

Neue Katalysatorkonzepte für Brennstoffzellen

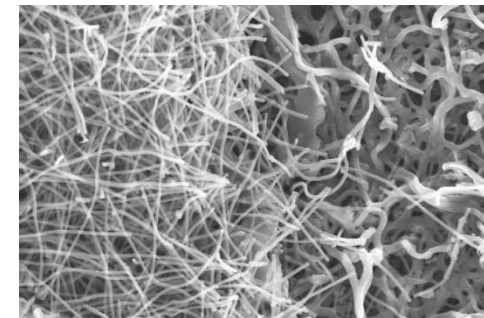
Prof. Christina Roth, Freie Universität Berlin
christina.roth@fu-berlin.de



Forschungsaktivitäten der AG Roth

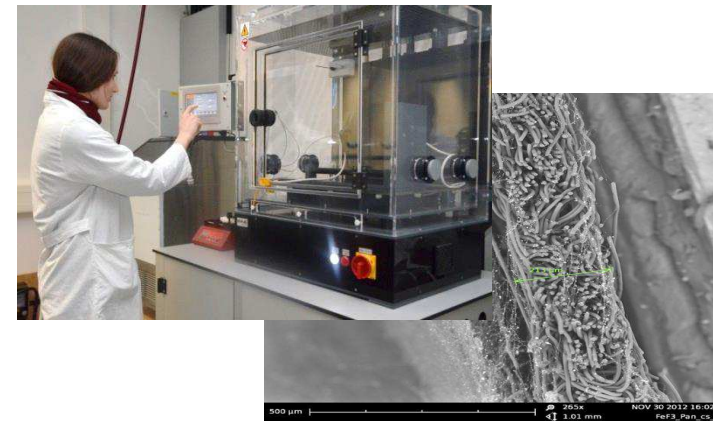
Nano: Neue Materialien

- Alternative Katalysatorträger (Oxide, Polymere)
- Neue (templatierte, dotierte) Kohlenstoffmaterialien (in coll)
- Form-selektierte Edelmetall-Nanopartikel



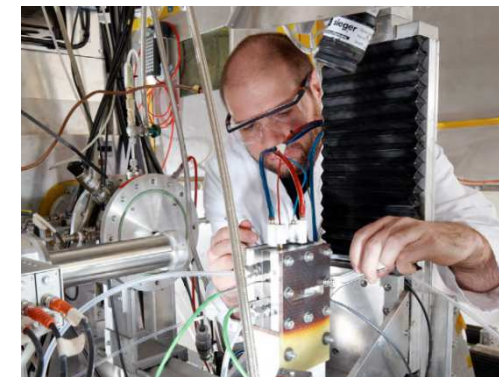
Mikro: Funktionelles Elektrodendesign

- 1D Materialien und Elektrodenstrukturierung
- 3D Elektrodenarchitekturen über Elektrosponning



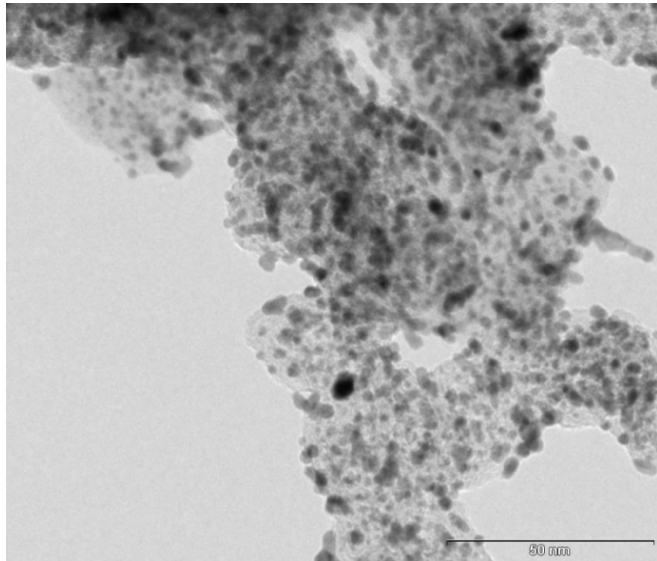
In-situ: Material-Charakterisierung

- Design der in-situ Probenumgebung
- Untersuchung von Brennstoffzellen und Batterien im Betrieb, z. B. mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie

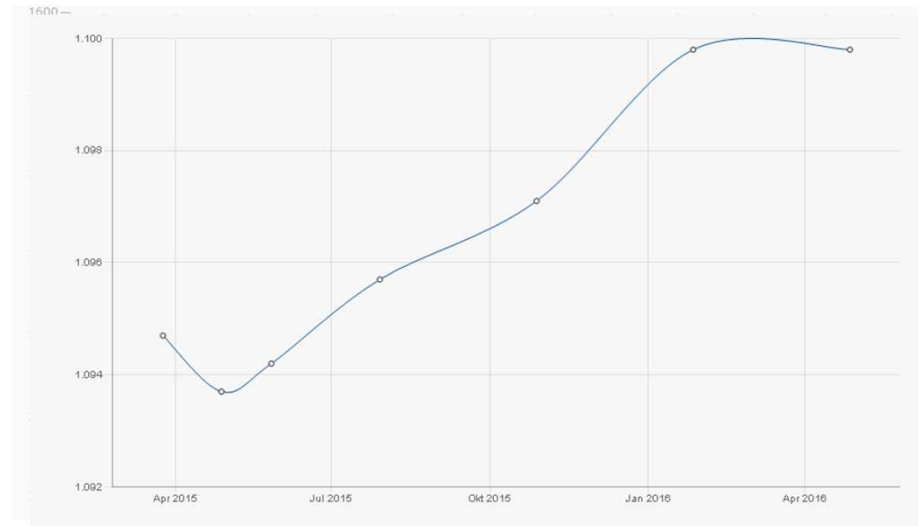


Forschungsziele Brennstoffzellen

Katalysatoren müssen billiger und stabiler werden!



40 Gew.% Pt auf Ruß

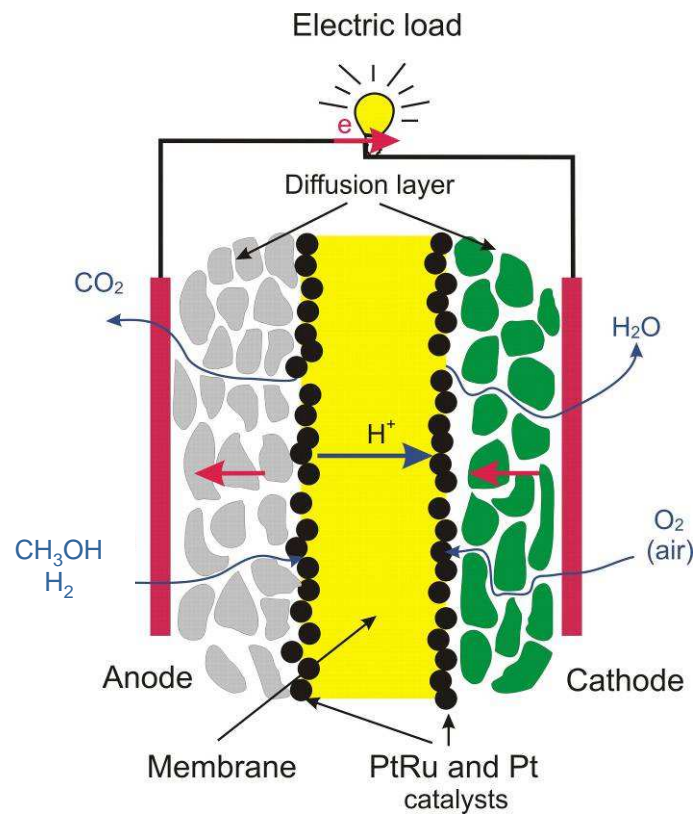


Aber:

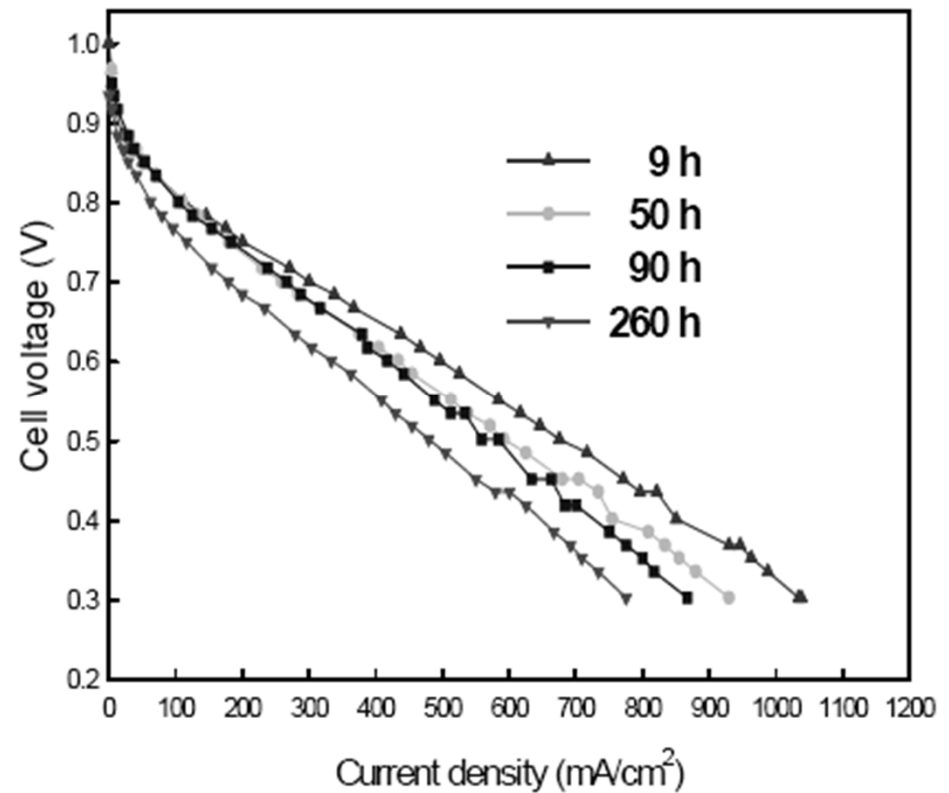
Im Unterschied zur heterogenen Katalyse spielt die Zugänglichkeit große Rolle, d.h. nur die Edelmetallbeladung zu reduzieren, reicht nicht aus!

Platin muss kontrolliert in der 3-Phasengrenze „deponiert“ werden.

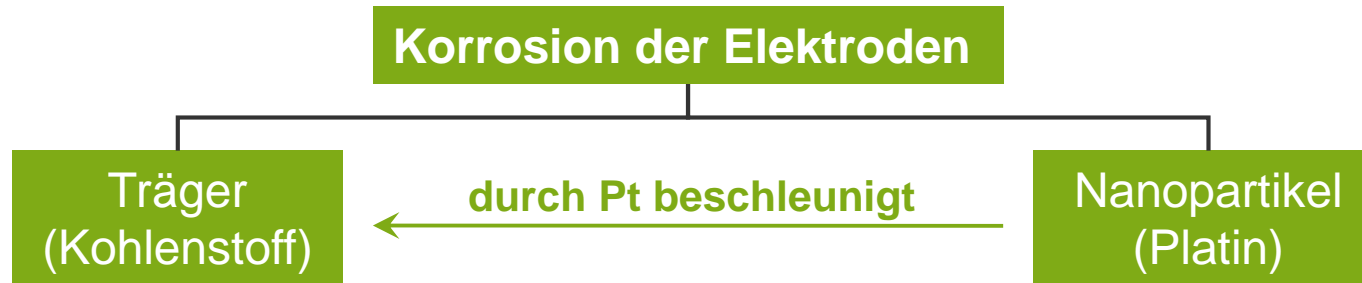
Einfache Idee



Komplexe Umsetzung



Problematisch: Degradationsphänomene



Kohlenstoffkorrosion

- Partikelagglomeration
- Kollaps der 3D-Elektrodenstruktur
- erhebliche Massentransportlimitierung

