

Nichtedelmetallkatalysatoren für die H₂-Brennstoffzelle**

Dang Sheng Su* und Gongquan Sun*

Brennstoffzellen · Sauerstoffreduktion · Stickstoff
Trägerkatalysatoren · Übergangsmetalle

Lange Zeit haben Wissenschaftler von der Umwandlung chemischer Bindungsenergie in elektrische Energie ohne Verbrennung geträumt. Nachdem Alessandro Volta (1799) und Michael Faraday (1832) die theoretischen Grundlagen für einen derartigen Prozess gelegt hatten, gelangen dem deutsch-schweizerischen Wissenschaftler Christian Friedrich Schönbein^[1] und dem britischen Rechtsanwalt und Wissenschaftler William Grove^[2] 1839 die Erzeugung von Elektrizität aus Wasserstoff und Sauerstoff. Die Technologie der Brennstoffzelle wurde und wird als eine der zukunftsträchtigsten zur Umwandlung von Energie angesehen. Dennoch ist sie auch 170 Jahre nach Ihrer ersten Realisierung durch Grove verglichen mit der allgegenwärtigen Batterie im täglichen Leben eher selten zu finden, auch wenn in den vergangenen Jahrzehnten revolutionäre Entwicklungen vollzogen wurden.

Weshalb aber führten die technischen Durchbrüche bei der Weiterentwicklung der Brennstoffzelle nicht zur Massenproduktion und breiten Anwendung? Zur Beantwortung dieser Frage sind eine wichtige technische Aspekte von Bedeutung: Über die Entwicklung aktiver und langzeitstabiler Elektroden/Elektrolyt/Membran-Systeme für eine effiziente Umsetzung von Wasserstoff und alternativen Brennstoffen hinaus werden auch eine kompakte Prozesstechnologie für die Herstellung und Reinigung von Wasserstoff sowie eine wegweisende Strategie zur Einbindung der Brennstoffzellentechnologie in ein zukunftsträchtiges Technologiekonzept auf Grundlage der Nutzung erneuerbarer Ressourcen benötigt. Eine entscheidende Voraussetzung für die breite An-

wendung der Brennstoffzelle sind jedoch Katalysatoren, welche die Oxidation des Brennstoffs an der Anode und die Reduktion von Sauerstoff (oxygen reduction reaction, ORR) an der Kathode beschleunigen, sodass Elektrizität erzeugt werden kann. Der einzige bislang bekannte effiziente Katalysator – zumindest für die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) – ist Platin, das bereits 1839 von William Grove eingesetzt wurde. Platin ist eines der teuersten und seltensten Metalle der Welt, und somit erübrigte sich die Idee der Ausstattung von Millionen von Kraftfahrzeugen mit Brennstoffzellen aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen.

In der PEMFC läuft die ORR viel langsamer ab als die Oxidation von Wasserstoff an der Anode, weshalb der Großteil des Platins an der Kathode platziert ist. 1964 berichtete Jasinski, dass N₄-Chelatkomplexe aus Nichtedelmetallen Sauerstoff elektrochemisch reduzieren können.^[3] Seitdem wurden zahlreiche makrocyclische Übergangsmetallverbindungen z.B. von Phthalocyaninen, Porphyrinen und Tetraazaannulen in der ORR getestet. Das gemeinsame Merkmal all dieser Komplexe ist die symmetrische Koordination des Übergangsmetallatoms durch vier Stickstoffatome, wie in Abbildung 1a gezeigt. Es wird vermutet, dass der Ladungstransfer vom elektronenreichen Metallzentrum in das

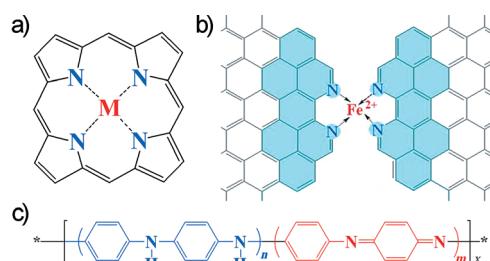


Abbildung 1. a) Porphyrin; b) katalytisches Zentrum, eingebettet in graphitische Schichten (schattierte aromatische Ringe befinden sich in der Mikropore eines Kohlenstoffträgers); c) Polyanilin. Die in (b) gezeigte Abbildung ist mit Genehmigung aus Lit. [10] wiedergegeben. Copyright 2011, AAAS.

