoren im Alkalischen und zum anderen damit, wie der Katalysator durch ein speziell für die ADMFC designtes Ionomer möglichst effizient in der resultierenden Katalysatorschicht angebunden werden kann. Elektrochemische Standarduntersuchungen, wie die cyclische Voltammetrie, Chronoamperometrie oder Adsorbat-Stripping-Experimente in alkalischem Medium, wurden für diesen Zweck sowohl in herkömmlichen Halbzellen als auch in einer DEMS-Durchflusszelle durchgeführt, um die Methanoloxidationsreaktion an PdM-Katalysatoren (M = Ru, Rh, Ag, Ni) detailliert zu betrachten. Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein neuartiger ionomerer Binder für die ADMFC entwickelt und dessen Struktur und daraus abgeleitete Eigenschaften mit der herkömmlichen polyelektrolyt-ähnlichen Struktur verglichen.

Der Mechanismus der elektrochemischen Methanoloxidation an Platin beschreibt, dass Methanol an der Katalysatoroberfläche adsorbiert und über Dehydrogenierungsschritte oxidiert wird. Hierbei entsteht auf der Katalysatoroberfläche adsorbiertes Kohlenstoffmonoxid, welches dann weiteroxidiert wird zu CO_2 . Mittels Untersuchungen der Methanoladsorption an Pd und Pd-Mischkatalysatoren mit Metallen wie Ruthenium, Rhodium, Silber und Nickel wurde gezeigt, dass der selbe Vorgang auch für diese Katalysatoren gilt, weshalb der Schluss nahe liegt, dass der Reaktionsmechanismus an diesen Katalysatoren im Vergleich zu Pt der gleiche ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Methanoloxidationsreaktion ist für alle Katalysatoren bis zu einem Potential $\geq 0,8$ V die Oxidation von CO_{ads} , darüber hinaus steht die CO_{ads} -Oxidation mit der Adsorption von Methanol aus dem Bulk in Konkurrenz. Folgendes Schema kann für die Adsorption von Methanol auf Pd-basierten Katalysatoren und die weitere Umsetzung zu den Reaktionsprodukten aufgestellt werden.

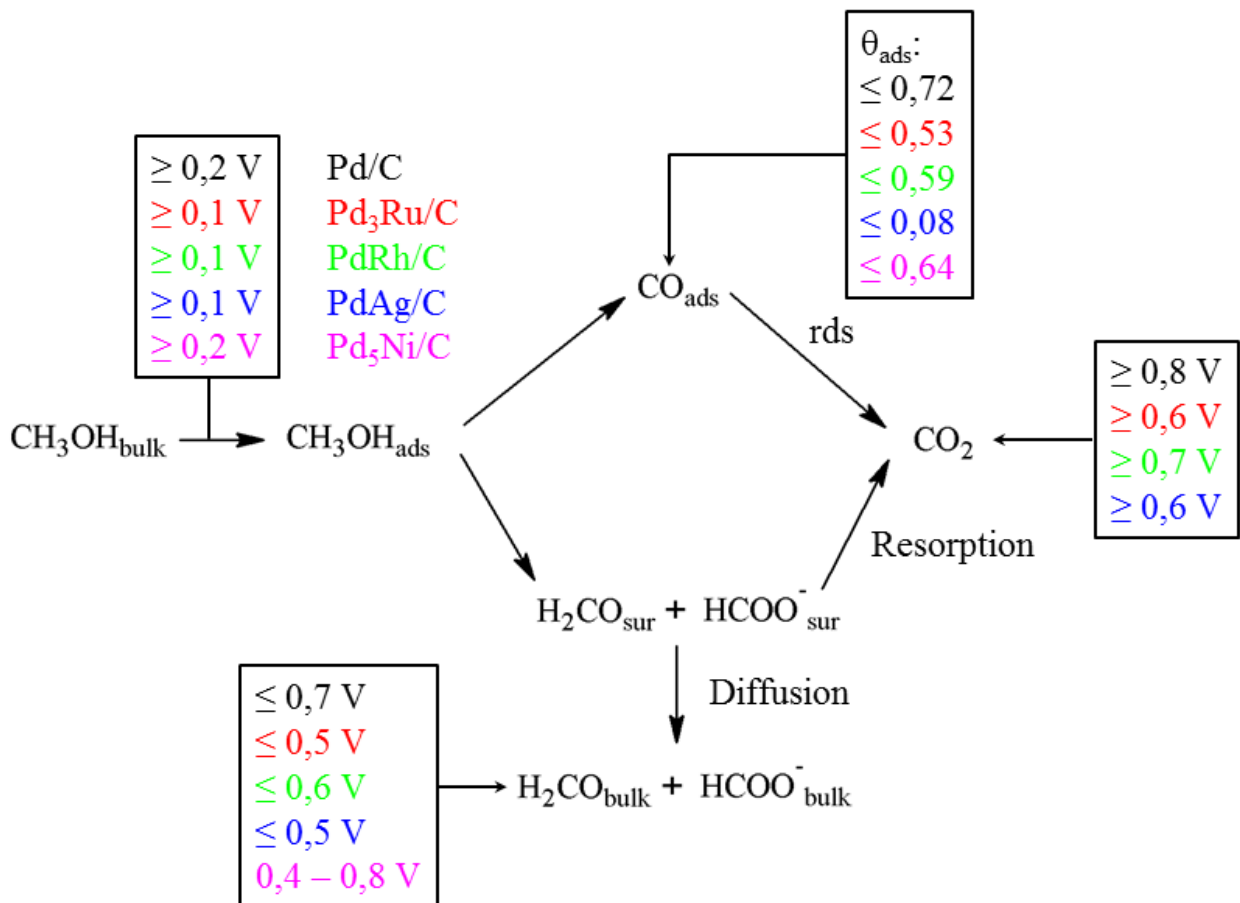


Abbildung 74: Schema der Adsorption und Oxidationsreaktion von Methanol an Pd-basierten Katalysatoren.

Obwohl das grundsätzliche Schema auf alle Katalysatoren anwendbar ist, unterscheiden sie sich in Belangen wie Produktverteilung, katalytische Aktivität und Anfälligkeit für Oberflächeninhibierung.

Für Pd- und Ni-modifizierte Pd-Katalysatoren beginnt die Adsorption von Methanol ab einem Elektrodenpotential von 0,2 V. Während der Methanoloxidation werden diese beiden Katalysatoren unter den untersuchten Katalysatoren dazu auch am stärksten mit adsorbiertem CO bedeckt, was eine Inhibierung und eine fortschreitende Vergiftung des Katalysators mit sich bringt. Für Pd₃Ru/C, PdRh/C und vor allem PdAg/C ist dieser Vorgang deutlich gehemmt, wodurch diese Katalysatoren weniger anfällig gegen die Inhibierung der katalytischen Oberfläche sind.

Alle Mischkatalysatoren bewirken eine Erhöhung der katalytischen Aktivität im Vergleich zu Pd/C. Da die Katalysatoren alle dazu fähig sind, adsorbierte Sauerstoffspezies bei niedrigeren Potentialen auf der Metalloberfläche zu erzeugen als Pd, liegt es nahe, dass diese Verbesserung durch den sogenannten bifunktionellen Mechanismus geprägt ist, bei dem die OH_{ads} für die Dehydrogenierung bzw. den *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus von auf Pd adsorbierten Methanolspezies von dem oxophilen Mischmetall zur Verfügung gestellt werden. Pd₃Ru/C und PdRh/C zeigen die stärkste Erhöhung der katalytischen Aktivität unter den Mischkatalysatoren. Daraus und aus den Adsorptionsversuchen wird geschlossen, dass

Rh und Ru neben dem bifunktionellen Mechanismus auch dazu fähig sind, einen elektronischen Effekt auszuüben, der die CO_{ads} -Bindung an Pd schwächt, wodurch dieses leichter oxidativ entfernt werden kann. Dies spiegelt sich auch in den deutlich niedrigeren Aktivierungsenergien für die Methanoxidation für diese Katalysatoren im Vergleich zu Pd/C, PdAg/C und Pd₅Ni/C wider.

Die Produktverteilung der Methanoxidationsreaktion an Pd-basierten Katalysatoren zeigt, dass CO_2 für Pd/C erst ab einem Potential von 0,8 V das Hauptprodukt ist (CCE = 65 %). Die möglichst komplette Umwandlung von Methanol zu CO_2 ist an Pd also gehemmt. Die Beimischung von Nickel zu Palladium verstärkt diese Problematik, denn bei keinem der untersuchten Oxidationspotentiale war die CO_2 -Stromeffizienz > 30 %. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass an Nickel-modifizierten Elektrokatalysatoren Methanol eher zu Formaldehyd oder (Methyl-)Formiat gewandelt wird als zu CO_2 . Da dies ungewünscht ist und der Nickel-modifizierte Katalysator dazu hohe Vergiftungsraten durch CO_{ads} zeigt, ist eine Beimischung von Ni zwar aus kostentechnischen Gesichtspunkten interessant, jedoch für die Anwendung nicht brauchbar. Für Ruthenium-, Rhodium- und Silber-modifizierte Katalysatoren ist dies nicht der Fall. Die CO_2 -Stromeffizienz ist in diesen Fällen deutlich höher als für Pd/C und für Pd₃Ru/C ist CO_2 schon ab einem Potential von 0,6 V das Hauptprodukt der Oxidationsreaktion von Methanol. Im Gegensatz zu Nickel wirkt sich die Beimischung von Ag, Ru und Rh zu Pd also positiv auf die effiziente Nutzung des anodischen Brennstoffs aus.

Die Ergebnisse aus Einzelzelltests bestätigen die gefundenen Zusammenhänge. Pd₃Ru/C und PdRh/C erreichen Leistungsdichten von $\sim 0,1 \text{ W cm}^{-2}$, was für eine Pt-freie ADMFC bis dato nicht erreicht wurde.

Die Anbindung des Katalysators in der Katalysatorschicht ist für die ADMFC eine besondere Herausforderung, da multiple Aspekte, wie Quellung, thermische Beständigkeit, Stofftransport, ionische Leitfähigkeit und chemische Stabilität, berücksichtigt werden müssen, um eine effiziente poröse Elektrodenstruktur herzustellen. Für diesen Zweck wurde erfolgreich ein neuartiges, auf PPO basierendes Ionomer mit teilfluorierter Seitenkette (PPO-2MIm-DIFB-TMIm) synthetisiert, welches mit einem Ionomer ohne teilfluorierte Seitenkette (PPO-TMIm) verglichen wurde.

Die Untersuchungen der Quellrate und Brennstoffaufnahme von PPO-2MIm-DIFB-TMIm und PPO-TMIm zeigen, dass die teilfluorierte Seitenkette in PPO-2MIm-DIFB-TMIm den Erhalt der geometrischen Integrität bei vergleichbarer Brennstoffaufnahme unterstützt, was auf die Ausbildung von hydrophoben (PPO Grundgerüst) und hydrophilen Domänen (kationische Gruppen) zurückgeführt wird. Durch dasselbe Phänomen ist auch die Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit im Vergleich zur Polyelektrolytstruktur zu erklären. Das Diffusionsvolumen für die Hydroxidionen wird durch die Ausbildung der ionischen Domänen erhöht, wodurch höhere ionische Leitfähigkeiten möglich sind.

