

## 1 Einleitung und Motivation

*„The materials have to be multi-talented in view of all the functions they perform in a cell, [...]*

*The anode and cathode have to be gas-permeable and simultaneously conduct electricity effectively. They must also be capable of breaking down H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> catalytically, but must not react chemically with the respective gas.”*

(Pross, E. 2004) [1]

Die Wissenschaftlerin Dr. Evelyn Pross von der Firma H.C. Starck spricht in dem vorangegangenen Zitat die wesentliche Herausforderung für das Design von Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen an. Neben der rein katalytischen Aktivität, sollte eine optimierte Gasdiffusionsstruktur den Transport der reaktiven Gase ohne Diffusionslimitierungen garantieren und die umgebene elektrisch leitfähige Kohlenstoffmatrix einen effektiven Elektronentransport zum Zentrum gewährleisten. Zusätzlich müssen Kriterien der Langzeitstabilität unter Betriebsbedingungen und ökonomische Faktoren erfüllt sein.

Gegenwärtig sind Kohlenstoff-geträgerte Platin-Katalysatoren als „State-of-the-Art“-Kathodenmaterial in Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-BZ) etabliert. Der Edelmetallkatalysator weist eine hohe elektrochemische Aktivität und chemische Stabilität in der Sauerstoffreduktion in sauren Medien auf. Dennoch zeigt er auch bedeutende Nachteile. So stehen die hohen Kosten für Platin-Katalysatoren einer breiten Markteinführung der Brennstoffzellen zur Zeit im Wege. Der steigende Bedarf an Platin für Abgaskatalysatoren wird in naher Zukunft sogar noch zu einer Verteuerung des Materials führen. Weil das Rohstoffvorkommen an Platin begrenzt ist und damit die Förderung pro Jahr sich auf 150 – 180 Tonnen beschränkt, ist ein ausgedehnter großtechnischer Einsatz dieses Katalysators in der PEM-BZ unter den jetzigen Rahmenbedingungen nicht möglich. Neben den ökonomischen Aspekten, besitzt Platin auch einige schwerwiegende elektrochemische Nachteile. So wird der Edelmetallkatalysator leicht inhibiert. Wenn die PEM-BZ, wie zum Beispiel in Kraftfahrzeugen, mit Sauerstoff aus angesaugter Luft betrieben wird, können geringe Konzentrationen an Luftschadstoffen (z.B.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{H}_2\text{S}$ ) die katalytische Aktivität der Kathode kumulativ vergiften und so die Gesamtleistung der Zelle mit wachsender Betriebsdauer deutlich beeinträchtigen. Ein weiteres Problem der Langzeitstabilität besteht darin, dass die metallischen Platin-Nanopartikel auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers unter den Betriebsbedingungen der BZ wandern und sich allmählich zu größeren Aggregaten verbinden [2], was zu einer Abnahme der Leistung führt.

In Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) ist der Einsatz von Platin-Katalysatoren auf der Kathode besonders problematisch, da Methanol teilweise durch die PEM von der Anode zur Kathode diffundiert und dort am Platin oxidiert wird. Dies führt zu der Ausbildung eines Mischpotenzials und damit zu deutlichen Potenzialverlusten an der Kathode. Nebenprodukte dieser Methanoloxidation vergiften darüber hinaus langfristig die katalytischen Zentren. Besonders für die DMFC sind daher neuartige methanolresistente Kathodenkatalysatoren gefragt.

Aus thermodynamischer Sicht ist die Elektroreduktion von Sauerstoff an Platin ohnehin nicht sonderlich effizient. Gegenüber dem theoretisch erreichbaren Potenzial von 1,23 V ( $\text{pH} = 0$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) an der Kathode werden mehrere hundert Millivolt Überspannungsverluste an Platin-Katalysatoren beobachtet. Diese Tatsache limitiert zurzeit die thermodynamische Gesamteffizienz der  $\text{H}_2$ -PEM-BZ.

Aus den oben genannten Gründen stellt sich deshalb die Aufgabe, kostengünstigere alternative Katalysatormaterialien für die Sauerstoffreduktion mit besseren physikalisch-chemischen Eigenschaften zu suchen, damit die Brennstoffzellentechnologie in die technische Anwendung einer effizienten und ökonomischen Energieumwandlung überführt werden kann.

