

**Technische Universität München**

**Fakultät für Physik**

**Lehrstuhl für Grenzflächen und Energieumwandlung E19**

**Differenzielle elektrochemische  
Massenspektroskopie an  
Polymer-Elektrolyt-Membran-  
Brennstoffzellen**

**Dipl.-Phys. Thomas Seiler**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. Manfred Kleber

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Ulrich Stimming

2. Univ.-Prof. Dr. Martin Stutzmann

Die Dissertation wurde am 21.11.2005 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 17.07.2006 angenommen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Energiewandlung mit der Brennstoffzelle . . . . .	1
1.1.1	Typen von Brennstoffzellen . . . . .	2
1.1.2	Reformierung von Methanol . . . . .	8
1.2	Die Wasserstoffoxidations-Reaktion . . . . .	9
1.3	Eigenschaften von Kohlenmonoxid . . . . .	14
1.4	Reaktionsmechanismen der Methanoloxidation . . . . .	15
1.5	Strategien zur Erhöhung der Anodenaktivität in der DMFC und I-DMFC .	18
1.6	Aufgabenstellung . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Messmethode</b>	<b>23</b>
2.1	Prinzip der DEMS . . . . .	23
2.2	Motivation für den Aufbau der DEMS-Apparatur . . . . .	25
2.3	Der Brennstoffzellen-Teststand . . . . .	26
2.4	Die Brennstoffzelle . . . . .	28
2.5	Der DEMS-Sensor für die flüssig betriebene DMFC . . . . .	30
2.6	Die Membran-Elektroden-Einheit . . . . .	30
2.6.1	Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit . . . . .	32
2.6.2	Die Pt-Kathode . . . . .	36
2.7	Apparaturspezifische Eigenschaften . . . . .	37

---

2.7.1	Die Zeitkonstante . . . . .	37
2.7.2	Der Kalibrierfaktor . . . . .	39
2.8	DEMS-Messungen an der Gasphase . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Kohlenmonoxid</b>	<b>47</b>
3.1	CO-Adsorption und Oxidation . . . . .	47
3.2	Interpretation der Messergebnisse . . . . .	53
3.2.1	Einfluss des CO-Bedeckungsgrads . . . . .	53
3.2.2	Beitrag der Doppelschichtladung . . . . .	54
3.2.3	Einfluss der Temperatur . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Methanol</b>	<b>61</b>
4.1	Einführung . . . . .	61
4.2	Adsorption von Methanol als Funktion von Zeit und Temperatur . . . . .	63
4.3	Auswertung der Zeit- und Temperatur-Abhängigkeit . . . . .	66
4.3.1	Natur des Methanoladsorbats . . . . .	66
4.3.2	Adsorptionskinetik . . . . .	68
4.4	Einfluss des Potentials und der Konzentration auf den Bedeckungsgrad . . . . .	71
4.5	Interpretation der Bedeckungsgrade . . . . .	72
4.6	Kinetik der kontinuierlichen Methanoloxidation . . . . .	75
4.7	DEMS-Analyse der Reaktionspfade und Produkte . . . . .	80
4.8	Reaktionsmechanismen . . . . .	85
<b>5</b>	<b>Pulsmethode für Betrieb mit Reformatgas</b>	<b>91</b>
5.1	Erhöhung der CO-Toleranz durch oxidatives Pulsen . . . . .	91
5.2	Elektrochemische Messungen . . . . .	94
5.3	DEMS-Untersuchungen . . . . .	98
5.4	Diskussion der Phänomene . . . . .	106

---

5.4.1	Potenzial-Oszillationen . . . . .	106
5.4.2	CO <sub>ads</sub> -Bedeckungsgrad beim Pulsen . . . . .	110
5.4.3	Mechanismus der Stromzunahme . . . . .	112
5.4.4	H <sub>2</sub> -Verbrauch während des Pulses . . . . .	117
<b>6</b>	<b>Pulsmethode für die DMFC</b>	<b>121</b>
6.1	Prinzip . . . . .	121
6.2	Beitrag des Methanoldurchbruchs . . . . .	122
6.3	Beitrag anodischer Prozesse . . . . .	128
6.4	Mögliche technische Anwendung . . . . .	130
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>133</b>
7.1	Reaktionsmechanismen . . . . .	133
7.2	Pulsmethode . . . . .	137
7.3	DEMS an der Brennstoffzelle . . . . .	141
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>143</b>
<b>A</b>	<b>Verzeichnis verwendeter Symbole</b>	<b>147</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Energiewandlung mit der Brennstoffzelle

Seit Mitte des 19. Jahrhunderts ist bekannt, dass zwischen zwei in einen Elektrolyten getauchten Platinfolien ein messbarer äußerer Strom fließt, sobald die eine Folie mit Wasserstoff und die andere mit Sauerstoff befeuchtet wird. Dieses als *Brennstoffzelle* bezeichnete System hat mittlerweile einen hohen Entwicklungsstand erreicht und sich in verschiedenen praktischen Einsatzbereichen bewährt. Eine Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, der chemische Energie direkt in elektrischen Strom und Wärme umsetzt.

Gegenüber Batterien hat sie den entscheidenden Vorteil, dass sie nicht durch Entladen wertlos wird oder durch externe Stromquellen wieder aufgeladen werden muss. Unter der Voraussetzung der Haltbarkeit der verwendeten Materialien bietet die Brennstoffzelle die Möglichkeit, praktisch unbegrenzt elektrische Energie zu liefern, solange die Gaszufuhr aufrechterhalten wird. Während in einer Batterie die Kapazität (Ah) mit der Leistung (W) über die zur Verfügung stehende Elektrodenfläche eng verknüpft ist, sind diese Kenngrößen bei einer Brennstoffzelle entkoppelt. Der Brennstoff kann getrennt von der Leistungseinheit gelagert werden. Dadurch kann eine erheblich größere Energiedichte des Gesamtsystems erreicht werden.

Im Vergleich zur konventionellen Erzeugung elektrischer Energie aus fossilen Rohstoffen wie Kohle oder Erdgas zeichnet sich die Brennstoffzelle dadurch aus, dass sie die chemische Energie *direkt* in Elektrizität umwandelt. Bei der konventionellen Stromerzeugung dagegen wird die chemische Energie des Brennstoffs zuerst in Wärmeenergie verwandelt, die in einem nächsten Schritt potenzielle Energie z.B. in Form von Dampf bei 600 °C und 200 bar, bereitstellt. Diese wird über eine Turbine in kinetische Energie und schließlich in einem Generator in elektrische Energie transformiert. Bei jedem Einzelschritt treten Verluste auf. Der maximal erzielbare Wirkungsgrad ist nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik durch die Verluste bei der Umwandlung von Wärme in potenzielle Energie prinzipiell begrenzt. Dieser sogenannte *Carnot-Wirkungsgrad*  $\eta_C$  ist folgendermaßen

von der System- und der Umgebungstemperatur ( $T$  bzw.  $T_U$ ) abhängig:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_U}{T} \quad (1.1)$$

Da in Brennstoffzellen kein Zwischenschritt über Wärmeenergie stattfindet, wird die Begrenzung durch den Carnot-Faktor vermieden und ein außergewöhnlich hoher Wirkungsgrad erreicht. Die theoretisch zur Verfügung stehende Zellenspannung  $U^0$  ergibt sich direkt aus der Änderung der freien Energie  $\Delta G$  der elektrochemischen Reaktion nach

$$U^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (1.2)$$

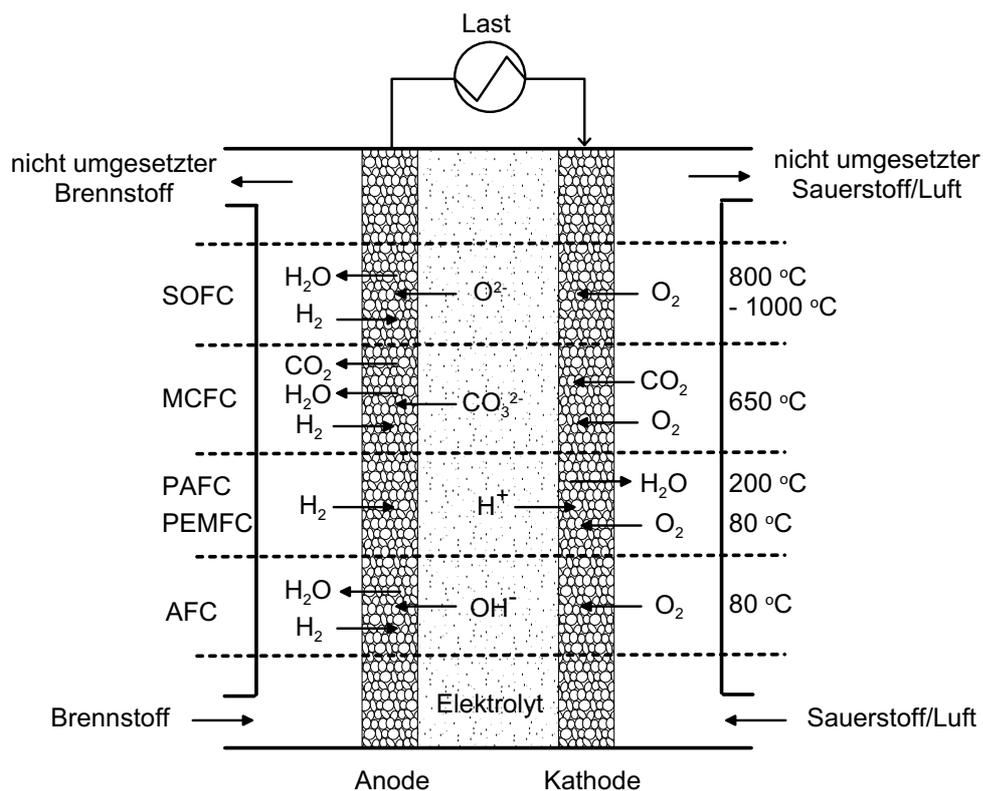
wobei  $n$  die Anzahl der in der Reaktion umgesetzten Elektronen und  $F$  die Faradaykonstante bezeichnet [1].