Durch Auswahl geeigneter Quarternisierungsreagenzien wurde die thermische und chemische Stabilität unter Bedingungen, die im Betrieb einer ADMFC vorkommen, für das seitenkettenfunktionalisierte Io-

nomer gegenüber dem Ionomer ohne Seitenkette erhöht. Die erhöhte chemische Stabilität des Ionomers mit Seitenkette ist durch die Struktur der Seitenkette begründet, da die teilfluorierte Seitenkette Eliminierungsreaktionen unterdrückt, während die Struktur des Imidazoliumkations eine nucleophile Substitution an der kationischen Funktion unterbindet. So konnte auch bei 80 °C Degradationstemperatur nur eine Abnahme der ionischen Leitfähigkeit von 9 % über 10 Tage Einlegen in 3 M KOH registriert werden.

Obwohl PPO-2MIm-DIFB-TMIm einen niedrigeren Methanol-Diffusionskoeffizienten als das Ionomer ohne Seitenkette zeigte, wurde es aufgrund seiner höheren Stabilität und ionischen Leitfähigkeit erfolgreich in Einzelzellen implementiert. Die resultierenden mikroporösen Elektroden wurden sowohl per CO_{ads} -Stripping-Versuchen als auch in Leistungstests untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Binder durch Bereitstellung von Hydroxidionen die Reaktivität des Katalysators für die oxidative Entfernung von CO_{ads} positiv beeinflusst. In der Folge wurde eine Leistungssteigerung um das 2,75-fache für eine Binderbeladung von 25 wt% in der Anode erreicht.

10. Ausblick

Die in dieser Arbeit gezeigten Untersuchungen an Pd-basierten Katalysatoren zeigen, dass durch Beimischung von Metallen zu Pd der Mechanismus der Methanoxidationsreaktion modifiziert werden kann. In weiterführenden Arbeiten sollten diese Kenntnisse zur Weiterentwicklung von Katalysatoren mit hohen CO₂-Stromeffizienzen genutzt werden. Weiteres Potential zur Weiterentwicklung von Methanoxidationskatalysatoren im Alkalischen bietet die Erhöhung der Reaktionskinetik. Dies könnte, wie am Beispiel von PtRhSnO₂/C Katalysator für die Ethanoloxidation im Sauren in Kap. 4.2.2.2. gezeigt, über die Bildung ternärer Katalysatoren gelingen.

Außerdem ist bekannt, dass die Form und Struktur der Katalysatornanopartikel einen maßgeblichen Effekt auf die katalytische Aktivität in Bezug auf die Methanoxidation haben. Weitere Verbesserungen könnten also z.B. über die Bildung sog. *core-shell*-Nanopartikel aus Palladium und Ruthenium (oder Rhodium) gelingen.

Um die ADMFC für den kommerziellen Gebrauch konkurrenzfähig zu machen, muss perspektivisch auf den Zusatz von KOH im anodischen Brennstoff verzichtet werden, weshalb die Weiterentwicklung von passenden Bindern auch in Zukunft notwendig sein wird. Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse zeigen, wie stark die Zelleistung vom anodischen Binder abhängen kann. Da der hier benutzte anodische Binder noch einen niedrigen Wert für den Methanoldiffusionskoeffizienten zeigt, sollten weiterführende Arbeiten die Optimierung der Methanolpermeation bei möglichst gleichbleibenden oder verbesserten Charakteristiken für Quellung, ionische Leitfähigkeit und chemische Stabilität beinhalten. Da die Zelleistung außerdem stark von der Ionomerbeladung abhängt, bietet die Verarbeitung des Binders mit dem Katalysator zu Katalysatorschichten weitere Optimierungsmöglichkeiten.

Desweiteren ist noch nicht bekannt, wie sich die ionomeren Binder in der ADMFCs auf den Wasserhaushalt und andere systemkritische Effekte auswirken, da bisherige Untersuchungen zumeist mit dem stark hydrophoben PTFE als Binder durchgeführt wurden. Daher sollte dies in Zukunft vermehrt eine Rolle spielen. Damit hängt auch zusammen, dass untersucht werden muss, wie sich auf der Kathode eingetragenes oder an der Anode entstehendes CO₂ auf die Zelleistung auswirkt und wie dieses mit dem ionomeren Binder interagiert. Ein anionenleitender Binder, der für die Bedingungen der Kathode zugeschnitten ist und die CO₂-Problematik im Kathodenstrom eventuell vermindern kann, bietet daher auch weitere Möglichkeiten zu Verbesserungen.

Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ADAFC	Alkalische Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle (engl. <i>Alkaline Direct Alcohol Fuel Cell</i>)
ADMFC	Alkalische Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl. <i>Alkaline Direct Methanol Fuel Cell</i>)
ads	Adsorbiert
AE	Arbeitselektrode
AEM	Anionentauschermembran (engl. <i>Anion-Exchange Membrane</i>)
Bsp.	Beispiel
Bzw.	Beziehungsweise
CA	Chronoamperometrie
CH_{ads} , $\text{CH}_{\text{X, ads}}$	Adsorbierte Alkylspezies
CO_{ads}	Adsorbiertes Kohlenmonoxid
CV	Cyclische Voltammetrie / Cyclisches Voltammogramm
DAFC	Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle (engl. <i>Direct Alcohol Fuel Cell</i>)
DEMS	Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie
DHE	Dynamische Wasserstoffreferenzelektrode (engl. <i>Dynamic Hydrogen Electrode</i>)
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl. <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
DTG	Differenzielle Thermogravimetrie
EASA	Elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. <i>Electrochemical Active Surface Area</i>)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMK	Elektromotorische Kraft, reversible Potentialdifferenz
Engl.	Englisch
Exp.	Experimentell
FC	Brennstoffzelle (engl. <i>Fuel Cell</i>)
GCE	Glaskohlenstoff-Elektrode (engl. <i>Glassy Carbon Electrode</i>)
GDE	Gasdiffusionselektrode (engl. <i>Gas Diffusion Electrode</i>)
GDL	Gasdiffusionsschicht (engl. <i>Gas Diffusion Layer</i>)
GE	Gegenelektrode
Gl.	Gleichung

ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (engl. <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
Lit.	Literatur
m	Multipllett (^1H -NMR Spektroskopie)
M	Metall
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl. <i>Membrane Electrode Assembly</i>)
MMO	Quecksilber/Quecksilberoxid-Referenzelektrode (engl. <i>Mercury/Mercury Oxide</i>); 0,901 V vs. RHE in 0,5 M KOH
MS	Massenspektrometer oder Massenspektrometrie
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OCV	Leerlaufspannung (engl. <i>Open Circuit Voltage</i>)
OH_{ads}	Adsorbiertes Hydroxid
PEM	Protonentauschermembran (engl. <i>Proton-Exchange Membrane</i>)
PGM	Platingruppenmetalle (engl. <i>Platinum Group Metals</i>)
PGM	Platingruppenmetalle
ppb	Milliardstel (10^{-9} , engl. <i>parts per billion</i>)
ppm	Millionstel (10^{-6} , engl. <i>parts per million</i>)
RDE	Rotierende Scheibenelektrode (engl. <i>Rotating Disc Electrode</i>)
rds	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt (engl. <i>rate determining step</i>)
RE	Referenzelektrode
RGO	Reduziertes Graphitoxid (engl. <i>Reduced Graphite Oxide</i>)
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (engl. <i>Reversible Hydrogen Electrode</i>)
s	Singulett (^1H -NMR Spektroskopie)
sur	Oberfläche (engl. <i>surface</i>)
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Theo.	Theoretisch
TPB	Drei-Phasen-Grenze (engl. <i>Three Phase Boundary</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-Ray Diffraction</i>)
z.B.	zum Beispiel

Physikalische Größen

Abkürzung	Name	Einheit
a	Gitterkonstante	[Å]
A	Fläche	[m ²]
b	Breite	[m]
c	Konzentration	[mol L ⁻¹]
CCE	CO ₂ Stromeffizienz (engl. <i>CO₂ Current Efficiency</i>)	[%]
D	Bindungsenergie bzw. Diffusionskoeffizient	[kJ mol ⁻¹] bzw. [m ² s ⁻¹]
d	Dicke bzw. Durchmesser	[m]
DoS	Substitutionsgrad (engl. <i>Degree of Substitution</i>)	[%]
E	Potential	[V]
E ⁰	Reversible Potentialdifferenz / Standardpotential	[V]
F	Faraday-Konstante	96485 C mol ⁻¹
f	Frequenz	[Hz]
I	Strom bzw. Wert des Integrals eines NMR-Signals	[A] bzw. -
i	Stromdichte	[mA cm ⁻²]
IEC	Ionische Austauschkapazität (engl. <i>ion exchange capacity</i>)	[mmol g ⁻¹]
j	Massenstromdichte	[mA mg ⁻¹]
k	Geschwindigkeitskonstante	-
K*	Kalibrierungskonstante des MS-Signals	-
l	Länge	[m]
L	Leitfähigkeit	[S]
M	Molekulargewicht	[g mol ⁻¹]
m	Reaktionsordnung bzw. Masse	- bzw. [g]
N	Anzahl	-
n	Stoffmenge bzw. Anzahl an übertragenen Elektronen	[mol] bzw. -
\dot{n}	Stoffmengenstrom	[mol min ⁻¹]
P	Leistung	[W]
p	Leistungsdichte	[mW cm ⁻²]
Q	Ladung	[C] = [A s]

R	Widerstand bzw. universelle Gaskonstante	[Ω] bzw. 8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
RH	Relative Feuchte (engl. <i>Relative Humidity</i>)	[%]
T	Temperatur	[K]
t	Zeit	[s]
U	Spannung	[V]
V	Volumen	[L]
\dot{V}	Volumenstrom	[ml min ⁻¹]
Z	Impedanz	[Ω]
α	Durchtrittsfaktor	-
β	Reaktionsordnung	-
δ	Chemische Verschiebung	[ppm]
ΔG	Gibbs-Enthalpie, molar	[kJ mol ⁻¹]
ΔH	Enthalpie, molar	[kJ mol ⁻¹]
ΔS	Entropie, molar	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
ε	Dimensionslose Konzentrationsänderung	
η	Wirkungsgrad	-
η_D	Durchtrittsüberspannung	[V]
θ	Phasenwinkel bzw. relative Oberflächenbedeckung	[°] bzw. -
λ	Stöchiometrie	-
σ	Spezifische Leitfähigkeit	[mS cm ⁻¹]
χ	Elektronegativität	-
ω	Kreisfrequenz bzw. Rotationsgeschwindigkeit	[Hz] bzw. [rpm]

