

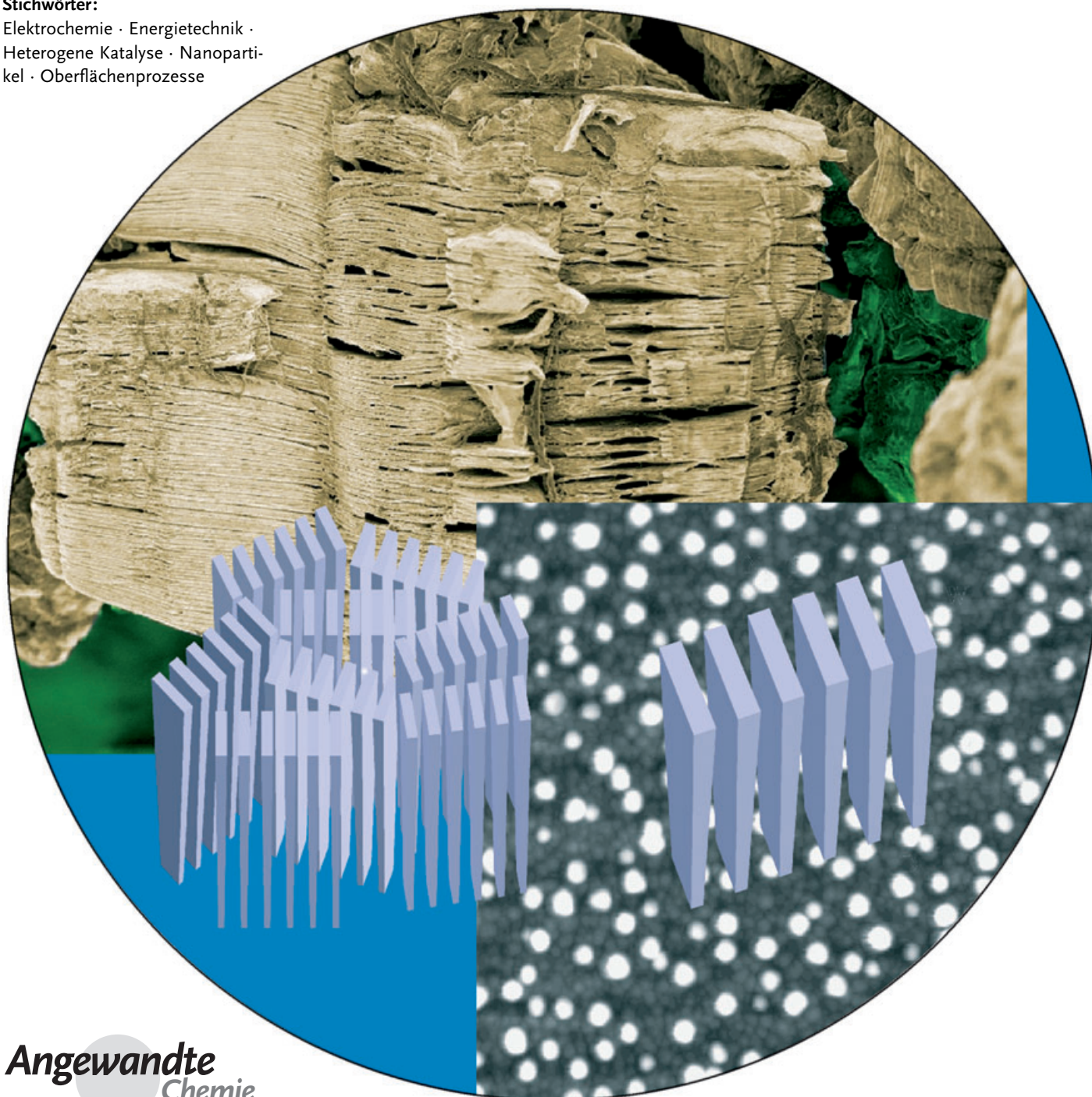
Nanotechnologie

Nanopartikel in der Energietechnik – Beispiele aus der Elektrochemie und Katalyse

*Fabio Raimondi, Günther G. Scherer, Rüdiger Kötz und Alexander Wokaun**

Stichwörter:

Elektrochemie · Energietechnik ·
Heterogene Katalyse · Nanoparti-
kel · Oberflächenprozesse



Angewandte
Chemie

Nanopartikel sind Schlüsselkomponenten bei der Entwicklung künftiger Energietechnologien, sodass besondere Strategien notwendig sind, die eine kosteneffiziente Produktion von Nanopartikeln für Massenanwendungen gewährleisten. Eine wichtige Rolle kommt nanometergroßen Partikeln beim Ersatz fossiler Brennstoffe durch erneuerbare Energiequellen zu, speziell bei der Herstellung von Energievektoren aus variablen und heterogenen Biomassereservoirs. Nanopartikel werden in Reformern für die Produktion von Wasserstoff aus festen, flüssigen oder gasförmigen Energieträgern eingesetzt, wobei die Katalysatoraktivität eine ausgeprägte Größenabhängigkeit zeigt. Sie sind als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen und anderen elektrochemischen Konvertern unverzichtbar. Mit dem Ziel, höhere Aktivitäten pro Flächeneinheit zu erzielen und mit geringeren Mengen des teuren katalytischen Standardmaterials Platin auszukommen, wurden nasschemische und kolloidale Verfahren sowie physikalische Techniken wie Sputtern entwickelt, die zur Synthese von aus Platinlegierungen bestehenden Nanopartikeln angewendet werden.

1. Einleitung

Oberflächenprozesse spielen in der Energietechnik eine Schlüsselrolle. Es gibt Anwendungen, bei denen ein möglichst niedriges Oberfläche-Volumen-Verhältnis erwünscht ist, z. B. um Hitzeverluste in thermischen Energiekonvertern zu vermeiden oder um Reibungsverluste zu minimieren. Wir wollen uns hingegen auf eine andere Klasse von Prozessen konzentrieren, bei denen ein hohes Oberfläche-Volumen-Verhältnis erwünscht ist. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Oberfläche selbst eine aktive Rolle bei dem jeweiligen Phänomen spielt. Beispiele hierfür sind katalytische Prozesse, bei denen die Gesamtgeschwindigkeit (neben anderen Faktoren) proportional zur verfügbaren katalytisch aktiven Oberfläche ist, Elektronentransferreaktionen, bei denen die Stromdichte proportional zur Gesamtfläche der Elektrode oder des Elektrokatalysators ist, sowie die kapazitive Ladungsspeicherung, bei der die gespeicherte Ladung von der Elektrodenoberfläche abhängt.

1.1. Nanopartikel: Grundlagen

Große Oberflächen (relativ zum Volumen oder zur Masse der aktiven Komponente) werden durch Dispergieren erzielt, d. h. durch Feinverteilung eines Materials in Form kleiner Partikel oder strukturierter Oberflächen. Der Anteil der auf der Oberfläche eines Partikels exponierten Atome ergibt sich aus einfachen geometrischen Überlegungen. Zum Beispiel beträgt in Würfeln mit Kantenlängen von 1, 2, 5, 10 und 20 Gitterkonstanten der Anteil der Oberflächenatome an der Gesamtzahl vorhandener Atome bei einem Metall mit kubisch flächenzentrierter Elementarzelle 100, 79, 45, 31 bzw.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2229
2. Katalysator-Nanopartikel	2231
3. Edelmetall-Nanopartikel als Katalysatoren für Brennstoffzellen	2237
4. Kohlenstoff-Nanopartikel in der Elektrochemie	2242
5. Zusammenfassung und Ausblick	2246

14%. Bei Annahme einer Gitterkonstanten von 0.2 nm betragen die Kantenlängen dieser Würfel 0.2, 0.4, 1, 2 bzw. 4 nm. Aus diesen elementaren Überlegungen sehen wir, dass ein Oberflächenanteil (Dispersion) von mehr als 15% erst bei Partikeln erreicht wird, die kleiner als 4 nm sind.

Beim Einsatz eines teuren Metalls wie Platin wären Metallpartikel über 4 nm eine Vergeudung, da deren katalytische Aktivität kaum von der eines nichtdispergierten Materials abweicht. In dieser einfachen Tatsache liegt die Bedeutung von Nanopartikeln für die Energietechnologie begründet.

Aus dem genannten Beispiel ergibt sich noch ein zweiter Aspekt: Metallatome, die Plätze auf Kanten und Ecken solcher Würfel einnehmen, haben eine geringere Koordinationszahl als Atome auf glatten Flächen. Die Plätze niedriger Koordination haben eine höhere Energie und ergeben allgemein eine stärkere Metall-Adsorbat-Bindung. Reale Nanopartikel sind keine Würfel, sondern oftmals unregelmäßig geformte Objekte, sodass zusätzliche Defektstellen auftreten, z. B. einzelne Stufen, die glatte atomare Terrassen voneinander trennen, oder Knickstellen, an denen eine Stufe fortschreitet oder zurücktritt, wobei Kanten- oder Ecken-Atome auf der Ebene exponiert werden. Die Reaktivität niedrig koordinierter Defektstellen kann so groß werden, dass diese trotz ihrer sehr geringen Konzentration die katalytische Aktivität des Materials maßgeblich bestimmen. Ein Beispiel für einen solchen Fall ist die Dissoziation von N_2 auf Ru(0001)-Einkristallen, die im Wesentlichen nur auf den Stufenplätzen stattfindet. Auf diesen befinden sich weniger als 1% aller exponierten Ru-Atome, ihre Reaktivität ist aber ca. 10^9 -mal größer als die von Terrassenplätzen.^[1] Eine allgemeine Übersicht über den Einfluss der Partikelmorpho-

[*] Dr. F. Raimondi, Dr. G. G. Scherer, Dr. R. Kötz, Prof. Dr. A. Wokaun
Paul Scherrer Institut
5232 Villigen PSI (Schweiz)
Fax: (+41) 56-310-4416
E-mail: alexander.wokaun@psi.ch

logie auf Typ und Zahl von Oberflächenplätzen findet sich bei Henry.^[2]

Es muss an dieser Stelle sogleich betont werden, dass das Vorliegen niedrig koordinierter Plätze hoher Energie nicht bei allen katalytischen Reaktionen von Vorteil ist. Der Einfluss von Defekten und speziellen Oberflächenplätzen (wie Ecken, Kanten, Stufen, Knicken und Adatomen) auf den katalytischen Prozess hängt von den Elementarschritten ab. Bei einigen Prozessen wirken sich Plätze hoher Energie günstig aus, z. B. bei der Aktivierung inerter Moleküle wie N_2 und CH_4 . Umgekehrt kann eine starke Wechselwirkung des Adsorbats mit der katalytischen Oberfläche aber auch ein großer Nachteil sein, weil dies oft zur Folge hat, dass die Produkte sehr langsam von der Oberfläche desorbieren und dadurch die katalytischen Plätze blockieren, die dann für den katalytischen Prozess nicht mehr zur Verfügung stehen. Diese feine Balance aus der Fähigkeit eines Katalysators, einerseits Reaktanten zu aktivieren und sich andererseits nicht durch die Reaktionsprodukte irreversibel vergiften lassen, ist seit jeher ein zentraler Punkt bei der Entwicklung der heterogenen Katalyse (siehe z. B. die Übersichten in Lit. [3,4]).

Die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Katalysatoroberfläche sind ebenso vielfältig wie die Chemie selbst. Die spezifische Rolle nanometergroßer Metallcluster im katalytischen Prozess hängt von der bevorzugten Bindungsgeometrie der Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche und von den für den katalytischen Gesamtzyklus entscheidenden elektronischen Oberflächeneigenschaften ab. Beispielsweise steigt die Katalysegeschwindigkeit der Hydrogenolyse von

Cyclopropan auf Pt, die einen Einzelatomplatz benötigt, direkt mit der Dispersion von Pt und hängt nur unwesentlich von der Größe der Pt-Cluster ab.^[5] Dagegen erfordert die Hydrierung aromatischer Ringe oftmals glatte Flächen, an die das π -Elektronensystem binden kann.^[6,7] Die selektive katalytische Reduktion von Stickstoffoxiden auf V_2O_5 hängt in ähnlicher Weise von der Anwesenheit ausgedehnter glatter Strukturen ab,^[8] was zur Folge hat, dass sehr kleine V_2O_5 -Aggregate eine geringe katalytische Aktivität aufweisen. Man muss deshalb differenziert vorgehen und sollte „Nano“ nicht als Zauberformel für jeden Zweck auffassen.

1.2. Gliederung des Aufsatzes

In Abschnitt 2 werden die größenabhängigen elektronischen und morphologischen Eigenschaften von Metall-Nanoclustern anhand ausgewählter Beispiele erörtert. Der Einfluss der Clustergröße auf die Metall-Träger-Wechselwirkungen wird ebenfalls diskutiert, hauptsächlich am Beispiel der Wasserstoffproduktion aus Methanol auf Cu/ZnO-Katalysatoren.

Ebenfalls von Bedeutung sind Partikelgrößeneffekte bei Elektrokatalysatoren. Brennstoffzellen zeichnen sich durch ihren hohen Wirkungsgrad und das Fehlen lokaler Emissionen aus. Entscheidend für die Leistungsfähigkeit der Membran-Elektroden-Einheit ist der Elektrokatalysator. Wir werden zeigen (Abschnitt 3), dass die Wechselwirkung der Edelmetall-Nanopartikel mit dem Kohlenstoffträger und ihr Kontakt mit dem festen Polymerelektrolyt ausschlaggebende



Alexander Wokaun studierte Chemie an der ETH Zürich und promovierte 1978 mit einer Arbeit zur magnetischen Kernresonanz bei Richard R. Ernst. Während Forschungsaufenthalten an den IBM Research Laboratories (1979) und den Bell Laboratories (1980/81) beschäftigte er sich mit laserspektroskopischen Untersuchungen von Oberflächen. Nach seiner Habilitation an der ETH Zürich wurde er 1986 auf eine Professur für Physikalische Chemie an der Universität Bayreuth berufen. Seit 1994 leitet er den Forschungsbereich Allgemeine Energieforschung am Paul Scherrer Institut und hat daneben einen Lehrauftrag an der ETH Zürich inne.



Rüdiger Kötz promovierte 1979 an der Technischen Universität Berlin im Fach Physik. Nach Forschungsaufenthalten an der Case Western Reserve University in Cleveland, Ohio, und am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin arbeitete er am ABB Corporate Research Center in Baden, Schweiz. Seit 1989 leitet er die Arbeitsgruppe Kondensator- und Grenzflächenanalyse am Laboratorium für Elektrochemie des Paul Scherrer Instituts. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Charakterisierung der Feststoff-Elektrolyt-Grenzfläche und elektroaktive Materialien.



Günther G. Scherer studierte Chemie an der Technischen Universität München und promovierte 1976 an der Technischen Universität Berlin. Nach einem Forschungsaufenthalt an den IBM Research Laboratories in San Jose war er am Battelle-Institut in Frankfurt, am BBC Forschungszentrum Baden und bei Ingold Messtechnik in Urdorf tätig. 1989 übernahm er die Leitung der Abteilung Brennstoffzellenforschung am Paul Scherrer Institut, seit 2002 leitet er das dortige Laboratorium für Elektrochemie. Er ist an mehreren nationalen und internationalen Projekten zu Material- und strukturellen Aspekten von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen beteiligt.



Fabio Raimondi studierte Chemie an der Universität Palermo und verbrachte ein Austauschjahr am University College London. Von 1999 bis 2002 arbeitete er am Paul Scherrer Institut an seiner Dissertation über die Strukturaufklärung von Cu/ZnO-Reformierungskatalysatoren und promovierte an der ETH Zürich. Von 2003 bis 2004 führte er während eines weiteren Jahres am Paul Scherrer Institut XPS-Oberflächenuntersuchungen an Katalysatoren durch. Seit Mitte 2004 ist er Projektleiter in einem industriellen Forschungslaboratorium.

Faktoren bei der Nutzbarmachung der aktiven Metalloberfläche sind.

Mikrostrukturierte bipolare Platten werden als Modelle für das Studium von Elektrokatalysatoren verwendet und haben ein großes Potenzial für Anwendungen in Mikrobrennstoffzellen. Zwei Laser-Methoden für die Mikrostrukturierung von glasartigen Kohlenstoffsubstraten werden verglichen, nämlich die direkte Laserablation und ein Photomaskierungsverfahren, das Ablation mit reaktivem Ionenätzen („reactive ion etching“) kombiniert. Möglichkeiten der Abscheidung des Elektrokatalysators auf diesen Substraten werden diskutiert.

Die Einführung von „Ultrakondensatoren“ hat jüngst die elektrochemische Energiespeicherung revolutioniert. Module von der Größe einer Getränkedose erreichen Kapazitäten von mehreren 100 bis zu über 1000 Farad statt der für konventionelle Kondensatoren üblichen Werte im Milli- bis Pikofarad-Bereich. Diese Erhöhung um den Faktor 10^6 wird durch eine Ladungsspeicherung in der elektrochemischen Doppelschicht erreicht, wobei die gespeicherte Ladung direkt proportional zur aktiven Fläche ist. Zur Fertigung der Elektroden werden deshalb hochporöse Materialien mit spezifischen Oberflächen von bis zu $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ verwendet.