Neben den bereits erwähnten Eigenschaften der Brennstoffzelle gibt es weitere Vorteile, durch die dieses System charakterisiert ist. Diese sind im folgenden aufgelistet:

- Geringe Schadstoffemissionen
- Keine Schallemissionen
- Gutes Teillastverhalten (Zunahme des Wirkungsgrads)
- Rasche Reaktion auf Lastwechsel
- Modulare Bauweise
- Gleichzeitige Erzeugung von elektrischer Energie und Wärmeenergie, wodurch Kraft-Wärme-Kopplung möglich wird
- Keine beweglichen Teile

### 1.1.1 Typen von Brennstoffzellen

Allen verschiedenen Arten von Brennstoffzellen liegt als gemeinsames Grundprinzip die räumliche Trennung der Reaktionspartner durch einen Elektrolyten zugrunde. Dadurch kann die Redoxreaktion in zwei Teilreaktionen aufgespalten werden. Der Brennstoff wird unter Abgabe von Elektronen an die Anode oxidiert und der Oxidant wird unter Aufnahme von Elektronen aus der Kathode reduziert. Über eine elektrisch leitende Verbindung der beiden Elektroden kann somit ein kontinuierlicher Elektronenaustausch zwischen den



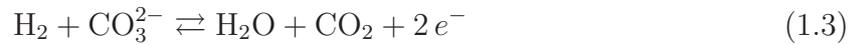
**Abbildung 1.1:** Reaktionen, Elektrolyt und Temperaturbereich der wichtigsten Brennstoffzellen-Typen

Reaktionspartnern stattfinden. Voraussetzung dafür ist, dass gleichzeitig durch den Elektrolyten entweder die entstehenden Anionen zur Anode oder die Kationen zur Kathode migrieren können, um das Produkt der Gesamtreaktion zu bilden.

In den vergangenen Jahrzehnten wurden hauptsächlich fünf Typen von Brennstoffzellen entwickelt, die nach dem jeweils verwendeten Elektrolyten bezeichnet werden [2, 3].

Die **Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle** (engl.: *Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC) und die **Festoxidbrennstoffzelle** (engl.: *Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) sind Hochtemperaturzellen, die bei 650 bzw. 800-1000 °C betrieben werden können. In der MCFC wird als Elektrolyt eine Mischung aus Lithiumkarbonat und Kaliumkarbonat eingesetzt, während die Elektroden aus porösem Nickel bestehen. Wie in den anderen Brennstoffzellensystemen wird als Oxidant entweder reiner Sauerstoff oder Luftsauerstoff verwendet. Bei den Hochtemperatur-Brennstoffzellen kann als Brennstoff neben reinem Wasserstoff auch Reformatgas zugeführt werden, das zusätzlich Kohlenmonoxid enthält. Alternativ kann z.B. Erdgas auch direkt in die Zelle eingelassen werden. Die erzeugte Wärme ermöglicht es, die Reformierungsreaktion intern stattfinden zu lassen. An der Anode der MCFC läuft

folgende Oxidationsreaktion ab:



während die Reduktionsreaktion an der Kathode lautet



Dabei wird das  $\text{CO}_2$  extern von der Anode zur Kathode rezirkuliert. Im Elektrolyten wandern die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen von der Kathode zur Anode.

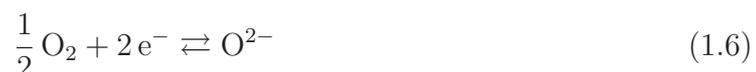
Der wesentliche Nachteil dieses Typs besteht darin, dass die hohen Betriebstemperaturen das Material stark beanspruchen und durch die auftretende Korrosion die Lebensdauer der Zelle vermindern. Außerdem löst sich langsam die NiO-Kathode im Elektrolyten auf. Die von der Elektrode abgespalteten Ni-Ionen werden in der Nähe der Anode wieder zu metallischem Nickel reduziert. So besteht die Gefahr, dass sich nach und nach eine metallische Brücke von der Anode zur Kathode bildet, die zu einem Kurzschluss führt.

Anwendung findet die MCFC als Blockheizkraftwerk oder Großkraftwerksanlage. Einheiten im Leistungsbereich von 250 kW wurden von der Firma MTU CFC-Solutions demonstriert [4].

Die hohen elektrischen Wirkungsgrade der MCFC mit bis zu 60 % werden auch in der SOFC erreicht, wo als Vorteile die nicht notwendige Rezirkulierung von  $\text{CO}_2$  sowie der leichter handhabbare feste Elektrolyt angeführt werden können. Dieser besteht aus Yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid und leitet Sauerstoffionen. Als Anodenmaterial wird ein Cermet aus Nickel-Zirkondioxid eingesetzt, während die Kathode normalerweise aus einer Yttrium-stabilisierten Matrix in Kombination mit Lanthan-Strontium-Manganat (LSM) besteht. Für die Anodenreaktion der SOFC gilt die Reaktionsgleichung



und für die Kathodenreaktion



Stationäre SOFC-Kraftwerksanlagen wurden vor allem von Siemens und deren Tochterfirma Westinghouse entwickelt [5]. Ihr 100 kW-Brennstoffzellenkraftwerk wurde erfolgreich im Feldversuch erprobt.

Die **phosphorsaure Brennstoffzelle** (engl.: *Phosphoric Acid Fuel Cell*, PAFC) arbeitet bei Temperaturen um 200 °C und kann neben Wasserstoff auch Reformatgas als Brennstoff umsetzen. Die Anodenreaktion der PAFC lautet



und die Reaktion an der Kathode



Der Einsatz von Phosphorsäure als Elektrolyt erlaubt die relativ niedrige Betriebstemperatur, weswegen keine schwerwiegenden Werkstoffprobleme zutage treten. Allerdings bedingt die niedrige Temperatur, dass beim Betrieb mit Reformatgas der CO-Gehalt durch eine aufwendige Gasreinigung auf unter 2 % gesenkt werden muss. Andernfalls würde das stark adsorbierende CO die aktive Oberfläche des Anodenkatalysators nachhaltig blockieren. Der größte Nachteil der PAFC besteht darin, dass sie von allen Brennstoffzellen-Typen den niedrigsten Wirkungsgrad erreicht. Zudem sind die Systemkosten relativ hoch. Stationäre PAFC-Anlagen sind kommerziell erhältlich (UTC [6], Toshiba [7]).

Die **alkalische Brennstoffzelle** (engl.: *Alkaline Fuel Cell*, AFC) ist eine Niedertemperatur-Brennstoffzelle, die bei 80 °C arbeitet. Im Elektrolyten, wässrigem Kaliumhydroxid, werden  $\text{OH}^-$ -Ionen zur Anode transportiert, die dort mit Wasserstoff reagieren gemäß



An der Kathode liegt folgende Reaktion vor:



Dieser Brennstoffzellen-Typ wurde für die Raumfahrtanwendung weiterentwickelt und erreicht von allen Zellen mit bis zu 70 % den höchsten Wirkungsgrad. Allerdings kann die AFC nur mit CO-freiem Wasserstoff und reinem Sauerstoff betrieben werden. Kohlendioxid aus der Umgebungsluft würde bereits bei Konzentrationen unterhalb von 350 ppm die Gasdiffusionselektrode durch Karbonatablagerungen zerstören.

In der **Polymermembran-Brennstoffzelle** (engl.: *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, PEMFC) wird eine protonenleitende Membran auf der Basis von perfluorierten

Sulfongruppen als Elektrolyt benutzt. An ihren Elektroden laufen die gleichen Reaktionen ab wie bei der PAFC.

Gegenüber den anderen Brennstoffzellen-Typen liegen ihre Vorteile in den einfachen Betriebsbedingungen und den bereits bei Umgebungstemperatur zur Verfügung stehenden hohen Leistungsdichten. Letztere sind eine Folge der guten Ionenleitfähigkeit der Polymermembran. Eine technische Schwierigkeit stellt das Wassermanagement dar. Bei zu geringer Befeuchtung sinkt die Leitfähigkeit der Membran drastisch ab. Dagegen kann eine zu hohe Befeuchtung zur Blockierung der Gasdiffusionselektroden durch Überfluten führen. Der schwerwiegendste Nachteil liegt in der extremen Empfindlichkeit gegenüber CO-Verunreinigungen aus Reformierungsprozessen. Darüberhinaus sind die Herstellungskosten noch sehr hoch, da sie wesentlich durch die Verwendung des teuren Katalysatormaterials Platin mitbestimmt sind.

PEM-Brennstoffzellen für den Einsatz in der Hausenergieversorgung befinden sich im Feldtest [8]. Für die Stromversorgung von Camcordern und Laptops hat das Fraunhofer-Institut für solare Energieforschung ISE [9] portable Mirko-Brennstoffzellen entwickelt.

Ein vielversprechendes Potenzial besitzt die PEMFC außerdem im Bereich der automotiven Systeme. Mittlerweile hat fast jeder namhafte Automobilhersteller Prototypen von Brennstoffzellenfahrzeugen demonstriert, die auf der PEM-Technologie basieren. Eine Liste von 210 verschiedenen Brennstoffzellenautos und -Bussen findet man in [10].

Die Schwierigkeit bei den Brennstoffzellenfahrzeugen liegt abgesehen von den Kosten und der Frostempfindlichkeit vor allem in der Speicherung von Wasserstoff an Bord des Fahrzeugs. Obwohl die Technologie der Speicherung von gasförmigem Wasserstoff gut beherrscht wird, ist das Mitführen dieses explosiven Gases mit einem Sicherheitsrisiko verbunden. Dieses ist vor allem in der sehr leichten Entzündbarkeit von Wasserstoff begründet, wird aber dadurch relativiert, dass dieses Gas ca. 14 mal leichter als Luft und damit äußerst flüchtig ist. Ein weiterer Nachteil der Aufbewahrung von Wasserstoff als Hochdruck-Gas in einer Stahl- oder Vollverbundflasche liegt in der niedrigen Energiedichte von maximal 0,8 kWh/l [11]. Verflüssigter Wasserstoff lässt sich in Kryotanks mit einer Energiedichte von 2,13 kWh/l speichern. Allerdings muss für die Verflüssigung so viel Energie aufgewendet werden, wie einem Drittel der deponierten Energie entspricht. Eine weitere Option stellen Metallhydridspeicher dar. Metallhydride entstehen durch Einlagerung von Wasserstoff in die Gitterstruktur von Metallen (z.B. Palladium oder Magnesium) oder intermetallischen Verbindungen (z.B.  $ZrMn_2$ ), wodurch Energiedichten bis 1,5 kWh/l erreicht werden. Nachteilig für mobile Anwendungen ist jedoch das große Gewicht des Metalltanks.