O₂-π*-Orbital die O-O-Bindung schwächt und damit die Reduktion von O₂ einleitet.^[4] Allerdings sind diese makrocyclischen Verbindungen nicht stabil in saurer Umgebung und können somit nicht als Katalysator in einer Brennstoff-

[*] Prof. Dr. D. S. Su
Shenyang National Laboratory for Materials Science
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences
72 Wenhua Road, Shenyang 110016 (China)
Prof. Dr. D. S. Su
Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: dangsheng@fhi-berlin.mpg.de
Prof. Dr. G. Sun
Direct Alcohol Fuel Cell Laboratory, Dalian Institute of
Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences
457 Zhongshan Road, Dalian 116023 (China)
E-Mail: gqsun@dicp.ac.cn
[**] D.S.S. dankt dem 1000 Talent Program aus China für finanzielle
Unterstützung.

zelle eingesetzt werden. Später wurde von Bagotsky et al. und auch von anderen Forschergruppen herausgefunden, dass eine Erhöhung der Temperatur die Aktivität in der ORR und – was noch viel wichtiger ist – die Stabilität des Katalysators erhöht.^[5] Die Gesamtleistung derartiger Materialien ist jedoch generell zu gering, auch wenn vor kurzem mit einer Leerlaufspannung von 1.01 V und einer maximalen Ausgangsleistung von 0.33 W cm⁻² bei 0.2 MPa Gesamtdruck und 80 °C ein vielversprechendes System vorgestellt wurde.^[6] Die Richtung ist jedoch klar vorgegeben: Übergangsmetall, Stickstoff und Kohlenstoff müssen zugleich vorhanden sein, um die Aktivität in der ORR zu maximieren.^[7]

Gupta und Mitarbeiter zeigten 1989, dass anstelle der makrocyclischen Komplexverbindungen auch Polyacrylnitril, das mit Co^{II}- und Fe^{II}-Salzen vermischt und auf einem Kohlenstoffträger mit großer Oberfläche aufgebracht wird, ein vielversprechender Katalysator für die ORR sein kann.^[8] Die Nitril-Stickstoffatome im Polyacrylnitril werden durch Wärmebehandlung in Pyridyl-Stickstoffatome umgewandelt, womit Bindungsstellen für Übergangsmetallionen als aktive Zentren für die ORR erzeugt werden. Diese Methode erweist sich als ökonomischer, da Co^{II}- und Fe^{II}-Salze billiger und in größeren Mengen verfügbar sind als die zuvor genannten makrocyclischen Moleküle. Zahlreiche Arbeiten folgten, in denen unterschiedliche N-haltige Ausgangsstoffe oder andere Reaktionsbedingungen gewählt wurden.^[9]

Die Zellenleistung basierend auf dieser Art von Katalysatoren ist ebenfalls gering. Üblicherweise liegen die Werte bei oder unter 1 A cm⁻² bei 0.8 V gegen die reversible Wasserstoffelektrode (reversible hydrogen electrode, RHE).^[7a] Ein wichtiger Grund dafür ist die geringe Dichte an aktiven Zentren. Ein bedeutender Durchbruch wurde 2009 erzielt, als Lefèvre und Mitarbeiter Eisenkatalysatoren, fixiert auf mikroporösem Kohlenstoff, synthetisierten, wobei die Eisenkationen im Zwischenraum angrenzender graphitischer Schichten mit Pyridin-Stickstoffatomen komplexiert wurden (Abbildung 1 b).^[10] Diese Methode erhöht die Dichte aktiver Zentren enorm und damit auch die Zellenleistung: Die Aktivität in der ORR steigt um mehr als den Faktor 100. Die höchste Stromdichte von 99 A cm⁻² entspricht der einer Platin-Kathode mit einer Beladung von 0.4 mg cm⁻² Pt bei einer Zellspannung von ≥ 0.9 V.^[7a, 10] Leider zeigt diese Zelle keine stabile Leistung: Der anfänglich sehr aktive Katalysator wird schnell deaktiviert und verliert während eines 100-stündigen Testlaufs bei 0.40 V mit H₂/Luft etwa 38 % an Leistung.