Literaturverzeichnis

- [1] B.C. Steele, A. Heinzl, *Nature* 414 (2001) 345–352.
- [2] G. Apanel, E. Johnson, *Fuel Cells Bulletin* 2004 (2004) 12–17.
- [3] M. Shao, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 2433–2444.
- [4] V. Antonucci, A.S. Aricò, V. Baglio, J. Brunea, I. Buder, N. Cabello, M. Hogarth, R. Martin, S. Nunes, *Desalination* 200 (2006) 653–655.
- [5] J.R. Varcoe, Slade, R. C. T., *Fuel Cells* 5 (2005) 187–200.
- [6] K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi, *Journal of Power Sources* 150 (2005) 27–31.
- [7] R. Parsons, T. VanderNoot, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 257 (1988) 9–45.
- [8] J.R. Varcoe, P. Atanassov, D.R. Dekel, A.M. Herring, M.A. Hickner, P.A. Kohl, A.R. Kucernak, W.E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, T. Xu, L. Zhuang, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3135–3191.
- [9] R.R. Adžić, M. Avramov-Ivić, A.V. Tripković, *Electrochimica Acta* 29 (1984) 1353–1357.
- [10] A.V. Tripković, K. Popović, J.D. Momčilović, D.M. Draić, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 418 (1996) 9–20.
- [11] K. Kinoshita, *Electrochemical oxygen technology*, Wiley, New York, 1992.
- [12] J.S. Spendelow, A. Wieckowski, *Physical chemistry chemical physics PCCP* 9 (2007) 2654–2675.
- [13] S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 65–72.
- [14] Z. Zhan, J. Liu, S.A. Barnett, *Applied Catalysis A: General* 262 (2004) 255–259.
- [15] SFC Energy AG, Datenblatt: EFOY Pro Brennstoffzellen, 2013.
- [16] Oorja Protonics Inc., Datenblatt: Oorja Model 3 Specifications, 2015.
- [17] A.B. Delpuech, T. Asset, M. Chatenet, C. Cremers, *Journal of The Electrochemical Society* 161 (2014) F918.
- [18] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2005.
- [19] W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm, *Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology, applications*, Wiley, Chichester, 2003.
- [20] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, *Short Course #3: Polymer Electrolyte Fuel Cells. Skript zum Kurs*, San Francisco, 2013.
- [21] C.K. Dyer, P.T. Moseley, Z. Ogumi, B. Scrosati, *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Academic Press; Imprint of Elsevier, Amsterdam, Boston, 2009.
- [22] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 1996.
- [23] A. Tripković, K. Popović, B. Grgur, B. Blizanac, P. Ross, N. Marković, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3707–3714.
- [24] C. Xu, L. Cheng, P. Shen, Y. Liu, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 997–1001.
- [25] C. Xu, Z. Tian, P. Shen, S.P. Jiang, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2610–2618.

- [26] K.-H. Ye, S.-A. Zhou, X.-C. Zhu, C.-W. Xu, P.K. Shen, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 108–111.
- [27] Y. Wang, Z.M. Sheng, H. Yang, S.P. Jiang, C.M. Li, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 10087–10093.
- [28] Z. Liu, X. Zhang, L. Hong, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 925–928.
- [29] T. Jurzinsky, R. Bär, C. Cremers, J. Tübke, P. Elsner, *Electrochimica Acta* 176 (2015) 1191–1201.
- [30] C.S. Sharma, R. Awasthi, R.N. Singh, Sinha, Akhoury Sudhir Kumar, *Physical chemistry chemical physics* PCCP 15 (2013) 20333–20344.
- [31] Y. Chen, L. Zhuang, J. Lu, *Chinese Journal of Catalysis* 28 (2007) 870–874.
- [32] A. Serov, U. Martinez, P. Atanassov, *Electrochemistry Communications* 34 (2013) 185–188.
- [33] H. Bunazawa, Y. Yamazaki, *Journal of Power Sources* 190 (2009) 210–215.
- [34] Y.-Z. Su, M.-Z. Zhang, X.-B. Liu, Z.-Y. Li, X.-C. Zhu, C.-W. Xu, S.P. Jiang, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 4158–4170.
- [35] Y. Zhang, G. Chang, H. Shu, M. Oyama, X. Liu, Y. He, *Journal of Power Sources* 262 (2014) 279–285.
- [36] Z. Zhang, C. Zhang, J. Sun, T. Kou, C. Zhao, *RSC Adv.* 2 (2012) 11820.
- [37] R. Awasthi, R.N. Singh, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 2428.
- [38] R.M. Modibedi, T. Masombuka, M.K. Mathe, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 4664–4672.
- [39] N.M. Marković, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6715–6721.
- [40] L. Demarconnay, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4513–4521.
- [41] T.S. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 5049–5059.
- [42] F. Jaouen, V. Goellner, M. Lefèvre, J. Herranz, E. Proietti, J.P. Dodelet, *Electrochimica Acta* 87 (2013) 619–628.
- [43] F. Cheng, Y. Su, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Chem. Mater.* 22 (2010) 898–905.
- [44] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Nature materials* 10 (2011) 780–786.
- [45] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science (New York, N.Y.)* 323 (2009) 760–764.
- [46] D.-S. Yang, D. Bhattacharjya, S. Inamdar, J. Park, J.-S. Yu, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 16127–16130.
- [47] M. Jahan, Z. Liu, K.P. Loh, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 5363–5372.
- [48] M. Jahan, Q. Bao, K.P. Loh, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 6707–6713.
- [49] S. Gu, R. Cai, T. Luo, Z. Chen, M. Sun, Y. Liu, G. He, Y. Yan, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 48 (2009) 6499–6502.
- [50] J. Zhang, Y. Yan, M.W. Chance, J. Chen, J. Hayat, S. Ma, C. Tang, *Angew. Chem.* 125 (2013) 13629–13633.
- [51] J. Kerres, A. Ullrich, M. Hein, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 39 (2001) 2874–2888.
- [52] L. Li, Y. Wang, *Journal of Membrane Science* 262 (2005) 1–4.
- [53] X. Li, Y. Yu, Y. Meng, *ACS applied materials & interfaces* 5 (2013) 1414–1422.
- [54] X. Lin, Y. Liu, S.D. Poynton, A.L. Ong, J.R. Varcoe, L. Wu, Y. Li, X. Liang, Q. Li, T. Xu, *Journal of Power Sources* 233 (2013) 259–268.
- [55] X. Yan, S. Gu, G. He, X. Wu, W. Zheng, X. Ruan, *Journal of Membrane Science* 466 (2014) 220–228.

- [56] X. Lin, X. Liang, S.D. Poynton, J.R. Varcoe, A.L. Ong, J. Ran, Y. Li, Q. Li, T. Xu, *Journal of Membrane Science* 443 (2013) 193–200.
- [57] A. Katzfuß, V. Gogel, L. Jörissen, J. Kerres, *Journal of Membrane Science* 425-426 (2013) 131–140.
- [58] J.R. Varcoe, Slade, R. C. T., *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 839–843.
- [59] A. Bosnjakovic, M. Danilczuk, S. Schlick, P.N. Xiong, G.M. Haugen, S.J. Hamrock, *Journal of Membrane Science* 467 (2014) 136–141.
- [60] M.A. Vandiver, J.L. Horan, Y. Yang, E.T. Tansey, S. Seifert, M.W. Liberatore, A.M. Herring, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 51 (2013) 1761–1769.
- [61] D.S. Kim, C.H. Fujimoto, M.R. Hibbs, A. Labouriau, Y.-K. Choe, Y.S. Kim, *Macromolecules* 46 (2013) 7826–7833.
- [62] H. Kim, J. Zhou, M. Ünlü, I. Anestis-Richard, K. Joseph, P.A. Kohl, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 3085–3090.
- [63] H. Bunazawa, Y. Yamazaki, *Journal of Power Sources* 182 (2008) 48–51.
- [64] Y.S. Li, T.S. Zhao, Z.X. Liang, *Journal of Power Sources* 190 (2009) 223–229.
- [65] Y. Wang, L. Li, L. Hu, L. Zhuang, J. Lu, B. Xu, *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 662–666.
- [66] C.-C. Yang, S.-S. Chiu, S.-C. Kuo, T.-H. Liou, *Journal of Power Sources* 199 (2012) 37–45.
- [67] E. Gülzow, *Journal of Power Sources* 61 (1996) 99–104.
- [68] X. Yan, S. Gu, G. He, X. Wu, J. Benziger, *Journal of Power Sources* 250 (2014) 90–97.
- [69] S. Gilman, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 70–80.
- [70] V.S. Bagotzky, Y. Vassilyev, *Electrochimica Acta* 12 (1967) 1323–1343.
- [71] O.A. Petry, B.I. Podlovchenko, A.N. Frumkin, H. Lal, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1959) 10 (1965) 253–269.
- [72] B. Beden, C. Lamy, A. Bewick, K. Kunimatsu, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 121 (1981) 343–347.
- [73] K.-I. Ota, Y. Nakagawa, M. Takahashi, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 179 (1984) 179–186.
- [74] C. Korzeniewski, C.L. Childers, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 489–492.
- [75] H. Wang, T. Löffler, H. Baltruschat, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 759–765.
- [76] B. Lanova, H. Wang, H. Baltruschat, *Fuel Cells* 6 (2006) 214–224.
- [77] H. Wang, C. Wingender, H. Baltruschat, M. Lopez, M.T. Reetz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 509 (2001) 163–169.
- [78] E.A. Batista, G. Malpass, A.J. Motheo, T. Iwasita, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 571 (2004) 273–282.
- [79] T. Iwasita, F.C. Nart, W. Vielstich, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 94 (1990) 1030–1034.
- [80] T. Iwasita, W. Vielstich, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 201 (1986) 403–408.
- [81] A.A. Abd-El-Latif, H. Baltruschat, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 662 (2011) 204–212.
- [82] E. Mostafa, A.-E.-A.A. Abd-El-Latif, H. Baltruschat, *Chemphyschem a European journal of chemical physics and physical chemistry* 15 (2014) 2029–2043.

- [83] J.L. Cohen, D.J. Volpe, H.D. Abruña, *Physical chemistry chemical physics PCCP* 9 (2007) 49–77.
- [84] Lai, S. C. S., N.P. Lebedeva, Housmans, T. H. M., Koper, M. T. M., *Top Catal* 46 (2007) 320–333.
- [85] Housmans, Tom H M, A.H. Wonders, Koper, Marc T M, *The journal of physical chemistry. B* 110 (2006) 10021–10031.
- [86] X.H. Xia, T. Iwasita, F. Ge, W. Vielstich, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 711–718.
- [87] E. Brandes, W. Möller, *Brennbare Flüssigkeiten und Gase*, Wirtschaftsverl. NW, Bremerhaven, 2003.
- [88] V.S. Bagotzky, Y. Vassiliev, O.A. Khazova, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 81 (1977) 229–238.
- [89] B. Beden, F. Kadirgan, C. Lamy, J.M. Leger, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 142 (1982) 171–190.
- [90] J. Prabhuram, R. Manoharan, *Journal of Power Sources* 74 (1998) 54–61.
- [91] A.V. Tripković, K. Popović, J.D. Lović, V.M. Jovanović, A. Kowal, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 572 (2004) 119–128.
- [92] A.V. Tripković, K. Popović, J.D. Lović, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3163–3173.
- [93] A.V. Tripković, K. Popović, J.D. Momčilović, D.M. Dražić, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 448 (1998) 173–181.
- [94] A.V. Tripković, K. Popović, J.D. Momčilović, D.M. Dražić, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1135–1145.
- [95] T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12082–12086.
- [96] K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 1085–1090.
- [97] N.M. Marković, T.J. Schmidt, B.N. Grgur, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8568–8577.
- [98] C. Lamy, J.M. Leger, J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 135 (1982) 321–328.
- [99] E. Morallón, A. Rodes, J.L. Vázquez, J.M. Pérez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 391 (1995) 149–157.
- [100] A. Santasalo-Aarnio, Y. Kwon, E. Ahlberg, K. Kontturi, T. Kallio, M.T. Koper, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 466–469.
- [101] C. Cremers, D. Bayer, J.O. Meier, S. Berenger, B. Kintzel, M. Joos, J. Tübke, *ECS Transactions* 25 (2010) 27–37.
- [102] J. Liu, J. Ye, C. Xu, S.P. Jiang, Y. Tong, *Journal of Power Sources* 177 (2008) 67–70.
- [103] M.A. Hickner, B.S. Pivovar, *Fuel Cells* 5 (2005) 213–229.
- [104] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 799–805.
- [105] K. Scott, E. Yu, G. Vlachogiannopoulos, M. Shivare, N. Duteanu, *Journal of Power Sources* 175 (2008) 452–457.
- [106] E.H. Yu, K. Scott, *Journal of Power Sources* 137 (2004) 248–256.
- [107] S. von Kraemer, M. Puchner, P. Jannasch, A. Lundblad, G. Lindbergh, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A2077.
- [108] Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, Y. Gao, *Journal of Power Sources* 167 (2007) 235–242.
- [109] Y.S. Kim, M.J. Sumner, W.L. Harrison, J.S. Riffle, J.E. McGrath, B.S. Pivovar, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A2150.