Der Einsatz von flüssigem Methanol als Energieträger bietet eine Alternative. Die

spezifische Energie dieses einfachsten einwertigen Alkohols ist mit 11,7 kWh/l mit der des Benzins (12,7 kWh/l) vergleichbar. Wegen seiner leichten Handhabbarkeit ist die Betankung eines Kraftfahrzeugs mit Methanol ähnlich unproblematisch wie mit Diesel oder Benzin. Zudem kann im Gegensatz zur Wasserstofftechnologie die bestehende Infrastruktur übernommen werden. Methanol steht mittelfristig als Produkt aus den fossilen Energieträgern Erdöl, Kohle und Erdgas zur Verfügung, kann aber auch aus Biomasse oder aus der Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{H}_2$  erzeugt werden. Um die PEMFC mit Wasserstoff zu versorgen, muss sich an Bord des Fahrzeugs ein Methanolreformer befinden, der bei einer Temperatur von ca. 260 °C Methanol in Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid zersetzt. Der Einbau eines Reformers bedeutet jedoch eine aufwendige Systemperipherie. Wegen des Kohlenmonoxids muss zudem eine Gasreinigungseinheit installiert werden. Daimler-Chrysler hat mit den Demonstrationsfahrzeugen NECAR 3, NECAR 5 und Commander 2 [12] dieses Antriebsprinzip in die Praxis umgesetzt.

Die Peripherie kann drastisch reduziert werden, wenn flüssiges oder gasförmiges Methanol direkt in den Anodenraum der PEMFC eingeleitet wird. In diesem Fall spricht man von einer **Direktmethanol-Brennstoffzelle** (engl.: *Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC). Diesem Sondertyp einer PEMFC wird ein großes Potenzial für mobile und portable Anwendungen eingeräumt, da weder ein Wasserstofftank noch ein Reformer benötigt wird. Im gegenwärtigen Entwicklungsstand stellt die Vergiftung des Anodenkatalysators durch ein stark chemisorbierendes Intermediat der Methanoxidation eine wesentliche Ursache für die niedrigen Leistungsdichten im Vergleich zur  $\text{H}_2$ -bespeisten PEMFC dar [13]. Ein weiterer Grund liegt in der Schwierigkeit, mit einer Polymermembran die Reaktanden zu trennen. Methanol kann zur Kathodenseite diffundieren („Methanoldurchbruch“) und dort ein Mischpotenzial erzeugen [14].

Trotz dieser Probleme ist die DMFC die erste Brennstoffzelle, die die kommerzielle Markteinführung für den privaten Anwender erreicht hat. Seit September 2003 bietet die Firma Smart Fuel Cell eine tragbare, universell einsetzbare Stromversorgungseinheit an, deren volumen- als auch gewichtsspezifische Energiedichte höher ist als bei konventionellen Akkusystemen [15].

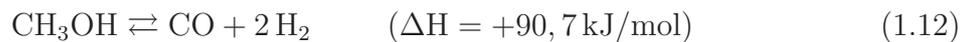
Gegenstand dieser Arbeit ist die Polymermembran-Brennstoffzelle bei Betrieb mit Reformatgas (engl.: *Indirect Methanol Fuel Cell*, I-DMFC) sowie bei Betrieb mit flüssigem Methanol (DMFC). In den folgenden Abschnitten soll in die chemischen und physikalischen Prozesse eingeführt werden, die dabei von Bedeutung sind.

### 1.1.2 Reformierung von Methanol

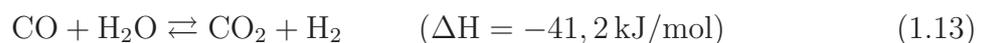
Die Erzeugung von Wasserstoff aus Methanol an Bord eines PEMFC-Fahrzeugs geschieht in einem mehrstufigen Reformierungsverfahren, an dessen Beginn die Verdampfung von Methanol und Wasser steht. Der zweite Schritt ist ein Dampfreformierungsprozess, der bei einer Temperatur von 250 - 300 °C und einem Druck von 1 - 5 bar ein wasserstoffreiches Synthesegas erzeugt. Dieses Gasgemisch besteht zu 74 - 75 % aus H<sub>2</sub>, 24 - 25 % aus CO<sub>2</sub> und 1 - 2 % aus CO. Die für die Reformierungsreaktion verwendeten Katalysatoren setzen sich aus Ni, Cu, Zn und deren Oxiden auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammen. Die Methanolreformierung läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:



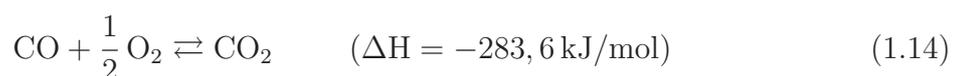
Der ebenfalls stattfindende Methanolzerfall führt zur Entstehung von CO nach



Die notwendige Energie für die endothermen Reaktionen wird durch einem zusätzlichen Brenner erzeugt, der Reformat mit Luftsauerstoff verbrennt. In einer Nachbehandlung des Synthesegases kann durch die exotherme Wassergas-Shiftreaktion der CO-Gehalt unter 1 % gesenkt werden:



Mit Hilfe eines nachgeschalteten PrOx-Reaktors (engl.: *Preferential Oxidation*) kann der CO-Gehalt weiter bis auf unter 100 ppm reduziert werden. Dabei wird unter Zugabe von geringen Mengen Sauerstoff CO zu CO<sub>2</sub> oxidiert:



Allerdings müssen Verluste von Wasserstoff in Kauf genommen werden, da parallel auch die Reaktion

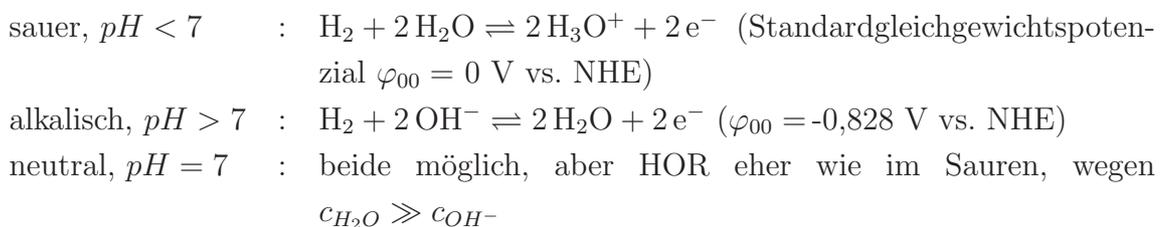


abläuft. Wird die Gasnachreinigung als 4-stufige Hintereinanderschaltung von PrOx-Reaktoren realisiert, dann lässt sich ein CO-Anteil von weniger als 10 ppm erreichen.

## 1.2 Die Wasserstoffoxidiations-Reaktion

Die kathodische Entwicklung von Wasserstoff (engl.: *hydrogen evolution reaction*, HER) ist die am häufigsten untersuchte elektrochemische Reaktion [16]. Auch ihre Umkehrung, die anodische Wasserstoff-Oxidation (engl.: *hydrogen oxidation reaction*, HOR) hat in den letzten Jahren aufgrund ihrer Bedeutung in der Brennstoffzellen-Entwicklung verstärkte Aufmerksamkeit erfahren. Die H<sub>2</sub>-Oxidation/Entwicklung besitzt viele charakteristische Eigenschaften, die auch in anderen elektrochemischen Systemen auftreten. Sie kann somit als eine elektrokatalytische Modellreaktion betrachtet werden. Da sie zudem an zahlreichen verschiedenen Elektrodenmaterialien abläuft, kann sie dazu dienen, Zusammenhänge zwischen den Elektrodeneigenschaften und der Reaktivität zu untersuchen.

Die Wasserstoffreaktion läuft in wässriger Lösung in jedem pH-Bereich ab. Ihre Bruttogleichung lautet jeweils [1]:



Sowohl die unten diskutierten Untersuchungen in der Literatur als auch die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen sind ausschließlich im sauren Milieu durchgeführt worden, auf welches sich die folgenden Betrachtungen beschränken sollen.

Die anodische Oxidation von Wasserstoff kann in mehrere Teilreaktionen aufgespalten werden:

1. *Antransport* von molekularem Wasserstoff zur Elektrode durch Diffusion und Konvektion mit anschließender Adsorption an der Elektrodenoberfläche.



2. *Aufbrechen* der H-H-Bindung. Die benötigte Dissoziationsenergie wird durch die Adsorptionswärme aufgebracht.



3. *Ionisierung*. Dabei unterscheidet man 2 verschiedene Mechanismen, je nachdem, ob die Oxidation an  $\text{H}_{\text{ad}}$  oder  $\text{H}_{2,\text{ad}}$  beginnt. Für den ersten Fall gilt



Bezogen auf ein  $\text{H}_2$ -Molekül läuft diese Reaktion *zweimal hintereinander* ab. Im zweiten Fall gilt



mit anschließender Weiterreaktion nach dem dem Volmer-Mechanismus:



4. *Abtransport* der entstandenen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen aus dem Bereich der elektrochemischen Doppelschicht durch Diffusion und Konvektion.

Die dargestellten Reaktionen nach dem *Tafel-Volmer-* bzw. *Heyrowski-Volmer-*Mechanismus sind umkehrbar. In kathodischer Richtung führen sie zur Entwicklung von  $\text{H}_2$ .