Diese Materialien, üblicherweise Aktivkohlen, haben wiederum eine nanostrukturierte Oberfläche (Abschnitt 4). Wir werden das elektrochemische Verhalten mit den strukturellen Eigenschaften der Aktivkohlen in Bezug bringen und mit den Leistungsmerkmalen von Elektroden vergleichen, die aus Vorstufen von Glaskohlenstoff oder Hartkohlenstoff gefertigt wurden.

Ein zweites Beispiel aus dem Bereich der elektrochemischen Energiespeicherung betrifft Graphite, die als negative Elektroden in wiederaufladbaren Lithiumionen-Batterien weit verbreitet sind. Die hohe Leistung und Energiedichte dieses Batterietyps beruht auf der reversiblen Interkalation der Lithiumionen in die Graphitstruktur. Das Ladungsspeichungsvermögen dieser Schichtstrukturen wird mit der Lithiumspeicherung in Kohlenstoff-Nanoröhren verglichen.

2. Katalysator-Nanopartikel

Ein der Bedeutung angemessener Überblick über Nanopartikel in der Katalyse würde ein ganzes Kompendium erfordern (siehe z.B. Lit. [9]). Statt des Versuchs einer umfassenden Abhandlung werden wir uns daher im Rahmen dieses Aufsatzes auf neuere illustrative Beispiele beschränken. Um den Leser durch die Vielgestaltigkeit der Phänomene im Zusammenhang mit speziellen katalytischen Eigenschaften nanometergroßer Metallcluster zu leiten, werden wir zwischen elektronischen und geometrischen Effekten der geringen Clustergröße unterscheiden. Ein gesonderter Abschnitt (2.3) ist den Trägereffekten gewidmet, die für die ungewöhnlichen Eigenschaften kleiner Cluster auf bestimmten Oxidträgern ausschlaggebend sind. Elektronische Effekte werden definiert als von der Oberflächengröße abhängige Veränderungen der lokalen elektronischen Struktur. Geometrische Effekte sind hingegen an das Vorhandensein von Plätzen mit besonderer Geometrie gebunden. Die

spezielle räumliche Position mancher Oberflächenatome kleiner Metallcluster beeinflusst die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Adsorbat und ermöglicht Chemisorptionsgeometrien, die sich auf Metalloberflächen mit anderen Morphologien gewöhnlich nicht einstellen. Offenkundig sind elektronische und geometrische Effekte nicht immer eindeutig separierbar, da eine Änderung der Umgebung eines Oberflächenatoms mit einer Änderung seiner elektronischen Struktur einhergehen muss. Je nachdem, welcher Effekt am wichtigsten für einen gegebenen Prozess erscheint, werden wir im Folgenden das spezielle katalytische Verhalten nanometergroßer Metallpartikel in die Kategorien „elektronische Effekte“ und „geometrische Effekte“ einordnen.

2.1. Elektronische Effekte

Photoemissionsspektroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass sich die elektronische Struktur von Metallclustern mit Größen unter etwa 5 nm von der des Metalls unterscheidet. Die geringe Zahl der an der Bildung der Elektronenbänder beteiligten Atome führt zu einer größeren Lokalisierung der Valenzelektronen und zu einem schmäleren Valenzband.^[10,11] Die veränderte elektronische Struktur und die wegen der stärkeren Oberflächenkrümmung hin zum Clusterzentrum gerichteten Spannungskräfte verursachen bei kleinen Metallclustern eine signifikante Kontraktion der Gitterkonstante im Vergleich zum Metall.^[2] Die kleinere Gitterkonstante wiederum führt dazu, dass sich das Zentrum des d-Bandes zu höheren Energien verschiebt, wodurch sich im Allgemeinen die Reaktivität der Oberfläche gegenüber Adsorbaten erhöht.^[12] Die Verfügbarkeit von Valenzelektronen zur Bildung von Oberfläche-Adsorbat-Bindungen wird weiter durch eine Verringerung der Austrittsarbeit gesteigert, wie sie typischerweise bei verstärkter Oberflächenkrümmung beobachtet wird.^[13]

2.1.1. Katalytische Reduktion von NO

Die Folgen größenabhängiger Änderungen der elektronischen Eigenschaften kleiner Metallcluster lassen sich am Beispiel der Reaktion von CO und NO auf Pd-Oberflächen zeigen,^[14,15] einem entscheidenden Schritt bei der Entfernung von NO aus Auspuffgasen [Gl. (1)].



Dieser Prozess verläuft über die dissoziative Adsorption von NO auf der Katalysatoroberfläche mit anschließender assoziativer Desorption von N_2 . Abbildung 1 zeigt die Umsatzfrequenz („turnover frequency“, TOF) bezüglich der produzierten Menge CO_2 auf ausgewählten einkristallinen Pd-Oberflächen und auf $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}(110)$ -Modellkatalysatoren für unterschiedliche Durchschnittsgrößen der trägerfixierten Pd-Cluster. Die bei den $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}(110)$ -Modellkatalysatoren gemessenen Umsatzfrequenzen zeigen, dass die katalytische Aktivität mit abnehmender Größe der Pd-Cluster sinkt. Messungen der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

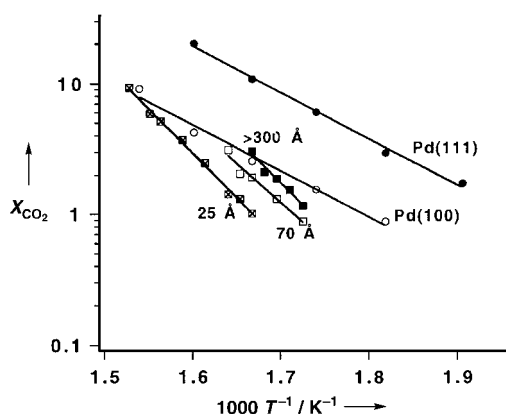


Abbildung 1. Arrhenius-Graphen der Umsatzfrequenz X_{CO_2} für die Bildung von CO_2 aus NO und CO auf ausgewählten einkristallinen Pd-Oberflächen und auf $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}(110)$ -Modellkatalysatoren bei unterschiedlichen Durchschnittsgrößen der Pd-Cluster. Wiedergabe nach Lit. [14].

(XPS) lassen darauf schließen, dass diese sinkende Aktivität durch eine Vergiftung der kleinen Cluster mit stark adsorbierenden, katalytisch inaktiven N-Atomen verursacht wird, die durch dissoziative Chemisorption von NO entstehen.^[15] Wegen der größenabhängigen Änderung der elektronischen Struktur der Pd-Cluster sinkt die Energie für die Chemisorption der N-Atome an die Pd-Oberfläche mit zunehmender Clustergröße. Daraus folgt, dass größere Pd-Cluster eine geringere Bedeckung mit nichtreaktiven N-Atomen aufweisen und zu einer höheren Umsatzfrequenz für die Bildung von CO_2 fähig sind. Als eine weitere Folge der geringeren Adsorptionsenergie für N-Atome an der Oberfläche großer Pd-Cluster wird beobachtet, dass sich der Anteil an molekular adsorbiertem NO mit zunehmender Clustergröße erhöht.^[15] Diese höhere Bedeckung mit undissoziiertem NO führt zu höheren N_2O -Ausbeuten aus CO/NO -Gemischen mit zunehmender Größe der Pd-Cluster.

Abbildung 1 zeigt ebenfalls, dass sich die katalytischen Aktivitäten der Pd(111)- und Pd(100)-Oberflächen unterscheiden, wobei die offenere (100)-Oberfläche die aktivere ist. Dies weist darauf hin, dass die beobachtete katalytische Aktivität auch vom relativen Anteil der (111)- und (100)-Facetten an der Oberfläche der trägerfixierten Cluster abhängt. Hierin liegt die Erklärung für die steigende katalytische Aktivität bei zunehmender Größe der Pd-Cluster von 70 auf >300 Å, d. h. auf eine Größe, bei der die elektronische Struktur des Clusters praktisch der des Metalls entspricht. In der Tat wird qualitativ beobachtet, dass sich kleine Metallcluster eher wie offene (100)- und (110)-Oberflächen und weniger wie dichtgepackte (111)-Ebenen verhalten,^[4] was in erster Linie darauf zurückgeht, dass sowohl auf offenen einkristallinen Oberflächen als auch auf kleinen Metallclustern mehr koordinativ ungesättigte Oberflächenatome vorliegen.^[16]

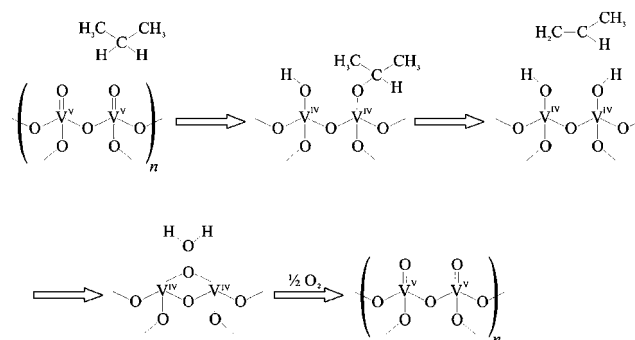
2.1.2. Selektive Redoxprozesse an VO_x -Katalysatoren

Vanadiumoxid-Katalysatoren finden bei verschiedenen selektiven Redoxprozessen Anwendung. Die aktivsten Katalysatoren

enthalten zweidimensionale oligomere Domänen von Polyvanadat-Spezies auf einem Träger, wobei Vanadium in der Oxidationsstufe $+v$ vorliegt und von O-Liganden in tetraedrischer Geometrie umgeben ist.^[17] Die Reaktionsmechanismen implizieren gewöhnlich die Reduktion von V^v - zu V^{IV} -Zentren als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Ein gut verstandenes Beispiel dieser Klasse von Reaktionen ist die oxidative Dehydrierung (ODH) von Propan [Gl. (2)].



Der weithin akzeptierte Reaktionsmechanismus ist in Schema 1 dargestellt.^[18] Der geschwindigkeitsbestimmende

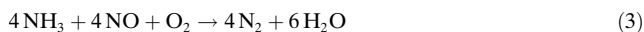


Schema 1. Mechanismus der oxidativen Dehydrierung von Propan.

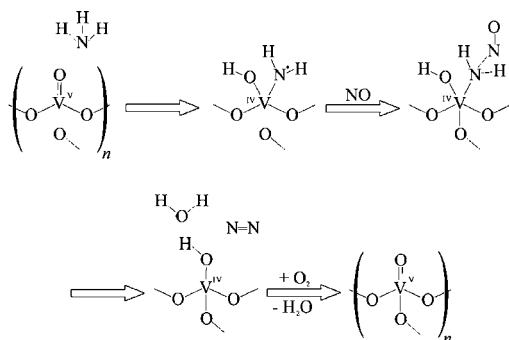
Schritt ist die Extraktion eines Wasserstoffatoms aus der Methylengruppe des Propanmoleküls bei gleichzeitiger Reduktion zweier V^v -Zentren zur Oxidationsstufe $+iv$. Der Übergangszustand ist im Wesentlichen produktähnlich, und beim Erreichen des aktivierten Komplexes entlang der Reaktionskoordinate ist der Elektronenübergang vom Propanmolekül zu den Vanadium-Zentren bereits weit fortgeschritten. Man kann deshalb vorhersehen, dass eine strukturelle Eigenschaft der VO_x -Domänen, die zur Stabilisierung der V^{IV} -ähnlichen Zentren im Übergangszustand führt, die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion erhöhen wird.^[18] Die Reduktion der Vanadium-Zentren hängt mit der Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) der V^v -Spezies zusammen. Die LUMO-Energie ist experimentell aus der Energie der Absorptionskante eines Ligand-Metall-Ladungstransfers zugänglich. Dieser beinhaltet den Transfer eines Elektrons vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) eines Sauerstoff-Gitteratoms zum LUMO der V^v -Zentren.^[19] Je niedriger die Energie des Ligand-Metall-Ladungstransfers ist, desto niedriger ist die Position des LUMO auf der Energieskala. Es ist gezeigt worden, dass sich die Absorptionskante des Ligand-Metall-Ladungstransfers bei Vergrößerung der zweidimensionalen Polyvanadat-Domänen zu niedrigerer Energie verschiebt, was auf eine Verringerung der Energie des V^v -LUMO und damit auf eine erhöhte Reduzierbarkeit der V^v -Zentren hinweist. Diese Änderung der elektronischen Eigenschaften der V^v -Zentren mit der Größe der Polyvanadat-Domänen führt zu einer höheren Umsatzfrequenz für Propan.^[18]

Ein ähnlicher elektronischer Größeneffekt wird bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von NO durch

Ammoniak auf VO_x -Katalysatoren mit Titandioxid als Träger beobachtet [Gl. (3)].



Der weithin akzeptierte Reaktionsmechanismus der selektiven katalytischen Reduktion (Schema 2) weist einige



Schema 2. Mechanismus der selektiven katalytischen Reduktion von NO, wie er in Lit. [20] vorgeschlagen wurde.

Analogien zum Mechanismus der oxidativen Dehydrierung von Propan auf.^[20] Die Reaktion verläuft über die Addition von Ammoniak an eine V^V-Spezies, die dabei zur Oxidationsstufe +IV reduziert wird. Der resultierende Amidkomplex reagiert mit NO zu einem Nitrosamid, das schließlich unter Bildung von N₂ und Wasser zerfällt. Wie bei der oxidativen Dehydrierung wird der katalytische Zyklus durch die Reoxidation der V^{IV}-Zentren durch molekularen Sauerstoff geschlossen. Es besteht zwar keine generelle Übereinkunft darüber, welches der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Reaktionsmechanismus ist,^[21] die Ähnlichkeit der beobachteten Größeneffekte beim ODH- und SCR-Prozess lässt aber darauf schließen, dass die katalytische Aktivität in beiden Fällen durch die gleichen strukturellen Eigenschaften der VO_x-Phase gesteuert wird. Ähnlich wie bei der oxidativen Dehydrierung hat die Charakterisierung von VO_x/TiO₂-Katalysatoren mit unterschiedlichen VO_x-Bedeckungen durch Raman-Spektroskopie und XPS gezeigt, dass sich die Bildung großer zweidimensionaler VO_x-Domänen günstig auf die katalytische Aktivität des SCR-Prozesses auswirkt.^[22] Die Stabilisierung von V^{IV}-Zentren in größeren VO_x-Inseln scheint eine allgemeine Erscheinung zu sein, die bei verschiedenen selektiven Redoxprozessen einen großen Einfluss auf die Effektivität von VO_x-Katalysatoren ausübt.

Die gleiche Studie hat auch ergeben, dass das Ausmaß der Transformation zweidimensionaler VO_x-Domänen in dreidimensionale VO_x-Cluster während des SCR-Prozesses stark von der Größe der VO_x-Inseln auf der Träeroberfläche abhängt.^[22] Die Desaktivierung von VO_x/TiO₂-Katalysatoren bei hohen Temperaturen geht hauptsächlich auf diese Strukturumwandlung zurück. Es wurde eine optimale VO_x-Bedeckung gefunden, die bei hoher Temperatur eine hohe katalytische Aktivität bei nur minimaler Bildung dreidimensionaler VO_x-Cluster gewährleistet.

2.2. Geometrische Effekte

Auf eine andere Weise spielt die Größe der als Katalysatoren eingesetzten Nanocluster bei mehreren Prozessen eine Rolle, die an neuen Energiezyklen auf Basis erneuerbarer Energiequellen beteiligt sind. Bei diesen Reaktionen haben größenabhängige Veränderungen der elektronischen Oberflächeneigenschaften keinen direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Stattdessen werden die Strukturänderungen des Katalysators, die eine variierende katalytische Aktivität während des Prozesses bewirken, stark von spezifischen morphologischen Merkmalen der Nanocluster beeinflusst. Da sich die morphologischen Eigenschaften kleiner Cluster (durchschnittliche Koordinationszahl der Oberflächenatome, Defekthäufigkeit, Konzentration von Plätzen mit spezifischer räumlicher Anordnung des Metallatoms) mit der Clustergröße ändern, werden hier ebenfalls Größeneffekte beobachtet.

2.2.1. Methanisierung von CO

Der Gesamtwirkungsgrad der Hydrierung von CO zu Methan auf Ni-Katalysatoren [Gl.(4)] hängt über eine Vielzahl von Mechanismen von der Größe der katalytisch aktiven Ni-Cluster ab.



Im Zusammenhang mit der Suche nach erneuerbaren Energiequellen als Ersatz für fossile Energieträger hat dieser Prozess jüngst neues Interesse erfahren. Tatsächlich können hauptsächlich aus Kohlenstoffoxiden und Wasserstoff bestehende Gasgemische durch die Vergasung von Biomasse, einer Hauptrohstoffquelle in einigen Gegenden der Welt, effektiv produziert werden. In Studien wird der Anteil des weltweiten Energiebedarfs, der durch Biomasse abgedeckt werden kann, gewöhnlich mit etwa 25 % angegeben; dieser Wert ist jedoch stark von den zugrunde gelegten Annahmen abhängig.^[23] Die Analysen zeigen, dass Biomasse unter den auf der Nordhalbkugel herrschenden Klimaverhältnissen, insbesondere denen Europas, nach der Wasserkraft die bedeutendste und wirtschaftlichste erneuerbare Energiequelle ist.