- [110] L. Jörissen, V. Gogel, J. Kerres, J. Garche, *Journal of Power Sources* 105 (2002) 267–273.
- [111] R. Carter, R. Wycisk, H. Yoo, P.N. Pintauro, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A195.
- [112] C. Ma, L. Zhang, S. Mukerjee, D. Ofer, B. Nair, *Journal of Membrane Science* 219 (2003) 123–136.
- [113] M.A. Hickner, *Transport and structure in fuel cell proton exchange membranes*. Dissertation, 2003.
- [114] E.E. Switzer, T.S. Olson, A.K. Datye, P. Atanassov, M.R. Hibbs, C. Fujimoto, C.J. Cornelius, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3404–3408.
- [115] B. Bauer, H. Strathmann, F. Effenberger, *Desalination* 79 (1990) 125–144.
- [116] H. Pu, *Polymers for PEM fuel cells*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, 2014.
- [117] S. Chempath, J.M. Boncella, L.R. Pratt, N. Henson, B.S. Pivovar, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 11977–11983.
- [118] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2. Auflage, Wiley, New York, 2001.
- [119] Dominik Bayer, *Untersuchung der elektrochemischen Oxidation von Ethanol an Platin in alkalischem Medium*. Dissertation, Bonn, 2012.
- [120] Nation Institute of Standards and Technology, NIST Standard Reference Database 1A. Archiv, Gaithersburg, 2015, <http://www.nist.gov/srd/nist1a.cfm>.
- [121] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung IFA, GESTIS-Stoffdatenbank. Archiv, Sankt Augustin, 2015, <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>.
- [122] J. Pan, C. Chen, Y. Li, L. Wang, L. Tan, G. Li, X. Tang, L. Xiao, J. Lu, L. Zhuang, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 354–360.
- [123] J. Ran, L. Wu, B. Wei, Y. Chen, T. Xu, *Scientific reports* 4 (2014) 6486.
- [124] H.-S. Dang, P. Jannasch, *Macromolecules* 48 (2015) 5742–5751.
- [125] M.G. Marino, K.D. Kreuer, *ChemSusChem* 8 (2015) 513–523.
- [126] O.I. Deavin, S. Murphy, A.L. Ong, S.D. Poynton, R. Zeng, H. Herman, J.R. Varcoe, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8584.
- [127] X. Lin, J.R. Varcoe, S.D. Poynton, X. Liang, A.L. Ong, J. Ran, Y. Li, T. Xu, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 7262.
- [128] Page, Oliver M. M., S.D. Poynton, S. Murphy, A. Lien Ong, D.M. Hillman, C.A. Hancock, M.G. Hale, D.C. Apperley, J.R. Varcoe, *RSC Adv* 3 (2013) 579–587.
- [129] B. Qiu, B. Lin, L. Qiu, F. Yan, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 1040–1045.
- [130] J. Wang, S. Gu, R.B. Kaspar, B. Zhang, Y. Yan, *ChemSusChem* 6 (2013) 2079–2082.
- [131] E.A. Weiber, P. Jannasch, *Journal of Membrane Science* 481 (2015) 164–171.
- [132] X. Yan, G. He, S. Gu, X. Wu, L. Du, Y. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 5216–5224.
- [133] Y. Ye, Y.A. Elabd, *Macromolecules* 44 (2011) 8494–8503.
- [134] J. Schauer, J. Hnát, L. Brožová, J. Žitka, K. Bouzek, *Journal of Membrane Science* 473 (2015) 267–273.
- [135] J. Marcinkoski, B.D. James, J.A. Kalinoski, W. Podolski, T. Benjamin, J. Kopasz, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 5282–5292.
- [136] <http://www.webelements.com/periodicity/>, Abundance of elements in Earth's Crust, 2015.
- [137] <https://www.lme.com/>, London Metal Exchange, 2015.

- [138] <http://www.metalprices.com/>, Real-Time Metal Exchange Feeds, 2015.
- [139] <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/>, Commodity and Metal Prices, 2015.
- [140] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E.S. Smotkin, T.E. Mallouk, *Science* 280 (1998) 1735–1737.
- [141] A. Cuesta, A. Couto, A. Rincón, M.C. Pérez, A. López-Cudero, C. Gutiérrez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 586 (2006) 184–195.
- [142] F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5496–5503.
- [143] J.A. Caram, C. Gutiérrez, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 305 (1991) 275–288.
- [144] Q. Jiang, L. Jiang, S. Wang, J. Qi, G. Sun, *Catalysis Communications* 12 (2010) 67–70.
- [145] J.A. Caram, C. Gutiérrez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 344 (1993) 313–333.
- [146] H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 734–737.
- [147] D.C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, Veldhuis, J. B. J., de Bruijn, F. A., *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1400.
- [148] Y. Holade, C. Morais, S. Arrii-Clacens, K. Servat, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, *Electrocatalysis* 4 (2013) 167–178.
- [149] S.T. Nguyen, H.M. Law, H.T. Nguyen, N. Kristian, S. Wang, S.H. Chan, X. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 507–515.
- [150] C. Gutiérrez, J.A. Caram, B. Beden, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 305 (1991) 289–299.
- [151] E.J. Lim, Y. Kim, S.M. Choi, S. Lee, Y. Noh, W.B. Kim, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 5491–5500.
- [152] W.B. Wang, M.S. Zei, G. Ertl, *Chemical Physics Letters* 355 (2002) 301–305.
- [153] K. Wang, H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 2587–2593.
- [154] J.A. Caram, C. Gutiérrez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 336 (1992) 309–328.
- [155] G. Orozco, M.C. Pérez, A. Rincón, C. Gutiérrez, *Langmuir* 14 (1998) 6297–6306.
- [156] J.-J. Lv, S.-S. Li, J.-N. Zheng, A.-J. Wang, J.-R. Chen, J.-J. Feng, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 3211–3218.
- [157] H. Yang, J. Zhang, S. Kumar, H. Zhang, R. Yang, J. Fang, S. Zou, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2278–2281.
- [158] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, Boca Raton, FL, 2005.
- [159] H. Hiller, R. Reimert, F. Marschner, H.-J. Renner, W. Boll, E. Supp, M. Brejc, W. Liebner, G. Schaub, G. Hochgesand, C. Higman, P. Kalteier, W.-D. Müller, M. Kriebel, H. Schlichting, H. Tanz, H.-M. Stöner, H. Klein, W. Hildebrand, V. Gronemann, U. Zwiefelhofer, J. Albrecht, C.J. Cowper, H.E. Driesen, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- [160] L. Ma, H. He, A. Hsu, R. Chen, *Journal of Power Sources* 241 (2013) 696–702.
- [161] M. Votsmeier, T. Kreuzer, G. Lepperhoff, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- [162] H. Renner, G. Schlamp, I. Kleinwächter, E. Drost, H.M. Lüscho, P. Tews, P. Panster, M. Diehl, J. Lang, T. Kreuzer, A. Knödler, K.A. Starz, K. Dermann, J. Rothaut, R. Drieselmann, C. Peter, R. Schiele, in:

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- [163] S. Tanaka, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 35 (1929) 38–42.
- [164] M.W. Breiter, *Electrochimica Acta* 8 (1963) 973–983.
- [165] A. Aramata, I. Toyoshima, M. Enyo, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 1317–1320.
- [166] J.A. Caram, C. Gutiérrez, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 307 (1991) 99–117.
- [167] de Souza, J. P. I., S.L. Queiroz, K. Bergamaski, E.R. Gonzalez, F.C. Nart, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9825–9830.
- [168] A. Kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, J. Zhang, N.S. Marinkovic, P. Liu, A.I. Frenkel, R.R. Adzic, *Nature materials* 8 (2009) 325–330.
- [169] Y.S. Kim, S.H. Nam, H.-S. Shim, H.-J. Ahn, M. Anand, W.B. Kim, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1016–1019.
- [170] J.-H. Choi, K.-W. Park, I.-S. Park, W.-H. Nam, Y.-E. Sung, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 787–790.
- [171] H. Sperber, *Chemie Ing. Techn.* 41 (1969) 962–966.
- [172] S. Rebsdatt, D. Mayer, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- [173] P. Claus, *Topics In Catalysis* 5 (1998) 51–62.
- [174] L. Krähling, J. Krey, G. Jakobson, J. Grolig, L. Miksche, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- [175] F. Bidault, D. Brett, P.H. Middleton, N.P. Brandon, *Journal of Power Sources* 187 (2009) 39–48.
- [176] A. Holewinski, J.-C. Idrobo, S. Linic, *Nature Chem* 6 (2014) 828–834.
- [177] M. Liu, Y. Lu, W. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 1289–1296.
- [178] K. Han, P. Miao, H. Tong, T. Liu, W. Cheng, X. Zhu, Y. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 053101.
- [179] W. Boll, G. Hochgesand, C. Higman, E. Supp, P. Kalteier, W.-D. Müller, M. Kriebel, H. Schlichting, H. Tanz, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- [180] D. Sanfilippo, P.N. Rylander, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- [181] R. Leroy, *International Journal of Hydrogen Energy* 8 (1983) 401–417.
- [182] P. Häussinger, R. Lohmüller, A.M. Watson, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- [183] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 666–673.
- [184] C. Cui, L. Gan, H.-H. Li, S.-H. Yu, M. Heggen, P. Strasser, *Nano letters* 12 (2012) 5885–5889.
- [185] E. Antolini, J.R. Salgado, E.R. Gonzalez, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 137–149.
- [186] X.-W. Zhou, R.-H. Zhang, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 5844–5848.
- [187] Z. Qi, H. Geng, X. Wang, C. Zhao, H. Ji, C. Zhang, J. Xu, Z. Zhang, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 5823–5828.
- [188] Y. Zhao, X. Yang, J. Tian, F. Wang, L. Zhan, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3249–3257.