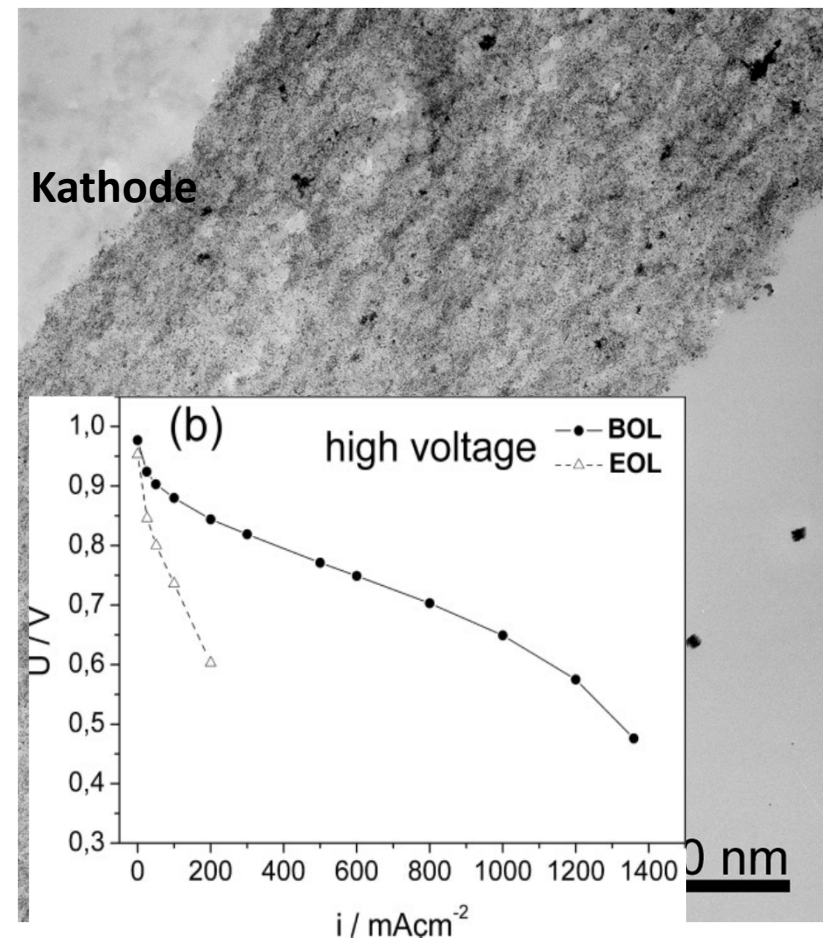
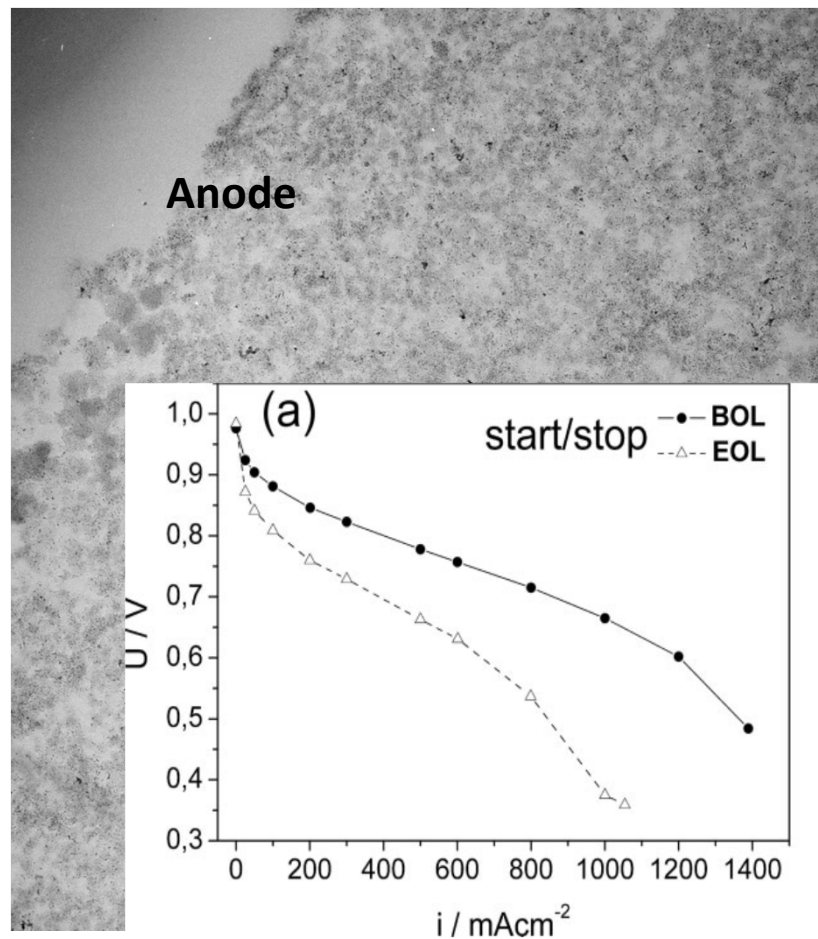
Pt-Auflösung

- Partikelkoaleszenz
- Verlust aktiver Pt-Oberfläche
- Ausscheidungsband in Membran



Forschungsziele Brennstoffzellen

Ettingshausen, Roth et al., *Fuel Cells* 11 (2011) 238.

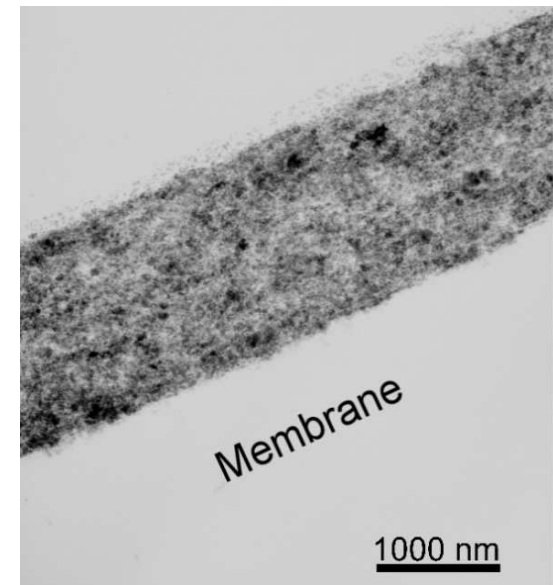


Kohlenstoffkorrosion führt zum Kollaps der Elektrodenstruktur!

Neue Katalysatorkonzepte

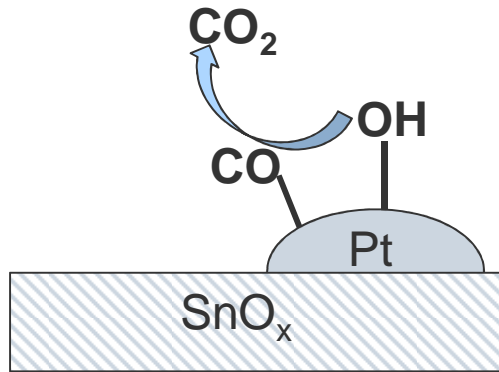
NEU:

- Nutzung von elektronen-leitenden Oxid- und Polymerträgern
(Link zu heterogener Katalyse und Lithiumionen-Batterien)
- höhere Stabilität
- aber: Elektronenleitfähigkeit, Prozessierbarkeit poröser Schichten,...**???**
- **Chemischer Aspekt: Nanopartikel-Träger-Wechselwirkung**
Untersuchung mit in-situ spektroskopischen Methoden (XAS und DRIFTS)
- **Materialwissenschaftlicher Aspekt: 3D-Elektrodenstrukturierung**
Realisierung u. a. über Elektrosponning-Technologie

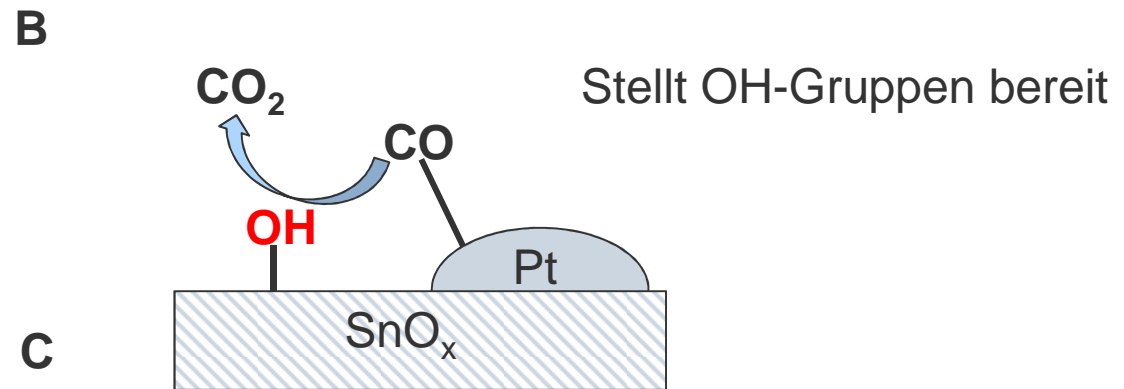
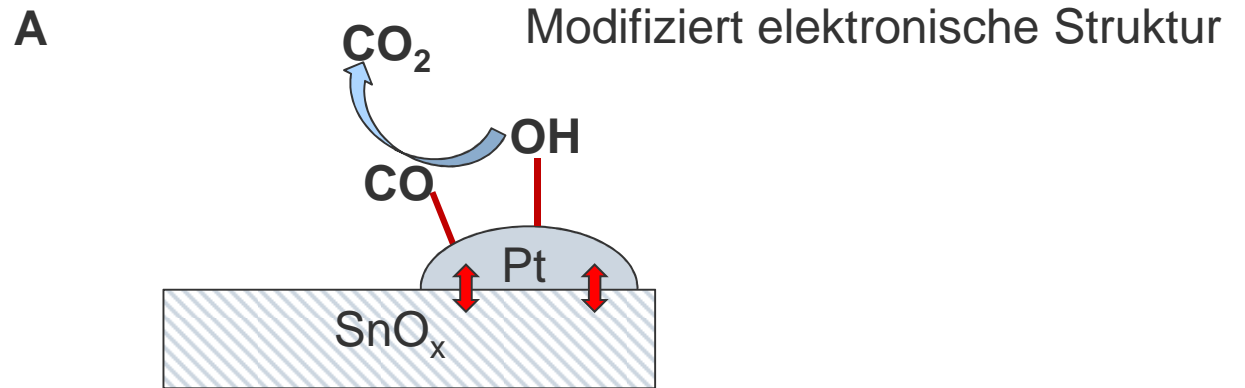