Biomasse kann als Rohstoff für die Erzeugung von Wärme und Elektrizität oder für die Synthese von Brennstoffen eingesetzt werden. In der ökologischen Bilanz erkennt man, dass die direkte Verwendung z.B. von Holzscheiten oder Holzschnitzeln zur Wärmegegewinnung mit hohen Staub- und NO_x-Emissionen verbunden ist.^[24] Folglich ist es von Vorteil, die Biomasse zuerst in einen standardisierten gasförmigen Brennstoff wie Erdgassubstitut umzuwandeln, das anschließend in Gasbrennern, Gasturbinen, Festoxid-Brennstoffzellen oder Gasmotoren zum Fahrzeugantrieb verwendet werden kann.^[25]

Es ist gezeigt worden, dass die Hydrierung von CO zu Methan nicht von der durchschnittlichen Partikelgröße der Ni-Cluster abhängt, wenn diese zwischen 15 und 80 Å liegt.^[26,27] Dies steht im Widerspruch zu einer TPD-Studie an masseseptierten Ni-Clustern, die eine ausgeprägte Abhängigkeit der CO-Adsorption von der Größe der Ni-Cluster

belegt. In dieser Studie wurde gezeigt, dass der Anteil von dissoziativ chemisorbiertem CO mit der Clustergröße ansteigt.^[28] Die Methanisierung von CO erfolgt durch schrittweise Hydrierung von Kohlenstoff, der durch dissoziative Chemisorption von CO gebildet wird,^[29] sodass davon auszugehen ist, dass die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses vom Ausmaß der CO-Dissoziation auf der Ni-Oberfläche beeinflusst wird. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung wäre, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Methanisierungsprozesses [Gl. (5)]^[29] durch ein einzelnes Ni-Atom katalysiert wird und dass die Geschwindigkeit dieses Schrittes nur wenig von der elektronischen Struktur der Metalloberfläche abhängt.



In diesem Fall würde ein höherer Bedeckungsgrad der Oberflächen mit atomarem C, resultierend aus der schnellen Dissoziation von CO auf der Ni-Oberfläche, den Methanisierungsprozess nicht beschleunigen, da die Gesamtgeschwindigkeit ausschließlich von der Geschwindigkeit des Hydrierungsschrittes in Gleichung (5) abhängt.^[26]

Zwar ist die eigentliche Geschwindigkeit der Hydrierung von CO nicht von der Größe der Ni-Cluster abhängig, die Mechanismen der Katalysatordesaktivierung, die letztendlich bestimmen, wie effektiv ein Katalysator in einem Prozess im Industriemaßstab angewendet werden kann, sind dies aber sehr wohl. Hauptursachen der Desaktivierung von Ni-Katalysatoren unter den Bedingungen der CO-Methanisierung sind die Bildung von graphitischem Kohlenstoff, der die Metalloberfläche physikalisch blockiert (Verkockung), und der Verlust von Ni-Oberfläche durch Sintern der Ni-Cluster.

Es ist gezeigt worden, dass die zur Graphitbildung führende Polymerisation von atomarem Kohlenstoff hauptsächlich an Stufen zwischen atomaren Terrassen mit (111)-Geometrie stattfindet.^[30] Die Graphitlagen breiten sich von ihrer ursprünglichen Ausgangsstufe her aus und wachsen epitaktisch auf den Ni(111)-Terrassen. Eine notwendige Voraussetzung für das Wachstum stabiler Graphitkristallite ist die Bildung von Graphitkeimen mit einer kritischen Größe von über 25 Å.^[30] Unterhalb dieser kritischen Größe sind die Graphitlagen instabil und können hydriert werden, was schließlich zu ihrem Verschwinden führt. Dies bedeutet, dass das für die Einkapselung der Ni-Oberfläche in graphitischen Kohlenstoff notwendige Wachstum stabiler Graphitkristallite nur bei Ni-Clustern mit (111)-Terrassen möglich ist, die länger als ca. 25 Å sind. Wegen der indirekten Abhängigkeit der Stabilität der gebildeten Graphitkristallite von der Morphologie der Ni-Cluster setzt bei zunehmender Ni-Clustergröße eine verstärkte Verkockung ein. Tatsächlich ist experimentell gezeigt worden, dass bei Clustern unter 100 Å bei 773 K keine nennenswerte Verkockung auftritt.^[31]

Der zweite Desaktivierungsweg unter den Bedingungen der CO-Methanisierung, der Verlust von Ni-Oberfläche durch Sintern, ist ebenfalls stark von der ursprünglichen Größe des trägerfixierten Ni-Clusters abhängig. Dieser Prozess ist besonders lebhaft bei Temperaturen um 500 K und geht mit einer Netto-Migration von Ni(CO)_x-Oberflächenkomplexen ($x = 2$ oder 3) von kleinen zu großen Ni-Clustern

einher (Abbildung 2).^[32] Nach der Migration zerfallen die Komplexe auf der Oberfläche des großen Ni-Clusters, und die transportierten Ni-Atome werden in eine dichtgepackte Terrasse eingebaut. Da für die Bildung von Polycarbonyl-

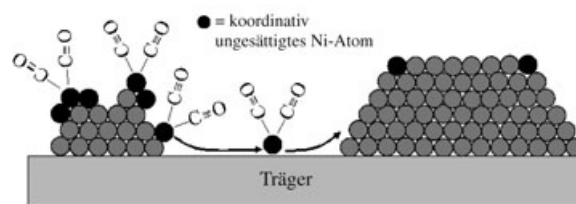


Abbildung 2. Schematische Darstellung des unter den Bedingungen der CO-Methanisierung stattfindenden Niedertemperatur-Sintermechanismus.

Komplexen die Anwesenheit koordinativ ungesättigter Ni-Oberflächenatome erforderlich ist, sind große dichtgepackte Terrassen unter den Bedingungen der Methanisierung die stabilsten Strukturen, und ihr Wachstum ist irreversibel. Kleinere Cluster enthalten mehr koordinativ ungesättigte Oberflächenatome, sodass eine verstärkte Bildung von Polycarbonyl-Komplexen resultiert (durch Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen).^[33] Die Folge davon ist der beschleunigte Verlust von Oberfläche durch Sintern und eine schnellere Desaktivierung bei der CO-Methanisierung. Bei Temperaturen über 700 K wird die über Carbonyl-Komplexe verlaufende atomare Migration von Ni vollständig unterdrückt, da die beteiligten Ni-Carbonyl-Spezies bei hohen Temperaturen instabil sind.^[34]

2.3. Trägereffekte

Die Wechselwirkung katalytisch aktiver Cluster mit dem Träger führt häufig zu einer Modifizierung der elektronischen Eigenschaften der Atome in der Nähe der Cluster/Träger-Grenzfläche.^[16] Bei großen Aggregaten ist der Großteil der Oberfläche so weit von der Cluster/Träger-Grenzfläche entfernt, dass sich die Wechselwirkung mit dem Träger nur geringfügig auf das katalytische Verhalten auswirkt. Bei geringerer Clustergröße wird die elektronische Struktur der Oberfläche zunehmend von Veränderungen an der Cluster/Träger-Grenzfläche beeinflusst. Diese Effekte können so stark sein, dass sie eine drastische Änderung der katalytischen Aktivität bewirken. Dies ist z. B. bei nanometergroßen Au-Clustern auf einem TiO₂-Träger der Fall. Die Nähe der Au-Atome zum TiO₂-Träger begünstigt ihre partielle Oxidation, wodurch die kleinen Au-Cluster aktiv für die Oxidation von CO durch Sauerstoff bei Raumtemperatur werden.^[35] Die katalytische Aktivität nimmt mit steigender Clustergröße rasch ab und verschwindet weitgehend für Cluster über 5 nm.

2.3.1. Methanol-Reformierung auf Cu/ZnO/Si-Modellkatalysatoren

Größeneffekte bezüglich der Wechselwirkung zwischen katalytisch aktiven Cu-Clustern und dem ZnO-Träger wurden kürzlich bei der Erzeugung von Wasserstoff aus Methanol auf

Cu/ZnO-Katalysatoren beobachtet. Dieser als Methanol-Reformierung bezeichnete Prozess ist der Schlüsselschritt bei der Verwendung von Methanol als Primärbrennstoff in Fahrzeugen mit Brennstoffzellenantrieb. Das geeignetste Verfahren für die bordeigene Erzeugung von wasserstoffreichen Gasgemischen ist der autotherme Methanol-Reformierungsprozess [Gl. (6)].^[36]



Allerdings besteht die Anforderung, dass je nach Leistungsbedarf der Brennstoffzelle während des Betriebes die momentanen Partialdrücke von Wasser und Sauerstoff im Reaktionsgemisch variieren. Das heißt, dass ein Katalysator während seiner Lebensdauer häufig wechselnden Bedingungen ausgesetzt ist. Um die Eignung eines Katalysators für diesen Prozess beurteilen zu können, muss demzufolge eine Vielzahl von Reaktionsbedingungen für die Methanol-Reformierung berücksichtigt werden.

Cu/ZnO-Materialien sind wirkungsvolle Katalysatoren für die Methanol-Reformierung zwischen 200 und 300 °C. Es ist gezeigt worden, dass die spezifischen Reaktionsbedingungen die chemischen und strukturellen Eigenschaften der Katalysatoroberfläche stark beeinflussen.^[37] Insbesondere reagiert der Oxidationszustand von Cu sehr empfindlich auf den Partialdruck von Sauerstoff und Wasser in der Reaktionsmischung. Änderungen der Oxidationsstufe von Cu beeinflussen die Aktivität des Katalysators und die Selektivität der Wasserstoffproduktion signifikant.^[38,39]

Der Einfluss der Cu-Clustergröße auf strukturelle Änderungen, die mit der Behandlung von Cu/ZnO-Katalysatoren unter Bedingungen der Methanol-Reformierung einhergehen, wurde an Cu/ZnO/Si-Modellkatalysatoren mit unterschiedlicher Cu-Bedeckung untersucht. Diese Modellkatalysatoren wurden durch thermisches Verdampfen von Cu-Nanoclustern auf eine 100 nm dicke ZnO-Schicht auf einem Silicium(111)-Wafer hergestellt und mit einer Kombination von spektroskopischen und mikroskopischen Techniken charakterisiert.^[40,41] Katalytische Tests wurden über 16 h bei 550 K und in Abwesenheit von Wasser durchgeführt.

Abbildung 3 zeigt das mit XPS bestimmte Verhältnis $\text{Cu}2p_{3/2}/\text{Zn}2p_{3/2}$ und den Oxidationszustand von Cu nach Behandlung unter Bedingungen der Methanol-Reformierung bei unterschiedlichen Molverhältnissen $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ im Reaktionsgemisch. Bei den beiden Cu/ZnO/Si-Modellkatalysatoren, die sich in der Menge des Cu auf ihrer Oberfläche und in der Durchschnittsgröße der trägerfixierten Cu-Cluster unterscheiden, wird bei erhöhtem Sauerstoff-Partialdruck eine Änderung der Cu-Oxidationsstufe von 0 zu +1 beobachtet. Der Sauerstoff-Partialdruck, bei dem die Oxidation von Cu stattfindet, ist eindeutig von der Größe der Cu-Cluster auf der ZnO-Oberfläche abhängig (Abbildung 3). Zur vollständigen Oxidation von Cu ist beim Katalysator mit hoher Cu-Bedeckung (linke Achse) ein $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Molverhältnis von 0.33 ausreichend (die durchschnittliche Höhe der Cu-Cluster beträgt nach AFM-Messungen 5.2 nm). Geringere Bedeckung (rechte Achse) erfordert hingegen ein $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Molverhältnis von >0.4 (durchschnittliche Höhe der Cu-Cluster 2.2 nm). Bei kleinen Cu-Clustern und einem

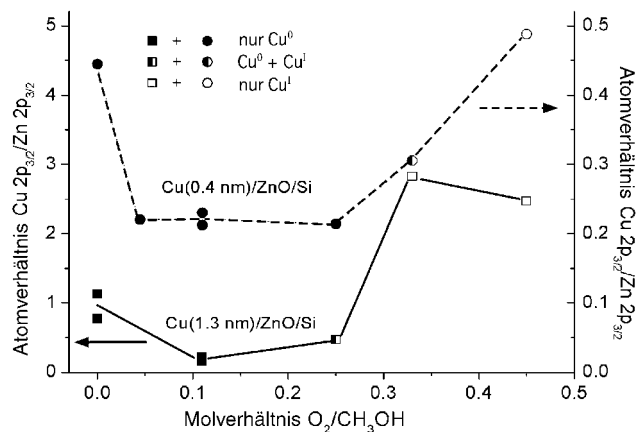


Abbildung 3. Atomverhältnis $\text{Cu}2p_{3/2}/\text{Zn}2p_{3/2}$ (XPS-Messung) nach Behandlung der Modellkatalysatoren $\text{Cu}(0.4 \text{ nm})/\text{ZnO}/\text{Si}$ (rechte Achse) und $\text{Cu}(1.3 \text{ nm})/\text{ZnO}/\text{Si}$ (linke Achse) unter den Bedingungen der Methanol-Reformierung bei unterschiedlichen Molverhältnissen $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ im Zufuhrstrom. In allen Fällen war $T = 550 \text{ K}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ bar}$. Die Zahlen in Klammern geben die nominale Cu-Bedeckung an, berechnet aus der Intensität der $\text{Cu}2p_{3/2}$ - und $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linien im XP-Spektrum unter Annahme eines regelmäßigen Wachstums der Cu-Schicht.

geringen Bedeckungsgrad auf der Oberfläche der Cu/ZnO/Si-Modellkatalysatoren wird eine geringere Reaktivität bezüglich einer Oxidation beobachtet. Das widerspricht der allgemeinen Aussage, dass kleine Metallcluster eine höhere Reaktivität als große Metallaggregate zeigen (siehe Abschnitte 1 und 2.1), und unterstreicht, wie wichtig Trägereffekte für das Verhalten trägerfixierter Nanocluster sein können. Eine Stabilisierung der Cu-Oberfläche gegen Oxidation ist ebenso für sehr dünne Cu-Inseln auf einkristallinen ZnO-(0001)-Oberflächen beobachtet worden.^[42] Die Ursache für diese geringere Reaktivität kleiner Metallcluster gegen Sauerstoff ist sehr wahrscheinlich eine Elektronenabgabe von der Cu-Oberfläche in die darunterliegende ZnO-Schicht.

Die Daten in Abbildung 3 verdeutlichen, dass der Sauerstoff-Partialdruck auch das mit XPS bestimmte Verhältnis $\text{Cu}2p_{3/2}/\text{Zn}2p_{3/2}$ beeinflusst, das im Anschluss an die katalytischen Tests gemessen wurde. Wiederum wird ein signifikanter Größeneffekt beobachtet: Bei Proben mit hoher Cu-Bedeckung (linke Achse) sinkt das $\text{Cu}2p_{3/2}/\text{Zn}2p_{3/2}$ -Verhältnis bei mittleren $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Molverhältnissen stärker als bei Katalysatoren mit geringer Cu-Bedeckung (rechte Achse).