In einer elektrochemischen Reaktion laufen stets sowohl die anodische als auch die kathodische Teilreaktion gleichzeitig ab, wobei beide eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Elektrodenpotenzial besitzen. Der Zusammenhang zwischen der Netto-Stromdichte einer elektrochemischen Reaktion mit konsekutivem Übergang mehrerer Ladungen und dem Elektrodenpotenzial wird durch die *Butler-Volmer-Gleichung* beschrieben. In ihrer allgemeinen Form trägt sie dem blockierenden Einfluss von adsorbierten Molekülen Rechnung. Diese können je nach Reaktionsrichtung entweder als Reaktand oder als Produkt auftreten. Letzteres verringert die Anzahl der für weitere Reaktionen zur Verfügung stehenden Oberflächenplätze. Die ohne Herleitung angegebene Gleichung lautet [17]

$$j = j_0 \left\{ \frac{\theta}{\theta_0} \exp \left[ \frac{\alpha_{\text{eff},a} F}{RT} \eta \right] - \frac{1 - \theta}{1 - \theta_0} \exp \left[ - \frac{\alpha_{\text{eff},c} F}{RT} \eta \right] \right\} \quad (1.21)$$

$$\alpha_{eff,a} = \left( \frac{n - \gamma}{v} - r(1 - \alpha_a) \right) \quad (1.22)$$

$$\alpha_{eff,c} = \left( \frac{\gamma}{v} + r\alpha_c \right) \quad (1.23)$$

$$\alpha_{eff,a} + \alpha_{eff,c} = \frac{n}{v} \quad (1.24)$$

$\eta$	: Überspannung
$j$	: Stromdichte
$j_0$	: Austauschstromdichte: anodische bzw. kathodische Teilstromdichte im Gleichgewicht
$n$	: Gesamtzahl der umgesetzten Elektronen
$\gamma$	: Anzahl der vor dem ratenbestimmenden Schritt (RBS) umgesetzten Elektronen
$v$	: Anzahl der pro Durchlauf der Gesamtreaktion stattfindenden Wiederholungen des RBS
$r$	: Anzahl der im RBS umgesetzten Elektronen
$\theta$	: Bedeckungsgrad, $\theta = \frac{\text{blockierte Adsorptionsplätze}}{\text{Gesamtzahl der möglichen Adsorptionsplätze}}$ , $\theta = \theta(\eta)$
$\theta_0$	: Gleichgewichtsbedeckungsgrad für $\eta = 0$ ; geht auch in $j_0$ ein
$\alpha_a$	: Durchtrittsfaktor im RBS der anodischen Teilreaktion
$\alpha_c$	: Durchtrittsfaktor im RBS der kathodischen Teilreaktion
$\alpha_{eff,a}$	: effektiver Durchtrittsfaktor der anodischen Gesamtreaktion
$\alpha_{eff,c}$	: effektiver Durchtrittsfaktor der kathodischen Gesamtreaktion

Die Gleichung bezieht sich nur auf Teilschritte, die einen Ladungstransfer beinhalten. Der ratenbestimmende Schritt, der auch geschwindigkeitsbestimmender Schritt genannt wird, ist derjenige Teilschritt der Reaktion, der die höchste freie Aktivierungsenthalpie bezüglich des Anfangszustands hat.

Für hinreichend große anodische Überspannungen ( $\eta \gg RT/nF = 25,7/n$  mV bei 25 °C) kann die kathodische Teilreaktion vernachlässigt werden, und man erhält den als „Tafel-Gerade“ bezeichneten linearen Zusammenhang zwischen der Überspannung und dem Logarithmus der Stromdichte:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_{eff,a}nF} \log \frac{\theta}{\theta_0} j_0 + \frac{RT}{\alpha_{eff,a}nF} \log j \quad (1.25)$$

Der Wert der Steigung dieser Geraden kann als charakteristisches Kriterium für den ratenbestimmenden Schritt dienen. Im allgemeinen ist die Tafel-Steigung jedoch kein eindeutiger Indikator für einen speziellen Reaktionsmechanismus. Welcher der unterschiedlichen

Mechanismen vorherrscht, hängt von zahlreichen Faktoren ab wie Elektrodenmaterial, Oberflächenstruktur, Potenzial, Transportbedingungen und Art des Elektrolyten.

Sowohl die Oxidation als auch die Entwicklung von Wasserstoff läuft an geeigneten Elektroden bereits bei geringen Überspannungen sehr schnell ab. An einem Pt-Katalysator, der in einer Gasdiffusionselektrode einer Brennstoffzelle (s. Kap. 2) eingebettet ist, können mit einer Überspannung von 0,1 V bei Raumtemperatur H<sub>2</sub>-Oxidations- und Reduktionsströme im Bereich von 0,25 A/cm<sup>2</sup> erreicht werden [18].

Ähnlich wie bei heterogenen Reaktionen hat auch bei elektrochemischen Reaktionen, die einen Adsorptionsschritt enthalten, die Adsorptionseenthalpie einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe der Austauschstromdichte. Da die Wasserstoffreaktion an vielen Metallen stattfindet, kann man anhand einer Auftragung von  $j_0$  gegen die Adsorptionseenthalpien versuchen, einen Trend zu erkennen. Solche als „Vulkan-Kurven“ bezeichneten Darstellungen scheinen zu bestätigen, dass gerade mittlere Adsorptionseenthalpien (z.B. an Pt) zu maximalen Strömen führen [1]. Dabei ist es naheliegend, dass bei Metallen mit extrem kleinen Adsorptionswärmen die Rate durch den Adsorptionsschritt, bei sehr großen Wärmen durch den Desorptionsschritt begrenzt wird.

Die Vertrauenswürdigkeit der Vulkan-Auftragung der Wasserstoff-Reaktion wird aber in der Literatur angezweifelt, da die Bindungsenergien für Metalle mit schwacher H-Adsorption nur theoretisch bestimmt werden können und bei starker Adsorption die Wasserstoffentwicklung auf einem Oxid und nicht auf dem Metall selbst geschieht [16].

Breiter [19] gelang es jedoch, zumindest den aufsteigenden Ast der Vulkan-Kurve an glattem Platin qualitativ zu bestätigen. Er ging dabei von der *Temkin-Theorie der Adsorption* aus [1]. Diese besagt, dass auf der inhomogenen Oberfläche unterschiedliche Adsorptionsplätze vorhanden sind, deren freie Aktivierungsenergien gleichmäßig über den Kristall verteilt sind. Dies wirkt sich in einer Änderung der Adsorptionsenergie  $E_{ad}$  mit zunehmender Bedeckung  $\theta$  aus, gemäß der linearen Beziehung

$$E_{ad} = E_{ad,0} + \alpha f RT \theta \quad (1.26)$$

wobei  $E_{ad,0}$  die scheinbare Aktivierungsenergie der Adsorption beim Bedeckungsgrad null darstellt,  $\alpha$  den Transfer-Koeffizienten und  $f$  den sogenannten *Inhomogenitätsfaktor*. Der letztere ist ein Maß dafür, wie ausgeprägt die Unterschiede zwischen den Adsorptionsenergien sind. Die damit abgeleitete Temkin-Isotherme beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Bedeckungsgrad mit Wasserstoff  $\theta_H$  und dem Partialdruck  $p_{H_2}$  (bei mittleren Bedeckungsgraden):

$$RT \ln p_{\text{H}_2} = E_{ad,0}(\theta_{\text{CO}}) + RTf(\theta_{\text{CO}})\theta_{\text{H}} \quad (1.27)$$

Vor der Wasserstoff-Adsorption ließ Breiter Kohlenmonoxid auf der Pt-Oberfläche adsorbieren. CO hat eine deutlich größere Bindungsenergie als H (-130 kJ/mol im Vergleich zu -34 kJ/mol, gemessen an Pt(100) [20]), so dass es in der Lage ist, adsorbierte H-Atome zu verdrängen und Oberflächenplätze für die H-Adsorption zu blockieren. Aufgrund der durch CO modifizierten Elektrodenoberfläche ist in Gleichung 1.27 sowohl die Adsorptionsenergie als auch der Inhomogenitätsfaktor eine Funktion von  $\theta_{\text{CO}}$ . Aus der experimentellen Isotherme konnte die H-Adsorptionsenergie für verschiedene Werte von  $\theta_{\text{CO}}$  bestimmt werden. Zusätzlich wurden die jeweiligen H-Oxidationsströme bei einer anodischen Überspannung von 50 mV gemessen. Das Ergebnis war, dass die Rate des kinetischen Schrittes der H-Oxidation nahezu proportional mit  $E_{ad,0}$ , d.h. mit zunehmender Wechselwirkung zwischen H und Pt, ansteigt und ein Plateau erreicht.

Der Einfluss von adsorbiertem CO auf einer Pt-Oberfläche macht sich allerdings erst dann bemerkbar, wenn der Bedeckungsgrad größer wird als 60 % einer Monolage ( $\text{ML}^1$ ). Erst dann beginnt die Stromdichte der Wasserstoffoxidation abzufallen [21]. Wird der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrad auf ca. 0,8-0,9 ML erhöht, dann kommt der  $\text{H}_2$ -Oxidationsstrom schließlich vollständig zum Erliegen [21, 22].

Igarashi et al. [23] untersuchten die  $\text{H}_2$ -Oxidation auf Pt bei einem CO-Gehalt von nur 10 ppm im  $\text{H}_2$ -Gas. Bei einem Elektrodenpotenzial von 50 mV vs RHE und Raumtemperatur erreicht der Gleichgewichtsbedeckungsgrad von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  nach 6 Stunden eine komplette Monolage. Der Strom wird vollständig blockiert.

Erst durch eine deutliche Erhöhung des Elektrodenpotenzials auf Werte positiv von ca. 0,4 - 0,7 V vs RHE gelingt es, die Aktivität eines Pt-Katalysators für die  $\text{H}_2$ -Oxidation wieder herzustellen [21, 24]. Zu einem ähnlichen Ergebnis führten die Messungen von Lee et al. an einer PEMFC [25]. Ein CO-Gehalt von 20 ppm war ausreichend, um den auf Kohlepartikeln geträgerten Pt-Katalysator bei Potenzialen negativ von 0,4 V vs RHE fast vollständig zu vergiften. Allerdings fanden diese Autoren, dass eine Erhöhung der Betriebstemperatur auf mehr als 100 °C die benötigten Überspannungen drastisch reduziert.

Die Reaktivierung des Katalysators bei positiven Anodenpotenzialen ist die Folge der einsetzenden Oxidation von  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Die wichtigsten Eigenschaften dieses Moleküls, das nicht nur bei der Reformatoxidation sondern auch als Intermediat der Methanoloxidation eine bedeutende Rolle spielt, sollen im folgenden dargestellt werden.