Chemischer Aspekt: Nanopartikel-Träger-Wechselwirkung

Nanopartikel-Träger Ww

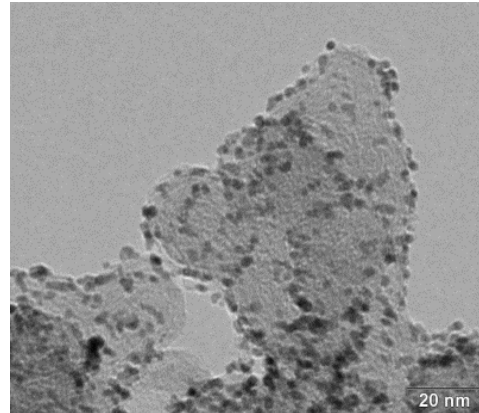


Kein Trägereffekt



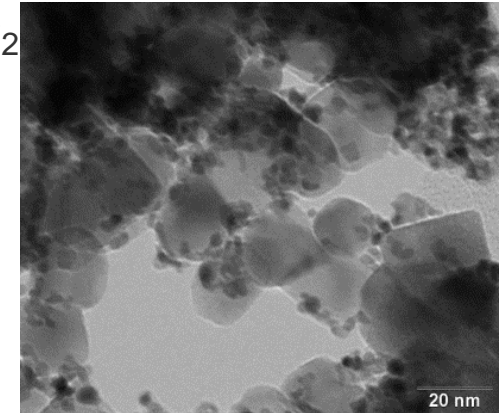
Pt/C

- 20 wt.% Pt/C
- Vulcan XC-72
- 2-3 nm Pt



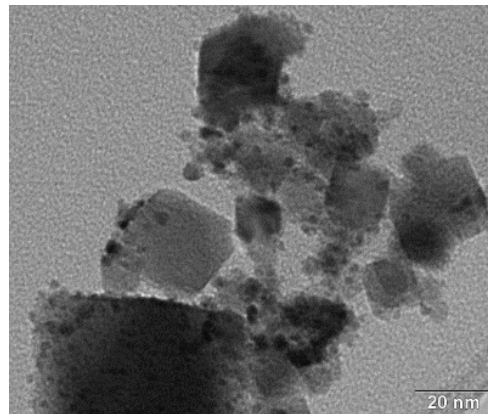
Pt/SnO₂

- 20 wt.% Pt/SnO₂
- SnO₂
- 2-3 nm Pt



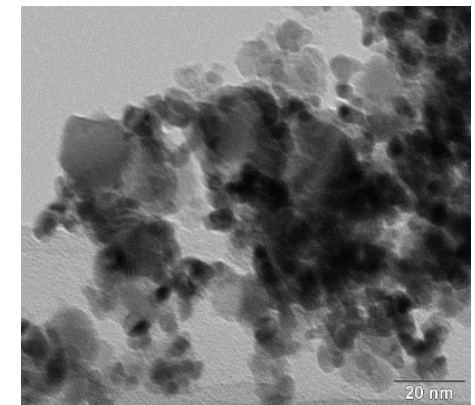
Pt/ITO

- 20 wt.% Pt/ITO
- 90 % In₂O₃,
10% SnO₂
- 3-5 nm Pt

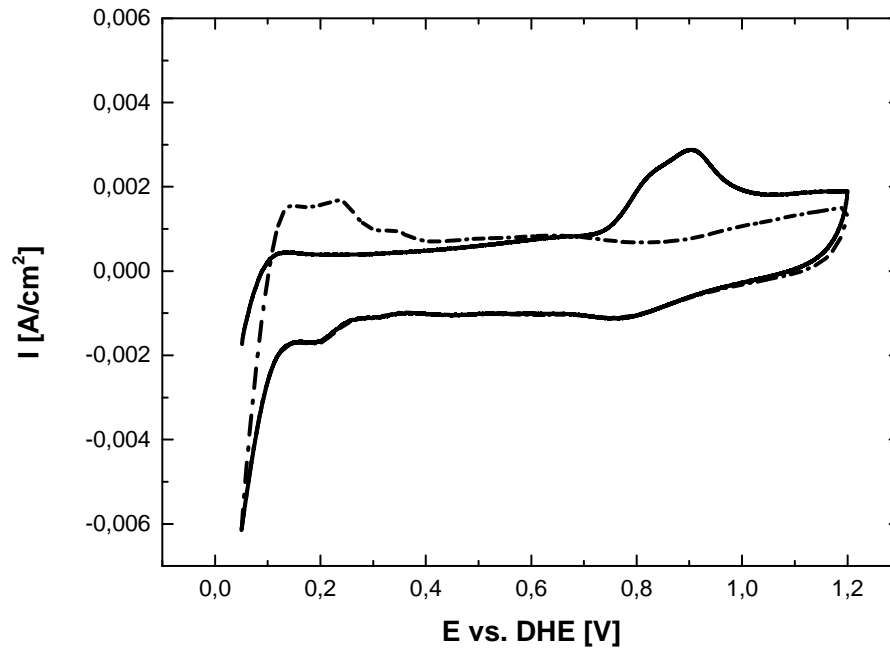


Pt/ATO

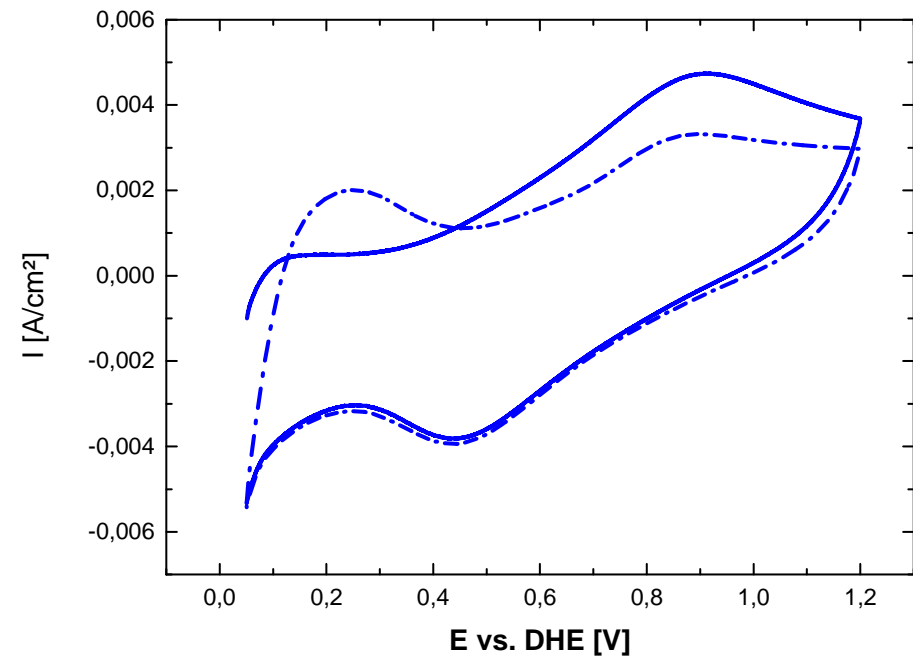
- 20 wt.% Pt/ATO
- 7-11 % Sb₂O₅,
89-93% SnO₂
- 5-6 nm Pt



CO-Adsorption und Stripping in elektrochemischer Halbzelle



20 wt.% Pt/C (HiSpec 3000)

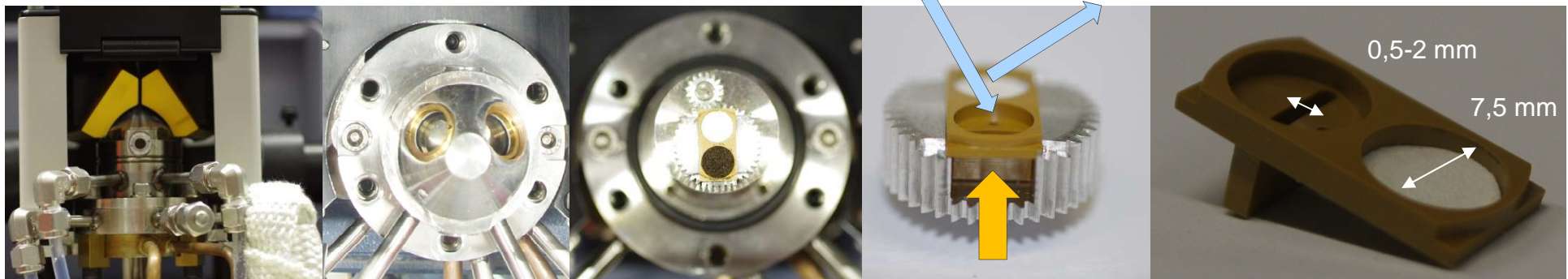
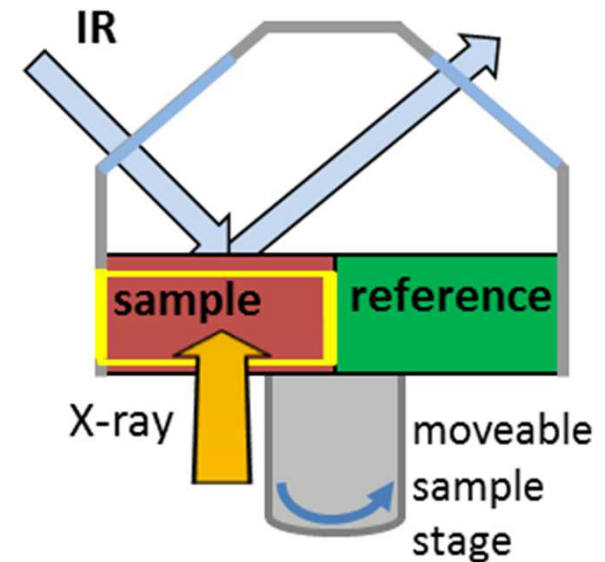


20 wt.% Pt/ITO

In-situ XAS-DRIFTS cell

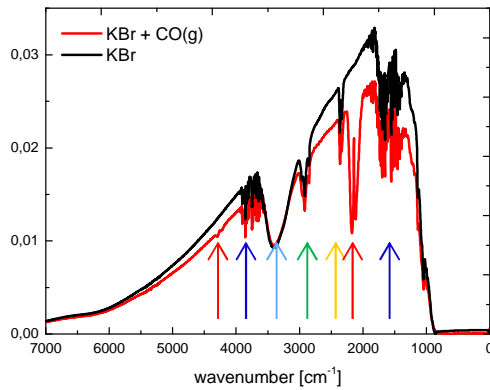
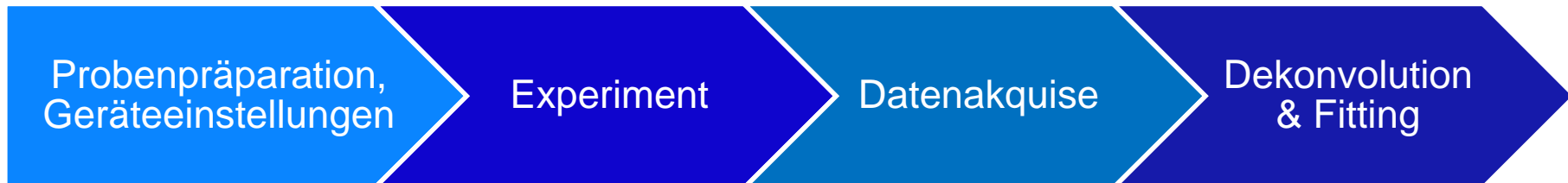
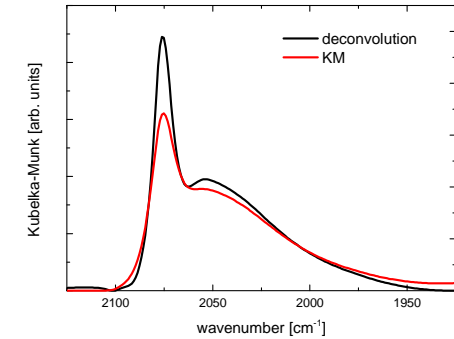
Untersuchung der CO-Bindungsgeometrie (idealerweise im Betrieb)

- basiert auf einem Design von Prof. A. Drochner (TUD)
- Analyse von Pulverschüttungen
- Identische Bedingungen für Probe und Referenz
- IR \perp X-ray
- flexible (durchstrahlbare) Probendicke

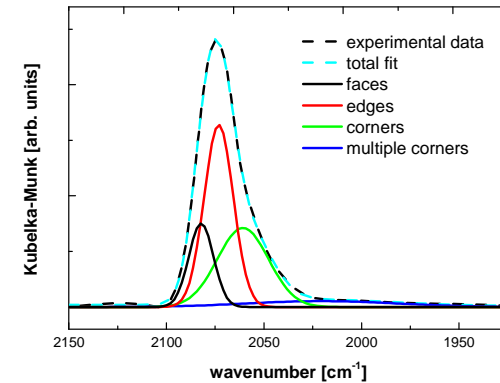
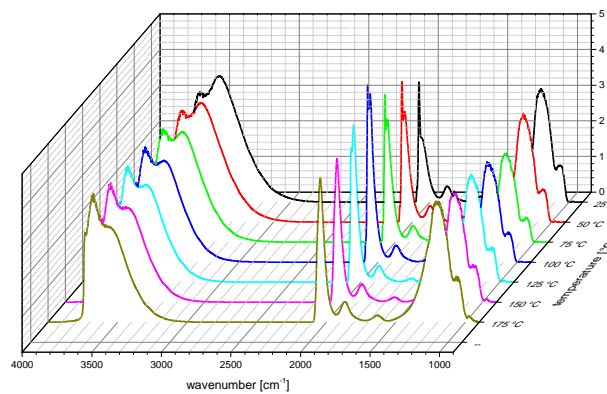


DRIFTS-Experiment

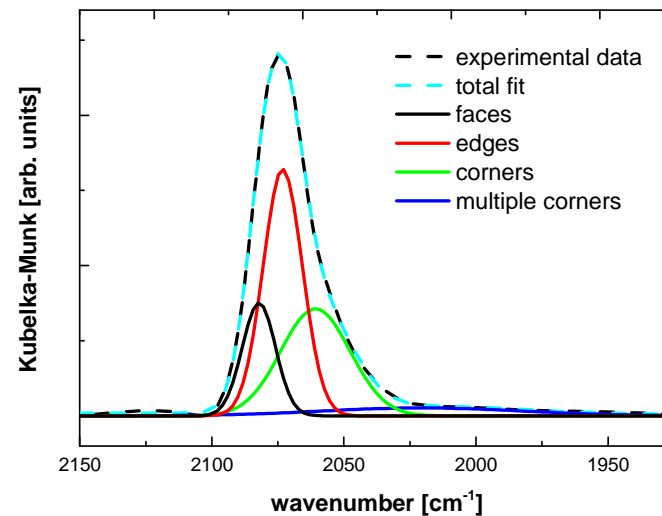
- Spülen
- Probenvorbehandlung (H₂, CO, ..., T)
- Apertur, Auflösung
- Untergrundkorrektur
- Kubelka Munk
- Differenzspektren