Änderungen in der Morphologie der Cu-Cluster unter den Bedingungen der Methanol-Reformierung wurden an Modellkatalysatoren sowohl bei geringer als auch bei hoher Cu-Bedeckung untersucht. Der Vergleich der Kraftmikroskopie(AFM)-Bilder in Abbildung 4 zeigt, dass die durchschnittlichen lateralen Größen der Cu-Cluster bei allen Modellkatalysatoren nach beiden katalytischen Tests ($\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Molverhältnisse von 0 und 0.11) im Wesentlichen gleich sind. Dies deutet darauf hin, dass die erwähnte Erhöhung des $\text{Cu}2p_{3/2}/\text{Zn}2p_{3/2}$ -Verhältnisses nicht von einer stärkeren Aggregation der Cu-Cluster in Gegenwart von Sauerstoff im Reaktionsgemisch verursacht wird. Die durchschnittliche Höhe der Cu-Cluster im Modellkatalysator mit hoher Cu-Bedeckung vergrößert sich jedoch von 14 auf 19 nm, wenn sich das $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Molverhältnis von 0 auf

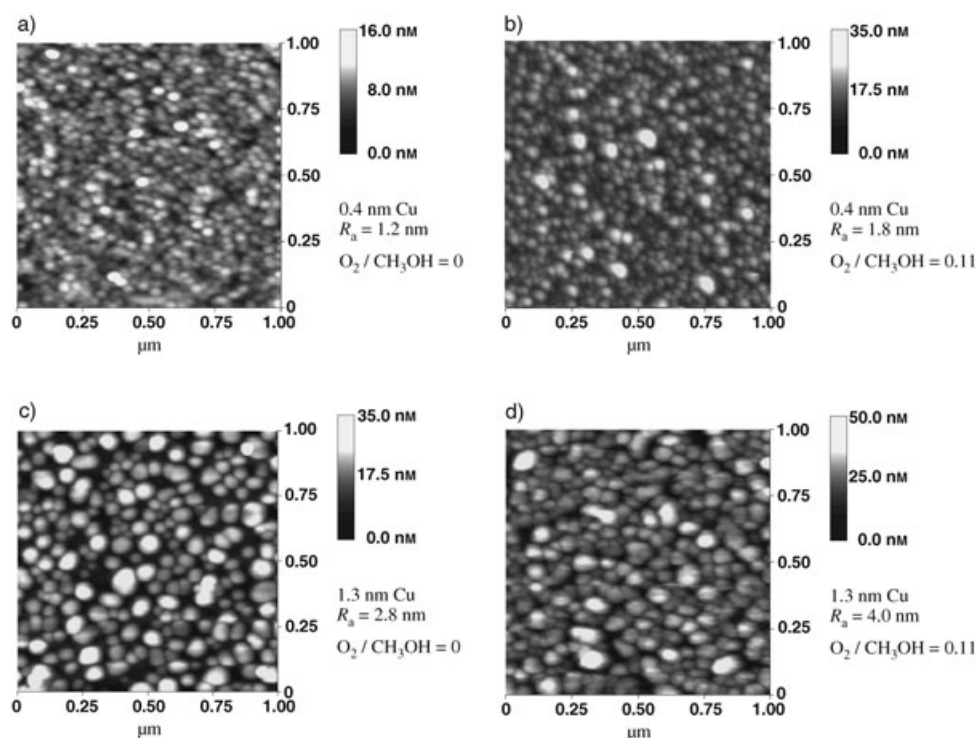


Abbildung 4. AFM-Bilder ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$): a, b) Modellkatalysatoren Cu(0.4 nm)/ZnO/Si; c, d) Modellkatalysatoren Cu(1.3 nm)/ZnO/Si. Alle Proben wurden vor der AFM-Analyse den Bedingungen der Methanol-Reformierung bei 550 K ausgesetzt. Jeweils angegeben ist das $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Molverhältnis sowie die gemessene durchschnittliche Oberflächenrauigkeit. In allen Fällen war dem Reaktionsgemisch kein Wasser zugesetzt.

0.11 erhöht. Diese Vergrößerung ist geringer als beim Modellkatalysator mit niedriger Cu-Bedeckung, hier erfolgt eine Erhöhung von 4 auf 6 nm.

Ar-Ionen-XPS-Tiefenprofilmessungen (siehe Abbildung 5) geben starke Hinweise darauf, dass die teilweise Bedeckung der Cu-Cluster-Oberfläche mit einer dünnen ZnO_x -Schicht die Ursache für die in Gegenwart von Sauerstoff kleineren $\text{Cu}2p_{3/2}/\text{Zn}2p_{3/2}$ -Verhältnisse und die größere durchschnittliche Höhe der Cu-Cluster ist. Die Tiefenprofile

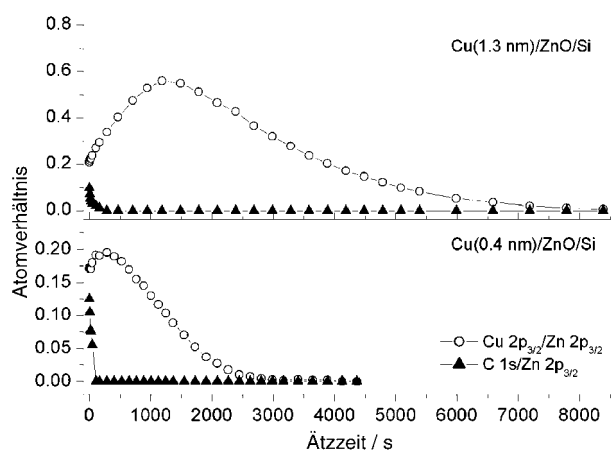


Abbildung 5. XPS-Tiefenprofile von Cu(0.4 nm)/ZnO/Si (unteres Feld) und Cu(1.3 nm)/ZnO/Si (oberes Feld) nach Methanol-Reformierung bei 550 K mit einem $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Molverhältnis von 0.11 und einem wasserfreien Reaktionsgemisch. Die kinetische Energie der auftretenden Ar-Ionen war 1.0 keV.

der beiden untersuchten Modellkatalysatoren sind qualitativ ähnlich. Sie resultieren durch ein Entfernen der ZnO_x -Schicht, die die Cu-Oberfläche überzieht, wobei die Lage des maximalen $\text{Cu}2p_{3/2}/\text{Zn}2p_{3/2}$ -Verhältnisses (als Funktion der Ätzeit) von der Cu-Bedeckung abhängt. Dies weist darauf hin, dass die Clustergröße die Migration von ZnO über die Cu-Oberfläche beeinflusst. Beim Cu(0.4 nm)/ZnO/Si-Modellkatalysator wird das Maximum eher erreicht als beim Cu(1.3 nm)/ZnO/Si-Modellkatalysator, was bedeutet, dass die ZnO_x -Schicht bei kleinen Cu-Clustern mit niedriger Cu-Bedeckung merklich dünner ist als bei größeren Cu-Clustern. Gestützt wird diese Schlussfolgerung durch AFM-Messung, denen zufolge bei einer Erhöhung des $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Molverhältnisses von 0 auf 0.11 bei Modellkatalysatoren mit niedriger Bedeckung die durchschnittliche Höhe der Cu-Cluster in geringerem Maße ansteigt als bei den Katalysatoren mit höherer Bedeckung (siehe Abbildung 4). Ein Zusammenhang zwischen der beobachteten Größenabhängigkeit der Oxidation von Cu und der Migration von ZnO während der Methanol-Reformierung erscheint wahrscheinlich. In beiden Fällen scheinen kleine Cu-Cluster weniger reaktiv zu sein und sich einer strukturellen Veränderung stärker zu widersetzen. Es kann spekuliert werden, dass die ZnO-Migration auf den Cu-Cluster durch eine Bedeckung der Cu-Oberfläche mit adsorbiertem atomarem Sauerstoff beschleunigt wird. In der Literatur finden sich Berichte, wonach die Bedeckung der aktiven Cu-Oberfläche mit ZnO signifikant zur Desaktivierung kommerzieller Cu/ZnO-Katalysatoren in der Methanol-Reformierung beiträgt.^[37,43] Die beobachtete Größenabhängigkeit dieser Oberflächenveränderung

bietet Möglichkeiten für das Design neuartiger Cu/ZnO-Katalysatoren mit höherer Stabilität.

3. Edelmetall-Nanopartikel als Katalysatoren für Brennstoffzellen

Brennstoffzellen mit Polymerelektrolytmembran (PEFCs) und Phosphorsäure-Brennstoffzellen (PAFCs) arbeiten bei Temperaturen unter 100 °C bzw. bei etwa 200 °C und fungieren als Funktionseinheiten mit niedriger Spannung und hoher Stromdichte. Der Strom wird durch die elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden erzeugt. Bei diesen Betriebstemperaturen ist selbst für die Wasserstoff-Oxidation (HOR, „hydrogen oxidation reaction“) und für die Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR, „oxygen reduction reaction“) ein hoch disperser Katalysator mit einer großen aktiven Oberfläche notwendig. Wegen ihrer guten elektrokatalytischen Eigenschaften und ihrer Korrosionsbeständigkeit in saurer Umgebung sind Platin und Platinlegierungen die Elektrodenmaterialien der Wahl.

In der Vergangenheit häufig eingesetzt wurde das durch Reduktion eines Platinsalzes erzeugte Platinschwarz, das typische Oberflächen zwischen 25 und 30 m² g⁻¹ und Teilchengrößen um 10 nm aufweist.^[44] Die Platinpartikel werden zusammen mit Polytetrafluorethylen (PTFE) als Bindemittel in die aktive Schicht einer Gasdiffusionselektrode der Brennstoffzelle eingebracht, wobei sich ein Durchdringungsnetzwerk bildet. Typische Platinbeladungen, die mit Platinschwarz erreicht werden, liegen im Bereich von mehreren mg cm⁻². Die Elektrode enthält außerdem eine „zweite“ poröse Struktur, z. B. mit einer PTFE-Suspension imprägniertes Kohlegewebe oder Kohlepapier, die den Transport der Reaktanten (H₂, O₂) zur und den Abtransport des Produktes (H₂O) von der elektrochemisch aktiven Grenzfläche ermöglicht. Gleichzeitig dienen diese porösen Strukturen als Stromabnehmer, die den Strom von der elektrochemischen Grenzfläche zum Zellengehäuse (bipolare Platte) leiten.^[45]

Bei der kommerziellen Nutzung der Brennstoffzellentechnologie stellt sich nach wie vor die Kostenfrage, unter anderem wegen des in der Zelle verwendeten Edelmetalls. Die Erzeugung größerer aktiver Oberflächen bei geringerem Edelmetallgehalt, d. h. geringeren Teilchengrößen, ist deshalb ein zentrales Thema in der gegenwärtigen Elektrokatalyseforschung.

3.1. Nanopartikel auf Kohlenstoffträgern als Vorstufen für Gasdiffusionselektroden in Brennstoffzellen

3.1.1. Pt- und PtM-Nanopartikel für die ORR

Bereits vor 30 Jahren sind Nanopartikel aus Platin und Platinlegierungen als Elektrokatalysatoren in den ersten PAFC-Prototypen zum Einsatz gekommen.^[46] Für die kommerzielle Anwendung in Brennstoffzellen hatten diese Katalysatoren drei Anforderungen zu erfüllen: hohe Leistung (große Oberfläche), niedrige Kosten (kleine Partikel, dünne Schichten) und Langlebigkeit (Korrosionsbeständigkeit in der sauren Umgebung). Da ausschließlich das Platin als Edelmetall in der korrosiven Umgebung einer PAFC bestän-

dig ist, bestand das Ziel darin, Pt-Katalysatoren mit großer Oberfläche herzustellen, um so das Platin möglichst effektiv zu nutzen. Im Unterschied zu Gasphasenreaktionen, bei denen oxidische Substrate eingesetzt werden, verlangt die elektrochemische Anwendung ein leitfähiges Substrat. Industrieruß („carbon black“) in vielen Varianten ist das am besten geeignete Material.^[47] Um die Größe und Zugänglichkeit der Platin-Partikel besser steuern zu können, wurde das Verfahren der Abscheidung aus Solen eingeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Gesamtoberfläche der Platinkristallite von der BET-Oberfläche der Kohle abhängt.^[48] Fein verteiltes Platin auf Kohle mit einer BET-Oberfläche von ca. 250 m² g⁻¹ (XC-72; Cabot) wurde in den vergangenen Jahren zum Standard in der Brennstoffzellenforschung. Je nach Platinbeladung (mg Pt pro mg C) wird dabei eine Platinoberfläche von bis zu 180 m² pro g Pt erreicht.

Um 1980 sind die ersten trägerfixierten Nanopartikel aus Pt-Legierungen, PtV/C, synthetisiert worden. Sie zeigten eine etwas höhere spezifische Aktivität in der Sauerstoff-Reduktionsreaktion als reines Platin.^[49] In der Folgezeit wurden viele andere binäre und sogar ternäre Legierungen in Form von Nanopartikeln auf Kohlenstoffträgern hergestellt, ebenfalls mit höherer spezifischer Aktivität als Platin. Der Grund für diese höhere Aktivität ist noch immer Gegenstand der Diskussion (siehe Abschnitt 3.1.2).

In einem als „Electrocatalyst by Design“ bezeichneten Ansatz^[50] wurden binäre Pt_xCo_y- und Pt_xNi_y-Legierungen auf ihre Aktivität in der Sauerstoff-Reduktionsreaktion getestet.^[51,52] Bei diesem Verfahren geht man von einer wohldefinierten Oberfläche der Legierung aus, charakterisiert dann das Katalysatorpulver PtM/C und testet schließlich reale (kommerzielle) Gasdiffusionselektroden in Brennstoffzellen (Abbildung 6). Polykristalline glatte Legierungselektroden wurden hergestellt, durch Sputtern und Temperzyklen gereinigt und hinsichtlich ihrer Oberflächenzusammensetzung durch Auger-Spektroskopie und Beugung niederenergetischer Elektronen charakterisiert. Bei Legierungen der Zusammensetzung PtM (M = Co, Ni) und Pt₃M wurden wohldefinierte Oberflächen erhalten. Ihr elektrochemisches Verhalten wurde in einer Basisstudie für PtM-Nanopartikel auf einem XC-72-Träger untersucht. Mit der rotierenden Ring-

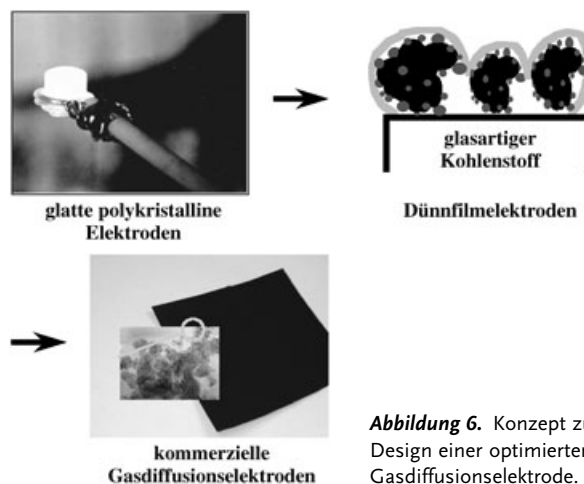
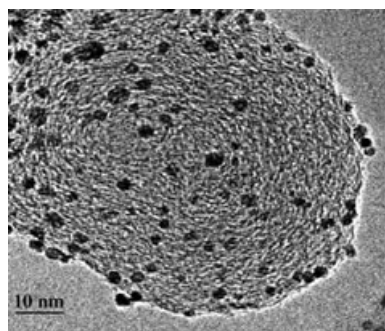
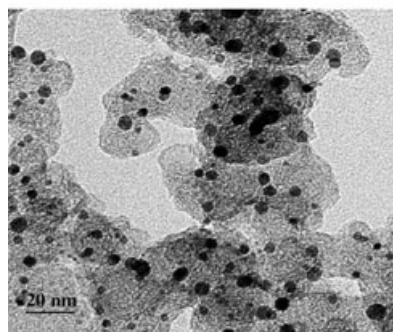


Abbildung 6. Konzept zum Design einer optimierten Gasdiffusionselektrode.

Scheibe-Elektrode (RRDE) wurden kommerzielle PtM/C-Katalysatoren (E-TEK) auf ihre Aktivität in der elektrochemischen Sauerstoff-Reduktionsreaktion getestet (Dünnschichtelektrode; Abbildung 6, Mitte).^[53] Alle Experimente wurden in 0.1M HClO₄ zwischen Raumtemperatur und 60°C ausgeführt. Exemplarisch sind in Abbildung 7 hochaufgelöste Elektronenmikroskopie(HREM)-Aufnahmen von



Pt/Vulcan



PtCo/Vulcan

Abbildung 7. HREM-Aufnahme von Pt/Vulcan und PtCo/Vulcan. Vulcan XC-72 ist ein nicht-graphitierter Kohlenstoffträger der Firma Cabot mit einer BET-Oberfläche von 220 m² g⁻¹.

PtCo/C und Pt/C gezeigt. Die Partikelgrößenverteilung der vier Katalysatoren ist in Abbildung 8 dargestellt.

Der kommerzielle PtCo/C-Katalysator wurde außerdem als „aktive Schicht“ in einer kommerziellen Gasdiffusionselektrode eingesetzt (Abbildung 6, rechts) und in H₂/O₂-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen getestet. Eine an den Modellelektroden durchgeführte kinetische Analyse ergab eine geringe, aber reproduzierbare Erhöhung der Aktivität. Die Steigerung pro Einheit der Elektrodenfläche entsprach etwa dem Faktor 1.5 bei massiven Elektroden, 1.5 bis 2 bei trägerfixierten Katalysatoren mit 75 % Pt und 2 bis 3 für den Katalysator aus 50 % PtCo/Vulcan (pro mg Pt) (Abbildung 9). Die Peroxidausbeuten, Tafel-Steigungen und effektiven Aktivierungsenthalpien der Elektroden und Katalysatoren (mit Ausnahme des Katalysators 50 % PtNi/Vulcan) sind sehr ähnlich. Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass für alle untersuchten Elektroden und Katalysatoren der gleiche Reaktionsweg und geschwindigkeitsbestimmende

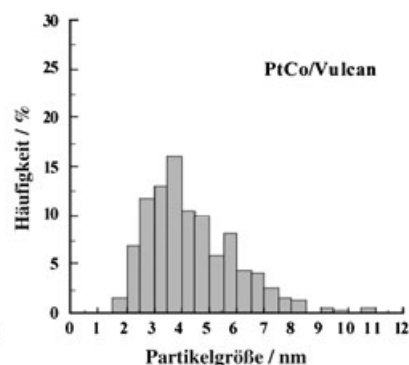
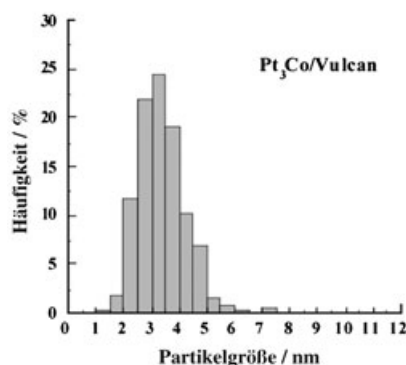
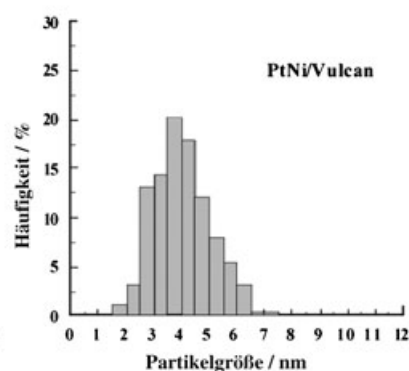
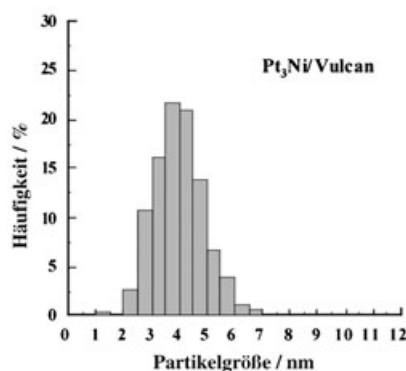
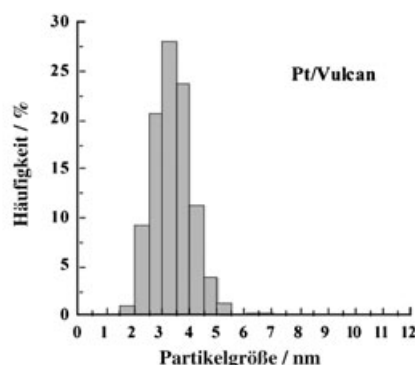


Abbildung 8. Aus HREM-Bildern bestimmte Partikelgrößenverteilungen für Pt/Vulcan und die vier binären Legierungskatalysatoren.