<sup>1</sup>In dieser Arbeit bedeutet der Begriff *Monolage* nicht die Bedeckung der gesamten Oberflächenplätze, sondern die Sättigungsbedeckung.

### 1.3 Eigenschaften von Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid, das z.B. als Gas in einem wässrigen Elektrolyten gelöst ist, bildet an einer Pt-Elektrode bei Potenzialen zwischen 0 und 0,5 V vs RHE eine kompakte Adsorbat-Monolage. Die in zahlreichen infrarotspektroskopischen Studien berichtete dominierende  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Spezies ist linear gebundenes CO, wobei das C-Atom an ein einziges Pt-Atom gebunden ist [22, 26]. Es wird aber auch brückengebundenes und dreifachgebundenes [27]  $\text{CO}_{\text{ads}}$  beobachtet, bei dem das C-Atom 2 bzw. 3 Pt-Plätze belegt.

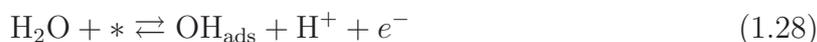
In den NMR-Untersuchungen von Becerra et al. [28] wurden Pt-Clustern mit unterschiedlicher Größe untersucht. Die Autoren interpretierten Ihre Messergebnisse an Clustern mit Durchmessern zwischen 1 und 10 nm dahingehend, dass der Anteil an linear gebundenem CO mit abnehmender Partikelgröße zunimmt. Sie begründeten dies mit der größeren Anzahl von niedrig koordinierten Pt-Atomen in Stufen- und Defektplätzen bei kleineren Partikeln.

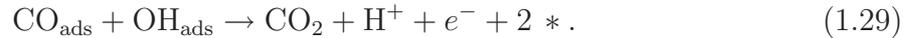
Die Adsorption an Pt-Atomen mit unterschiedlicher Koordination ist mit unterschiedlichen Bindungsenergien verknüpft. Hammer et al. [29] leiteten aus Dichte-Funktional-Rechnungen die Adsorptionsenergie auf Pt ab und kamen zu dem Ergebnis, dass Variationen in der Struktur der Oberfläche die Adsorptionsenergie um bis zu 1 eV ändern können.

Viele Autoren unterscheiden zwischen stark und schwach gebundenen  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Molekülen auf einer Pt-Oberfläche [20–22, 26]. Der relative Anteil der jeweiligen Zustände hängt sowohl vom Bedeckungsgrad als auch vom Adsorptionspotenzial ab. Schwach gebundenes CO kann nur bei Adsorption in der  $\text{H}_{\text{UPD}}$ -Region (engl.: *Under Potential Deposit*,  $0 \leq U \leq 0,4$  V) beobachtet werden, was Kunimatsu et al. [26] auf den Einfluss des Potenzials auf die kristallographische Struktur zurückführen.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von CO, das auf Pt adsorbiert ist, ist dessen Mobilität auf der Oberfläche [30, 31].

Die oxidative Desorption von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  verläuft nach dem von Gilman [32] vorgeschlagenen „*Reaktanden-Paar*“-Mechanismus. Danach kann die Reaktion von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  zu  $\text{CO}_2$  nur stattfinden, wenn ein sauerstoffhaltiger Reaktionspartner ( $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{OH}^-$ -Ionen) auf der Oberfläche adsorbiert ist. Unter der Annahme, dass  $\text{OH}^-$  der Reaktionspartner ist, kann man folgende Reaktionen formulieren:





wobei \* einen freien Pt-Platz symbolisiert. Das Produkt  $\text{CO}_2$  desorbiert sofort von der Oberfläche. Thermodynamisch betrachtet, sollte die Reaktion bereits bei  $\simeq -0,1$  V vs RHE ablaufen können [33]. Da sie aber kinetisch stark gehemmt ist, erfordert es hohe Überpotenziale, um die Oxidation einsetzen zu lassen. Es handelt sich um eine irreversible Reaktion, d.h. die Rückreaktion, die Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$ , ist bei den hohen Überpotenzialen vollständig unterdrückt.

Die Ursache der kinetischen Hemmung der  $\text{CO}$ -Oxidation an Pt liegt darin, dass  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle erst bei sehr positiven Potenzialen adsorbieren bzw. dissoziieren [34].

## 1.4 Reaktionsmechanismen der Methanoxidation

Für die große Anzahl von Untersuchungen zur anodischen Oxidation von Methanol an Pt und Pt-basierten Legierungen stehen mehrere Übersichtsartikel [13, 33, 35–39] zur Verfügung. Sie diskutieren die häufig kontroversen Schlussfolgerungen, die bezüglich der Reaktionsmechanismen getroffen wurden. Die Komplexität der vollständigen Oxidation von Methanol zu  $\text{CO}_2$  ist verständlich, da insgesamt 6 Elektronen umgesetzt werden und zahlreiche Zwischenprodukte möglich sind. Ihre Reaktionsgleichung lautet



Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Thermodynamik der bei der Methanoxidation möglichen stabilen Verbindungen, die als Intermediat angenommen werden können [33].

Reaktion	$\Delta G^0/\text{kJ mol}^{-1}$	$\varphi_{00}/\text{V vs SHE}$
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-44,8	+0,232
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	-37,2	+0,096
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2\text{H} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	-55,6	+0,144
$\text{HCHO} \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	+7,6	-0,039
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2\text{H} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-10,8	+0,056
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	+27,5	-0,071
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	+19,9	-0,103
$\text{HCHO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	+38,3	-0,198

Das Gleichgewicht der Gesamtreaktion (Gleichung 1.30) liegt bei 0,016 V vs SHE [39], aber es erscheint klar, dass dieses im Experiment nicht erreicht wird. Die ebenfalls mögliche Bildung des Gleichgewichts zwischen Methanol und Formaldehyd, Ameisensäure oder Kohlenmonoxid impliziert positivere Elektrodenpotenziale. Dass diese Spezies in der Tat auftreten, mit je nach den Versuchsbedingungen unterschiedlichem Anteil, ist durch infrarotspektroskopische und massenspektroskopische Untersuchungen vielfach belegt [27, 40–42]. Auch flourometrisch konnte Formaldehyd bei der MOR an Pt nachgewiesen werden [43]. Nimmt man an, dass die Reaktion von Methanol zu CO<sub>2</sub> über das Zwischenprodukt Formaldehyd fortschreiten muss, dann folgt, dass die MOR erst bei einem Überpotenzial von ungefähr 0,2 V ablaufen kann. Große Überpotenziale werden beobachtet, allerdings betragen diese an Platin mindestens 0,4 V [44, 45]. Solche hohen Werte zeigen, dass es sich nicht allein um ein thermodynamisches Problem handelt, sondern auch um ein elektrokatalytisches.

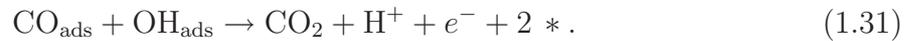
Allgemein wird die MOR in zwei Reaktionsschritte unterteilt. Der erste Schritt ist die **Adsorption**, die an Platin bereits in der H<sub>UPD</sub>-Region abläuft [46, 47]. In diesem negativen Potenzialbereich, wo keine CO<sub>2</sub>-Bildung möglich ist (s.o.), fließen messbare Oxidationsströme, sobald die Pt-Elektrode in Kontakt mit Methanol kommt. Bagotzky et al. [48] konnten nachweisen, dass diese rasch auf null abfallenden anfänglichen Ströme das Resultat der *dissoziativen* Natur der Adsorption kleiner organischer Moleküle sind. D.h. sie rühren daher, dass während des Adsorptionsvorgangs C-H-Bindungen aufgebrochen werden und die entandenen H<sub>ads</sub>-Atome ionisiert werden.

Auf der Oberfläche bleibt ein chemisorbiertes Adsorptionsprodukt der Struktur CH<sub>x</sub>O<sub>ads</sub> zurück. Breiter et al. [46] beobachteten, dass der Bedeckungsgrad des stabilen Methanoladsorbats in der H<sub>UPD</sub>-Region so hoch sein kann, dass 75 % der maximal für Wasserstoff zugänglichen Plätze bedeckt sind.

In der Literatur findet man eine kontroverse Diskussion über die genaue chemische Zusammensetzung des Chemisorbats. Dass ausschließlich CO<sub>ads</sub> als Dehydrierungsprodukt entsteht, wurde von verschiedenen Autoren vorgeschlagen. Dabei wurden elektroanalytische [49] und IR-spektroskopische [40] Techniken sowie DEMS an Pt-Nanopartikeln [41] benutzt. Diese Schlussfolgerungen weichen ab von den Resultaten anderer IR-Studien, die die Gegenwart von COH sowie von CHOH stark unterstützen [50–52]. Zusätzliche Hinweise darauf, dass in den Adsorbatmolekülen H-Atome enthalten sind, lieferten außerdem Wilhelm et al. [53] auf der Basis von ECTDMS-Messungen (engl.: *electrochemical thermal desorption mass spectroscopy*). Ferner gibt es Stellungnahmen von Autoren auf der Basis von coulometrischen [54] sowie massenspektroskopischen Messungen [55], dass eine COH/CHO-Spezies praktisch das einzige Dehydratationsprodukt ist. In den Review-Artikeln von Hamnett [56] und Parsons et al. [35] wurden Versuche unternommen, diese

einander widersprechenden Resultate in Einklang zu bringen. Sie führten zu der allgemeinen Schlussfolgerung, dass - abgesehen vom Einfluss der Kristallorientierung der Elektrode oder von Anionenadsorption - die Bildung von linear gebundenem CO durch hohe Methanolkonzentrationen, lange Adsorptionszeiten, hohe Bedeckungsgrade und positive Potenziale begünstigt wird.

Der zweite Reaktionsschritt besteht in der **Oxidation** des stabilen Adsorbats zum Endprodukt CO<sub>2</sub>. Gilman interpretierte chronoamperometrische Messungen der MOR ähnlich wie die Oxidation von Kohlenmonoxid [32] (s.o.). Er schlug vor, dass auch bei Methanol die Adsorption einer sauerstoffhaltigen Spezies auf der Elektrodenoberfläche die Voraussetzung für dessen vollständige Oxidation ist. Dies ist in Übereinstimmung mit Bagotzky et al. [57], die die Reaktion



als ratenbestimmenden Schritt der kontinuierlichen MOR bei niedrigen Potenzialen vermuteten. Ähnlich erklärten Iwasita et al. ihre IR-Messungen [34]. Ebenfalls mit IR-Spektroskopie beobachteten Batista et al. [58], dass die CO<sub>2</sub>-Entstehungsrate bei der MOR an zwei verschiedenen PtRu-Legierungen gleich ist, obwohl der CO<sub>ads</sub>-Bedeckungsgrad sich unterscheidet. Daraus leiteten sie die Dissoziation von H<sub>2</sub>O als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ab.