- [189] F. Finsterwalder, G. Hambitzer, *Journal of Membrane Science* 185 (2001) 105–124.
- [190] T. Iwasita, X. Xia, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 411 (1996) 95–102.
- [191] T. Iwasita, X.H. Xia, H.-D. Liess, W. Vielstich, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7542–7547.
- [192] O. Wolter, J. Heitbaum, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 88 (1984) 6–10.
- [193] J. Willsau, J. Heitbaum, *Electrochimica Acta* 31 (1986) 943–948.
- [194] J. Clavilier, R. Albalat, R. Gomez, J.M. Orts, J.M. Feliu, A. Aldaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 330 (1992) 489–497.
- [195] Z. Jusys, J. Kaiser, R. Behm, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3693–3706.
- [196] L.-l. Fang, Q. Tao, M.-f. Li, L.-w. Liao, D. Chen, Y.-X. Chen, *Chin. J. Chem. Phys.* 23 (2010) 543–548.
- [197] Peter Rabenecker, *Bestimmung der Methanoldiffusion und der Protonenleitfähigkeit von Polymer-Elektrolyt-Membranen. Diplomarbeit, Mannheim, 2000.*
- [198] H. Hoster, T. Iwasita, H. Baumgärtner, W. Vielstich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 337–346.
- [199] H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12020–12029.
- [200] Y. Takasu, H. Itaya, T. Iwazaki, R. Miyoshi, T. Ohnuma, W. Sugimoto, Y. Murakami, *Chem. Commun.* (2001) 341–342.
- [201] Z. Peng, H. Yang, *Nano Today* 4 (2009) 143–164.
- [202] Koper, Marc T M, *Nanoscale* 3 (2011) 2054–2073.
- [203] B.D. McNicol, R.T. Short, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 81 (1977) 249–260.
- [204] Y.-H. Qin, H.-H. Yang, X.-S. Zhang, P. Li, C.-A. Ma, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 7667–7674.
- [205] L. Ma, D. Chu, R. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 11185–11194.
- [206] H.-M. Wu, P.-F. Hsu, W.-T. Hung, *Diamond and Related Materials* 18 (2009) 337–340.
- [207] S. Hadzi-Jordanov, H. Angerstein-Kozłowska, M. Vukovic, B.E. Conway, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 2271–2279.
- [208] S. Hadzi-Jordanov, H. Angerstein-Kozłowska, M. Vukovic, B.E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1471.
- [209] E. Ticanelli, J.G. Beery, M.T. Paffett, S. Gottesfeld, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 258 (1989) 61–77.
- [210] P. Kurzweil, *Journal of Power Sources* 190 (2009) 189–200.
- [211] D. Čukman, M. Vuković, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 279 (1990) 273–282.
- [212] D. Hecht, H.-H. Strehblow, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 440 (1997) 211–217.
- [213] D. Lützenkirchen-Hecht, H.-H. Strehblow, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 2957–2968.
- [214] N. Iwasaki, Y. Sasaki, Y. Nishina, *Surface Science* 198 (1988) 524–540.
- [215] J.M. Droog, F. Huisman, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 115 (1980) 211–224.
- [216] M.A. Hopper, J.L. Ord, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 183.
- [217] J.L. Weininger, M.W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 484.
- [218] J.F. Wolf, L.-S. Yeh, A. Damjanovic, *Electrochimica Acta* 26 (1981) 409–416.

- [219] Z. Yin, Y. Zhang, K. Chen, J. Li, W. Li, P. Tang, H. Zhao, Q. Zhu, X. Bao, D. Ma, *Scientific reports* 4 (2014) 4288.
- [220] A. Zalineeva, A. Serov, M. Padilla, U. Martinez, K. Artyushkova, S. Baranton, C. Coutanceau, P. Atanassov, *Electrochemistry Communications* 57 (2015) 48–51.
- [221] T. Seiler, E.R. Savinova, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3927–3936.
- [222] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 365–372.
- [223] S. Zou, R. Gómez, M.J. Weaver, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 474 (1999) 155–166.
- [224] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1795.
- [225] J.M. Fisher, N. Cabello-Moreno, E. Christian, D. Thompsett, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) B77.
- [226] H. Li, *Proton exchange membrane fuel cells: Contamination and mitigation strategies*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [227] H. Hartmann, T. Diemant, J. Bansmann, R.J. Behm, *Surface Science* 603 (2009) 1456–1466.
- [228] J.R. Kitchin, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 77 (2008).
- [229] E. Christoffersen, P. Liu, A. Ruban, H. Skriver, J. Nørskov, *Journal of Catalysis* 199 (2001) 123–131.
- [230] R. Reichert, J. Schnaidt, Z. Jusys, R.J. Behm, *Physical chemistry chemical physics PCCP* 16 (2014) 13780–13799.
- [231] Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, *Langmuir* 19 (2003) 6759–6769.
- [232] H. Wang, L.R. Alden, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 25 (2009) 7725–7735.
- [233] T. Takamura, K. Minamiyama, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 333.
- [234] T. Takamura, F. Mochimaru, *Electrochimica Acta* 14 (1969) 111–119.
- [235] T. Takamura, Y. Sato, *Electrochimica Acta* 19 (1974) 63–68.
- [236] Y.-Y. Yang, J. Ren, H.-X. Zhang, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, W.-B. Cai, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 29 (2013) 1709–1716.
- [237] S. Zou, R. Gómez, M.J. Weaver, *Langmuir* 15 (1999) 2931–2939.
- [238] R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, Van Hove, M. A., *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 2984.
- [239] H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, E.E. Latta, *Surface Science* 43 (1974) 462–480.
- [240] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, *Surface Science* 76 (1978) 323–342.
- [241] G. Ertl, P. Rau, *Surface Science* 15 (1969) 443–465.
- [242] D. Chu, S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1685.
- [243] M. Jing, L. Jiang, B. Yi, G. Sun, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 688 (2013) 172–179.
- [244] J.-F. Wu, C.-F. Lo, L.-Y. Li, H.-Y. Li, C.-M. Chang, K.-S. Liao, C.-C. Hu, Y.-L. Liu, S.J. Lue, *Journal of Power Sources* 246 (2014) 39–48.
- [245] G.S. Prakash, F.C. Krause, F.A. Viva, S.R. Narayanan, G.A. Olah, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 7967–7972.
- [246] B. Lin, H. Dong, Y. Li, Z. Si, F. Gu, F. Yan, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1858–1867.
- [247] D. Chen, M.A. Hickner, *ACS applied materials & interfaces* 4 (2012) 5775–5781.
- [248] C.G. Arges, V. Ramani, *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013) F1006.

- [249] J. Schaak, Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, Cuvillier, Göttingen, 2012.
- [250] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, D.L. Bryce, Spectrometric identification of organic compounds, 8. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [251] Y. Wu, C. Wu, J.R. Varcoe, S.D. Poynton, T. Xu, Y. Fu, Journal of Power Sources 195 (2010) 3069–3076.
- [252] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, J. Org. Chem. 62 (1997) 7512–7515.
- [253] J. Wang, H. Wei, S. Yang, H. Fang, P. Xu, Y. Ding, RSC Adv 5 (2015) 93415–93422.
- [254] W. Lu, Z.-G. Shao, G. Zhang, Y. Zhao, J. Li, B. Yi, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 9285–9296.
- [255] F. Zhang, H. Zhang, C. Qu, J. Mater. Chem. 21 (2011) 12744.
- [256] B. Lin, F. Chu, Y. Ren, B. Jia, N. Yuan, H. Shang, T. Feng, Y. Zhu, J. Ding, Journal of Power Sources 266 (2014) 186–192.
- [257] J. Yang, J. Wang, C. Liu, L. Gao, Y. Xu, Q. Che, R. He, Journal of Membrane Science 493 (2015) 80–87.
- [258] H. Fu, L. Jia, J. Xu, J. Appl. Polym. Sci. 51 (1994) 1399–1404.
- [259] S. Song, P. Tsiakaras, Applied Catalysis B: Environmental 63 (2006) 187–193.
- [260] Q. Zhao, N. Carro, H.Y. Ryu, J. Benziger, Polymer 53 (2012) 1267–1276.
- [261] F. Zenith, U. Krewer, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 519–527.
- [262] N.J. Robertson, H.A. Kostalik, T.J. Clark, P.F. Mutolo, H.D. Abruña, G.W. Coates, Journal of the American Chemical Society 132 (2010) 3400–3404.
- [263] M. Tanaka, K. Fukasawa, E. Nishino, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Tanaka, B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, Journal of the American Chemical Society 133 (2011) 10646–10654.
- [264] B. Lin, L. Qiu, B. Qiu, Y. Peng, F. Yan, Macromolecules 44 (2011) 9642–9649.
- [265] J. Ran, L. Wu, T. Xu, Polym. Chem. 4 (2013) 4612.
- [266] Q. Li, L. Liu, Q. Miao, B. Jin, R. Bai, Chemical communications (Cambridge, England) 50 (2014) 2791–2793.
- [267] H. Dong, F. Gu, M. Li, B. Lin, Z. Si, T. Hou, F. Yan, S.-T. Lee, Y. Li, ChemPhysChem 15 (2014) 3006–3014.
- [268] K.M. Hugar, H.A. Kostalik, G.W. Coates, Journal of the American Chemical Society 137 (2015) 8730–8737.
- [269] H. Long, B. Pivovar, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 9880–9888.
- [270] Y.Z. Zhuo, A.L. Lai, Q.G. Zhang, A.M. Zhu, M.L. Ye, Q.L. Liu, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 18105–18114.
- [271] X. Zhao, J. Zhu, L. Liang, J. Liao, C. Liu, W. Xing, J. Mater. Chem. 22 (2012) 19718.
- [272] Y. Li, L. Zhang, Z. Hu, J.C. Yu, Nanoscale 7 (2015) 10896–10902.
- [273] A. Santasalo-Aarnio, S. Hietala, T. Rauhala, T. Kallio, Journal of Power Sources 196 (2011) 6153–6159.
- [274] A. Huang, C. Xia, C. Xiao, Lin Zhuang, J. Appl. Polym. Sci. 100 (2006) 2248–2251.
- [275] H. Zhang, Z. Zhou, J. Appl. Polym. Sci. 110 (2008) 1756–1762.

Publikationen

Veröffentlichungen als Erstautor

1. „*Palladium-Based Bimetallic Catalysts for Alkaline Direct Alcohol Fuel Cell (ADAFC)*“
T. Jurzinsky, C. Cremers, K. Pinkwart, J. Tübke
ECS Transactions, **2013**, 58 (1), S. 633-636 (Tagungsband)
DOI: 10.1149/05801.0633ecst
2. “*Development of materials for anion-exchange membrane direct alcohol fuel cells*”
T. Jurzinsky; C. Cremers; F. Jung; K. Pinkwart; J. Tübke
International Journal of Hydrogen Energy, **2015**, 40(35), S. 11569-11576
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.02.056
3. “*Highly active carbon supported palladium-rhodium Pd_xRh/C catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media and their performance in anion exchange direct methanol fuel cells (AEM-DMFCs)*”
T. Jurzinsky; R. Bär; C. Cremers; J. Tübke; P. Elsner
Electrochimica Acta, **2015**, 176, S. 1191-1201
DOI: 10.1016/j.electacta.2015.07.176
4. “*Investigation of ruthenium promoted palladium catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media*”
T. Jurzinsky; P. Kammerer; C. Cremers; K. Pinkwart; J. Tübke
Journal of Power Sources, **2016**, 303, S. 182-193
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.004
5. “*On the Influence of Ag on Pd-based Electrocatalyst for Methanol Oxidation in Alkaline Media: A Comparative Differential Electrochemical Mass Spectrometry Study*”
T. Jurzinsky; C. Cremers; K. Pinkwart; J. Tübke
Electrochimica Acta, **2016**, 199, S. 270-279
DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.172
6. “*Methanol Oxidation on PdRh/C Electrocatalyst in Alkaline Media: Temperature and Methanol Concentration Dependencies*”
T. Jurzinsky; B. Kintzel; R. Bär; C. Cremers; J. Tübke
Journal of Electroanalytical Chemistry, **2016**, 776, S. 49-52
DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.06.038