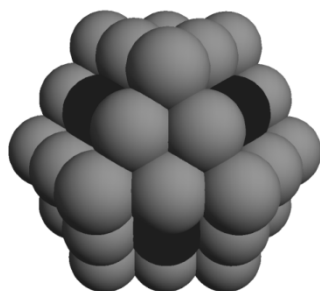
H₂O, ·x H₂O, CO₂, Strahlteiler
CO



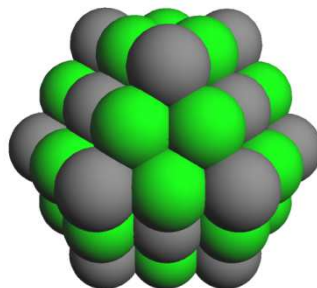
CO-Bindungsmotive



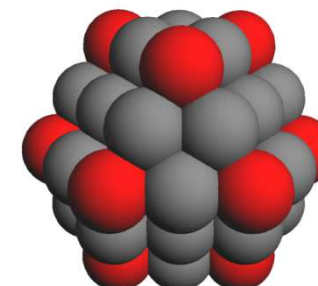
Flächen



Kanten



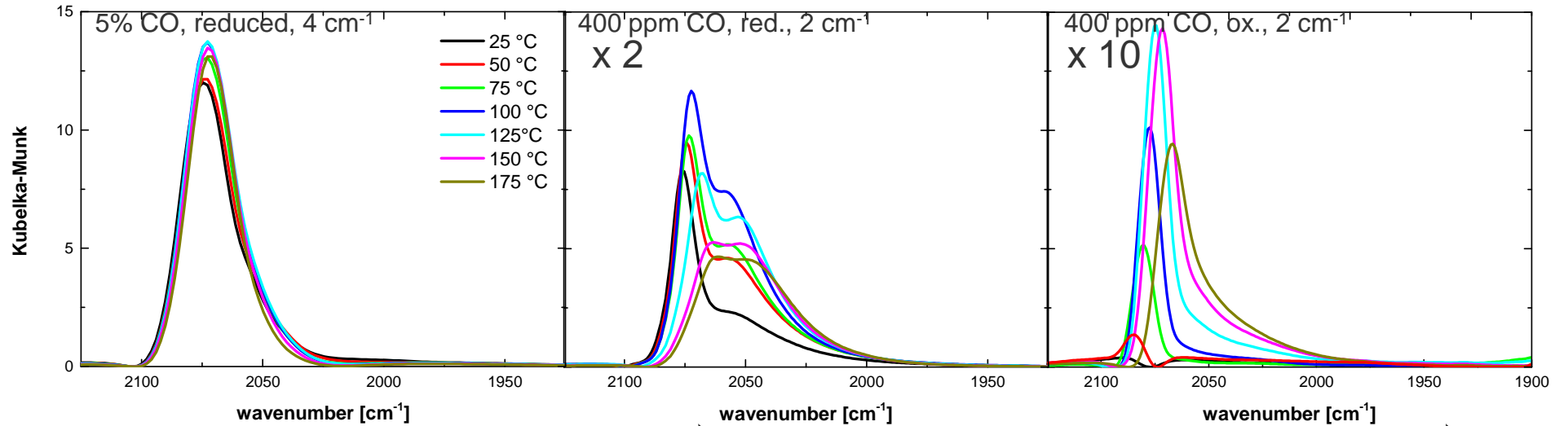
Ecken



Wellenzahl ν [cm⁻¹]

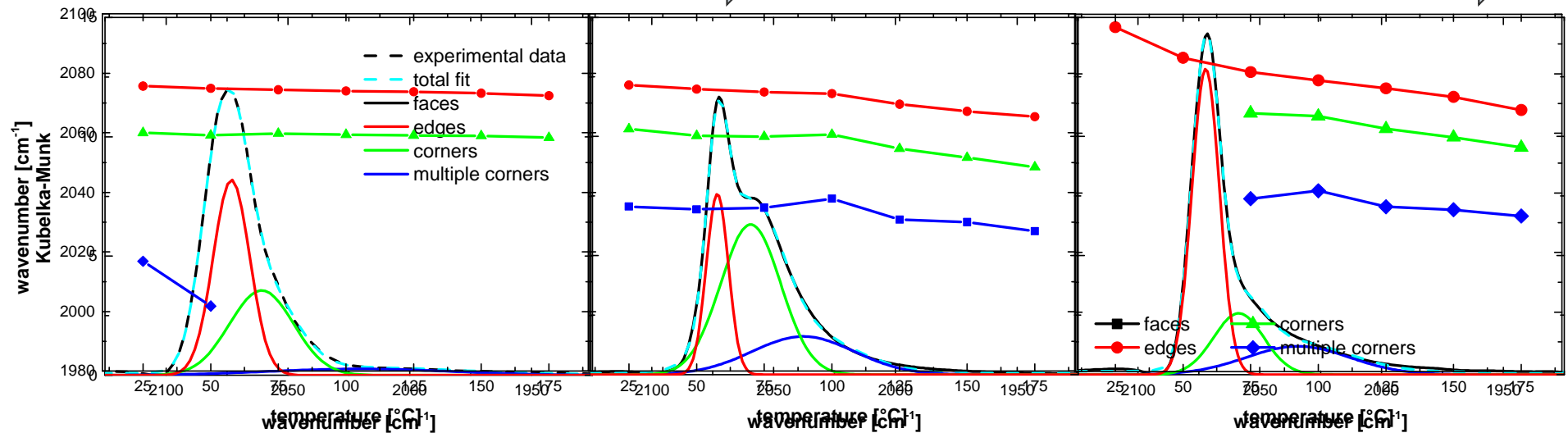
Nanopartikel-Träger Ww

CO-Adsorption und „therm. Stripping“ in DRIFTS-Zelle: **Bindungsgeometrien**

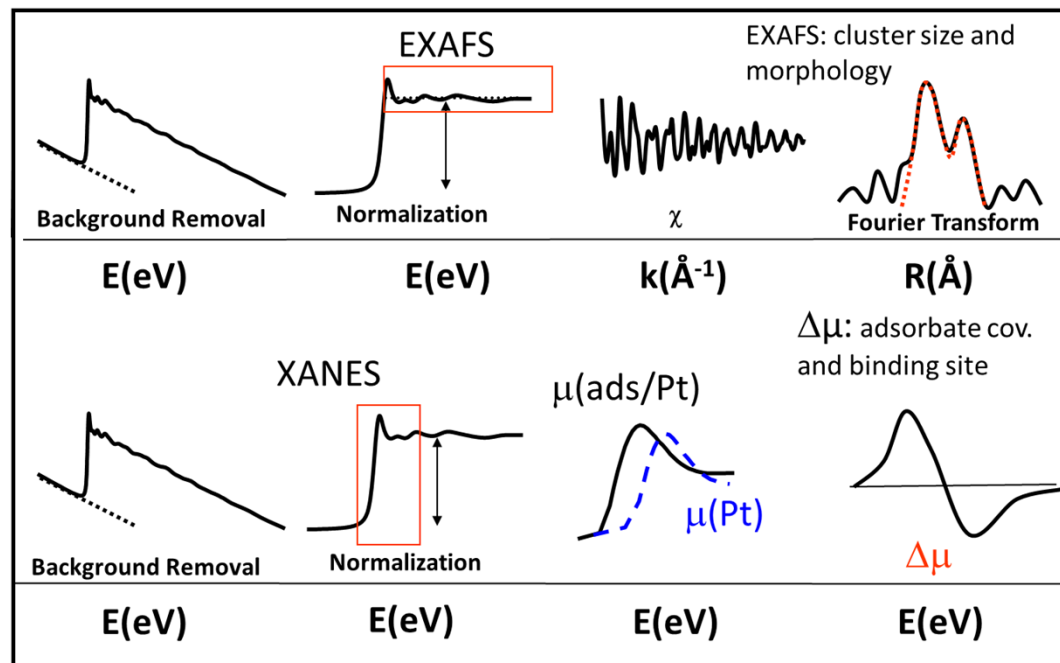
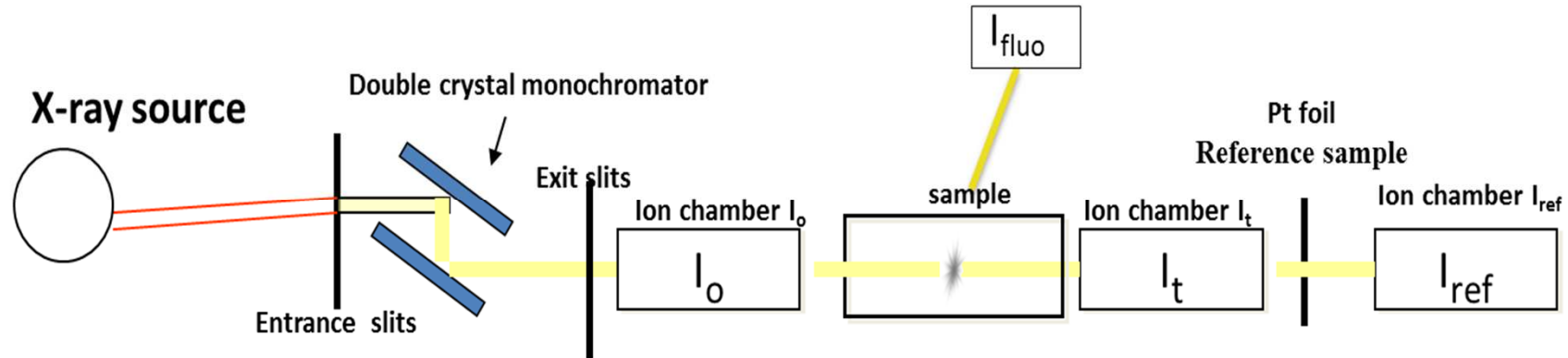