Schritt gilt. Es wurde vorgeschlagen, dass sich die Beschleunigung auf den präexponentiellen Faktor in der konventionellen Theorie des Übergangszustands auswirkt. Jedoch kann nur darüber spekuliert werden, warum dies gerade durch das Legieren mit Ni oder Co geschieht.

Die Anwendung der kommerziellen PtCo-Gasdiffusionselektrode (E-TEK) in einer Brennstoffzelle wurde untersucht. Ihre Aktivität als PEFC-Kathode ist etwas geringer als die einer Pt-Gasdiffusionselektrode mit gleicher Edelmetallbeladung (bezogen auf die geometrische Stromdichte).^[54] Dieses unerwartete und unerwünschte Verhalten ist noch nicht vollständig verstanden. Mögliche Ursachen sind unterschiedliche Benetzungseigenschaften des Katalysators oder modifizierte Oberflächenzusammensetzungen, auch Abweichungen von der vom Hersteller angegebenen Metallbeladung oder Veränderungen innerhalb der Elektrode kommen infrage. Eine weitere Ursache für die geringere katalytische Aktivität könnte eine Reifung der PtCo-Partikel während der

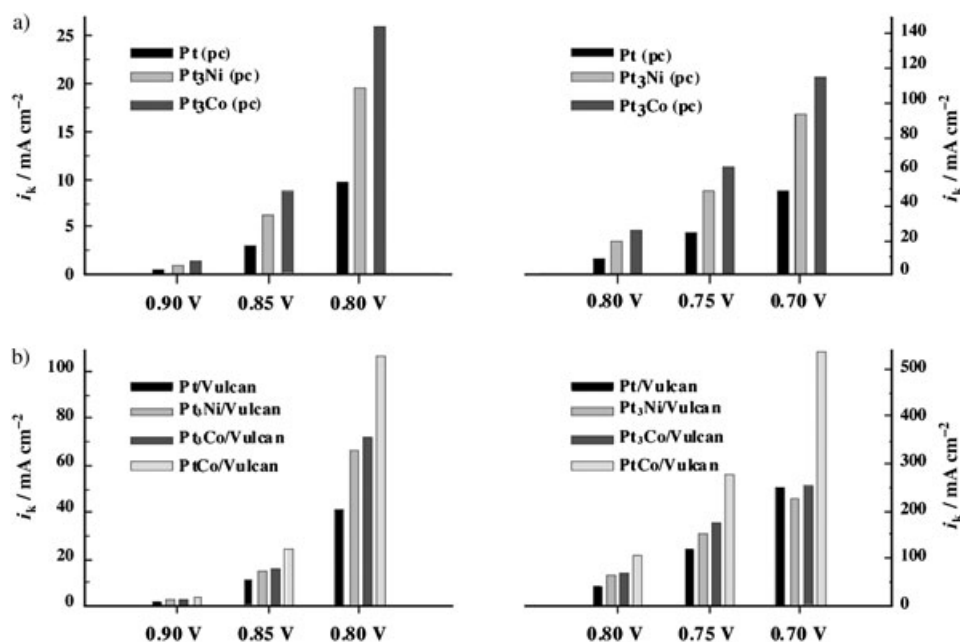


Abbildung 9. Kinetische Stromdichten i_k bei unterschiedlichen Potentialen für die polykristallinen Elektroden (a) und die Dünnschichtelektroden (b) bei 60 °C und 1600 Upm in Anoden-Ablenkringung, normalisiert auf die geometrische Elektrodenfläche (0.283 cm^2); Potentiale beziehen sich auf die reversible Wasserstoff-Elektrode.

Präparation der Elektrode sein; hierauf weist eine TEM-Partikelgrößenanalyse hin.^[54]

Es verbleibt die Frage, weshalb Nanopartikel aus Legierungen aktiver sind als reine Pt-Partikel. Verschiedene Faktoren, die sich nur schwer auseinanderhalten lassen, könnten zu einer höheren Aktivität beitragen. Die Legierungskomponente kann die Verteilung der Inseln des gegebenen Metalls verändern (Ensembleeffekt), und sie kann die lokale Bindungsgeometrie (struktureller Effekt) oder direkt die Reaktivität des Platin-Oberflächenatoms (elektronischer Effekt) modifizieren. Einige dieser Effekte wurden bereits früher herangezogen,^[48,49,55] um die erhöhte Aktivität von Pt-Legierungen zu erklären. Die Idee, die Aktivität von Platin-Oberflächenatomen zu modifizieren, wurde kürzlich zu einem Konzept weiterentwickelt, das auf Partikel mit einem unedlen Metallkern und einer Hülle aus einem Metall der Platingruppe (PGM) zurückgreift.^[56] Das Ziel dieser Studien ist ein einheitliches Konzept zum Aufbau von Anoden- und Kathodenkatalysatoren auf der Grundlage von bimetallic PGM-Nanopartikeln mit „Traubenstruktur“, wobei für Hülle und Kern bei Anode und Kathode unterschiedliche Metalle verwendet werden. Gegenwärtig werden Nanopartikel mit einem Metallkern aus Rhenium sowie Platin und Palladium als PGMs diskutiert.

3.1.2. Nanopartikel aus Platinlegierungen zur Wasserstoff-Oxidation in Gegenwart von CO

Nanopartikel aus Pt-Legierungen, wiederum auf einem Kohlenstoffmaterial als Träger, werden als Anodenkatalysatoren bei der Oxidation von Wasserstoff (HOR) eingesetzt, insbesondere, um sie gegen CO-haltige Brennstoffe aus einem Reformierungsprozess (Methanol, Benzin) tolerant

zu machen. Pt wird mit Metallen wie Ru, Sn, Mo usw. legiert, wobei sauerstoffhaltige Spezies (RuO_x) erhalten werden, die (bei niedrigen Überpotentialen gegen die dynamische Wasserstoffelektrode, DHE) auf Pt adsorbiertes CO oxidieren. Anodenelektroden gleicher Edelmetallbeladung (ca. 0.6 mg cm^{-2} geometrische Fläche) und ähnlicher formaler Zusammensetzung (Typ A: $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$, Typ B: $\text{Pt}_{40}\text{Ru}_{60}$) zeigen in Brennstoffzellenexperimenten ein sehr unterschiedliches Verhalten bezüglich ihrer „praktischen“ CO-Toleranz (Abbildung 10). Die Elektrode des Typs A (E-TEK) enthält PtRu- und RuO_x -Nanopartikel auf einem Träger aus Vulcan XC-72,^[57] während Elektroden des Typs B (Tanaka Kinzoku) aus wasserhaltigen PtRu-Oxiden auf einem Koh-

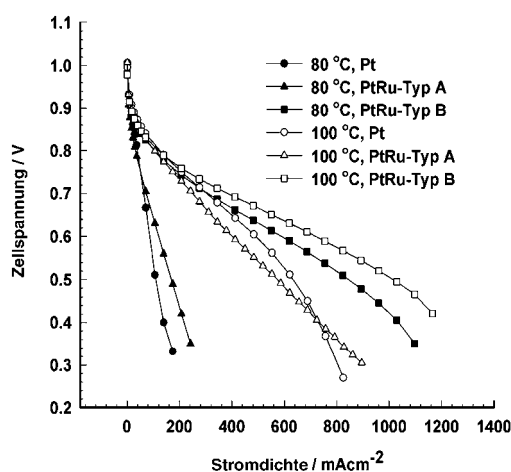


Abbildung 10. Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle für die drei Anoden mit Pt- und PtRu-Nanopartikeln in der aktiven Schicht bei 80 °C und 100 °C.

lenstoffträger mit großer Oberfläche (HASC, ca. 800 m²) bestehen.^[58,59] Abbildung 11 gibt die Beziehung zwischen der CO-Adsorption auf Pt (in milli-Langmuir pro g Pt) und der

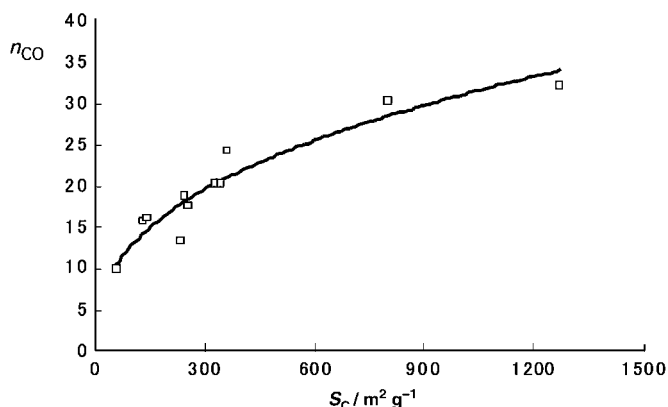


Abbildung 11. Beziehung zwischen der Menge des auf dem Katalysator adsorbierten CO, n_{CO} (in milli-Langmuir pro g Pt), und der spezifischen Oberfläche des Kohlenstoffträgers, S_C (Angaben der Firma Tanaka).

Größe der Kohlenstoffoberfläche wieder. Das Diagramm verdeutlicht die sehr guten Eigenschaften des HASC-Materials als Nanopartikel-Substrat. Die Anodenelektroden unterscheiden sich weiterhin im Metall/Kohlenstoff-Verhältnis: 20 Gew.-% Metall bei Typ A und 54 Gew.-% Metall bei Typ B (siehe Abbildung 12). Die unterschiedlichen Impedanzspektren der beiden Katalysatoren (Abbildung 13) werden mit der CO-Adsorption auf der Pt-Komponente der Legierungen erklärt.^[59–61]

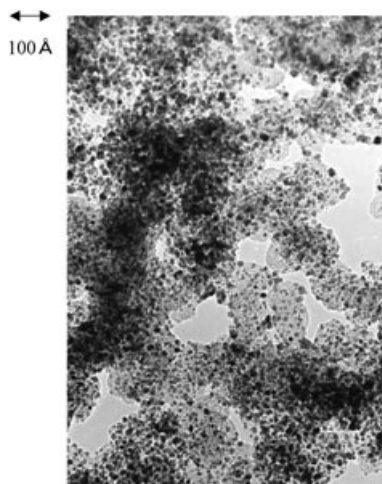


Abbildung 12. Elektronenmikroskopische Aufnahme des PtRu-Katalysators mit einer [Pt/(Pt+Ru)]-Metallbeladung von 54 Gew.-%.

3.1.3. Herstellung von Nanopartikeln unter Verwendung von Kolloiden

Eine neuartige Methode zur Synthese von Pt- und legierten Pt-Nanopartikeln definierter Größe für Anwendungen in Brennstoffzellen beruht auf der Erzeugung von stabilisierten

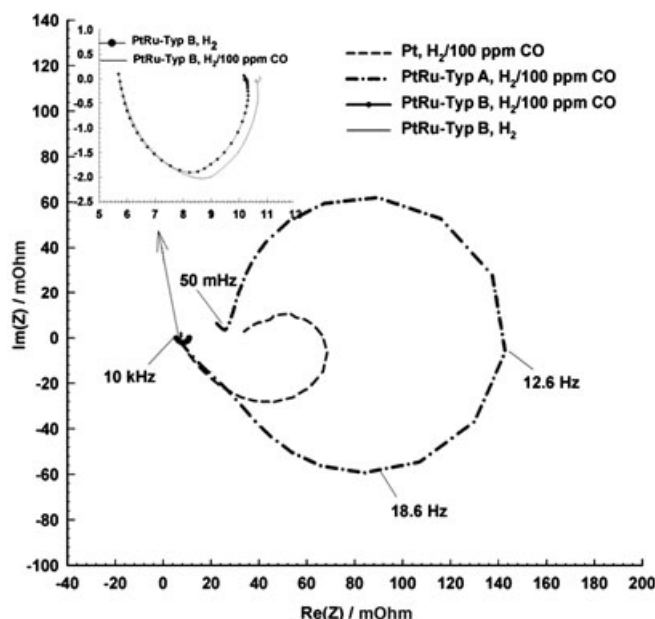


Abbildung 13. Nyquist-Diagramme der gemessenen Zellimpedanz für verschiedene Anoden bei 100°C und 500 mA cm⁻². Als Brennstoff wurde entweder reines H₂ oder H₂/100 ppm CO verwendet.

Kolloiden aus metallorganischen Spezies (Abbildung 14).^[62,63] Dieses Verfahren umfasst zunächst die Herstellung von Kern-Schale-Kolloiden, stabilisiert durch NR₄X- oder Organoaluminium-Schalen, als Vorstufen mit definierter Partikelgrößenverteilung. Die Vorstufen, die noch immer die Stabilisatorschale enthalten, werden mit einem Kohlenstoffträger gemischt und bei etwa 250°C zuerst in einer O₂- und dann in einer H₂-Atmosphäre wärmebehandelt. Durch diesen Prozess wird die Schale entfernt, sodass die bloßen Nanopartikel am Träger haften bleiben. Binäre Kolloide wie PtRu, PtSn und PtMo sowie ternäre Kolloide wie PtRuMo_x (M = W, Mo, V) wurden auf diese Weise hergestellt und auf ihre CO-Toleranz als HOR-Katalysatoren sowie in der direkten Oxidation von MeOH getestet.^[64] Bei den ternären Legierungen wurde gezeigt, dass die durch MeO_x belegte Oberfläche und die elektrochemisch aktive Edelmetalloberfläche um die Oxidation von MeOH konkurrieren.^[64]

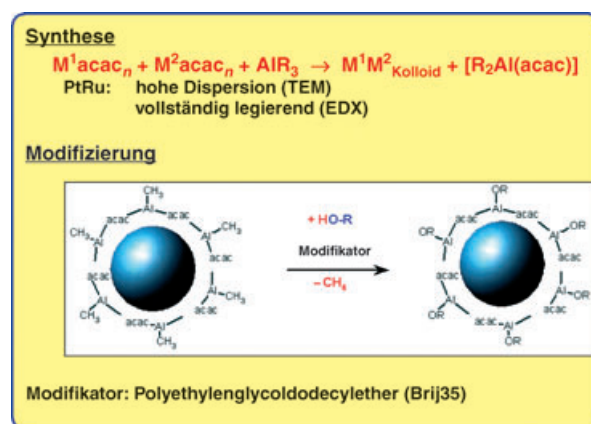


Abbildung 14. Synthese von Nanopartikeln aus metallorganischen Vorstufen.^[62,63]

3.1.4. Pt-Nanopartikel auf Kohlenstoff-„Nanohörnern“ als Träger

Vor kurzem wurde über die Entwicklung von Pt-Nanopartikeln auf Kohlenstoff-„Nanohörnern“ (Nanoröhren mit unregelmäßiger, hornähnlicher Gestalt) als Trägermaterial und ihre Anwendung in aktiven Schichten von Brennstoffzellenelektroden berichtet.^[65] Laut dieser Studie wurden unter den Arbeitsbedingungen von Brennstoffzellen Pt-Partikel erhalten und stabilisiert, die etwa halb so groß sind wie jene auf Aktivkohleträgern wie Vulcan XC-72.