7. „On the Design of a Comb-shaped, Poly(phenylene oxide)-based Anodic Binder for Anion-Exchange Membrane Direct Methanol Fuel Cell (AEM-DMFC)“
T. Jurzinsky, R. Bär, N. Heppe, M. Kübler, F. Jung, C. Cremers, J. Tübke
ECS Transactions, **2016**, 75 (14), S. 1041-1054 (Tagungsband)
DOI: 10.1149/07514.1041ecst
8. „Methanol Oxidation on Ru- or Ni-modified Pd-Electrocatalysts in Alkaline Media: A Comparative Differential Electrochemical Mass Spectrometry Study“
T. Jurzinsky, B. Kintzel, R. Bär, C. Cremers, K. Pinkwart, J. Tübke
ECS Transactions, **2016**, 75 (14), S. 983-995 (Tagungsband)
DOI: 10.1149/07514.0983ecst
9. „A comb-like Ionomer based on Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for the Use as anodic Binder in Anion-Exchange Membrane Direct Methanol Fuel Cells“
T. Jurzinsky, R. Bär, N. Heppe, C. Cremers, J. Tübke
Solid State Ionics, **2017**, 303C, S. 1-11
DOI: 10.1016/j.ssi.2016.12.036

Vorträge & Posterbeiträge

1. Vortrag: *“Palladium based bimetallic catalysts for Alkaline Direct Alcohol Fuel Cell (ADAFC)”*
224th Meeting of the Electrochemical Society, 27. Oktober – 1. November 2013, San Francisco, USA
2. Poster: *“A comparative study of different GDL materials for AEM DAFC applications”*
KORANET Workshop on Ion Exchange Membrane Applications, 17. – 18. Juni 2014, Bad Zwischenahn, Deutschland
3. Vortrag: *“Ternary Palladium-based Catalysts for AEM-DAFCs”*
65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 31. August – 5. September 2014, Lausanne, Schweiz
4. Vortrag: *“PdNi-Based Catalysts for Anion-Exchange Membrane Direct Methanol Fuel Cell (AEM-DMFC)”*
227th Meeting of the Electrochemical Society, 24. – 28. Mai 2015, Chicago, USA
5. Vortrag: *“A DEMS Study on the Influence of Ag Add-Atoms on Pd-based Catalysts for Methanol Oxidation in Alkaline Environment”*
66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 4. – 9. Oktober 2015, Taipei, Taiwan
6. Vortrag: *“On the Design of a Comb-shaped, Poly(phenylene oxide)-based Anodic Binder for Anion-Exchange Membrane Direct Methanol Fuel Cell (AEM-DMFC)”*
Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME), 02. – 07. Oktober 2016, Honolulu, USA
7. Vortrag: *“Methanol Oxidation on Ru- or Ni-modified Pd-Electrocatalysts in alkaline Media: A comparative Differential Electrochemical Mass Spectrometry Study”*
Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME), 02. – 07. Oktober 2016, Honolulu, USA

Anhang

Anhang 1: Herleitung der Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus Diffusionsuntersuchungen im Gleichstromstofftauscher.

Die theoretische Beschreibung des Gleichstromstofftauschers beruht auf der Theorie eines Wärmetauschers. Allerdings muss dabei das Fouriersche Gesetz durch das Ficksche Diffusionsgesetz ersetzt werden.

Diffusiver differentieller Methanol-Stoffstrom für ein differentielles Volumenelement:

$$d\dot{n} = -\dot{V}_M \cdot dc_m \quad (1)$$

$$d\dot{n} = -\dot{V}_W \cdot dc_w \quad (2)$$

Nach dem Fickschen Gesetz ist der Stoffstrom proportional zum Flächenelement dA und Konzentrationsgradienten c_{grad} daher:

$$d\dot{n} = \frac{D}{\delta} c_{grad} \cdot dA \quad (3)$$

D: Diffusionskoeffizient, δ : Dicke der Membran.

Das Flächenelement wird geschrieben als:

$$dA = A \cdot \frac{dz}{L} \quad (4)$$

z: Fließrichtung, L: Länge der Membran (bei konstanter Breite).

Damit:

$$d\dot{n} = \frac{D}{\delta} c_{grad} \cdot A \cdot \frac{dz}{L} \quad (5)$$

Der Konzentrationsgradient ist für die Seite mit der Methanoleingangslösung:

$$c_{grad} = (c_m - c_w) \quad (6)$$

Für die Seite des Wassereingangs umgekehrt:

$$c_{grad} = (c_w - c_m) = -(c_m - c_w) \quad (7)$$

Einsetzen von Gleichung (4) in Gleichung (1) und (5) in (2) ergibt:

$$-\dot{V}_M \cdot dc_m = \frac{D}{\delta} (c_m - c_w) \cdot A \cdot \frac{dz}{L} \quad (8)$$

$$-\dot{V}_W \cdot dc_w = -\frac{D}{\delta} (c_m - c_w) \cdot A \cdot \frac{dz}{L} \quad (9)$$

Subtraktion Gleichung (9) von (8):

$$-\dot{V}_M \cdot dc_m + \dot{V}_W \cdot dc_w = \frac{D}{\delta} (c_m - c_w) \cdot A \cdot \frac{dz}{L} + \frac{D}{\delta} (c_m - c_w) \cdot A \cdot \frac{dz}{L}$$

Einführen der dimensionslosen Übertragungsfähigkeit:

$$N_1 = \frac{D \cdot A}{\dot{V}_M \cdot \delta} \quad (10)$$

$$N_2 = \frac{D \cdot A}{\dot{V}_W \cdot \delta} \quad (11)$$

$$dc_m + dc_w = N_1 (c_m - c_w) \cdot \frac{dz}{L} + N_2 (c_m - c_w) \cdot \frac{dz}{L} \quad (12)$$

Umstellen

$$\frac{d(c_m - c_w)}{(c_m - c_w)} = (N_2 + N_1) \cdot \frac{dz}{L} \quad (13)$$

Integration von $z = 0$ bis $z = L$

$$\ln \left(\frac{(c_m - c_w)_L}{(c_m - c_w)_0} \right) = \ln \left(\frac{(c'_M - c'_W)}{(c'_M - c'_W)} \right) = N_2 + N_1 \quad (14)$$

Da $c'_W = 0$ mol/L

$$\ln \left(\frac{(c_m - c_w)_L}{(c_m - c_w)_0} \right) = \ln \left(\frac{(c'_M - c'_W)}{(c'_M)} \right) = N_2 + N_1 \quad (14)$$

Die dimensionslosen Konzentrationsänderungen sind definiert als ($c'_W = 0$ mol/L):

$$\varepsilon_1 = \frac{c'_M - c''_M}{c'_M - c'_W} = \frac{c'_M - c''_M}{c'_M} \quad (16)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{c'_W - c''_W}{c'_M - c'_W} = \frac{-c''_W}{c'_M} \quad (17)$$

Aus (16) folgt:

$$c''_M = (1 - \varepsilon_1)c'_M \quad (18)$$

Aus (17) folgt:

$$c''_W = -\varepsilon_2 c'_M \quad (19)$$

(18) und (19) in (14) liefert:

$$-\ln(1 - \varepsilon_1 + \varepsilon_2) = N_2 + N_1 \quad (20)$$

Einsetzen der dimensionslosen Übertragungsfähigkeiten N_2 und N_1 :

$$-\ln(1 - \varepsilon_1 + \varepsilon_2) = \frac{D \cdot A}{\dot{V}_W \cdot \delta} + \frac{D \cdot A}{\dot{V}_M \cdot \delta} \quad (22)$$

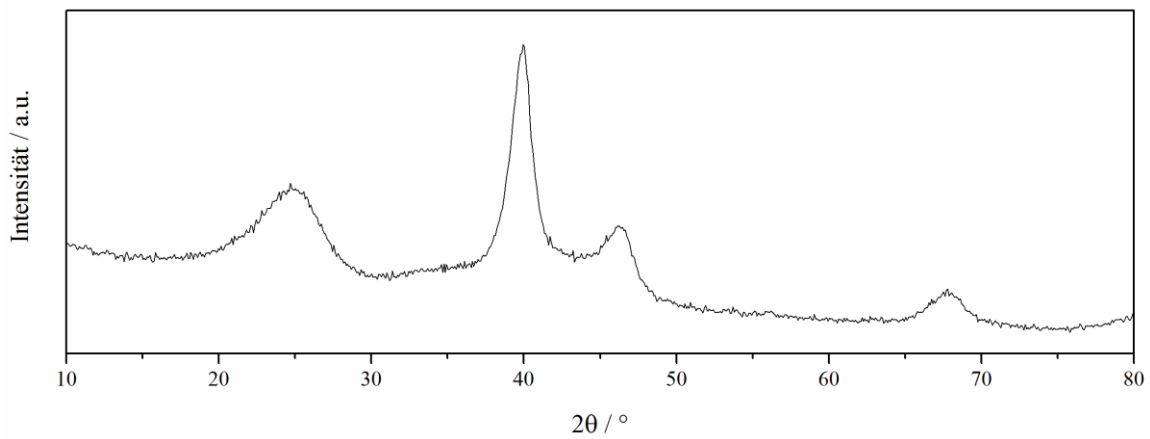
Es werden gleiche Volumenströme eingestellt:

$$\dot{V}_W = \dot{V}_M = \dot{V} \quad (23)$$

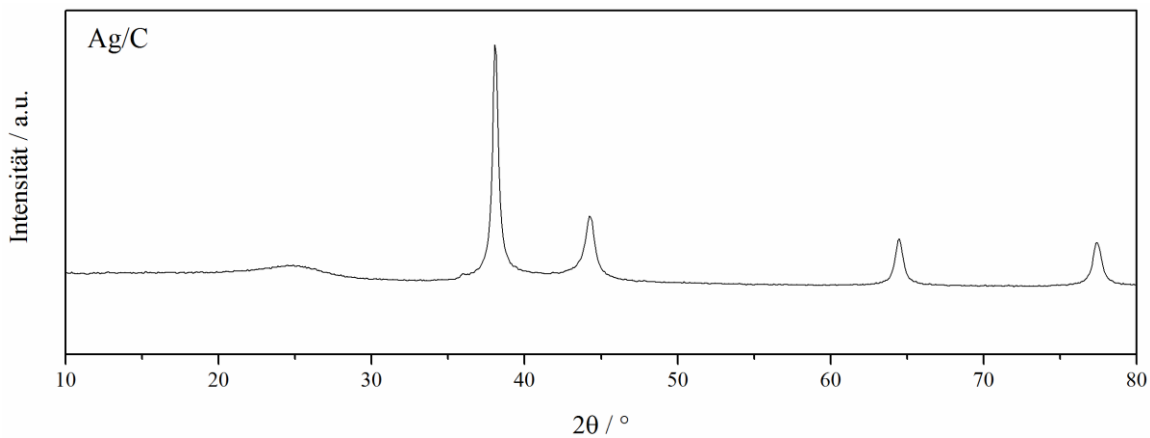
Umstellen nach dem Diffusionskoeffizienten, man erhält:

$$D = -\frac{\ln(1 - \varepsilon_1 + \varepsilon_2) \cdot \delta \cdot \dot{V}}{2 \cdot A} \quad (24)$$

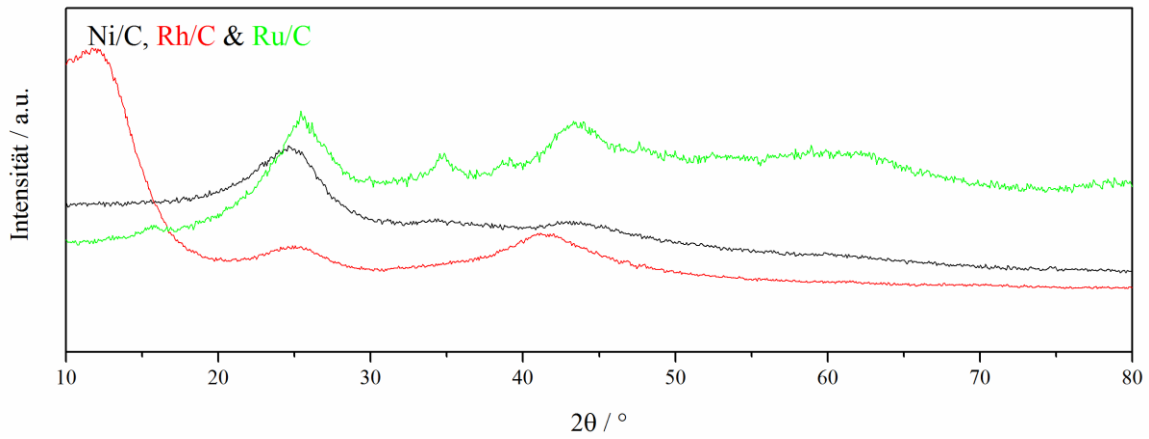
Anhang 2: Röntgendiffraktogramm von Pd/C.