In dem dargestellten zweigliedrigen Schema wird davon ausgegangen, dass die vollständige Reaktion in einem einzigen, seriellen Pfad über das stabile Adsorptionsprodukt zur Entstehung von CO<sub>2</sub> führt. Dass daneben ein paralleler Pfad existieren könnte, der nicht über das stabile Adsorbat, sondern direkt oder via ein nur schwach adsorbiertes (physisorbiertes) Intermediat CO<sub>2</sub> erzeugt, wurde von Vielstich et al. [59] verneint. Mit Hilfe eines Online-Massenspektroskops konnten sie zeigen, dass die Bildung von CO<sub>2</sub> bei einem linearen Potenzialvorschub in Methanollösung erst dann einsetzt, wenn das Onset-Potenzial der CO-Oxidation erreicht ist. Darauf antworteten Herrero et al. [60] mit einem Vergleich der Ladungen, die während der *Bildung* des Methanoladsorbats (bei  $U < 0,4\text{V}$ ) fließt mit der Ladung, die bei der *Oxidation* desselben umgesetzt wird. Sie fanden, dass die üblicherweise allein der dissoziativen Adsorption zugeordnete Ladung viel größer sein kann als die Bildung einer CO<sub>ads</sub>-Bedeckung aus Methanolmolekülen liefert. Diesen Befund werteten sie als Evidenz für einen dualen Pfad-Mechanismus, der für die Überschuss-Ladungen verantwortlich sein muss. Sriramulu et al. [61] simulierten die anfänglichen Oxidationsströme bei einem Potentialsprung auf 0,6 V vs RHE. Sie schlossen aus, dass die beobachteten Transienten allein mit der Bildung von CO<sub>ads</sub> und CO<sub>2</sub> erklärt werden können. Statt dessen folgerten sie, dass ein paralleler Pfad in den

ersten Sekunden für 80 % der  $\text{CO}_2$ -Produktion sorgt. Direkte Evidenz liefern die oben erwähnten spektroskopischen Messungen der partiellen Reaktionsprodukte Formaldehyd und Ameisensäure. Sie werden als schwach adsorbierte Intermediate des parallelen Reaktionspfads angenommen. Da sie massenspektroskopisch detektiert werden können, folgt, dass sie von der Elektrodenoberfläche desorbieren können, ohne zu  $\text{CO}_2$  zu reagieren. In diesem Fall liegt die Strom-Effizienz der Methanoxidation nicht bei 100 % . Von entscheidender Bedeutung für die Vollständigkeit der MOR sind die Transportbedingungen in der Nähe der Elektrodenoberfläche. Durch eine geeignete poröse Struktur kann die Wahrscheinlichkeit der Readsorption der partiellen Produkte erhöht werden und damit ihre Weiterreaktion stattfinden [41, 62]. Weitere Parameter, die beeinflussen, in welchem Ausmaß diese Verbindungen beobachtet werden, sind die Katalysatorstruktur [42, 62], die Methanolkonzentration [42], das Potenzial [41, 43] und die Temperatur [63].

## 1.5 Strategien zur Erhöhung der Anodenaktivität in der DMFC und I-DMFC

Die wesentliche Ursache für die niedrige Anodenaktivität einer mit Reformat oder Methanol betriebenen PEMFC ist die Blockierung der Elektrodenoberfläche durch stark adsorbierendes CO. Verschiedene Wege werden gegenwärtig untersucht, um die anodischen Leistungsverluste zu verringern.

Eine Strategie beruht darauf, dass die oxidative Desorption von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  durch eine Erhöhung der Temperatur zu negativeren Potenzialen verschoben wird [64]. Auf diese Weise kann sowohl die kontinuierliche Oxidation von  $\text{H}_2/\text{CO}$  [25] als auch von Methanol [65] stark aktiviert werden. Eine Limitierung ist allerdings durch die Temperaturbeständigkeit der Polymermembran in der Brennstoffzelle gegeben. Die bislang zu den besten Leistungsdaten führende Membran ist die Nafion<sup>®</sup>-Membran der Firma DuPont. Sie vereint eine hohe Ionenleitfähigkeit mit einem im Vergleich geringen Methanoldurchbruch und hat deshalb in der Brennstoffzellenentwicklung eine weite Verbreitung gefunden. Sie kann bis zu einer maximalen Betriebstemperatur von ca. 130 °C eingesetzt werden. Oberhalb dieser Temperatur verliert sie ihre mechanische Stabilität.

Zu beträchtlichen Verbesserungen auch bei niedrigen Temperaturen führte die Entwicklung neuer Elektrodenmaterialien auf der Basis von Pt-basierten Legierungen. Sowohl binäre [66] als auch ternäre Systeme [67] sind untersucht worden. Verbindungen von Platin mit einem oder zwei der Elemente Gold, Kobalt, Kupfer, Eisen, Molybdän, Nickel, Zinn, Wolfram und Ruthenium haben teilweise eine deutlich höhere Aktivität als reines Platin. Allerdings genügt ihre Stabilität im sauren Milieu häufig nicht den Anforderungen.

Sehr gute Leistungs- wie auch Stabilitätsdaten ermöglicht die Beifügung von Ru zu Pt. In der I-DMFC kann so die CO-Toleranz gesteigert werden [25, 68]. Gasteiger et al. beobachteten bei einer Beifügung von 10 % Ru zu Pt auch eine Erhöhung der Methanoloxidationsrate um den Faktor 30 gegenüber reinem Pt (25 °C, 0,5 M Methanol) [69]. Die selben Autoren verringerten mit einer PtRu-Legierung im Atomverhältnis 1:1 das Überpotenzial der CO-Oxidation um 0,25 V [70] im Vergleich zu Pt.

Diese Phänomene werden zum Einen durch den von Watanabe et al. [71] vorgeschlagenen *Bifunktional-Mechanismus* erklärt. Danach hat Ru die Eigenschaft, dass es sauerstoffhaltige Spezies bei niedrigeren Potenzialen adsorbieren kann als Pt. Auf diese Weise kann die Oxidation von CO<sub>ads</sub>, das sich auf benachbarten Pt-Plätzen befindet, beschleunigt werden. Gasteiger et al. variierten die PtRu-Legierungszusammensetzung und fanden ein Maximum der Aktivität der CO-Oxidation bei einem Atomverhältnis von 1:1. Sie interpretierten dies im Rahmen der Bifunktionaltheorie so, dass die Anzahl von benachbarten PtRu-Plätzen bei dieser Legierungszusammensetzung maximal wird [69].

Die Autoren berichteten auch von einem weiteren synergistischen Effekt. Sie stellten fest, dass die intrinsische Aktivität von Pt in einer PtRu-Legierung bezüglich der CO-Oxidation höher ist als von reinem Ru. Somit kann die an Ru vereinfachte Adsorption von Sauerstoff nicht die einzige Ursache für die hohe Aktivität der PtRu-Legierung sein. Als Erklärung vermuteten sie, dass an PtRu-Paaren die Bindungsstärke der Sauerstoffspezies reduziert ist im Vergleich zu reinem Ru.

Impedanzmessungen bei Gegenwart von Reformatgas führten zu dem Ergebnis, dass durch das Ru selbst bei Potenzialen negativ vom Onset der CO-Oxidation eine Verbesserung bewirkt wird [68]. Dies lässt sich weder auf den Bifunktional-Mechanismus noch auf eine reduzierte Adsorptionsenergie des Sauerstoffs zurückführen. Diese Autoren begründeten ihre Beobachtungen damit, dass Ru die Bindung von CO mit Pt schwächt. Die Ru-Zugabe ändert die lokale Zustandsdichte am Fermi-Niveau des Pt, so dass der Elektronenübertrag vom Metall in das  $2\pi^*$ -Orbital des CO verringert wird. Mit einem solchen elektronischen Liganden-Effekt wurden auch NMR-Messungen erklärt [72]. Starke Evidenz für einen elektronischen Einfluss lieferten ferner die TPD (engl.: *Temperature Programmed Desorption*)-Untersuchungen von Davies et al. [73]. Sie stellten fest, dass Ru, das mit Pt legiert ist, sowohl das Überpotenzial für die CO-Oxidation verringert als auch die maximale Sättigungsbedeckung reduziert. War das Ru nur in der zweiten und dritten Oberflächenschicht, jedoch nicht in der ersten vorhanden, dann kann nur der letztere Effekt gesehen werden. Unterstützt werden die erwähnten Folgerungen durch die Dichtefunktionalrechnungen von Koper et al. [74]. Diese ergaben, dass die Beifügung von Ru zu Pt die Bindung Pt-CO schwächt. Begründet wurde dies damit, dass ein effektiver Elektronentransfer von Pt zu Ru stattfindet, der das lokale d-Band des Pt absenkt.

Eine weitere Strategie, die zur Erhöhung der Anodenleistung einer mit Reformat betriebenen PEMFC verfolgt wird, besteht darin, geringe Mengen von Luft in das H<sub>2</sub>/CO-Gemisch beizufügen. Diese als „air bleed“ bezeichnete Technik hat zum Ziel, bei typischen Betriebspotenzialen der Brennstoffzelle, bei denen keine elektrokatalytische CO-Oxidation stattfinden kann, eine *chemische* CO-Oxidation zu induzieren. Sauerstoff adsorbiert auch bei 0,05 - 0,1 V vs RHE auf der Pt-Oberfläche und kann so mit CO<sub>ads</sub> zu CO<sub>2</sub> reagieren und mehr Oberflächenplätze für die H<sub>2</sub>-Oxidation bereitstellen. Allerdings haben neuere Untersuchungen von Jusys et al. [75] ergeben, dass nur ein kleiner Bruchteil des Sauerstoffs mit CO<sub>ads</sub> reagiert. Der überwiegende Teil wird reduziert zu H<sub>2</sub>O und, nach Vermutung der Autoren, zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Das Auftreten der letzteren Verbindung könnte zu Schwierigkeiten beim Langzeitverhalten der Brennstoffzelle durch Korrosionseffekte führen.