3.2. Ensembles von Nanopartikeln in der Aktivschicht der Gasdiffusionselektroden von Brennstoffzellen

3.2.1. Charakteristiken aktiver Schichten

Brennstoffzellen enthalten Ensembles von Platin- oder legierten Platin-Nanopartikeln auf Kohlenstoffträgern, die, im Verbund mit einem Bindemittel (normalerweise PTFE-Partikel), als elektrokatalytische Schicht fungieren, die mit dem Elektrolyten, d.h. der protonenleitenden Polymerelektrolytmembran in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, kontaktiert ist.^[45] Wie in der Literatur ausführlich diskutiert wurde, ist für eine optimale Leistung der Brennstoffzelle eine optimierte Dreiphasengrenze zwischen elektronischer (Elektrokatalysator), ionischer (Elektrolyt) und gasförmiger Phase (Reaktanten, Produkte) erforderlich.

Aktivschichten aus Platinschwarz-Partikeln, die mit einem Membranelektrolyten verbunden sind, haben sich unter den Betriebsbedingungen von Brennstoffzellen recht gut bewährt. Allerdings muss die Elektrolytphase aktiv in die Aktivschicht aus Platinpartikeln auf dem Kohlenstoffträger eingeführt werden. Ein erster Ansatz bestand darin, die aktive Schicht der Elektrode durch Heißpressen in die Membranoberfläche einzudrücken.^[66] Später gelang es mit der Einführung von gelösten Membranmaterialien („flüssiges Nafion“, DuPont), bereits gebildete aktive Schichten (Netzwerk von Pt/C-Partikeln plus gesinterte PTFE-Partikel als Binder) mit dem flüssigen Ionomer zu imprägnieren. Es wurde klar gezeigt, dass die elektrochemische Kupplung zwischen den Platin-Nanopartikeln und dem Elektrolyten durch die Imprägnierung verbessert wird und zu einer höheren Leistung der Brennstoffzelle führt.^[67] Bei diesen Experimenten wurde stets vor der Imprägnierung mit dem flüssigen Ionomer die aktive Schicht auf die poröse Gasdiffusionsschicht (Kohlenstoffsubstrat, Kohlegewebe oder -papier) präpariert.

Einen weiteren Fortschritt brachte eine im Los Alamos Laboratory entwickelte Klebtechnik („Decal-Verfahren“).^[68] Bei dieser Methode wird aus der ionischen Phase (dem flüssigen Nafion), dem Binder (PTFE) und den Pt/C-Partikeln eine Tinte hergestellt, auf ein inertes Substrat (Decal) gegossen und getrocknet. Die getrocknete Schicht wird anschließend auf die Membran überführt und durch Heißpressen eingedrückt. Auf diese Weise lassen sich dünnere aktive Schichten herstellen (ca. 5 μm Dicke) als mit der vorherigen Methode (30–40 μm), was geringere Platinbeladungen ermöglicht und sogar zu verbesserten Transporteigenschaften führt. Inzwischen haben mehrere kommerzielle

Anbieter diese Entwicklung aufgegriffen und die Produkte unter der Bezeichnung „katalysatorbeschichtete Membranen“ (CCMs, „catalyst-coated membranes“) auf den Markt gebracht.

Es verbleibt noch das Problem, die elektrochemische Kupplung zwischen dem dreidimensionalen Netzwerk von kohlenstofffixierten Pt-Partikeln, im Verbund mit der ionischen Phase und dem Bindemittel, und dem „festen“ Polymerelektrolyt zu untersuchen. Es wurde ein Modellsystem mit definierten mikrostrukturierten Kohlenstoffoberflächen (glasartiger Kohlenstoff) entwickelt, die auf unterschiedliche Weise mit Platin bedeckt werden können (Abbildung 15).^[69]

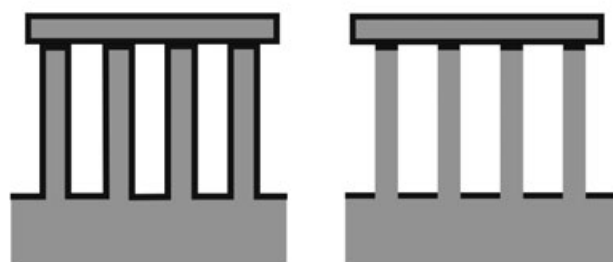


Abbildung 15. Modellsystem zur Charakterisierung der elektrokatalytischen Effekte an der Grenzfläche zwischen aktiver Schicht und protonenleitender Membran. Die Strukturen (50 μm Kanalweite) wurden durch Mikrosägen hergestellt; durchgängige (links) oder unterbrochene Platinschichten (rechts) können durch Sputtern aufgetragen werden.^[69]

Es lassen sich Modellsysteme konstruieren, die aktiven Schichten aus Platinschwarz oder Platin/Kohlenstoff-Partikeln entsprechen. In cyclovoltammetrischen Analysen wurden überzeugende Übereinstimmungen zwischen den Modellsystemen und in der Anwendung befindlichen Gasdiffusionselektroden (E-TEK, Pt-Black, 4 mg cm^{-2} ; E-TEK, Pt/C, 0,6 mg cm^{-2} , 20 % Pt/C) festgestellt. Auch andere elektrochemische Techniken wie die AC-Impedanzspektroskopie können zur Charakterisierung dieser besonderen Schnittstelle anhand des Modellsystems herangezogen werden. Derzeit befinden sich Strukturierungstechniken in Entwicklung, die die Möglichkeiten der Mikrostrukturierung glatter Kohlenstoffträger erweitern.^[70]

3.2.2. Neue Techniken zur Herstellung aktiver Schichten

Ein neuer Ansatz zur Synthese nanostrukturierter Pt- und PtRu-Partikel an der Grenzfläche zum festen Polymerelektrolyten ist kürzlich beschrieben worden.^[71] In diesem Verfahren zur Herstellung von katalysatorbeschichteten Membranen (CCMs) als „Rollenware“ wurden ein neuartiges Katalysatorträgersystem und ein spezieller Abscheidungsprozess angewendet, die niedrigere Beladungen und einfachere Trocknungsprozesse ermöglichten. Das Katalysatorträgersystem ist ein nichtstrukturierter dünner Film aus einer einzelnen Schicht dicht verteilter, geordneter Faserkristalle („whisker“) des organischen Pigments Perylenrot (*N,N*-

Di(3,5-xylyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)). Dieses Material ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln, Säuren und Basen unlöslich und über den gesamten relevanten Potentialbereich für Anwendungen in H_2/O_2 -Brennstoffzellen elektrochemisch stabiler gegen Auflösung als Platin. Perylenrot wurde im Vakuum abgeschieden und durch Tempern in eine orientierte Whisker-Phase überführt. Diese nanostrukturierten Trägerelemente haben eine Teilchendichte zwischen 3 und 5 Milliarden Partikel pro cm^{-2} bei einem Aspektverhältnis (Länge zu Breite) von etwa 10. Der nanostrukturierte dünne Film wird im Trockenvakuum-Verfahren auf einem Netz als Zwischensubstrat erzeugt, mit Multielement-Katalysatoren beschichtet und zur Fertigung der CCM auf eine protonenleitende Membran aufgebracht. Die nanostrukturierte Dünnelektrode auf der CCM enthält keinen Kohlenstoff und hat eine Dicke im Submikrometerbereich (Abbildung 16).

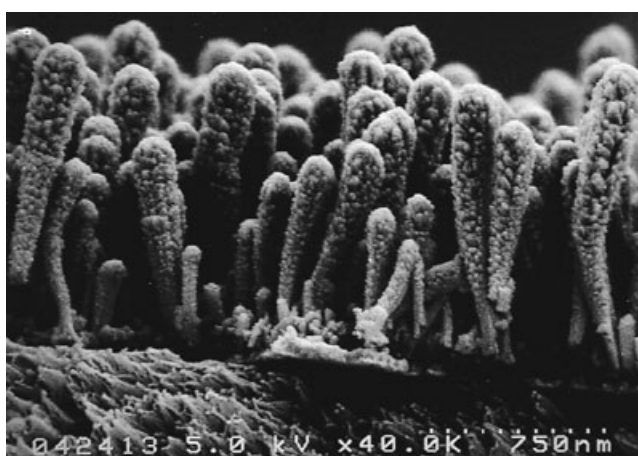


Abbildung 16. Nanostrukturierte Dünnelektrode, bestehend aus Pt-Partikeln auf Faserkristallen von Perylenrot (aus Lit. [71]).

Die Katalysatoraktivität in der Sauerstoff-Reduktionsreaktion pro Einheit elektrochemischer Pt-Oberfläche übertrifft die Aktivität feinverteilter Elektroden auf Kohlenstoffträgern um ein Mehrfaches. Darüber hinaus wird spekuliert, dass diese Technik für andere Aspekte der Brennstoffzellenentwicklung Vorteile bieten könnte, z. B. was die Brennstoffauslastung und Befeuchtung betrifft.

Ein etwas anderes Verfahren zur Erzeugung nanostrukturierter Pt-Partikel in einer Kohlenstoffmatrix wird gegenwärtig in unserem Labor entwickelt.^[72] Hierzu untersuchten wir die gleichzeitige Abscheidung von Platin und Kohlenstoff sowohl auf glatten als auch auf porösen Substraten durch Co-Sputtering.^[58,73,74] Bei Schichtdicken im Bereich von 1 bis 2 μm wurden Beladungen von 0.2 bis 1.2 $mg(Pt)cm^{-2}$ bei Pt/(Pt+C)-Verhältnissen zwischen 43 und 90 % erzielt. Laut elektrochemischer Messungen der Wasserstoff-Desorption bei Unterpotential (H_{upd} ; „hydrogen underpotential desorption“) wurden spezifische Platinoberflächen von etwa 100 $cm^2_{real}/cm^2_{geometric}$ erhalten.

Die nanostrukturierte Morphologie von Platin innerhalb der Kohlenstoffmatrix wurde mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), anomaler Röntgenkleinwinkelstreuung

(ASAXS) und Elektronenmikroskopie (HRTEM, SEM) untersucht. Die Streukurven können mit einem „Zonenmodell“ interpretiert werden,^[75] das den Einfluss von Substrattemperatur und Druck des Sputtergases auf die Schichtmorphologie beschreibt. Die Daten können gemäß einer Säulenstruktur aus verschiedenen Anordnungen perfekt ausgerichteter Säulen modelliert werden, die jeweils aus $N_s = 6$ einzelnen säulenförmigen Strukturelementen bestehen (Abbildung 17).

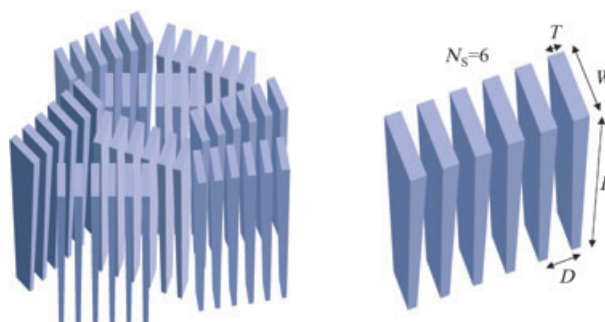


Abbildung 17. Teil einer säulenartigen Modellstruktur (links), aufgebaut aus verschiedenen Anordnungen perfekt ausgerichteter Säulen. Jede Säule besteht aus $N_s = 6$ einzelnen säulenförmigen Strukturelementen (rechts). Bei einer realen Säulenstruktur sind diese Anordnungen zusätzlich gegeneinander verkippt.

Typische Werte, die aus einem Kurvenangleich an die Streukurven erhalten wurden, sind $W = 0.2$ nm, $T = 0.1$ nm, $L = 0.2\text{--}1$ μm , $D = 0\text{--}3$ nm. Aus diesen geometrischen Parametern können Werte für die Rauigkeit der spezifischen aktiven Oberfläche für unterschiedliche Pt/C-Verhältnisse berechnet werden. Diese stimmen gut mit den durch Cyclovoltammetrie bestimmten Werten überein.

4. Kohlenstoff-Nanopartikel in der Elektrochemie

Kohlenstoff in seinen verschiedenen Modifikationen spielt bei fast allen Arten elektrochemischer Speicherelemente eine wichtige Rolle.^[76] Wegen seiner guten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, niedrigen Dichte, hinlänglichen Korrosionsbeständigkeit sowie relativ geringen elektrochemischen Oxidations- und Reduktionsaktivität ist Kohlenstoff ein interessantes Material für passive und elektroaktive Komponenten elektrochemischer Bauelemente. Hinzu kommt, dass Kohlenstoffmaterialien in einer Vielzahl von Modifikationen, z. B. als Pulver, Fasern und feste oder poröse Lagen, zu geringen Kosten hergestellt werden können.^[76,77] Entsprechend dieser Eigenschaften wird Kohlenstoff in Batterien, Niedertemperatur-Brennstoffzellen, elektrochemischen Kondensatoren sowie für die elektrochemische Synthese und die Elektroanalyse verwendet.

Kohlenstoff wird in Batterie-Elektroden und Brennstoffzellen als Trägermaterial für Edelmetalle und andere Elektrokatalysatoren eingesetzt. Die Diffusionsschicht in gasverbrauchenden Elektroden von Metall-Luft-Batterien oder Brennstoffzellen besteht aus Kohlenstoff in der Form von Pulver, Gewebe oder Papier. Wie bereits in Abschnitt 3

erwähnt, wird Kohlenstoff als Kompositmaterial der bipolaren Platten von Niedertemperatur-Brennstoffzellen verwendet. Auch glasartiger Kohlenstoff wurde zur Fertigung mikrostrukturierter bipolarer Platten für die Untersuchung der Katalysatorbelastung in Brennstoffzellen eingesetzt. In Form von Graphitpulvern oder Graphitfasern wird Kohlenstoff als leitfähiges Additiv in Elektroden elektrochemischer Bauelemente verwendet, z. B. in Zellen vom Leclanché-Typ, um die Leistung der MnO_2 -Kathode zu erhöhen. Die große Oberfläche und die Doppelschichtkapazität von Kohlenstoffelektroden werden in kommerziellen elektrochemischen Kondensatoren genutzt.

Kohlenstoff kann als elektroaktives Elektrodenmaterial in elektrochemischen Bauelementen verwendet werden. Seine Eigenschaft, sowohl Anionen als auch Kationen zu interkalieren, wird in Interkalationsbatterien zur Ladungsspeicherung genutzt. In Lithiumionenbatterien z. B. wird Graphit als negative Elektrode verwendet, d. h. als Wirt für die Interkalierung von Lithium. Eine weitere Anwendung findet sich schließlich bei der elektrochemischen Produktion von Wasserstoffperoxid, bei der Kohlenstoff als Katalysator für die Sauerstoff-Reduktionsreaktion genutzt wird.

Die hier aufgezählten Anwendungen verwenden Kohlenstoffpulver mit typischen Partikelgrößen im Mikrometerbereich. Dagegen kommen Kohlenstoff-Nanopartikel oder Kohlenstoff-Nanoröhren in technischen Bauelementen zur elektrochemischen Energiespeicherung und -umwandlung bislang kaum zum Einsatz. Mögliche Anwendungen solcher Materialien in elektrochemischen Bauelementen werden daher zunehmend erforscht. Wachsende Aufmerksamkeit hat in den vergangenen Jahren die Templatetechnik erlangt, besonders im Hinblick auf die Herstellung wohldefinierter Nanomaterialien für die Elektrochemie.^[78]

4.1. Aktivkohlen

Aktivkohlen (ACs) zeichnen sich durch eine sehr große Oberfläche zur Adsorption unterschiedlichster Moleküle aus und werden in vielen Filter- und Reinigungsanwendungen eingesetzt. Wegen ihrer großen Oberfläche können ACs im Grunde als Nanomaterialien aufgefasst werden. ACs bestehen aus einem Netzwerk nanometergroßer Kohlenstoffwände, die nanometergroße Poren voneinander trennen. Dieses besondere Charakteristikum der Aktivkohlen als Nanomaterial wird häufig übersehen. In jüngerer Zeit wurden mehrere Kohlenstoff-Nanomaterialien mit Aktivkohle-ähnlicher Porenstruktur und Oberfläche durch Templatprozesse hergestellt. Vorteile solcher Materialien sind eine wohldefinierte Porengrößenverteilung und die Möglichkeit, durch Steuerung der Prozessparameter maßgeschneiderte Strukturen zu erzeugen.^[79, 80]

In der jüngsten Vergangenheit ist die Aktivkohle zum Schlüsselmaterial für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren (EDLCs) mit wässrigen oder nichtwässrigen Elektrolyten geworden.^[81] In EDLCs, auch als Superkondensatoren oder Ultrakondensatoren bezeichnet, wird die elektrische Energie im Feld der elektrochemischen Doppelschicht (Helmholtz-Schicht) an der Schnittstelle zwischen einer elek-

tronisch leitenden Elektrode und einem ionisch leitenden Elektrolyten gespeichert. Eine solche Doppelschicht erreicht für konzentrierte Elektrolyte und gut leitende Elektroden spezifische Kapazitäten zwischen 10 und 30 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Durch Verwendung von Aktivkohle mit einer typischen Oberfläche zwischen 1000 und 2000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ könnte die elektrochemische Grenzfläche und damit die Gesamtkapazität signifikant erhöht werden. Eine solche Elektrode hätte eine Kapazität von einigen 100 F g^{-1} .