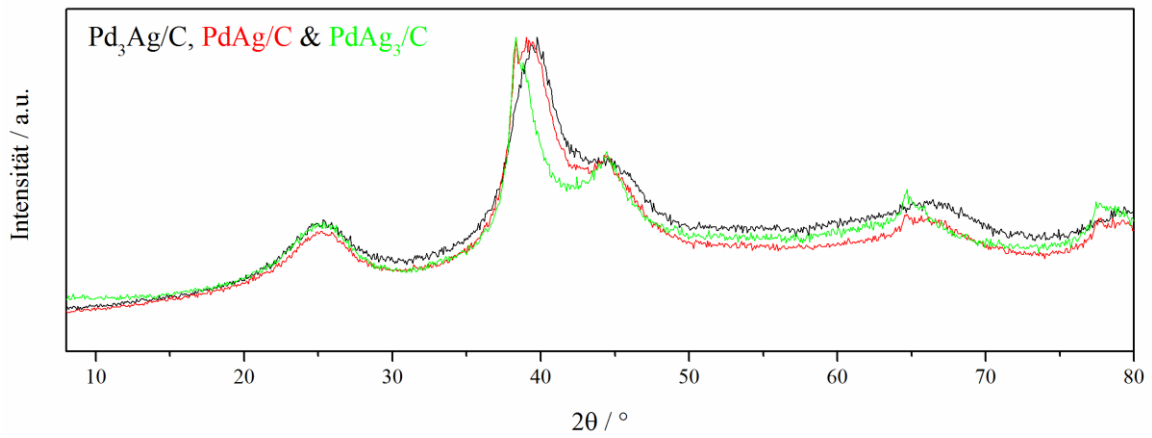
Anhang 3: Röntgendiffraktogramm von Ag/C.



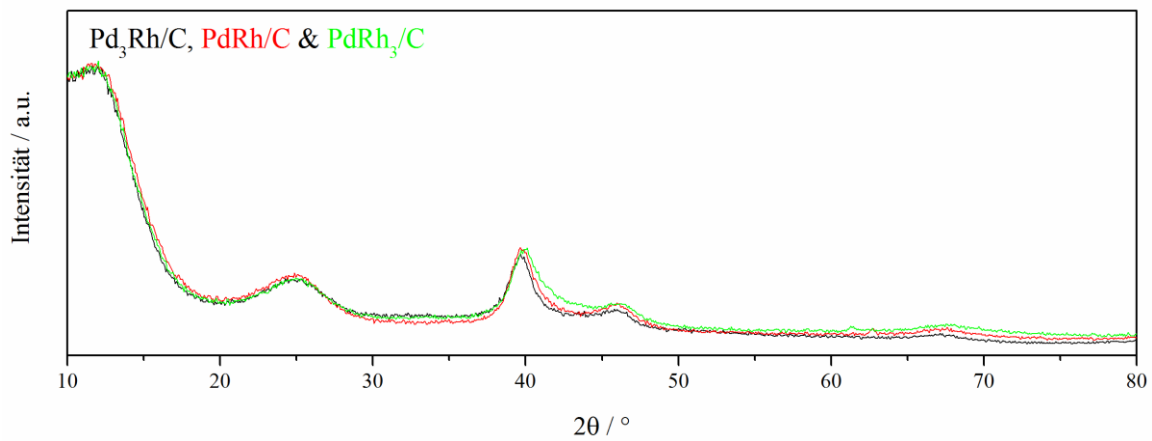
Anhang 4: Röntgendiffraktogramme von Ni/C, Rh/C und Ru/C.



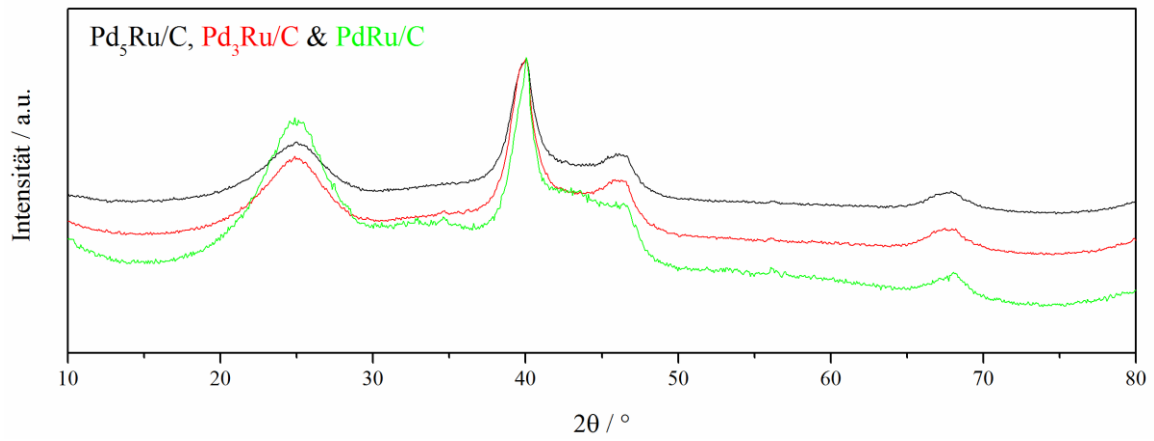
Anhang 5: Röntgendiffraktogramm von PdAg₃/C, PdAg/C und Pd₃Ag/C.



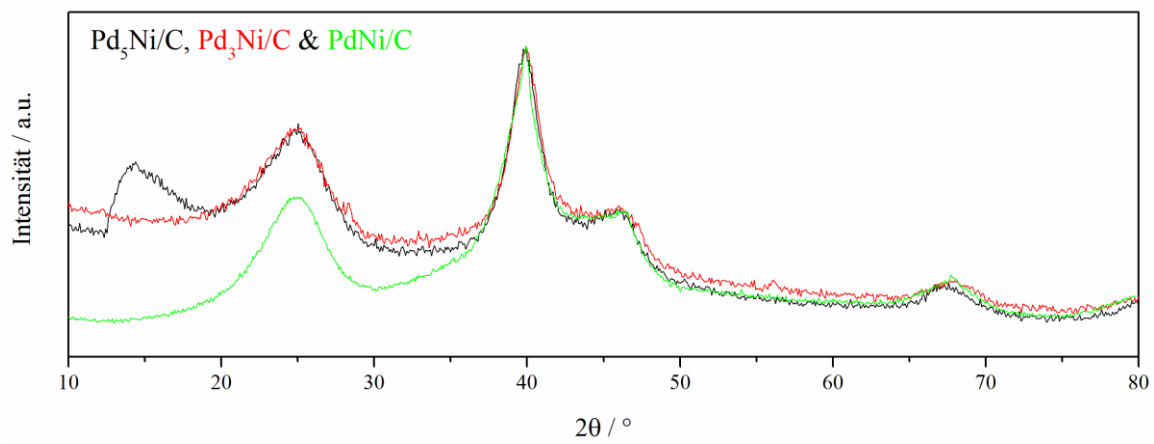
Anhang 6: Röntgendiffraktogramm von PdRh₃/C, PdRh/C und Pd₃Rh/C.



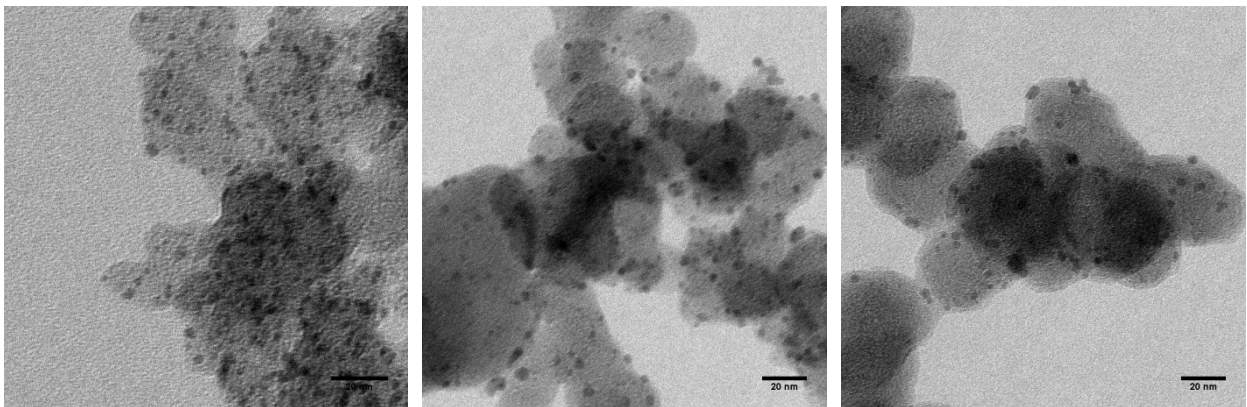
Anhang 7: Röntgendiffraktogramm von PdRu/C, Pd₃Ru/C und Pd₅Ru/C.



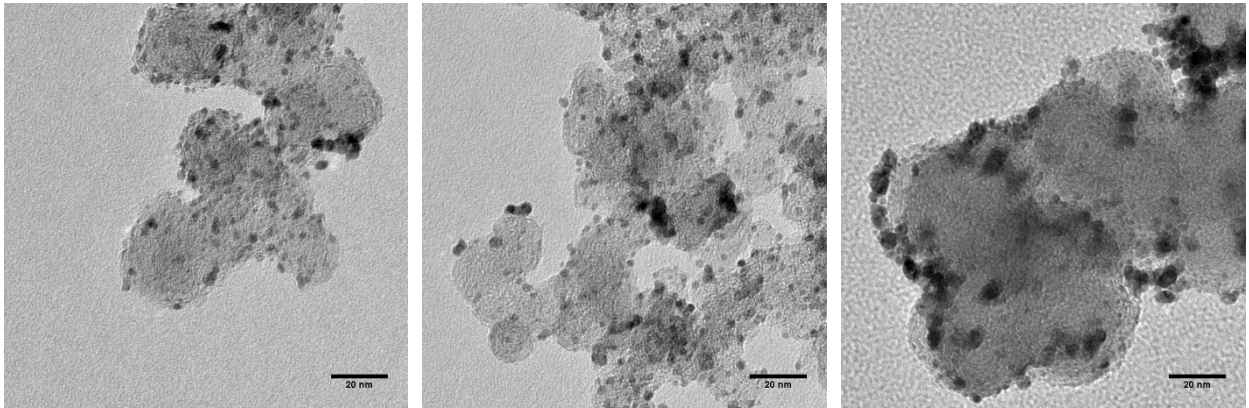
Anhang 8: Röntgendiffraktogramm von PdNi/C, Pd₃Ni/C und Pd₅Ni/C.