Reduzierter Katalysator, CO Konzentration ↓

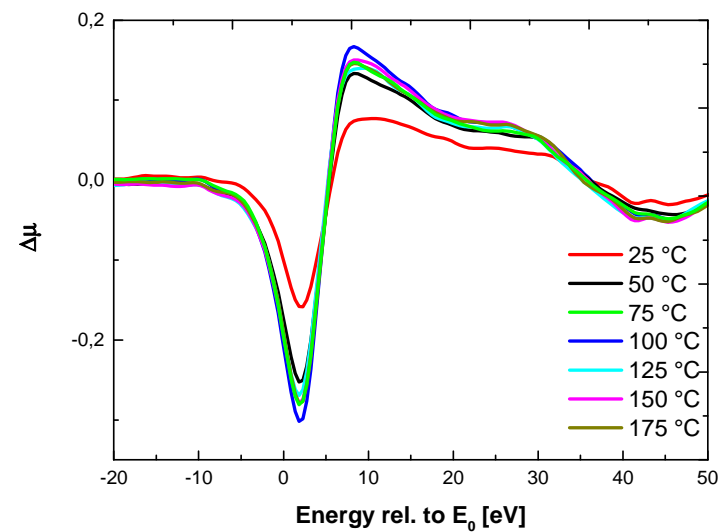
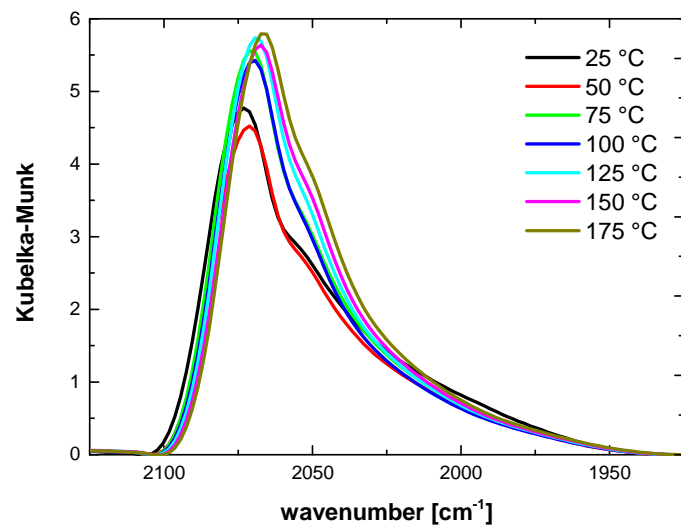
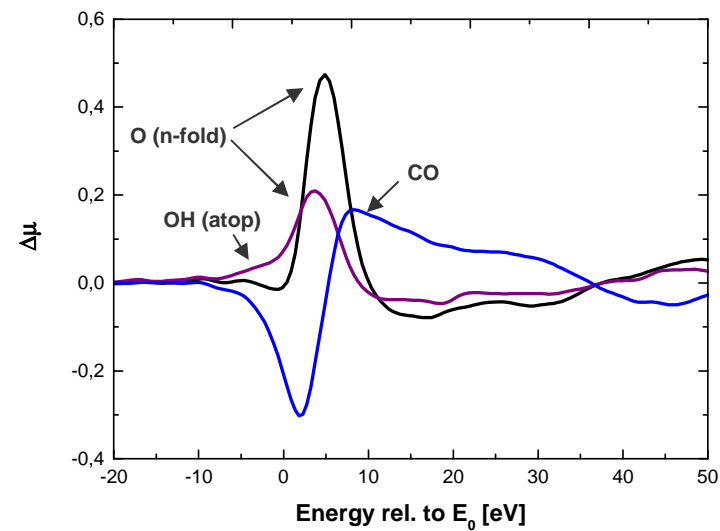
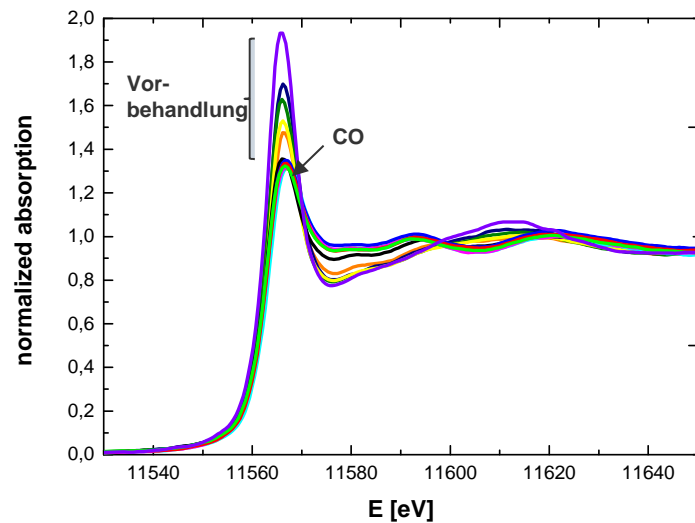
Oxidierter Katalysator, gleiche CO Konzentration



XAS-Experiment

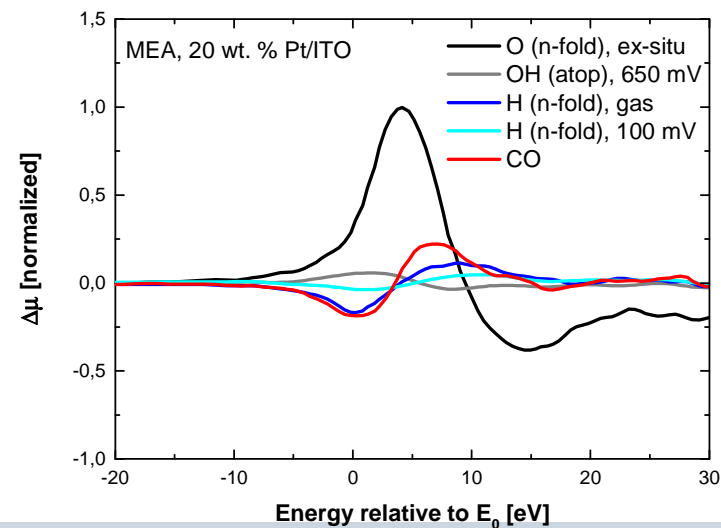
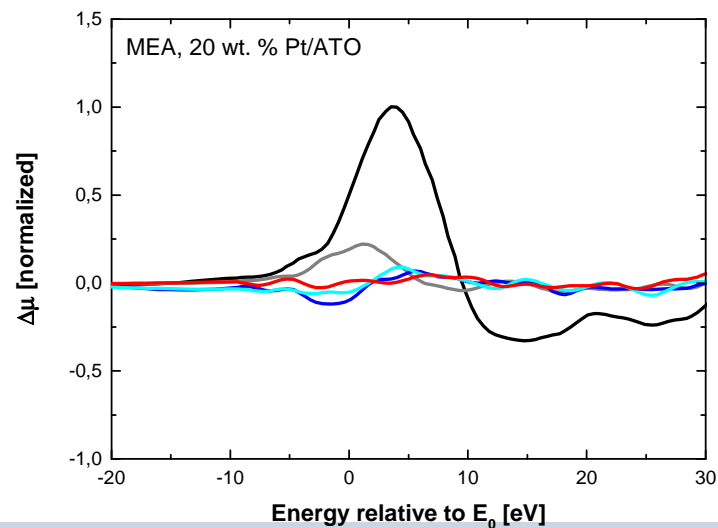
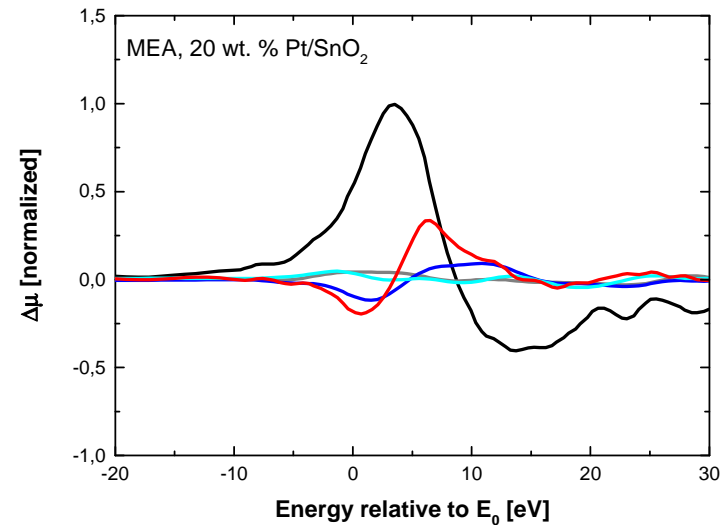
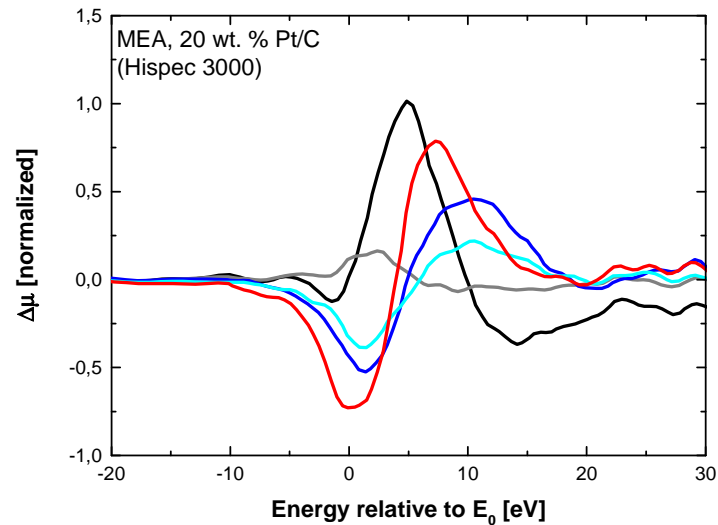


CO-Bindungsmotive



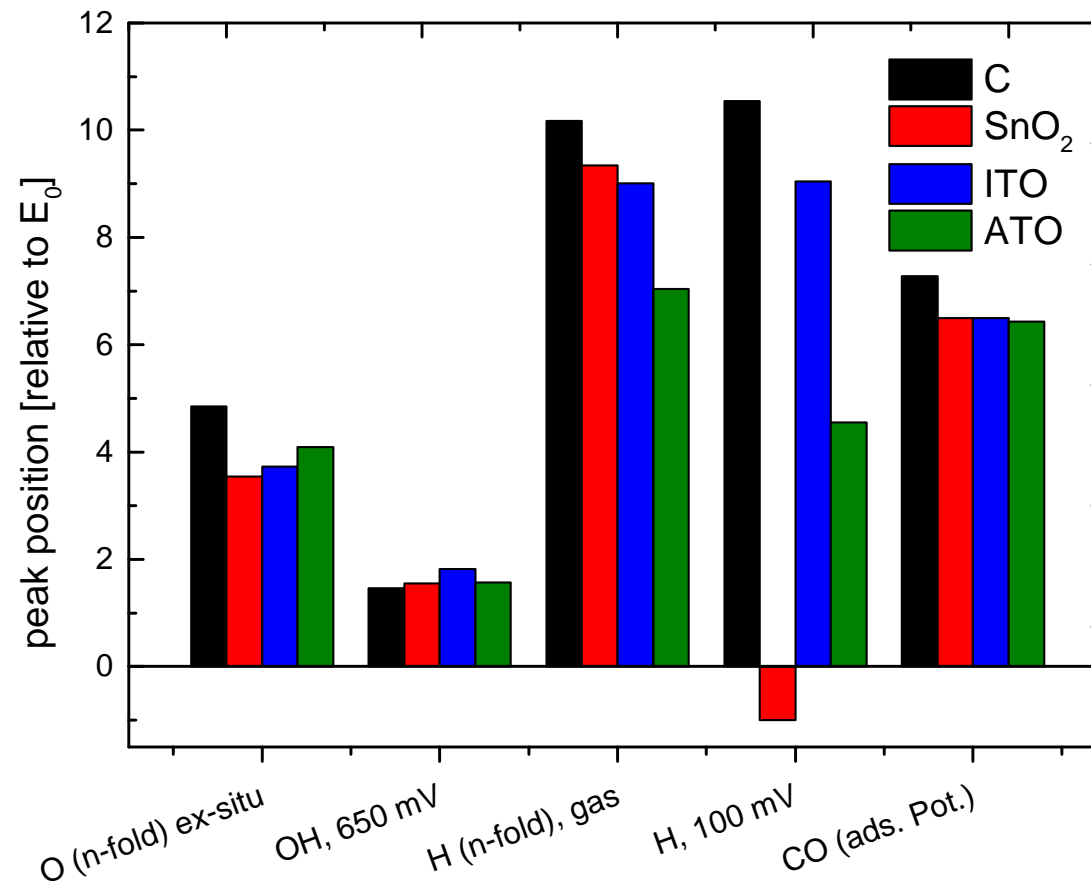
Nanopartikel-Träger Ww

CO-Adsorption in elektrochem. Halbzelle und in-situ XAS: **Elektrochem. Umgebung**