Einfache Rechnungen unter Annahme kugelförmiger Kohlenstoffpartikel zeigen, dass eine derart große gravimetrische Oberfläche nur erreicht werden kann, wenn sich der Durchmesser der Kohlenstoffkugeln im Bereich einiger nm bewegt. Ein weitaus realistischeres Bild der mikroskopischen Struktur von Aktivkohlen ergibt sich unter der Annahme schlitzartiger Poren. Aus diesem einfachen Ansatz geht hervor, dass sich die Dicke der die Poren trennenden Kohlenstoffpartikel nur dann auf 1–3 nm beläuft, wenn die gravimetrische Oberfläche des Materials 1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ beträgt. Die Beziehung zwischen Wanddicke und gravimetrischer Oberfläche (Kohlenstoffdichte 2.2 g cm^{-3}) ist in Abbildung 18

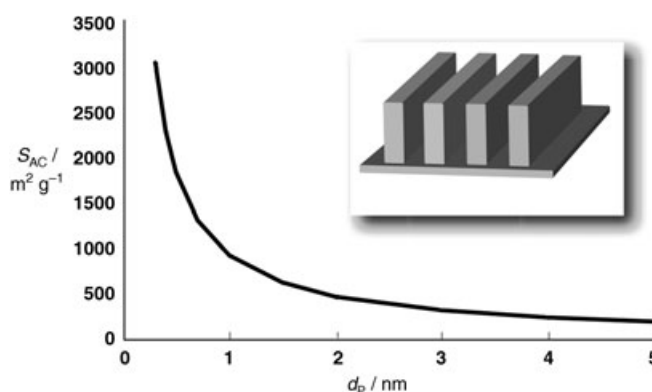


Abbildung 18. Gravimetrische Oberfläche von amorphem Kohlenstoff (S_{AC}) mit schlitzähnlichen Poren als Funktion der Dicke d_p der die Poren trennenden Kohlenstoffwände.

dargestellt. Bei einer Oberfläche von 2500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, wie sie für Kohlenstoff in EDLC-Elektroden oft angegeben wird, haben die Kohlenstoffwände zwischen den Poren nur noch die Dicke einer einzelnen Graphenschicht. Bei einer technischen Anwendung ist nicht nur die gravimetrische, sondern auch die volumetrische Oberfläche des Aktivmaterials von Bedeutung. Wie man sich leicht klarmachen kann, liegt der Porendurchmesser bei einer Oberfläche von 1000 $\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ ebenfalls im Bereich von nur einigen nm.

In erster Näherung sollte die gemessene Kapazität einer EDLC-Elektrode aus Aktivkohle proportional zur Materialoberfläche sein, sofern der Elektrolyt diese vollständig erreichen kann. In einer umfangreichen Studie mit mehr als 40 Kohlenstoffen fanden wir, dass bei Oberflächen unter etwa 1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ die Kapazität mit größer werdender Oberfläche linear ansteigt (Abbildung 19). Der lineare Anstieg beträgt etwa 6 $\mu\text{F cm}^{-2}$, verglichen mit den oben erwähnten 20 bis 30 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Bei einer weiteren Vergrößerung der Oberfläche

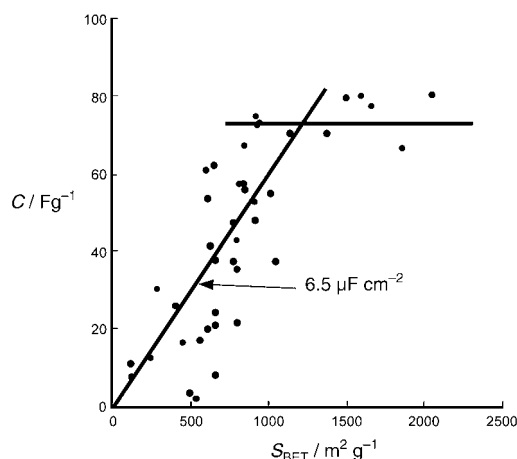


Abbildung 19. Korrelation zwischen der spezifischen Oberfläche (S_{BET}) und der gravimetrischen Kapazität C von 40 Kohlenstoffen. Die Kapazität der Kohlenstoffe ist beim Nullladungspotential gemessen.

über $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ hinaus bleibt die spezifische Kapazität praktisch konstant.

Wir haben gezeigt, dass diese Verringerung der spezifischen Kapazität bei großer Oberfläche mit einem Größeneffekt zusammenhängen könnte.^[82] Aus simultanen In-situ-Messungen der elektrochemischen Kapazität und elektronischen Leitfähigkeit von Aktivkohle mit einer Oberfläche von $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kann die Zustandsdichte (DOS; „density of states“) berechnet werden. Die Experimente ergeben eine weitaus geringere DOS als bei einem Metall, weshalb ein signifikanter Anteil des Potentialabfalls an der Kohlenstoff/Elektrolyt-Grenzfläche innerhalb des Graphits erfolgt. Die entsprechende Abschirmungslänge (Thomas-Fermi-Länge) kann durch Gleichung (7) ausgedrückt werden.

$$\delta_{\text{SC}} = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e^2 D(E_F)}} \quad (7)$$

ε ist die dielektrische Konstante in der Normalenrichtung der Graphenschichten, ε_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum, e_0 der Absolutwert der elektronischen Ladung und $D(E_F)$ die Zustandsdichte am Fermi-Niveau (E_F). Die Abschirmungslänge von Aktivkohle kann auf 8.5 \AA abgeschätzt werden.^[82]

Als Folge dieses Verhaltens ist die Schnittstellenkapazität signifikant geringer als man aufgrund der Kapazität der Helmholtz-Schicht erwarten würde. Bei einem Kohlenstoffpartikel zwischen zwei Poren mit einer Dicke unter 2 nm und einer Abschirmungslänge in der Größenordnung von 1 nm ist das verfügbare Volumen zu gering, um eine vollständige Abschirmung der an der Oberfläche akkumulierten Ladungen zu erzielen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 20 illustriert. Er führt letztlich dazu, dass bei Kohlenstoff mit sehr großer Oberfläche die Kapazität der elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren begrenzt ist, ein Effekt, der, zumindest in Teilen, das Abflachen der in Abbildung 19 gezeigten C_g - S_{BET} -Kurve erklärt.

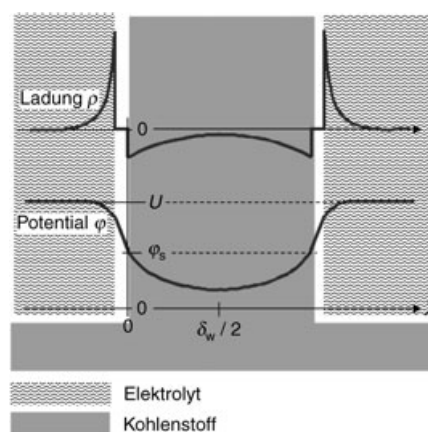


Abbildung 20. Skizze der Ladungs- und Potentialverteilung über die Porenwand und die benachbarte Lösungsmittelphase innerhalb der Poren.

4.2. Harter oder glasartiger Kohlenstoff

Elektroden aus glasartigem Kohlenstoff (GC) werden in der elektroanalytischen Chemie verwendet, häufig als Ersatz für Quecksilberelektroden. Auch als Elektrodenmaterial für Superkondensatoren und Lithiumionen-Batterien ist glasartiger Kohlenstoff, auch harter Kohlenstoff genannt, untersucht worden. GC wird aus polymeren Vorstufen, insbesondere Phenolharzen, durch Pyrolyse bei Temperaturen über 800°C hergestellt.^[83] Er ist relativ inert gegen chemische Korrosion und trotz seiner porösen Struktur mit Dichten von 1.4 bis 1.53 g cm^{-3} (abhängig von der Pyrolysetemperatur) gasdicht. Die Ausdehnung der geschlossenen Poren wurde durch Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) zu etwa 1 nm bestimmt.^[84] Die Poren an der Oberfläche können durch chemische oder elektrochemische Oxidation^[85] geöffnet werden (Abbildung 21), sodass eine Oberflächenschicht mit der Dicke einiger Mikrometer und mit einer inneren Oberfläche von mehr als $1000 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$ entsteht.^[84,86]

Der Bildung dieser Oberflächenschicht und ihre Anwendung für EDLCs ist in unserem Institut umfassend untersucht worden. Es wurde ein Modell für das Wachstum des porösen Oberflächenfilms aufgestellt, das von zwei sich bewegenden Reaktionsfronten ausgeht. Die erste entsteht durch das

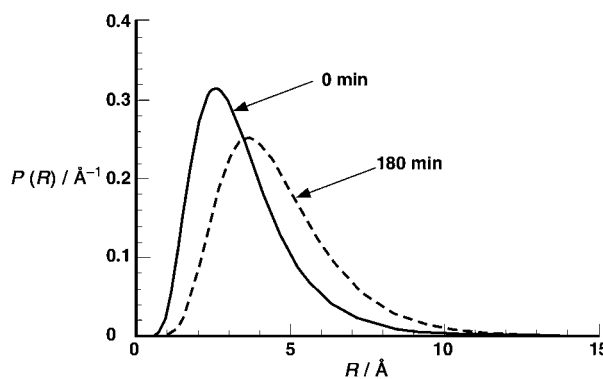


Abbildung 21. Verteilung der Porenradien bei nichtaktiviertem glasartigem Kohlenstoff und nach dreistündiger Aktivierung (aus Lit. [80]).

Schrumpfen der nichtumgesetzten Kernzone, die zweite durch die sich verändernde Probendicke infolge von Abbrand.^[86] Das Modell zeigte, in guter Übereinstimmung mit den Experimenten, dass die Sättigungsdicke des Films sowohl von der Reaktionstemperatur als auch von der Probenstruktur abhängt.

Die Vergrößerung des Porendurchmessers bei gleichzeitiger Verkleinerung der Oberfläche während der Filmbildung wurde mit dem „Modell des zusammenstürzenden Kartenhauses“ erklärt.^[87] Nach diesem Modell wird das poröse Material als ein „Kartenhaus“ von Graphenplättchen („Karten“) mit einer Länge und Breite im Nanometerbereich sowie einer Dicke von nur wenigen Graphenschichten betrachtet. Einige der Kohlenstoffstrukturen brennen durch chemische oder elektrochemische Einwirkung ab und fallen zusammen, wodurch sich die Poren öffnen und erweitern. Obwohl sich bei diesem Prozess die Gesamtoberfläche verringert, erhöht sich die elektrochemische Kapazität des aktivierten GC (Abbildung 22). Der Effekt könnte damit

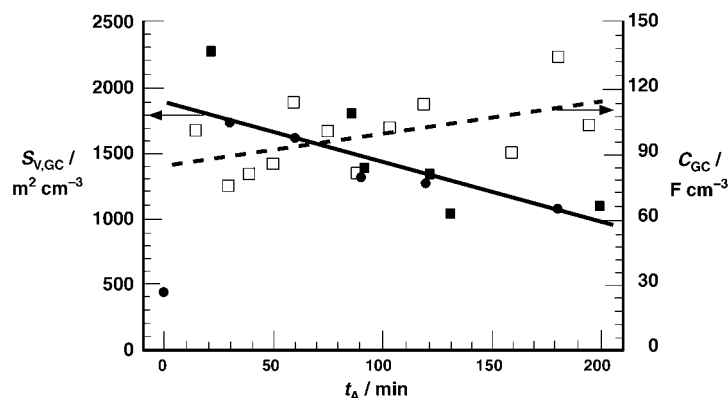


Abbildung 22. Volumetrische Oberfläche $S_{v,GC}$ von aktiviertem GC, gemessen durch BET-Gasadsorption (●) und SAXS (■), sowie volumetrische Kapazität C_{GC} von aktiviertem GC (□) als Funktion der Aktivierungszeit t_A . Die durchgezogene Linie kennzeichnet das Mittel aus BET- und SAXS-Messungen, die unterbrochene Linie ist der Vergleich an die Kapazitätsdaten (aus Lit. [80]).

erklärt werden, dass der Elektrolyt bei einer Aufweitung der Poren einen besseren Zugang zur Oberfläche findet.

Glasartiger Kohlenstoff wurde in unserem Labor auch als Elektrodenmaterial für Lithiumionen-Batterien untersucht.^[88] GC bietet den Vorteil einer relativ hohen Ladungskapazität von über 372 Ah kg^{-1} , dem theoretischen Grenzwert für die Bildung von LiC_6 . Es hat sich aber herausgestellt, dass die irreversiblen Verluste, die während des ersten Ladungszyklus auftreten, höher sind als bei anderen verfügbaren Materialien. Ursache für diese Verluste ist neben der Elektrolytzersetzung die Einlagerung von Li in den GC-Nanoporen.

4.3. Graphit

In herkömmlichen Alkalibatterien werden Graphite als Additiv im Kathodenmix von MnO_2 -Elektroden verwendet. In jüngerer Zeit erlangte Graphit außerdem große Bedeutung

als Material für negative Elektroden von Lithiumionen-Batterien. Die Kristallitgröße der Graphite hängt von der Graphitisierungstemperatur ab und liegt zwischen etwa 10 und einigen 100 nm. Die einzelnen Kristalle lagern sich zu Graphitteilchen mit einer Größe von mehreren Mikrometern zusammen.

Bei einer Verwendung in Lithiumionen-Batterien bieten Nanopartikel den Vorteil einer schnellen Li-Diffusion innerhalb des Wirtes. Nachteilig hingegen sind die beträchtlichen irreversiblen Verluste, die wegen der großen Oberfläche auftreten. Der Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Leistung von Lithiumionen-Batterien ist für Graphite ausführlich untersucht worden.^[89] Es wurde gezeigt, dass eine lineare Beziehung zwischen der Größe der Oberfläche und der irreversiblen Kapazität der Batterie besteht (Abbildung 23). Demnach entstehen während der Bildung der schützenden Oberflächenschicht auf der negativen Elektrode bei kleineren Partikeln, d. h. bei größerer Oberfläche, höhere irreversible Verluste als bei größeren Partikeln. Eine umfassende Übersicht zu Graphit und anderen Interkalationsmaterialien für wiederaufladbare Lithiumbatterien findet sich in Lit. [90].

Nach der in Abbildung 18 illustrierten einfachen Modellrechnung führen Partikelgrößen zwischen 300 und 50 nm zu BET-Oberflächen zwischen 4 und $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Zur Interkalation von Li-Ionen sollten die Graphitpartikel daher klein sein, sodass eine schnelle Interkalation begünstigt ist, aber nicht zu klein, um große irreversible Verluste infolge von Elektrolytzersetzung zu vermeiden.

Ein weiterer unerwünschter Prozess, der bei bestimmten Elektrolyten auftreten kann und der die Batterieleistung mindert, ist das Abblättern (Exfolierung) von Graphitschichten. Es konnte gezeigt werden,^[91,92] dass die Textur des Graphits und seine Oberflächenchemie die Exfolierung signifikant beeinflussen. Bei niedriger Oberflächenreaktivität kann

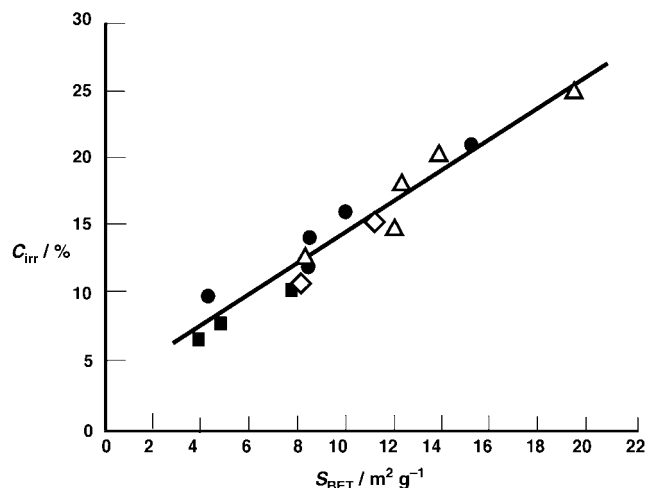


Abbildung 23. Irreversible Kapazität C_{irr} für die erste elektrochemische Li^+ -Interkalation in synthetische und natürliche TIMREX-Graphite als Funktion der spezifischen Oberfläche S_{BET} gemessen bei 10 mA g^{-1} im Elektrolyt 1 M LiPF_6 + Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (1:1) (aus Lit. [85]).

die Bildung der schützenden Oberflächenschicht auf der negativen Elektrode der Lithiumionen-Batterie langsamer werden als der Interkalationsprozess. Als Folge davon kommt es zu einer Interkalation von Lösungsmittel und zur Elektrolytzersetzung während des ersten Ladungszyklus, was die Exfolierung bewirkt.

4.4. Nanoröhren

1997, etwa sechs Jahre nach der Entdeckung von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) durch Iijima, wurden CNTs durch Niu et al. erstmals als Materialien für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren herangezogen.^[93] Die Oberfläche dieser CNT-Elektrode betrug zwar nur zwischen 250 und 430 m² g⁻¹, es konnte aber gezeigt werden, dass fast die gesamte Oberfläche zur Ausbildung der Doppelschichtkapazität zur Verfügung stand, woraus eine relativ hohe gravimetrische Kapazität von 117 F g⁻¹ in wässrigem Elektrolyt resultierte. Das Interesse an solchen Materialien ist seitdem gestiegen, ein routinemäßiger Einsatz in praktisch anwendbaren Bauelementen ist jedoch bislang nicht möglich.