Die Entwicklung von Nichtedelmetallkatalysatoren für die ORR mit hoher Aktivität, praktikabler Stabilität und guter Vier-Elektronen-Selektivität in saurer Umgebung bleibt eine anspruchsvolle Aufgabe. Unter zahlreichen An-sätzen folgt eine Strategie der Kombination von Polymeren als Vorstufen^[11] mit einer Wärmebehandlung.^[12] Die Idee dabei ist, dass die gegenüber niedermolekularen Ausgangsmaterialien stärker geordneten chemischen Strukturen im Polymer über die Wärmebehandlung auf die kohlenstoffbasierte aktive Schicht übertragen werden könnten. Anfangs wurde mit Polypyrrol gearbeitet, aber schnell wurden Katalysatoren auf Basis von Polyanilin (Abbildung 1 c) als aktiver und stabiler ausgemacht.^[13] Ein Durchbruch wurde kürzlich von der Gruppe um Zelenay berichtet: Hier wurde Polyanilin

als Templat in einen Katalysator aus Kohlenstoff und Stickstoff umgewandelt, in den Co und Fe eingebettet sind.^[14] Dieses Material katalysiert die ORR mit einem Potential innerhalb ca. 60 mV von dem, was ein moderner Kohlenstofffixierter Pt-Katalysator leistet. Es verbindet die hohe Aktivität mit einer bemerkenswerten Stabilität über 700 h bei einer Zellspannung von 0.4 V und einer exzellenten Vier-Elektronen-Selektivität mit der Bildung von < 1 % Wasserstoffperoxid.

Der Schlüssel zu diesem Erfolg ist Polyanilin: Es weist eine günstige Kombination aus aromatischen Ringen auf, die über stickstoffhaltige Gruppen verknüpft sind. Wegen der Strukturähnlichkeit von Polyanilin mit Graphit könnte die Wärmebehandlung die Einbindung stickstoffhaltiger aktiver Zentren in die partiell graphitisierte Kohlenstoffmatrix erleichtern. Die gleichmäßige Verteilung von Stickstoff in Polyanilin könnte auf den Katalysator übertragen werden und eine hohe Dichte an aktiven Zentren ermöglichen. Ein zweiter Erfolgsfaktor könnte die Kombination der Übergangsmetallvorstufen, Cobalt(II)-nitrat und Eisen(III)-chlorid, sein. Wie im Polarisationstest der Brennstoffzelle in Abbildung 2 a gezeigt ist, führt die Verwendung von Fe in Polyanilin-Fe-C zu einer höheren katalytischen Leistung in der