Nanopartikel-Träger Ww

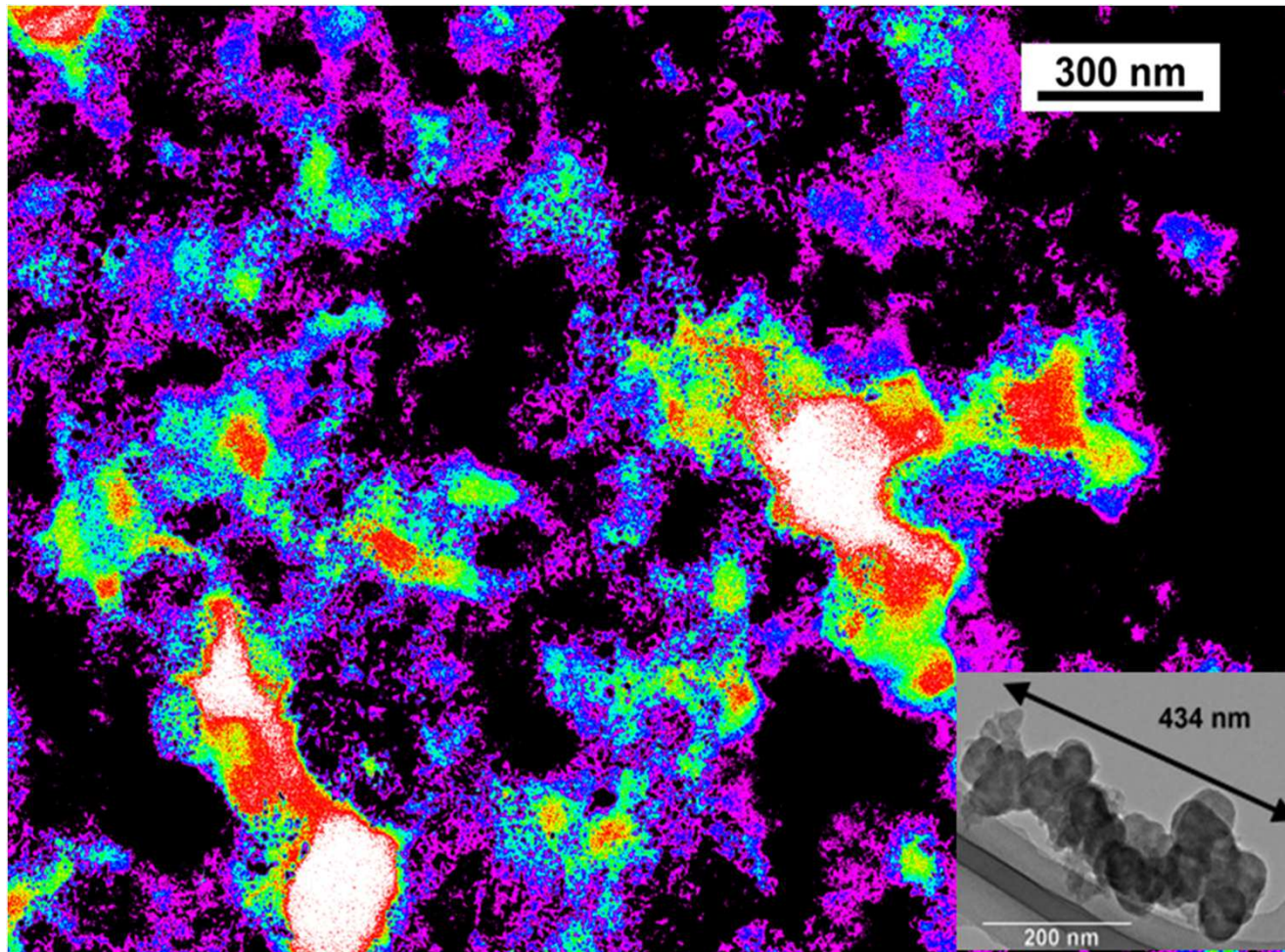
- Je nach Trägermaterial können unterschiedliche Adsorbate beobachtet werden.
- Die Vergiftung mit CO ist für oxid-geträgerte Pt-Partikel geringer.
- Bindungsgeometrien: müssen noch genauer untersucht und simuliert werden.
- Momentan: erste simultane Messung



Materialwissenschaftlicher Aspekt: 3D-Elektrodenstrukturierung

Elektrodenstruktur: konv. Material

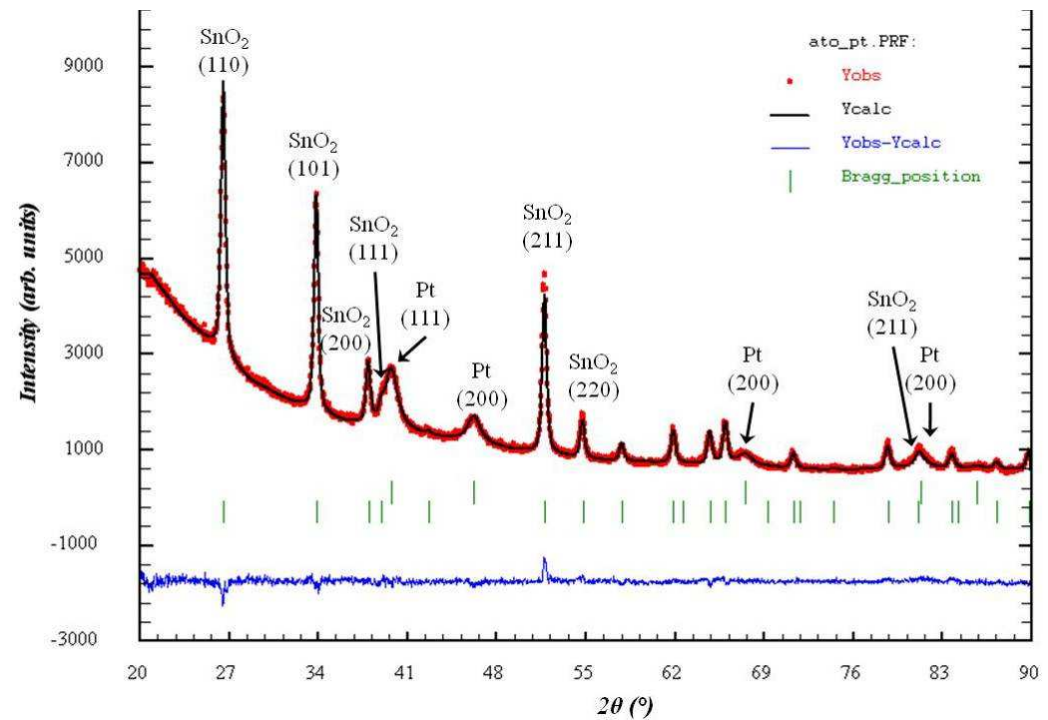
Für die Elektrodenstruktur ist die Trägermorphologie von entscheidender Bedeutung.



Struktur der porösen PEMFC Elektrode, Falschfarbenbild eines Ultradünnschnitts im TEM

Elektrodenstruktur: Hohlkugeln

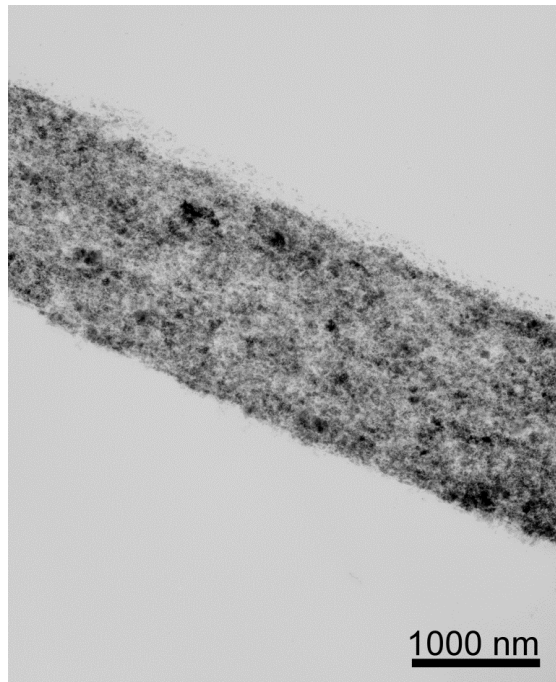
Collaboration: H. Hahn, J. Suffner, INT, KIT



Ettingshausen et al., *Advanced Energy Materials* (2011) DOI: 10.1002/aenm.201100077.

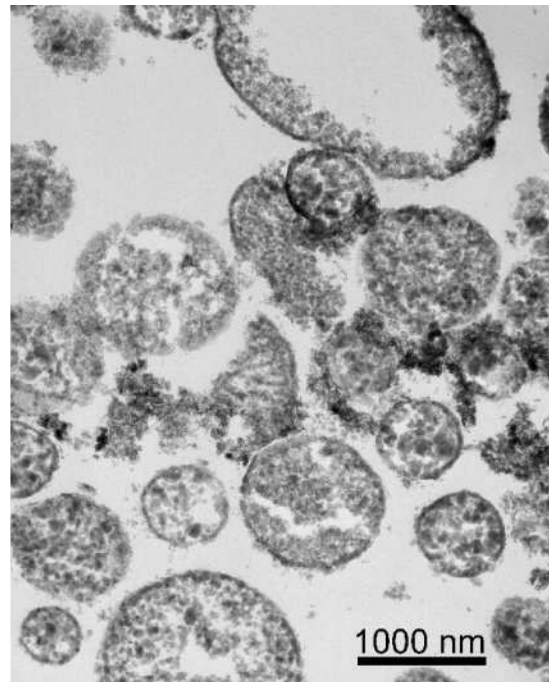
Elektrodenstruktur: Hohlkugeln

Kathode Pt/ATO_{Aldrich}



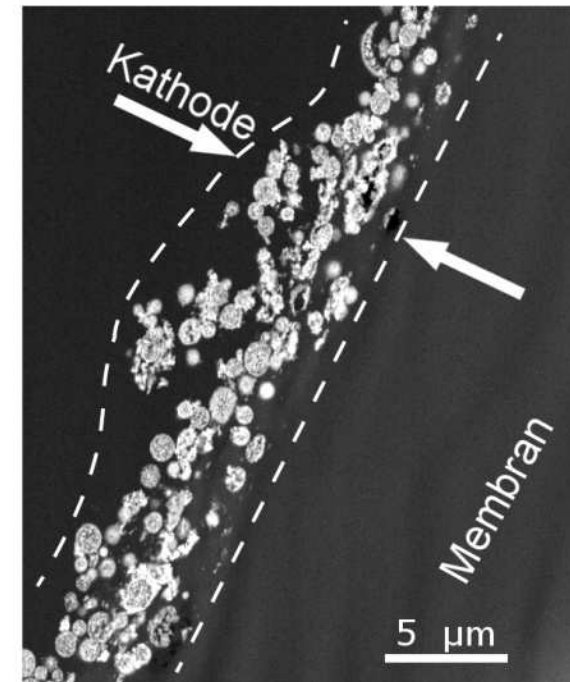
Sehr dichte Struktur

Kathode Pt/ATO_{home}



Hohe Porosität

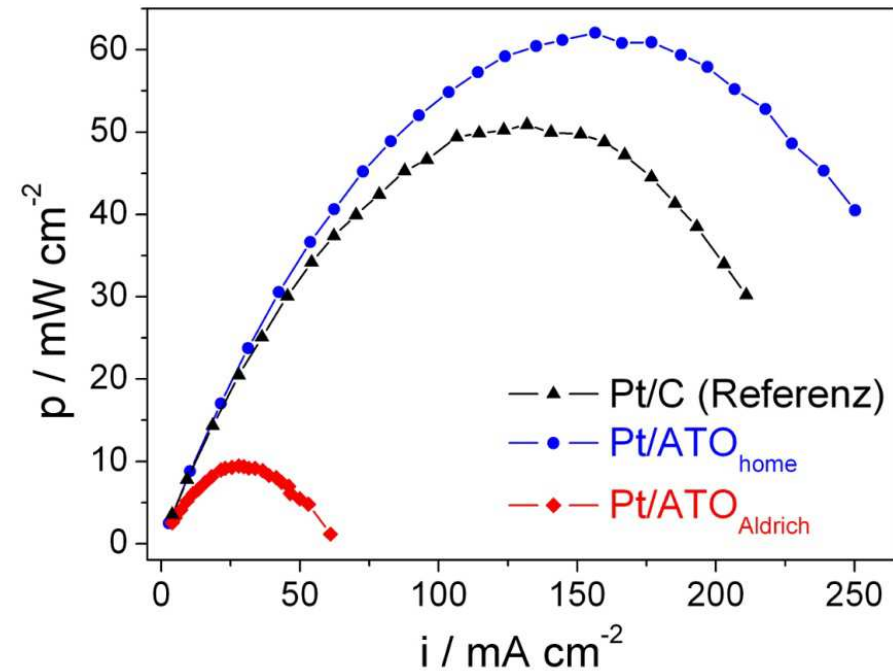
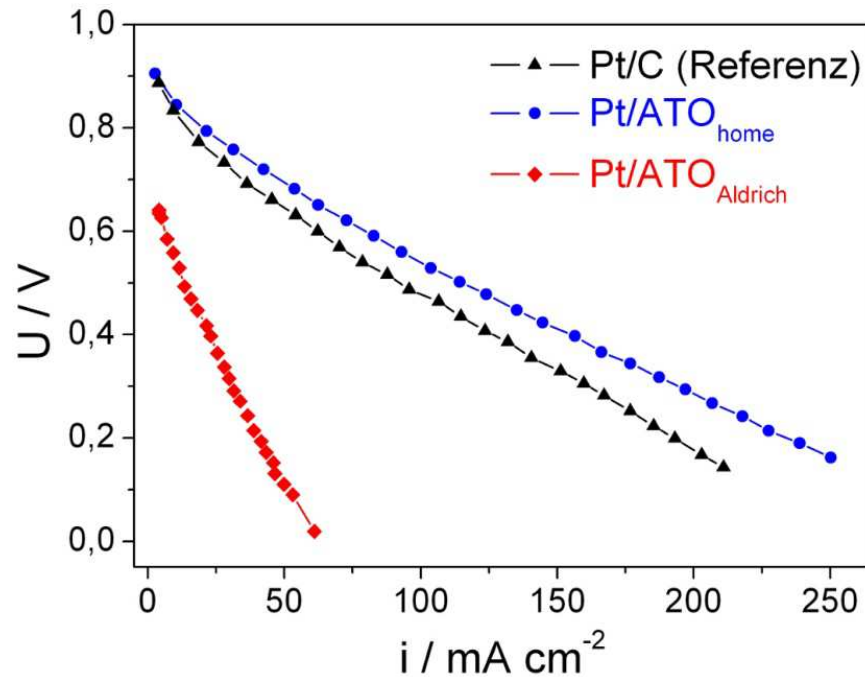
Kathode Pt/ATO_{home}