In einer neueren Studie^[94] wurde die Leistung von CNT-Elektroden mit der von Aktivkohleelektroden verglichen. In elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren mit organischem Elektrolyt waren die gravimetrischen Kapazitäten der CNT- und AC-Elektroden ungefähr gleich (etwa 70 F g⁻¹), während die volumetrische Kapazität der CNT-Elektrode deutlich geringer war als die der AC-Elektrode vergleichbarer gravimetrischer Oberfläche (etwa 1000 m² g⁻¹).

Vielversprechende Ergebnisse für eine Anwendung in EDLC-Elektroden wurden mit direkt auf Aluminiumfolie abgeschiedenen CNTs erzielt.^[95] Überraschenderweise bilden die CNTs büstenähnliche Bündel und stehen aufrecht auf dem Metallträger (Abbildung 24).

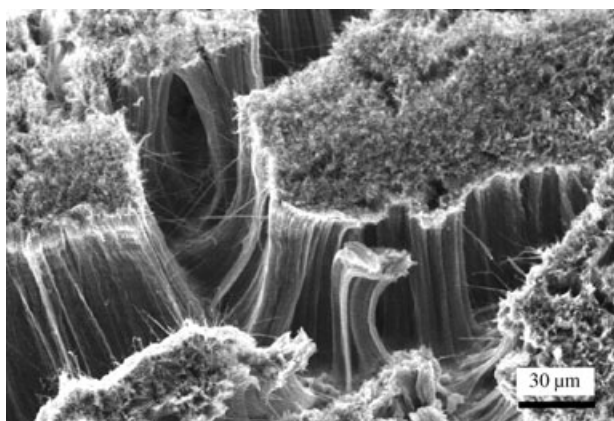


Abbildung 24. SEM-Bild der Kohlenstoffnanoröhren nach Direktabscheidung auf einem Aluminiumsubstrat (C. Emmenegger, P. Mauron, A. Züttel, Universität Freiburg, Schweiz, unveröffentlicht).

Nach einer Studie unseres Labors weist die Doppelschichtkapazität von CNT-Elektroden eine ähnliche Potentialabhängigkeit auf wie diejenige aktivierter Kohlenstoffelektroden, jedoch beträgt die spezifische Doppelschichtkapazität

nur etwa 3 µF cm⁻², was etwa der Hälfte des für die AC-Elektroden bestimmten Wertes entspricht.^[82] Diese relativ niedrige spezifische Doppelschichtkapazität macht anderweitige Vorteile von CNTs für EDLC-Anwendungen zunichte.

Durch katalytische Dissoziation von Kohlenwasserstoffen sind Kompositmaterialien aus CNTs und Perowskiten vom ABO₃-Typ für Anwendungen in Zn/Luft-Batterien hergestellt worden.^[96] Der Perowskit fungiert als Elektrokatalysator für die Sauerstoff-Reduktionsreaktion, die Kohlenstoffnanoröhre als stabiler Träger. Eine Gasdiffusionselektrode aus einem solchen Material erreicht die gleiche Leistung wie eine Elektrode mit dem gleichen Perowskit auf einem konventionellen Kohlenstoffträger.

CNTs wurden auch hinsichtlich einer Verwendung in Lithiumbatterien untersucht. Ein Vorteil von CNTs gegenüber Graphit besteht in der größeren Ladungskapazität, was darauf zurückzuführen ist, dass CNTs aufgrund ihrer besonderen Geometrie mehr als ein Li⁺-Ion pro sechs Kohlenstoffionen interkalieren können. Ähnlich wie bei Graphit führt die große Oberfläche, die für die gute Kapazität entscheidend ist, jedoch wiederum zu sehr hohen irreversiblen Verlusten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier präsentierten Beispiele verdeutlichen das Potenzial von Partikeln und Strukturen mit Größen zwischen 2 und 10 nm für Anwendungen in der Energietechnik. Zur Erzeugung nanometergroßer Strukturen steht mittlerweile eine Vielzahl chemischer und physikalischer Techniken zur Verfügung. Entscheidende Vorteile von Nanopartikeln sind unter anderem ihre große spezifische Oberfläche, die sehr feine Dispersion der aktiven Komponente und das Vorliegen von Oberflächenplätzen mit speziellen energetischen Eigenschaften. Am Beispiel der Cu-Partikel haben wir gesehen, dass kleinere Partikel aufgrund ihrer intensiveren Wechselwirkung mit dem ZnO-Träger stabiler gegen Oberflächenoxidation und die Bildung von Deckschichten sind.

Es ist allerdings deutlich geworden, dass eine Verkleinerung auf wenige Nanometer auch Nachteile mit sich bringen kann:

- Die elektronischen Eigenschaften metallischer Partikel ändern sich, wenn die Partikelgröße ca. 2 nm unterschreitet;
- die elektronische Abstoßung innerhalb des Partikels begrenzt die maximal erreichbare Oberflächenladung;
- Poren mit einem Durchmesser unter etwa 2 nm (Mikroporen) werden allgemein als unzugänglich für die Reaktanten einer Katalyse betrachtet;
- kleine Partikel werden gegenüber Reaktanten wie Sauerstoff reaktiv;
- Nanopartikel sind häufig instabil gegen Sinterung und Auflösung.

Schon einwandige Kohlenstoffnanoröhren, für die derzeit intensiv nach Anwendungen gesucht wird, haben typische Durchmesser von ca. 2 nm. Oft scheint es, die Nanowelt des Chemikers begänne erst ab etwa 2 nm aufwärts, jüngere Fortschritte in der Herstellungsmethodik könnten jedoch den

Weg hin zu noch kleineren Einheiten ebnen. Beispiele für neuere Verfahren sind die templatgesteuerte Synthese und die Erzeugung von Whiskern oder von Partikelsubstrukturen im 1-nm-Bereich. Zu nennen wären etwa Versuche zur Herstellung von Katalysatorpartikeln aus einem Metallkern, der von nur ein oder zwei Atomlagen eines Edelmetalls wie Platin bedeckt ist. Eine Voraussetzung für die praktische Anwendung solcher Materialien wären verbesserte Charakterisierungsmethoden, denn für viele spektroskopische Techniken sind einzelne nanometergroße Objekte amorph, und eine Visualisierung durch Transmissionselektronenmikroskopie erweist sich als schwierig. Selbst für Techniken wie die Rasterkraftmikroskopie (AFM) oder die Rastertunnelmikroskopie (STM) mit einer Auflösung im atomaren Bereich muss der Nanometerpartikel zuerst gefunden werden, bevor er abgebildet werden kann.

Eingegangen am 27. April 2004

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, University of Southampton

- [1] A. Logadottir, R. C. Egeberg, J. H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Törnqvist, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 8, 1814.
- [2] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, 31, 231.
- [3] M. Boudart in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 1.
- [4] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, **1994**.
- [5] M. Boudart, G. Djéga-Mariadassou, *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton University Press, Princeton, **1984**, S. 156.
- [6] D. R. Huntley, S. L. Jordan, F. A. Grimm, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1409.
- [7] G. A. Martin, J. A. Delmon, *J. Catal.* **1982**, 75, 233.
- [8] G. T. Went, L.-J. Leu, R. R. Rosin, A. T. Bell, *J. Catal.* **1992**, 134, 492.
- [9] *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [10] V. de Gouveia, B. Bellamy, Y. Hadj Romdhane, A. Masson, *Z. Phys. D* **1989**, 12, 587.
- [11] A. Sandell, J. Libuda, P. Brühwiler, S. Andersson, A. Maxwell, M. Bäumer, N. Mårtensson, H.-J. Freund, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, 76, 301.
- [12] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Adv. Catal.* **2000**, 45, 71.
- [13] H. Poppa, *Vacuum* **1984**, 34, 1081.
- [14] D. R. Rainer, S. M. Vesecky, M. Koranne, W. S. Oh, D. W. Goodman, *J. Catal.* **1997**, 167, 234.
- [15] D. R. Rainer, C. Xu, D. W. Goodman, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 119, 307.
- [16] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, 61, 127.
- [17] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B* **1998**, 18, 1.
- [18] K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesias, *J. Catal.* **2002**, 209, 35.
- [19] R. S. Weber, *J. Catal.* **1995**, 151, 470.
- [20] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti, *Appl. Catal.* **1990**, 64, 259.
- [21] M. Koebel, G. Madia, F. Raimondi, A. Wokaun, *J. Catal.* **2002**, 209, 159.
- [22] G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, A. Wokaun, *Appl. Catal. B* **2002**, 39, 181.
- [23] „The Biofuels Directive: Potential for Climate Protection?“, *Proceedings of the 3rd Autumn Conference of the European Climate Forum*, Norwich, September 2003; www.european-climate-forum.net.
- [24] F. M. Kessler, N. Knechtle, R. Frischknecht in *Heizenergie aus Heizöl, Erdgas oder Holz?* (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft), Bern, **2002**.
- [25] a) M. Mozzafarian, R. W. R. Zwart, *Feasibility of Biomass/Waste-Related SNG Production Technologies*, Report ECN-CX-02-119, Energy Research Center of the Netherlands, **2003**;
b) S. Biollaz, S. Stucki in *PSI Scientific Report 2003*, Vol. V, **2004**, S. 22.
- [26] K. Coulter, X. P. Xu, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1245.
- [27] S. D. Bischke, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **1985**, 150, 351.
- [28] U. Heiz, *Appl. Phys. A* **1998**, 67, 621.
- [29] I. Alstrup, *J. Catal.* **1995**, 151, 216.
- [30] H. S. Bengaard, J. K. Nørskov, J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek, J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **2002**, 209, 365.
- [31] T. Borowiecki, *Appl. Catal.* **1982**, 4, 223.
- [32] M. Agnelli, M. Kolb, C. Mirodatos, *J. Catal.* **1994**, 148, 9.
- [33] G. Martra, H. M. Swaan, C. Mirodatos, M. Kermarec, C. Louis in *Catalyst Deactivation 1997* (Hrsg.: C. H. Bartholomew, G. A. Fuentes), Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 617.
- [34] M. Agnelli, C. Mirodatos, *J. Catal.* **2000**, 192, 204.
- [35] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, 281, 1647.
- [36] T. J. Huang, S. W. Wang, *Appl. Catal.* **1986**, 24, 28.
- [37] F. Raimondi, K. Geissler, J. Wambach, A. Wokaun, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 189, 59.
- [38] T. Reitz, M. Ahmed, R. Kumar, H. Kung, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 130, 3645.
- [39] L. Alejo, R. Lago, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* **1997**, 162, 281.
- [40] F. Raimondi, B. Schnyder, R. Kötz, R. Schellendorfer, T. Jung, J. Wambach, A. Wokaun, *Surf. Sci.* **2003**, 532–535, 383.
- [41] F. Raimondi, J. Wambach, A. Wokaun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4015.
- [42] S. V. Didziulis, K. D. Butcher, S. L. Cohen, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7110.
- [43] F. Raimondi, Dissertation, Nr. 14963, Eidgenössisch Technische Hochschule, Zürich, **2003**.
- [44] D. A. Landsman, F. J. Luczak in *Handbook of Fuel Cells*, Vol. 4 (Hrsg.: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm), Wiley, New York, **2003**, S. 821.
- [45] G. G. Scherer, *Solid State Ionics* **1997**, 94, 249.
- [46] H. R. Kunz, G. A. Grover, *J. Electrochem. Soc.* **1975**, 122, 1279.
- [47] H. G. Petrow, R. J. Allen, US Patent 3.992.331, US Patent 3.992.512.
- [48] P. Stonehart, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, 94, 913.
- [49] V. M. Jalan, US Patent 4.202.934.
- [50] N. M. Markovic, P. N. Ross, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 4101.
- [51] U. A. Paulus, G. G. Scherer, A. Wokaun, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 4181.
- [52] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 3787.
- [53] T. J. Schmidt, Diplomarbeit, Universität Ulm, **1996**.
- [54] U. A. Paulus, Dissertation, Nr. 14795, Eidgenössisch Technische Hochschule, Zürich, **2002**.
- [55] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 1409.
- [56] N. M. Markovic, P. N. Ross, *CATTECH* **2000**, 4, 2; N. M. Markovic, P. N. Ross, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 4101.
- [57] C. Roth, N. Martz, F. Hahn, J.-M. Leger, C. Lamy, H. Fuess, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, 433.
- [58] F. Hajbolouri, Dissertation, Eidgenössisch Technische Hochschule, Zürich, **2004**.

- [59] F. Hajbolouri, B. Andreaus, G. G. Scherer, A. Wokaun in *2003 Fuel Cell Seminar, Extended Abstracts* (3.–7. November 2003, Miami Beach, Florida), **2003**, S. 53.
- [60] F. Hajbolouri, B. Andreaus, G. G. Scherer, A. Wokaun, *Fuel Cells* **2004**, 4, 160.
- [61] B. Andreaus, Dissertation, Nr. 2598, Eidgenössisch Technische Hochschule, Lausanne, **2002**.
- [62] H. Bönemann, R. Richards in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol. 10* (Hrsg.: W. A. Herrmann, G. Brauer), Thieme, Stuttgart, **2002**, S. 209.
- [63] H. Bönemann, R. Brinkmann, P. Britz, U. Endruschat, R. Mörtel, U. A. Paulus, G. J. Feldmeyer, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. New Mater. Electrochem. Sys.* **2000**, 3, 199.
- [64] Z. Jusys, T. J. Schmidt, L. Dubau, K. Lasch, L. Jörissen, J. Garche, R. J. Behm, *J. Power Sources* **2002**, 105, 297.
- [65] T. Yoshitake, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kubo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima, *Phys. B* **2002**, 323, 124.
- [66] S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, *J. Power Sources* **1988**, 22, 359.
- [67] I. D. Raistrick, US Patent 4.876.115.
- [68] M. S. Wilson, US Patent 5.234.777.
- [69] U. A. Paulus, Z. Veziridis, B. Schnyder, M. Kuhnke, G. G. Scherer, A. Wokaun, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 541, 77.
- [70] M. Kuhnke, T. Lippert, E. Ortelli, G. G. Scherer, A. Wokaun, *Thin Solid Films* **2004**, 453–454, 36.
- [71] M. K. Debe in *Handbook of Fuel Cells, Vol. 3* (Hrsg.: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm), Wiley, New York, **2003**, S. 576.
- [72] Paul Scherrer Institut, Patentanmeldung.
- [73] L. Gubler, Dissertation, Nr. 13954, Eidgenössisch Technische Hochschule, Zürich, **2001**.
- [74] F. Hajbolouri, G. G. Scherer, A. Wokaun, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [75] T. Vad, F. Hajbolouri, H. G. Haubold, G. G. Scherer, A. Wokaun, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12442.
- [76] K. Kinoshita, *Carbon. Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, **1988**.
- [77] „Supercarbon: Synthesis, Properties and Applications“: *Springer Ser. Mater. Sci.* **1998**, 33, 1.
- [78] C. R. Martin, D. T. Mitchell, *Electroanal. Chem.* **1999**, 21, 1.
- [79] A. B. Fuertes, D. M. Nevskaya, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 62, 177.
- [80] A. B. Fuertes, F. Pico, J. M. Rojo, *J. Power Sources* **2004**, 133, 329.
- [81] R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2483.
- [82] M. Hahn, M. Bärtsch, O. Barbieri, J.-C. Sauter, R. Kötz, R. Gallay, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A33.
- [83] G. M. Jenkins, K. Kawamura, *Polymeric Carbons – Carbon Fibre, Glass and Char*, 1. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **1976**.
- [84] A. Braun, M. Bärtsch, B. Schnyder, R. Kötz, O. Haas, H.-G. Haubold, G. Goerigk, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, 260, 1.
- [85] M. G. Sullivan, B. Schnyder, M. Bärtsch, D. Allia, C. Barbero, R. Imhof, R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 2636.
- [86] A. Braun, M. Bärtsch, B. Schnyder, R. Kötz, *Chem. Eng. Sci.* **2000**, 55, 5273.
- [87] W. Xing, J. S. Xue, T. Zheng, A. Gibaud, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3482.
- [88] M. C. Bärtsch, P. Novak in *PSI Scientific Report 2003, Vol. V*, **2004**, S. 79.
- [89] F. Joho, B. Rykhardt, A. Blome, P. Novák, H. Wilhelm, M. E. Spahr, *J. Power Sources* **2001**, 97–98, 78.
- [90] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novak, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 725.
- [91] M. E. Spahr, H. Wilhelm, T. Palladino, N. Dupont-Pavlovsky, D. Goers, F. Joho, P. Novák, *J. Power Sources* **2003**, 119–121, 543.
- [92] H. Buqa, D. Goers, M. E. Spahr, P. Novák, *J. Solid State Electrochem.* **2003**, 8, 79.
- [93] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1480.
- [94] C. Emmenegger, P. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Züttel, *J. Power Sources* **2003**, 124, 321.
- [95] C. Emmenegger, J.-M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, L. Schlapbach, *Carbon* **2003**, 41, 539.
- [96] A. Weidenkaff, S. G. Ebbinghaus, T. Lippert, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1797.