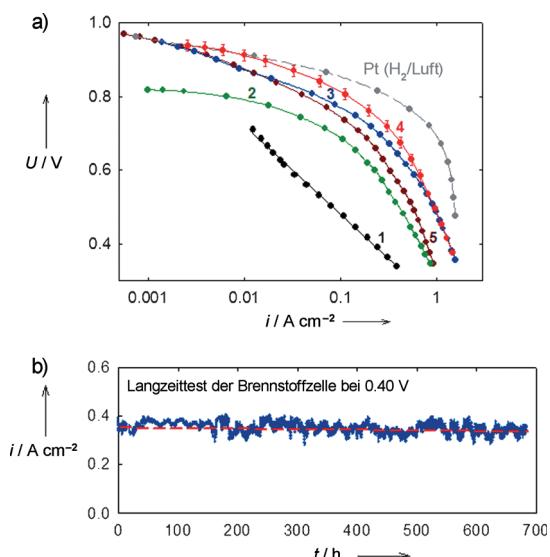


Abbildung 2. Test der Brennstoffzellen. a) H₂/O₂-Polarisationstest an verschiedenen Polyanilin-basierten Kathodenkatalysatoren mit einer Beladung von ca. 4 mg cm⁻². 1) Polyanilin-C; 2) Polyanilin-Co-C; 3) Polyanilin-FeCo-C(1); 4) Polyanilin-FeCo-C(2); 5) Polyanilin-Fe-C. Die Leistung einer Brennstoffzelle mit einer Pt-Kathode (H₂/Luft, 0.2 mg cm⁻² Pt) ist zum Vergleich gezeigt (gestrichelte Linie). b) Langzeitstabilität eines Polyanilin-FeCo-C-Katalysators bei konstanter Zellspannung von 0.40 V (2.8 bar H₂/2.8 bar Luft; Anode: 0.25 mg cm⁻² Pt; Zelltemperatur 80 °C). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [14]. Copyright 2011, AAAS.

ORR als Co in Polyanilin-Co-C. Der beste Katalysator ist Polyanilin-FeCo-C mit einer exzellenten Kombination aus hoher ORR-Aktivität und Langzeitstabilität und enthält beide Übergangsmetalle. Die Leistung wird über eine zweistufige anstelle einer einstufigen Synthese nochmals erhöht.^[14]

In makrocyclischen Komplexen ist das Übergangsmetallzentrum durch vier Stickstoffatome koordiniert (Abbildung 1a). Beck schlug für die ORR an derartigen Komplexen einen modifizierten „redoxkatalytischen“ Mechanismus vor.^[15] Elektrochemische In-situ-Röntgenabsorptionsstudien an Polyanilin-Fe-C-Systemen zeigen einen Zusammenhang zwischen dem Wechsel des Oxidationszustands von Fe im Katalysator und dem Potential im reversiblen zyklischen Stromverlauf in der Voltammetrie von Polyanilin-Fe-C.^[16] Die Analyse der Röntgenabsorption zeigt eine Feinstruktur zwischen 2 und 3 Å, die mit dem bekannten Co-Co-Schalenabstand konsistent ist. Das Spektrum von Polyanilin-Fe-C zeigt dagegen einen Peak bei etwa 1.5 Å, der eine Bindung mit einem leichten Element (entweder N oder O) anzeigen. Die genaue Rolle von Co im binären Katalysator ist noch unbekannt, ebenso wie das aktive Zentrum der ORR und der Reaktionsmechanismus. Es ist darüber hinaus zweifelhaft, ob die Zugabe von Co die Aktivität und Stabilität erhöht. Die erhöhte Stabilität des Katalysators über 700 h Betriebszeit (Abbildung 2b) sowie seine Korrosionsbeständigkeit könnten auch auf die graphitisierte Kohlenstoffphase zurückgeführt werden, die sich während der Wärmebehandlung gebildet hat.