Neben anderen Materialsystemen (Ruthenium-Chalkogenide [3;4;5], Platin-Übergangsmetall-Legierungen [6;7]) sind in den letzten Jahrzehnten besonders makrozyklische Chelat-basierte Übergangsmetall-Komplexe (ÜM-Porphyrine und ÜM-Phthalocyanine) als Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion in die Aufmerksamkeit der Wissenschaft gerückt. Offenbar angeregt von biologischen Systemen zur Sauerstoffaktivierung und -reduktion (Hämoglobin und Cytochrome) entdeckte Jasinski 1964 [8] die elektrochemische Aktivität von ÜM-Phthalocyaninen. Jedoch waren weder Stromdichte noch Stabilität ausreichend für technische Anwendungen. 1976 konnten Jahnke et al. [9] die Aktivität und Stabilität erheblich verbessern, indem ÜM-Porphyrine oder ÜM-Phthalocyanine auf einen Kohlenstoffträger imprägniert und einer thermischen Behandlung in einem Inertgasstrom (600 – 900 °C) unterzogen wurden. Seitdem sind zahlreiche internationale Anstrengungen unternommen worden, die Struktur des durch die Pyrolyse gebildeten Katalysators zu charakterisieren und die Aktivität durch geeignete Wahl der Precursor und der Prozess-Parameter zu steigern [10; 11;12;13;14]. Dementsprechend findet man in der Literatur viele Arbeiten, die mit sehr unterschiedlichen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden, und vermutlich deshalb auch sehr kontroverse Ergebnisse und Modelle bezüglich der Bildung und Struktur der katalytischen Zentren diskutieren. Im Kapitel 2.4.2 werden einige dieser Modelle kurz vorgestellt. Generell zeigte sich jedoch, dass die Pyrolyse von Kobalt- oder Eisen-basierten Porphyrinen, die auf Kohlenstoffträgern imprägniert wurden, die besten Aktivitäten bezüglich der Sauerstoffreduktion ergeben. Die Autoren sind sich einig, dass während der Pyrolyse die Porphyrin-Moleküle in eine Kohlenstoffmatrix überführt werden (Karbonisierung), in die die katalytischen Zentren eingebettet sind. Ausgehend von neueren Arbeiten [15] und eigenen Untersuchungen am HMI [16] scheint es sich bei dem katalytischen Zentrum um das Übergangsmetall-Ion ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) des Porphyrins zu handeln, welches über Stickstoffatome in die Kohlenstoffmatrix eingebunden ist. Offenbar bleibt die  $\text{CoN}_4$ - bzw.  $\text{FeN}_4$ -Chelatstruktur der Porphyrin-Moleküle teilweise als molekulare katalytische Zentren nach der Pyrolyse in der Kohlenstoffmatrix erhalten.

Trotz dieser zahlreichen Untersuchungen zeigen die mit dieser Methode präparierten Katalysatoren jedoch noch nicht ausreichende elektrochemische Aktivitäten für eine technische Anwendung. In eigenen vorangegangenen Arbeiten [16] wurde für die Modellsubstanz Kobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) als Grund dafür gefunden, dass ein Versintereffekt während der Pyrolyse zu geringen spezifischen Oberflächen führt. Wie auch in dieser Arbeit gezeigt wird, beeinflusst die Morphologie und molekulare Struktur der Katalysatoren aber in hohem Maß die elektrochemische

Aktivität. Deshalb sind geeignete Präparationsmethoden gefragt, die die ÜM-Porphyrine in eine optimal strukturierte Kohlenstoffmatrix mit katalytisch aktiven Zentren transferieren.

Eine solche Methode stellt die am HMI entwickelte Präparation von CoTMPP mit einem Strukturbilder bzw. Aufschäumer nach dem Patent von Hilgendorff et al. [17] dar. Während der Pyrolyse setzt der Aufschäumer, zum Beispiel ein Metalloxalat, gasförmige Substanzen frei, die Poren im Reaktionsgemisch bilden. Weiterhin wird ein Gerüst aus nanoskalierten festen Zersetzungsprodukten aus dem Aufschäumer geformt, auf dem das CoTMPP karbonisiert. Anschließend wird durch eine Säurebehandlung das Gerüst entfernt, so dass eine hoch poröse Kohlenstoffmatrix mit molekular integrierten Zentren verbleibt. Mit dieser Methode konnte die elektrochemische Aktivität der pyrolysierten CoTMPP-Katalysatoren in den Bereich kommerzieller Pt-Katalysatoren gebracht werden.

Bei den bisher in der Literatur beschriebenen Methoden werden zusätzliche Kohlenstoffträger als Gerüst eingesetzt, welche die Analyse der aus CoTMPP gebildeten dünne Kohlenstoffschichten teilweise unmöglich machen. Da mit der neuen Präparationsmethode keine zusätzlichen Kohlenstoffe benötigt werden, ergibt sich dadurch erstmals die Chance, die bei der Pyrolyse entstandenen Produkte im Detail zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher der Reaktionsmechanismus der Pyrolyse und der nach dieser Präparationsmethode präparierte CoTMPP-basierte Katalysator strukturell charakterisiert und mit der katalytischen Aktivität in Korrelation gesetzt.

Zusammen mit Ergebnissen der eigenen Diplomarbeit [16] konnten so Katalysatoren mit unterschiedlichen Morphologien und molekularen Strukturen hergestellt werden. Dabei zeigte sich, dass die Sauerstoffreduktion sehr empfindlich auf die Morphologie der Katalysatoren reagiert. So steigen die gemessenen Stromdichten überraschenderweise überproportional mit der zur Verfügung stehenden Katalysatorfläche an. Obwohl die Gründe dafür zur Zeit nur ansatzweise diskutiert werden können (Kapitel 4.3), zeigt dieser Struktureffekt deutlich, dass eine gezielte Anpassung der Morphologie und der molekularen Struktur im Katalysatordesign ein notwendiger Schritt zur weiteren Verbesserung der Aktivität dieser Katalysatoren ist.

Ein Nachteil der neuen Präparationsmethode liegt in den noch zu großen Partikelgrößen des Materials, was zu Problemen bei der Präparation der katalytischen Schicht in Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für Brennstoffzellen führt.

Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit eine weitere innovative Präparationsmethode erprobt, in der CoTMPP erstmals mit Hilfe einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung in eine leitfähige Kohlenstoffmatrix mit aktiven integrierten katalytischen Zentren umgewandelt wird (Kapitel 4.4). Aufgrund des geringen Wärmeeintrags während der Plasmabehandlung wird ein Versintereffekt der

Reaktionsprodukte deutlich vermindert, so dass nm-große Katalysatorteilchen hergestellt werden können.

Die Entwicklung dieser Methode ebnet den Weg in die Sputtertechnologie und eröffnet damit die Chance, edelmetallfreie hoch aktive Gasdiffusionselektroden automatisiert in einer großtechnischen Produktion herzustellen.