Eine effiziente Alternative bietet die von Carrette et al. vorgestellte Pulstechnik [2] der I-DMFC. Durch Kurzschließen der Brennstoffzelle kann das Anodenpotenzial auf Werte positiv vom Beginn der CO-Oxidation angehoben werden. Dabei genügt ein Kurzschlusspuls von ca. 100 ms Dauer, um die CO<sub>ads</sub>-Bedeckung soweit zu reduzieren, dass nach dem Puls das Überpotenzial der H<sub>2</sub>-Oxidation um einige 100 mV erniedrigt ist. Sobald die im Vergleich zur Pulsdauer langsame Wiedervergiftung des Katalysators signifikant geworden ist, wird der nächste Puls angelegt. Auf diese Weise erreicht die I-DMFC bis zu 70 % der Durchschnittsleistung einer mit reinem H<sub>2</sub> gespeisten Zelle.

## 1.6 Aufgabenstellung

Die anodische Oxidation von Methanol und von H<sub>2</sub>/CO-Gemischen ist in den zurückliegenden Jahrzehnten nicht zuletzt aufgrund ihrer technologischen Bedeutung Gegenstand intensiver Forschung gewesen. Die elektroanalytischen und vor allem die in neuerer Zeit entwickelten in-situ spektroskopischen Methoden haben viel zum Verständnis dieser komplexen Reaktionen an definierten Modell-Elektroden beitragen können.

Parallel dazu wurde die Effizienz der PEM-Brennstoffzelle soweit gesteigert, dass sie in einigen Bereichen bereits die Marktreife erreicht hat. Vor allem die Fortschritte bei der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten durch verbesserte Gasdiffusionselektroden und Polymermembranen sind hier anzuführen. Das Design von kohlegetragerten Pt- und PtRu-Nanopartikeln als Katalysator ermöglichte beträchtlich höhere massenspezifische Stromdichten und somit eine deutliche Kostenreduktion.

Bei der Suche nach verbesserten Katalysatormaterialien oder nach einer optimalen Ausschöpfung des Potenzials der standardmässig verwendeten PtRu-Elektrode ist

eine detaillierte Kenntnis der Reaktionsabläufe von grundlegender Bedeutung. Obwohl die Modell-Studien zu wertvollen Erkenntnissen geführt haben, erscheint deren Übertragbarkeit auf technische Systeme nicht a priori möglich. Die Struktur und Morphologie des Katalysators, die Transportverhältnisse in der Elektrode, der verwendete Elektrolyt sowie die Temperatur unterscheiden sich im Modellsystem oft deutlich von der technischen Brennstoffzelle. Da diese Parameter den Reaktionsablauf beeinflussen können, erlauben experimentelle Aufbauten, die den technischen Bedingungen nahe kommen, bessere Schlussfolgerungen für Brennstoffzellen. Bislang fanden aber vor allem die aussagekräftigen Methoden der *in-situ* Infrarot- und Massenspektroskopie fast ausschliesslich in Modellsystemen Anwendung. Die meisten Arbeiten an technischen Brennstoffzellen bestehen aus Polarisationsuntersuchungen, Voltammetrie oder Impedanzmessungen.

Das erste Ziel dieser Arbeit bestand darin, die analytischen Möglichkeiten der Massenspektroskopie für die PEMFC nutzbar zu machen. Diese Technik hat z.B. gegenüber der Infrarotspektroskopie den Vorteil, dass chemische Spezies direkt nachgewiesen und mit hoher Auflösung quantifiziert werden können. Ferner erlaubt die Massenspektroskopie, vergleichsweise schnelle Konzentrationsänderungen aufzunehmen. Selbst für Prozesse, die um ein Vielfaches kürzer als die DEMS-Zeitkonstante sind, kann der Gesamt-Umsatz bestimmt werden. Die Produktmoleküle verteilen sich zwar in der Zelle. Sie sind jedoch im Integral der Ionenladung über eine längere Zeitspanne enthalten.

Für die Messungen sollte zum Einen mit bereits bekannter Sensorik ein Teststand aufgebaut werden, der es ermöglicht, in Echt-Zeit die aus der Anode einer I-DMFC ausströmenden Gase zu untersuchen. Zum Andern sollte ein neuartiger Sensor für die Detektion der gasförmigen und flüchtigen Reaktionsprodukte einer flüssig betriebenen DMFC entwickelt werden. Auch hierbei sollte die Messung *in-situ* möglich sein.

Mit dieser Messtechnik sollten parallel massenspektroskopische und elektroanalytische Untersuchungen unter den technischen Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle durchgeführt werden. Daraus sollten Erkenntnisse über die Reaktionsmechanismen der Kohlenmonoxid- und der Methanoloxidation gewonnen werden. In beiden Fällen standen die Adsorptions- und Oxidationseigenschaften im Vordergrund, bei Methanol zusätzlich die Natur des Intermediats und die Reaktionsprodukte bzw. die Reaktionspfade. Ein Vergleich mit den an Modell-Elektroden gewonnenen Ergebnissen sollte deren generelle Übertragbarkeit prüfen.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag auf der vertieften Untersuchung der Puls-technik für die I-DMFC. Mit Unterstützung der Massenspektroskopie sollte neben der mechanistischen Aufklärung die Frage der Brennstoff-Effizienz bei gepulstem Betrieb ins Blickfeld genommen werden.

Die Arbeit stellt zudem eine Erweiterung der Pulstechnik auf die DMFC vor, deren erste Anwendungen im Labor des Lehrstuhls zu vielversprechenden Resultaten geführt hatten. Das technologische Potenzial dieser Methode sollte ausgelotet werden. Schließlich wurde versucht, vor dem Hintergrund der Methanol- Reformatuntersuchungen, das Funktionsprinzip zu analysieren.

## 2 Messmethode

In diesem Kapitel werden zuerst einige Grundlagen der Massenspektroskopie an elektrochemischen Systemen erläutert. Es folgt eine Beschreibung des für diese Arbeit aufgebauten Versuchsstands, der Brennstoffzelle und insbesondere der Messsensoren. Anhand beispielhafter Messungen werden deren Eigenschaften charakterisiert.

### 2.1 Prinzip der DEMS

Die in elektrochemischen Prozessen umgesetzte Stoffmenge kann bei einfachen Reaktionen direkt aus der geflossenen Ladungsmenge bestimmt werden. Wenn jedoch unterschiedliche Reaktionspfade, verschiedene adsorbierte Zwischenprodukte sowie unterschiedliche Reaktionsprodukte möglich sind, dann kann der Reaktionsmechanismus nicht mehr alleine mittels der Messung des faradayschen Stromes vollständig aufgeklärt werden. Eine hilfreiche Methode zur direkten Identifikation und Quantifizierung von gasförmigen und flüchtigen Produkten ist die *Differentielle Elektrochemische Massenspektroskopie* (DEMS).

Der Aufbau einer elektrochemischen Zelle, deren Arbeitselektrode an der Trennwand zum Vakuumsystem eines Massenspektrometers angebracht war, wurde zuerst von Wilder im Jahr 1970 beschrieben [76]. Die Trennwand bestand aus einer fein-porösen Glasfritte, auf der sich Platinpartikel befanden. Die bei der Elektrolyse entstandenen Produkte konnten durch die Fritte in das Vakuumsystem eindiffundieren, während die Teflonisierung der Glasfritte sicherstellte, dass der flüssige Elektrolyt zurückgehalten wurde. Um eine zeitabhängige Produktbildung zu verfolgen, wurde vor Beginn des elektrochemischen Experiments das Einlasssystem des Massenspektrometers von der Vakuumpumpe getrennt. Danach wurde die Reaktion in Gang gesetzt, und im Rezipienten stieg der Partialdruck der produzierten Gase an. Die Intensität des aufgezeichneten Massenspektrometersignals eines bestimmten Molekülfragments war proportional zum Partialdruck des Moleküls.

Im weiterentwickelten System von Bruckenstein [77] bestand die Trennwand zwischen Elektrolyt und Vakuum ebenfalls aus einer porösen Glasfritte. Auf dieser war elektrolyt-

seitig eine dünne Teflonmembran befestigt. Darauf befand sich die poröse Katalysatorschicht.

Während mit den beschriebenen Systemen nur die im Rezipient vorhandene gesamte Gasmenge direkt gemessen werden konnte, erlaubte der Aufbau von Wolter [78] im Jahr 1984 eine Messung der Produktionsrate der detektierten Gase (*Differentielle* Elektrochemische Massenspektrometrie). Die wesentliche Neuerung bestand darin, dass die Gase direkt in die Ionisationskammer einströmen konnten, ohne den Weg über ein Einlasssystem und Ventile. Dadurch konnte eine Zeitkonstante, d.h. eine Zeitverzögerung zwischen Produktion und Detektion eines Moleküls, von 12 ms erreicht werden.

Eine weitere Entwicklung war die Konstruktion einer Dünnschichtzelle, bei der die Arbeitselektrode nicht auf der Teflonmembran sondern ihr gegenüber angebracht war. Die Reaktionsprodukte diffundierten in 2-3 s durch das 50  $\mu\text{m}$  dicke Elektrolytvolumen zum Vakuumeinlass. Dies erlaubte, auch glatte Elektroden [79] oder Einkristalle [80, 81] zu verwenden. Mit Hilfe einer *dualen* Dünnschichtzelle [82] war es darüberhinaus möglich, auch bei permanentem Fluss des Elektrolyten eine hohe Detektionseffizienz zu erhalten. Dabei war die Arbeitselektrode in einem mit Elektrolyt gefüllten Reaktionsvolumen angebracht. Dieses war über dünne Kapillaren mit einem separaten Detektionsvolumen verbunden, in dem sich die Teflonmembran zum Vakuumsystem befand.