Das U.S. Department of Energy (DOE) hat das Ziel bei der Entwicklung von Nicht-Pt-Katalysatoren für Brennstoffzellen auf 130 A cm^{-3} für 2010 und auf 300 A cm^{-3} für 2015 festgelegt (jeweils bei 0.8 V iR-freier Zellspannung (iR = interner Widerstand), 80°C sowie 1 bar O₂- und H₂-Gesamtdruck). Die Leistung des Katalysators, den Lefèvre und Mitarbeiter 2009 vorstellten,^[10] liegt bei 99 A cm^{-3} , wogegen Wu und Zelenay im April 2011 von 81 A cm^{-3} berichteten,^[17] was am Polyanilin-FeCo-C-System gemessen wurde. Das beste Ergebnis wurde im August 2011 in einem Bericht in *Nature Communications* von der Gruppe um Dodelet veröffentlicht.^[18] Unter Verwendung eines Metall-organischen Gerüsts aus zeolithischem Zn^{II}-Imidazolat (ZIF-8) als Umgebung für die Fe- und N-Ausgangsmaterialien [Eisen(II)-acetat und 1,10-Phenanthrolin (Phen)] wurde ein Fe/Phen/ZIF-8-Katalysator mit einer volumetrischen Aktivität von 230 A cm^{-3} bei 0.8 V (iR-frei) hergestellt, der höchsten jemals gemessenen Leistung für Nicht-Pt-ORR-Katalysatoren in PEMFCs (Abbildung 3). Der mehr als zweifache Anstieg der Aktivität gegenüber dem Wert, über den dieselbe Gruppe 2009 berichtet hatte, verbunden mit den bedeutend verbesserten Stofftransporteigenschaften der Fe/Phen/ZIF-8-Katalysatoren, die aus der wabenförmigen Nanostruktur des Kohlenstoffs resultieren, führten zur bislang höchsten Leistungsdichte für einen Nichtedelmetallkatalysator in der ORR.

Seit dem ersten Bericht von Jasinski im Jahre 1964 haben die Bemühungen, Pt als ORR-Katalysator zu ersetzen und somit Nichtedelmetallkatalysatoren für Brennstoffzellen zu entwickeln, einen ermutigenden Stand erreicht. Eine gute Aktivität und Stabilität können ohne die hohen Kosten von Pt gewährleistet werden. Es scheint so, als könnte eine der Barrieren für H₂-Brennstoffzellen in naher Zukunft überwunden werden. Die Entwicklung von Brennstoffzellen mit Anionenaustauschmembran könnte ein weiterer Ansatzpunkt für den Ersatz von Pt sein. Eine bessere (In-situ)-

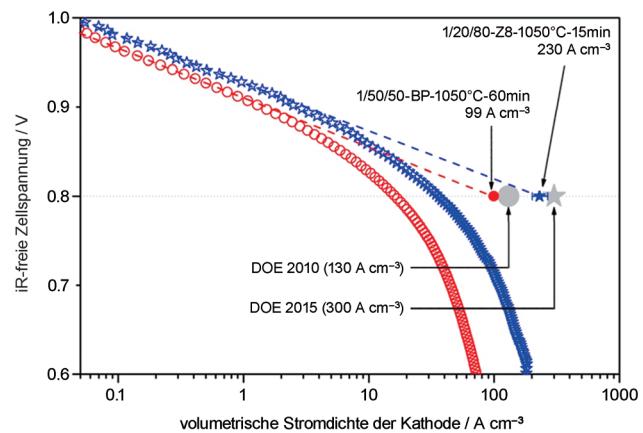


Abbildung 3. Volumetrische Stromdichte der besten Nicht-Pt-Katalysatoren in H₂/Luft-Brennstoffzellentests bei 80°C und 100% relativer Luftfeuchte an der Kathode^[10,18] sowie die Zielwerte des DOE bei 0.8 V (iR-frei). Rote Kreise: aktivster eisenbasierter Katalysator aus vorigen Studien, gestrichelte rote Linie: Extrapolation des linearen Bereichs auf 0.8 V; blaue Sterne: aktivster eisenbasierter Katalysator in dieser Studie, gestrichelte blaue Linie: Extrapolation des linearen Bereichs auf 0.8 V. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [10]. Copyright 2011, NPG.

Charakterisierung, ein Verständnis der Reaktionsmechanismen sowie eine wissensbasierte Synthese neuer Katalysatoren sind jedoch die Voraussetzung für zukünftige Entwicklungen.