➔ Geringe Zelleistung der Pt/ATO_{Aldrich} MEA wegen hoher Massentransportverluste

Elektrodenstruktur: Hohlkugeln

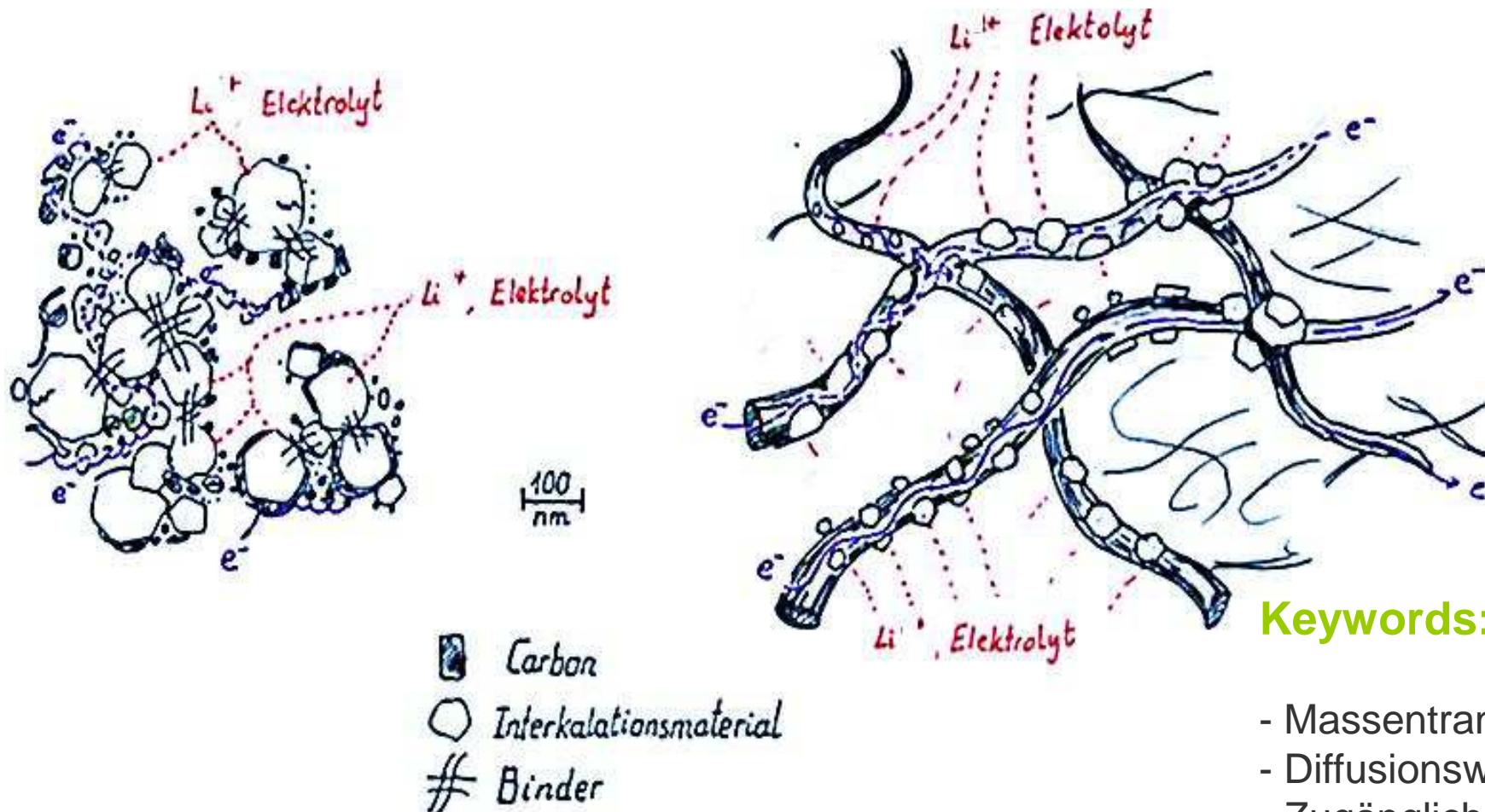
Ettingshausen et al., *Advanced Energy Materials* (2011) DOI: 10.1002/aenm.201100077.



MEA	Platinbeladung Kathode (mg·cm ⁻²)	p_{\max} (mW·cm ⁻²)	Platin- Ausnutzung (mW·mg ⁻¹ Pt ⁻¹)
Pt/ATO _{home}	0,32	62,1	194
Pt/ATO _{Aldrich}	0,53	9,5	18
Pt/C	0,26	50,9	196

3D-Elektrodenstrukturierung

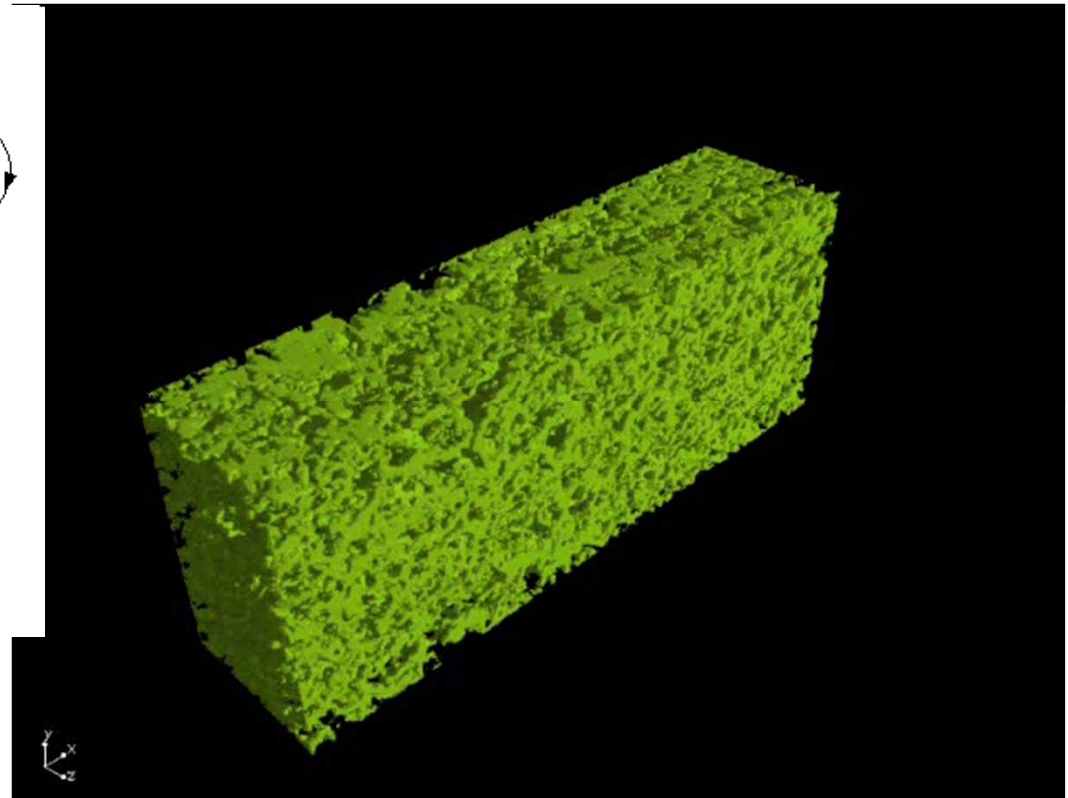
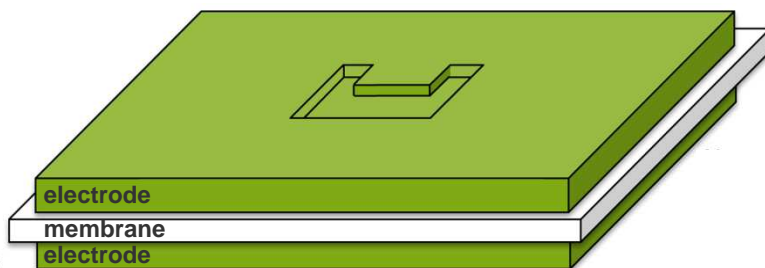
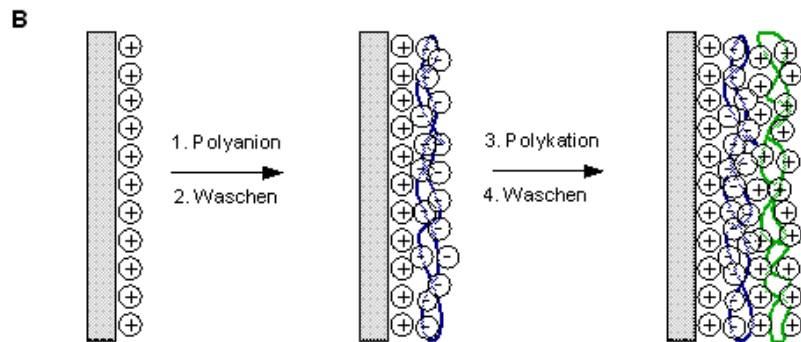
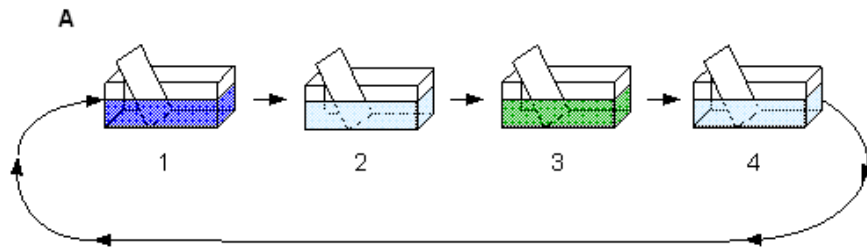
Methoden zur Elektrodenpräparation: Airbrush (Standard)
 Elektrospinning (NEU)



Keywords:

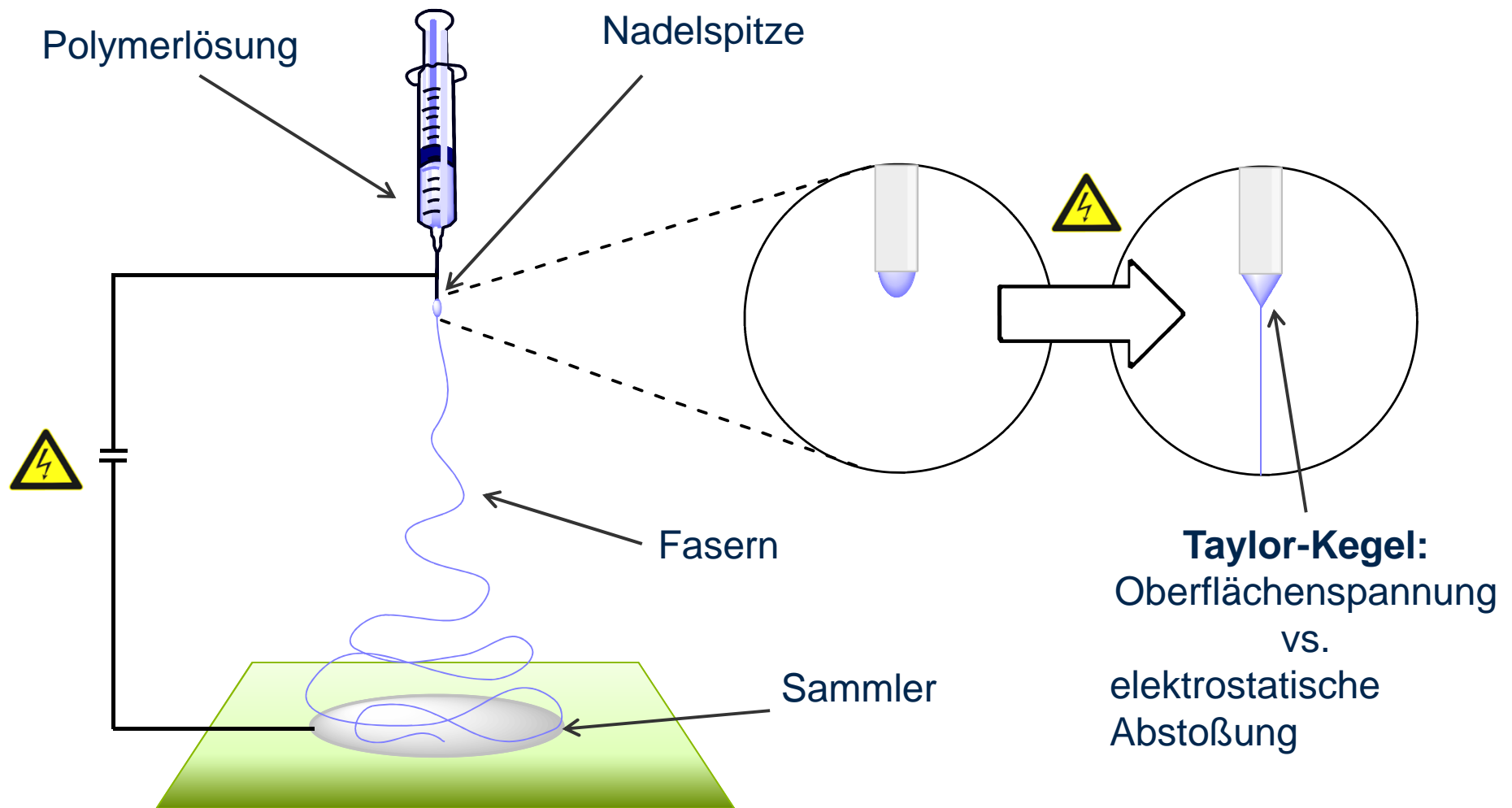
- Massentransport
- Diffusionswege
- Zugänglichkeit
- Porosität

3D-Elektrodenstrukturierung

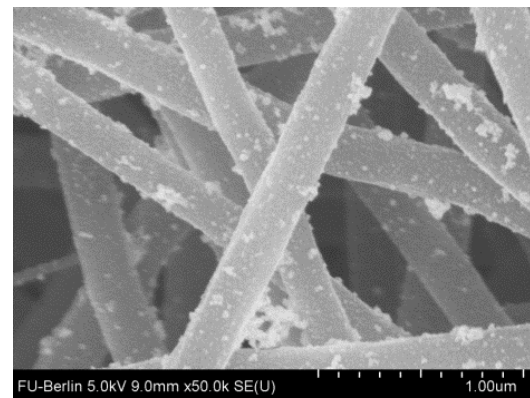
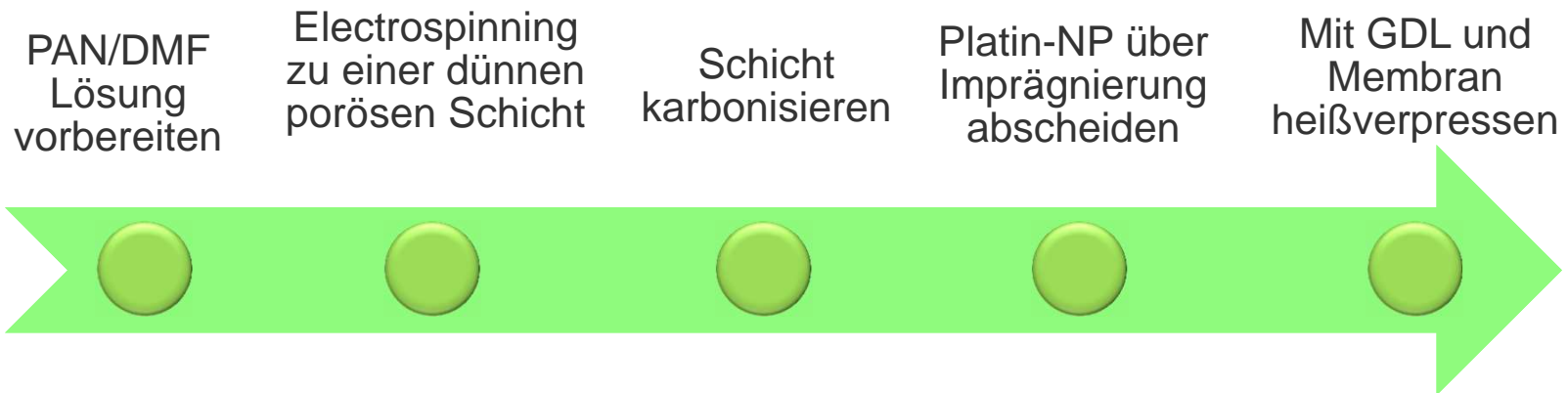


Zils et al., *Fuel Cells* 10 (2010) 966.

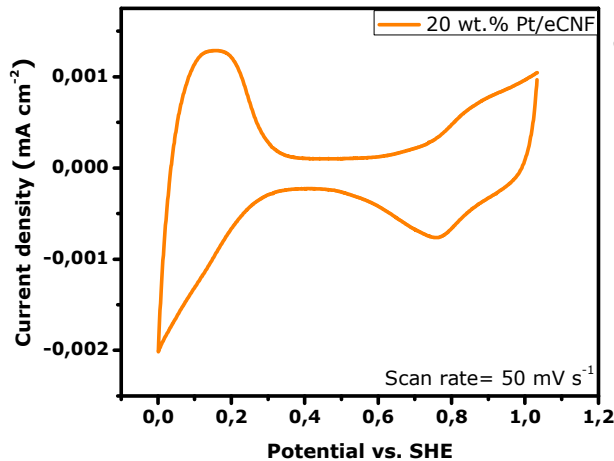
3D-Elektrodenstrukturierung



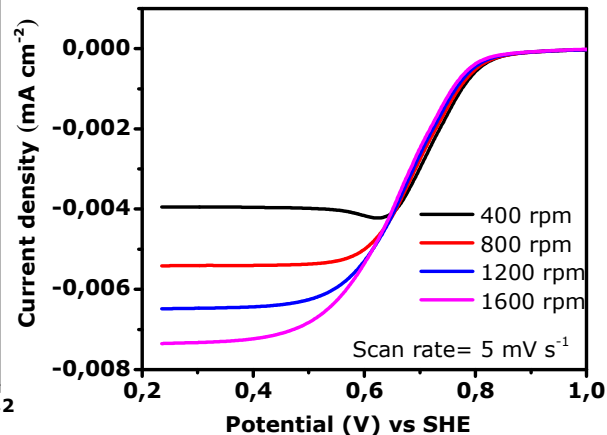
3D-Elektrodenstrukturierung



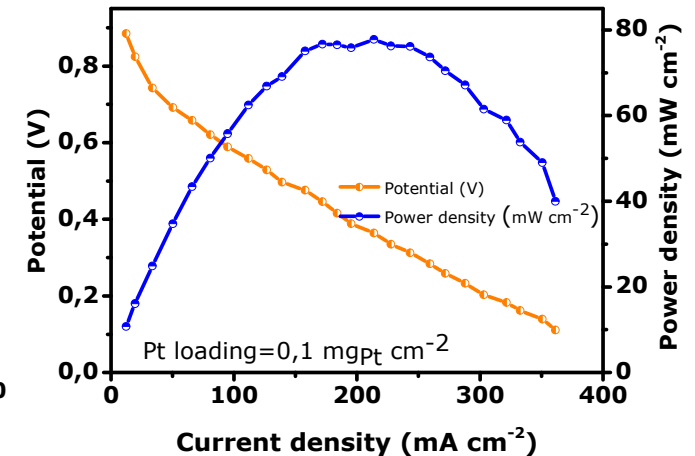
3D-Elektrodenstrukturierung



Zyklovoltammogramm von 20 wt.% Pt/eCNF in 0.1 M HClO₄.



LSV bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten, Elektrolyt mit O₂ gesättigt.



Strom-Spannungs-Charakteristik von 0.1 mg_{Pt} cm⁻² auf eCNF Kathode in H₂-O₂ System bei 70°C

Pt/e-CNF zeigen eine elektrochemische Oberfläche von 60.1 m² g⁻¹ verglichen mit 52.9 m²g⁻¹ für den kommerziellen Katalysator 20 wt.% Pt/C.

Das ORR-Onsetpotential liegt mit 0.84 V identisch zum kommerziellen Katalysator.

Erste Brennstoffzellentests mit geringer Beladung (0.1 mg_{Pt} cm⁻²) der Pt/eCNF zeigten 91 mA cm⁻² bei 0.6V. **Optimierung nötig!**

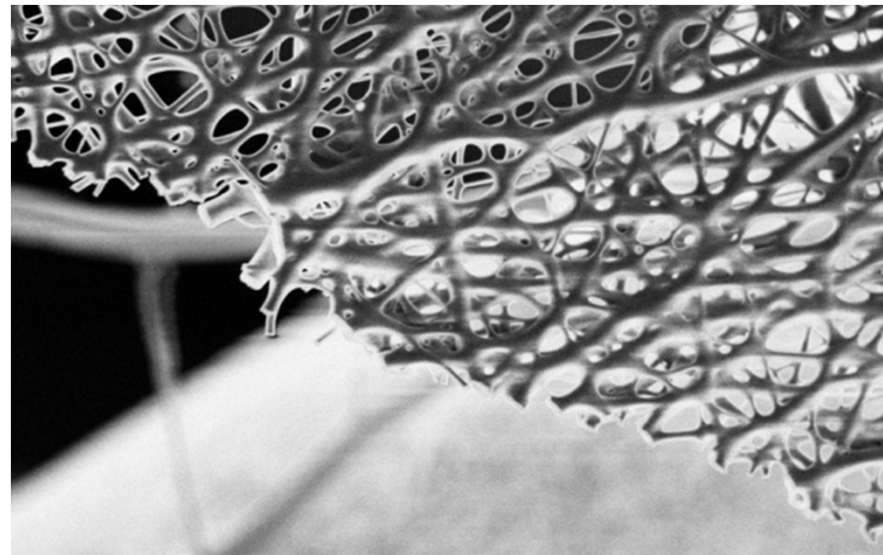
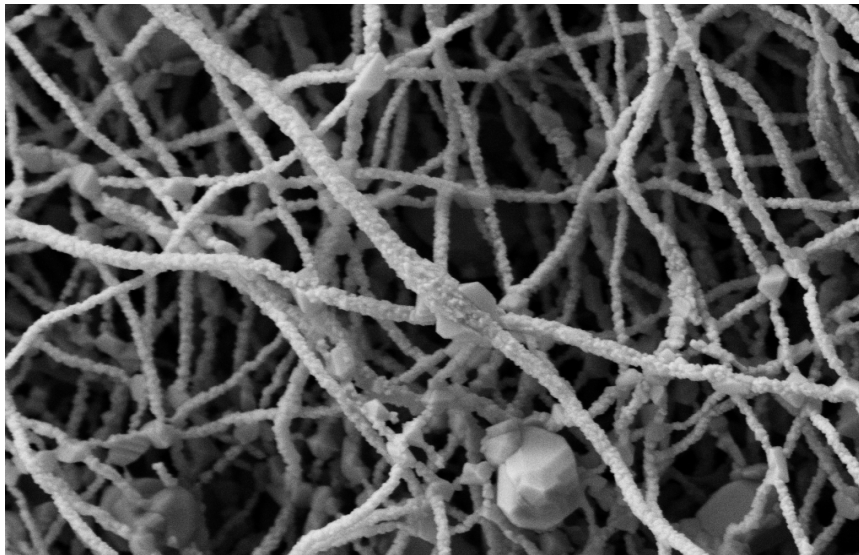
Zusammenfassung und Ausblick

- Oxide sind als Trägermaterialien für die Elektrokatalyse neu.
- Es zeigen sich interessante träger-abhängige Effekte (NP-Träger Ww).
- Einbindung in eine poröse Elektrode erweist sich als schwierig.

→ Spielwiese für neue Methoden, wie z. B. Elektrospinning.

Zukünftig:

von Erfahrung aus heterogener Katalyse durch stärkere Interaktion profitieren!



Vielen Dank !!! Den Geldgebern BMBF, BMWi, DFG, DAAD und ANKA