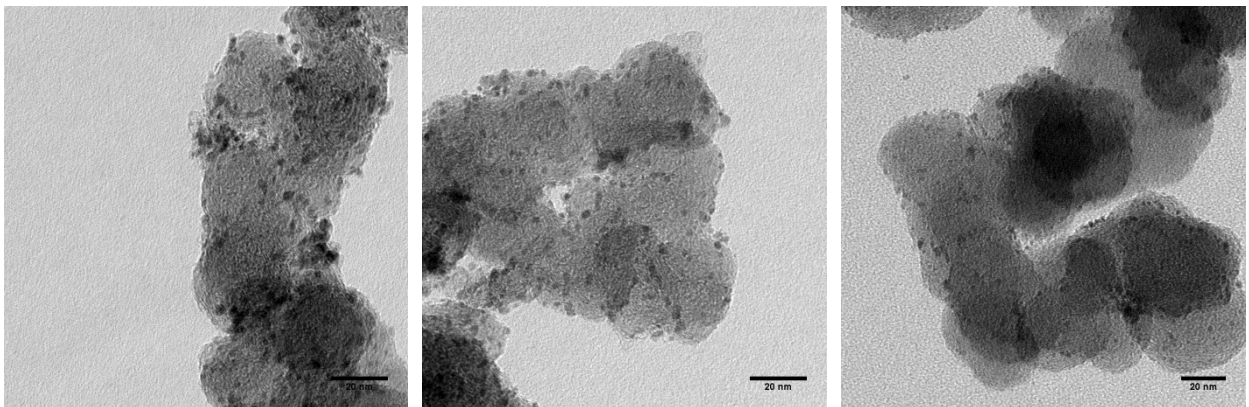
Anhang 9: Repräsentatives TEM Bild von Pd₃Ag/C, PdAg/C & PdAg₃/C (v.l.n.r.).



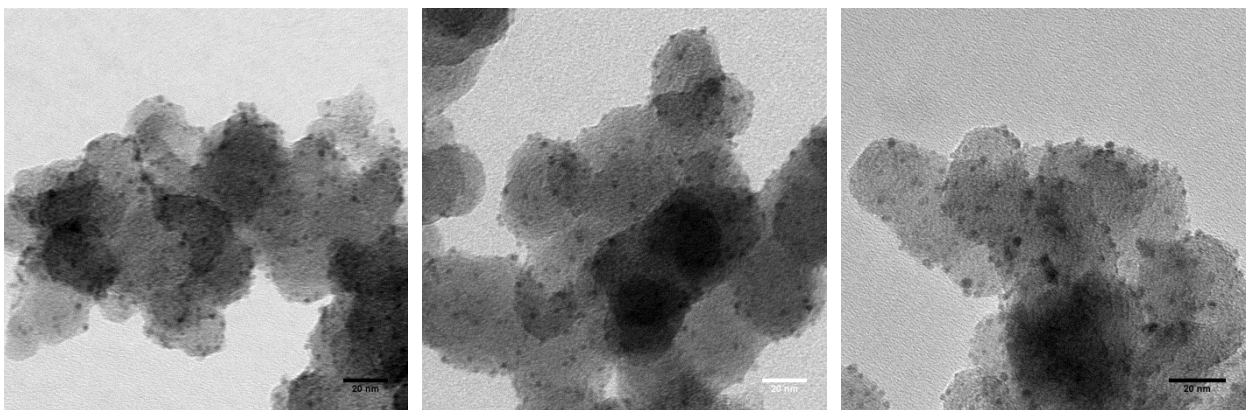
Anhang 10: Repräsentatives TEM Bild von Pd₃Rh/C, PdRh/C & PdRh₃/C (v.l.n.r.).



Anhang 11: Repräsentatives TEM Bild von Pd₅Ru/C, Pd₃Ru/C & PdRu/C (v.l.n.r.).



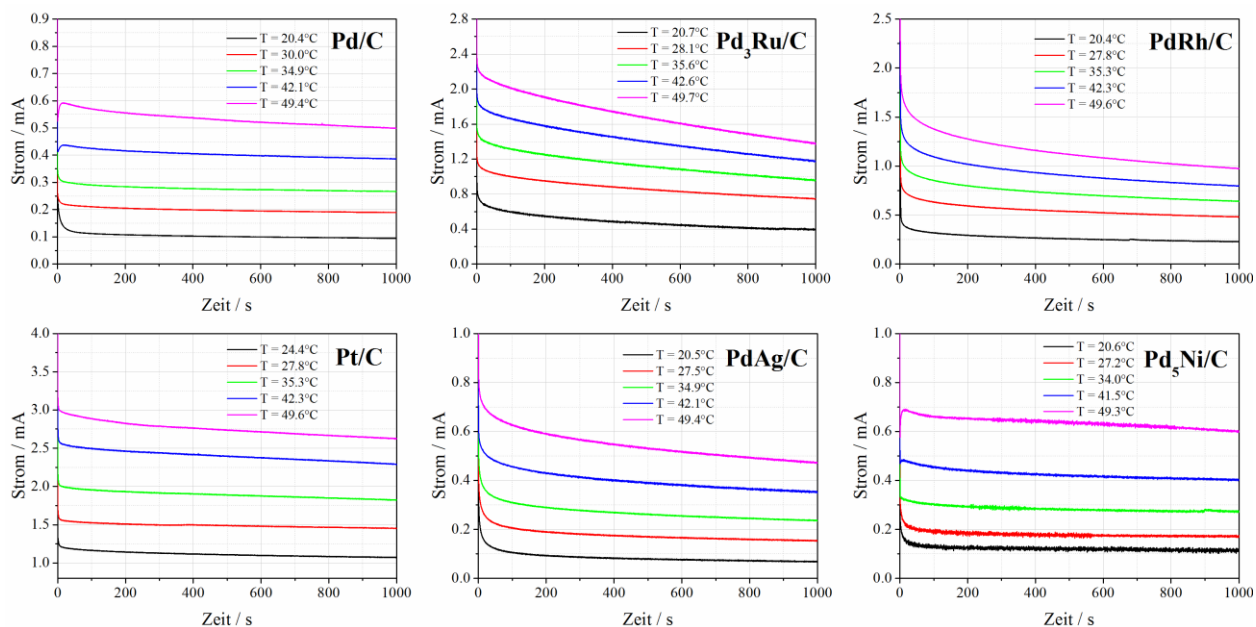
Anhang 12: Repräsentatives TEM Bild von Pd₅Ni/C, Pd₃Ni/C & PdNi/C (v.l.n.r.).



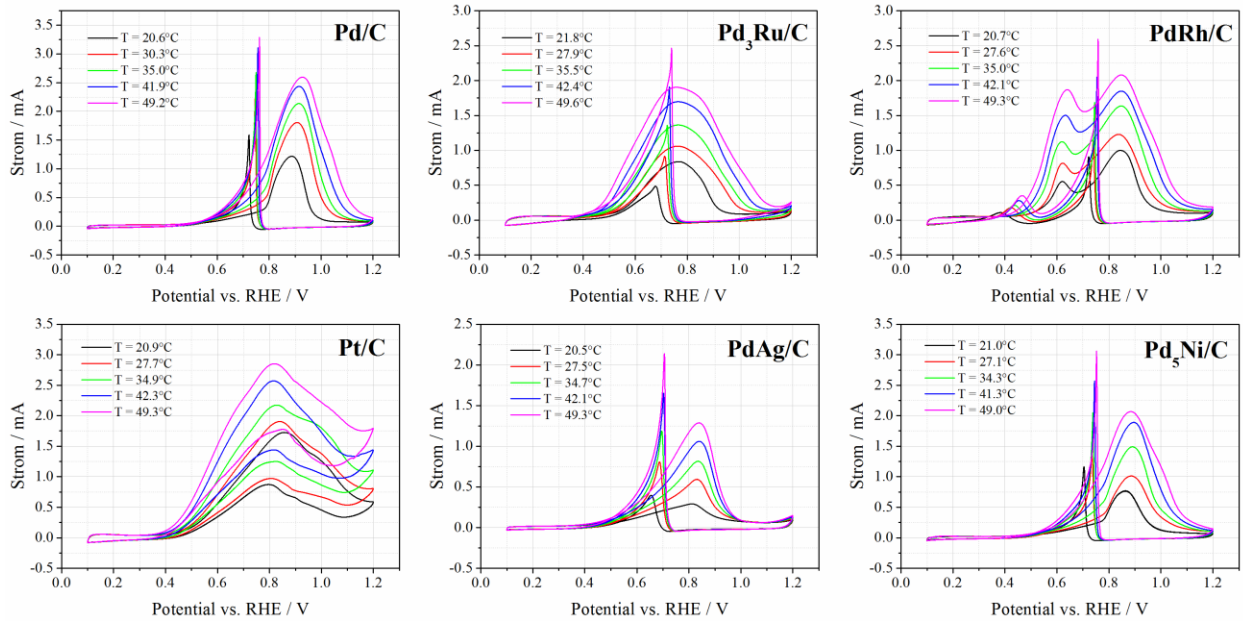
Anhang 13: Kennwerte aus CV- und CA-Messungen in 0,5 M KOH + 0,5 M CH₃OH Elektrolyt für Pd/C, Pt/C und PdM/C.

Katalysator	E_{on} (vs. RHE)	i_{Peak}	i_{1000}	i_{Verf}
	[V]	[mA mg _{Pd} ⁻¹]	[mA mg _{Pd} ⁻¹]	[%]
Pd/C	0,585	543,8	46,8	37,2
Pt/C (HiSPEC 3000)	0,475	669,9	222,3	9,6
PdNi/C	0,576	734,6	73,9	57,2
Pd ₃ Ni/C	0,554	821,9	136,5	14,1
Pd ₅ Ni/C	0,508	855,3	178,7	16,5
PdAg ₃ /C	0,485	324,7	36,2	50,3
PdAg/C	0,426	661,2	172,2	19,9
Pd ₃ Ag/C	0,518	591,6	65,4	16,3
PdRh ₃ /C	0,500	369,2	66,7	31,1
PdRh/C	0,445	933,9	284,0	20,4
Pd ₃ Rh/C	0,497	955,7	246,7	19,3
PdRu/C	0,467	582,7	230,9	37,8
Pd ₃ Ru/C	0,465	1037,9	437,7	15,8
Pd ₅ Ru/C	0,435	875,0	414,0	15,3

Anhang 14: Chronoamperometrische Messungen in temperierter RDE-Halbzelle in 0,5 M KOH + 0,1 M CH₃OH Elektrolyt bei 0,7 V (vs. RHE) und einer Rotationsgeschwindigkeit von 400 rpm für 1000 s.



Anhang 15: Cyclovoltammetrische Messungen in temperierter RDE-Halbzelle in 0,5 M KOH + 0,1 M CH₃OH Elektrolyt bei 0,7 V (vs. RHE) und einer Rotationsgeschwindigkeit von 0 rpm für 1000 s.



Anhang 16: Messung der Methanoldiffusion für eine Nafion® N115 Membran.