Eingegangen am 31. August 2011
Online veröffentlicht am 26. Oktober 2011

- [1] C. F. Schönbein, *Philos. Mag. J. Sci.* **1839**, XIV, 43.
- [2] W. Grove, *Philos. Mag. J. Sci.* **1839**, XIV, 127.
- [3] R. Jasinski, *Nature* **1964**, 201, 1212.
- [4] A. A. Tanaka, C. Fierro, D. Scherson, E. B. Yeager, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3799.
- [5] a) F. Charreteur, F. Jaouen, J. P. Dodelet, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 6622; b) M. Tsionsky, O. Lev, *J. Electrochim. Soc.* **1995**, 142, 2132; c) E. Claude, T. Addou, J. M. Latour, P. Aldebert, *J. Appl. Electrochim. Acta* **1998**, 28, 57; d) P. Gouérec, M. Savy, *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 2653; e) H. Kalvelage, A. Mecklenburg, U. Kunz, U. Hoffmann, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, 23, 803; f) M. Lefèvre, J. P. Dodelet, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16718; g) V. Nallathambi, J. W. Lee, S. P. Kumaraguru, G. Wu, B. N. Popov, *J. Power Sources* **2008**, 183, 34; h) V. S. Bagotzky, Y. B. Vassiliev, O. A. Khazova, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 81, 229.
- [6] Y. Nabae, S. Moriya, K. Matsubayashi, S. M. Lyth, M. Malon, L. B. Wu, N. M. Islam, Y. Koshigoe, S. Kuroki, M. A. Kakimoto, S. Miyata, J. Ozaki, *Carbon* **2010**, 48, 2613.
- [7] a) F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefèvre, R. Chenitz, J. P. Dodelet, G. Wu, H. T. Chung, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 114; b) Z. W. Chen, D. Higgins, A. P. Yu, L. Zhang, J. J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3167; c) B. Wang, *J. Power Sources* **2005**, 152, 1.
- [8] S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, *J. Appl. Electrochim.* **1989**, 19, 19.
- [9] a) H. Wang, R. Cote, G. Faubert, D. Guay, J. P. Dodelet, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2042; b) P. H. Matter, U. S. Ozkan, *Catal. Lett.* **2006**, 109, 115; c) P. Wang, Z. Y. Ma, Z. C. Zhao, L. X. Ha, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 611, 87; d) P. H. Matter, L. Zhang, U. S. Ozkan, *J. Catal.* **2006**, 239, 83; e) P. H. Matter, E. Wang,

- J. M. M. Millet, U. S. Ozkan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1444; f) T. E. Wood, Z. Tan, A. K. Schmoeckel, D. O'Neill, R. Atanasoski, *J. Power Sources* **2008**, *178*, 510; g) A. Bonakdarpour, M. Lefèvre, R. Z. Yang, F. Jaouen, T. Dahn, J. P. Dodelet, J. R. Dahn, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, B105.
- [10] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J. P. Dodelet, *Science* **2009**, *324*, 71.
- [11] R. Bashyam, P. Zelenay, *Nature* **2006**, *443*, 63.
- [12] C. M. Johnston, P. Piela, P. Zelenay in *Handbook of fuel cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*, Vol. 5–6 (Hrsg.: W. Vielstich, H. Yokokawa, H. A. Gasteiger), Wiley, New York, **2009**.
- [13] G. Wu, Z. W. Chen, K. Artyushkova, F. H. Garzon, P. Zelenay in *Proton Exchange Membrane Fuel Cells 8, Pts 1 and 2, Vol. 16* (Hrsg.: T. Fuller, K. Shinohara, V. Ramani, P. Shirvanian, H. Uchida, S. Cleghorn, M. Inaba, S. Mitsushima, P. Strasser, H. Nakagawa, H. A. Gasteiger, T. Zawodzinski, C. Lamy), Electrochemical Society Inc, Pennington, **2008**, S. 159.
- [14] G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Science* **2011**, *332*, 443.
- [15] F. Beck, *J. Appl. Electrochem.* **1977**, *7*, 239.
- [16] G. Wu, K. Artyushkova, M. Ferrandon, J. Kropf, D. Myers, P. Zelenay, *ECS Trans.* **2009**, *25*, 1299.
- [17] G. Wu, P. Zelenay, persönliche Mitteilung, **2011**.
- [18] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Heranz, J. P. Dodelet, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 416.