Mit Hilfe von DEMS kann simultan zum faradayschen Strom einer elektrochemischen Reaktion der Ionenstrom für verschiedene Werte des Quotienten aus der Masse und der Ladung ( $m/z$ ) der Produktmoleküle aufgenommen werden. Die folgende Liste fasst die messtechnischen Möglichkeiten der DEMS zusammen:

- Identifikation der flüchtigen Zwischenprodukte und Produkte einer elektrochemischen Reaktion
- Quantifizierung dieser Produkte
- Messung des Verbrauchs der elektroaktiven Spezies
- Charakterisierung von stark adsorbierten Intermediaten durch Elektrodessorption
- instationäre Messungen mit konstantem Potentialvorschub, d.h. gleichzeitige Aufnahme von zyklischen Voltammogrammen des elektrochemischen Stroms (*CV*) und von massenspektroskopischen zyklischen Voltammogrammen des Ionenstroms (*MSCV*)
- Bestimmung der Anzahl der Elektronen, die zur Bildung eines Produkts umgesetzt wurden

- alternativ: Bestimmung der Stromeffizienz eines Reaktionsprodukts
- Charakterisierung von Elektrodenprozessen als Funktion des sich ändernden Potentials unbeeinflusst von kapazitiven Effekten

## 2.2 Motivation für den Aufbau der DEMS-Apparatur

DEMS-Experimente mit einer auf Teflon aufgetragenen porösen Katalysatorschicht [55, 59, 83] und an glatten Platin-Elektroden [62] trugen bei zur Aufklärung der Methanoloxidation. Jedoch lassen sich die an solchen Modell-Systemen gewonnenen Erkenntnisse nicht uneingeschränkt auf technische Elektroden, wie sie in einer DMFC vorliegen, übertragen. Parameter, die auf den Reaktionsverlauf starken Einfluss haben, sind u.a. die Struktur der Kristalloberflächen [44], die Gegenwart von Anionen im Elektrolyten [84–86] und die Trägerung der Edelmetallpartikel [30]. Während in den beschriebenen Modellsystemen die Elektrode einem flüssigen Elektrolyten mit normalerweise stark adsorbierenden Anionen ( $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ) ausgesetzt war, ist der Katalysator in PEM-Brennstoffzellen in Kontakt mit einer perfluorierten sulfonischen Polymermembran (häufig Nafion<sup>®</sup>). Außerdem ist der Katalysator mit Ionomer-Komponenten durchmischt, die eine größere Porosität der Elektrode bewirken. Es folgt generell, dass die Adsorptionseigenschaften, die Wasseraktivität sowie die Transportprozesse an Modellelektroden und an PEM-Elektroden signifikante Unterschiede aufweisen.

Eine Weiterentwicklung in Richtung technischer Elektroden verwendete als Arbeitselektrode auf Kohle geträgerte Nanopartikel (Pt, PtRu), die mit einer Nafionsuspension auf einem Glaskohleuntergrund befestigt wurden [41, 42, 87]. Damit war es möglich, in einem zur DMFC ähnlichen Modellsystem die anodische Oxidation von Methanol massenspektroskopisch zu untersuchen. Allerdings mußte zusätzlich zu Nafion<sup>®</sup> noch ein weiterer, flüssiger Elektrolyt (0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) verwendet werden. Das heißt, der bekannte Einfluss von Anionen wie  $\text{HSO}_4^-$  muß in Betracht gezogen werden.

Die erste Echt-Zeit-massenspektroskopische Untersuchung der Methanoloxidation in einer DMFC wurde 1995 von Wasmus veröffentlicht [63]. In diesem Aufbau befand sich der Einlass der Einsaugkapillare des Massenspektrometers am Anodenausgang der Brennstoffzelle. Als Polymer-Elektrolyt wurde eine PBI-Membran verwendet, die Betriebstemperaturen zwischen 150 und 190 °C zuließ. Die DMFC wurde mit einem gasförmigem Methanol-Wasser-Gemisch betrieben.

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuartiger DEMS-Aufbau vorgestellt, der die Detektion der gasförmigen und flüchtigen Reaktionsprodukte einer *flüssig* betriebenen DMFC ermöglicht. Die technischen Elektroden sind auf beiden Seiten einer Nafion<sup>®</sup>-Membran aufgebracht. Da kein zusätzlicher flüssiger Elektrolyt benötigt wird, kann der Einfluss der spezifischen Adsorption von freien Anionen, wie er in Modellsystemen auftritt, vermieden wird. Der Aufbau erlaubt massenspektroskopische Messungen im Temperaturbereich zwischen 20 und 110 °C.

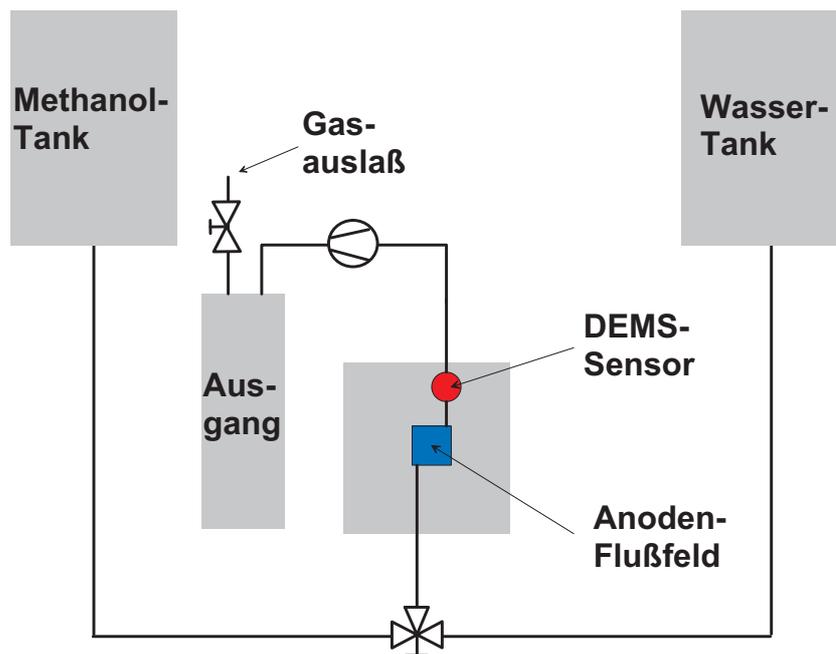
## 2.3 Der Brennstoffzellen-Teststand

Das Schema des Versuchsstands für die flüssig betriebene DMFC ist in Abbildung 2.1 illustriert. Der Anodenraum der in vertikaler Lage angeordneten Brennstoffzelle konnte über ein Dreiwegeventil wahlweise mit einem Methanol/Wasser-Gemisch oder mit reinem Wasser gespült werden. Um die Anode separat zu untersuchen, wurden *Halbzellen*-Experimente durchgeführt. Dabei wurde trockener Wasserstoff in den Kathodenraum geleitet. Unter der Annahme, dass die Überspannungen der sich einstellenden reversiblen Wasserstoff-Elektrode vernachlässigbar sind, diente die Kathode somit gleichzeitig als Referenz- und als Gegenelektrode (vgl. Abs. 2.6.2). Wenn die berichteten Potenziale auf diese Elektrode bezogen sind, dann sind sie in der Form „*U* vs RHE“ (engl.: *versus reversible hydrogen electrode*) angegeben. Bei den Vollzellenexperimenten wurde unbefeuchteter reiner Sauerstoff als Kathodengas verwendet.

Die Zelle war mit einem Heizdraht und einem Isolierband umwickelt. Mit Hilfe eines Temperaturfühlers, der sich in einer Bohrung in der Mitte der Anodenplatte befand, wurde die Zelltemperatur über einen Eurotherm<sup>®</sup>-Regler eingestellt. Als Verbindungsleitungen zwischen den Vorratstanks und der Zelle dienten 1 m lange Heizschläuche, mittels derer die Anodenflüssigkeit auf die Zelltemperatur vorgeheizt wurde.

Die Anodenflüssigkeit, die die Zelle verlassen hatte, wurde in einem Ausgangstank gesammelt. Sowohl Vorrats- als auch Ausgangstank waren mit einem Argon-Polster von 4 bar absolut beaufschlagt. Der hohe Anodendruck erwies sich als notwendig, um bei hohen Temperaturen und hohen Stromdichten die Akkumulation von Gasblasen zu vermeiden. Kathodenseitig wurde ein Wasserstoffdruck von 2 - 2,5 bar absolut eingestellt. Höhere Drücke führten zu stärkerer Diffusion des Wasserstoffs vom Kathoden- in den Anodenraum, dessen anodische Oxidation zu unerwünschten Untergrundströmen führte.

Um die Anodenflüssigkeit in Bewegung zu setzen, wurde das Gas, das sich im Volumen über der Flüssigkeit im Ausgangstank befand, von der Argon-Vorratsflasche getrennt und



**Abbildung 2.1:** Schematischer Aufbau des Brennstoffzellen-Teststands

über ein Nadelventil abgelassen. Die Reduzierung des Drucks im Ausgangstank bewirkte einen Druckgradienten zwischen diesem Tank und dem mit der Argonflasche verbundenen Vorratstank. Der leichte Druckverlust im Ausgangstank wurde durch das nachfließende Flüssigkeitsvolumen kompensiert. Die ausströmende Gasmenge wurde mit Hilfe des Nadelventils so justiert, dass sich ein Flüssigkeitsstrom von 5 ml/min einstellte. Zwischen Brennstoffzelle und Ausgangstank wurde außerdem eine Dosierpumpe eingebaut, die die Flüssigkeit pulsierend mit einer Frequenz von 150 Hz zusätzlich antrieb. Durch die Pumpe konnte vermieden werden, dass bei hohen Stromdichten, d.h. bei starker Gasentwicklung, unregelmäßige Blockierungen im Anodenfluss auftraten, die das DEMS-Signal instabil machten.

Das Massenspektrometer war ein Prisma QMS 200 der Firma Balzers. Die Aufzeichnung der Ströme und Spannungen der Brennstoffzelle erfolgte über die analogen Schnittstellen des Massenspektrometers. Die Zellspannungen wurden mit Hilfe eines *AGEF* (Arbeitsgemeinschaft Elektrochemischer Forschungsinstitutionen e.V.) -Potentiostaten eingestellt. Ferner stand für Spannungsmessungen mit hoher Zeitauflösung ein Datenerfassungsprogramm von Labview zur Verfügung.

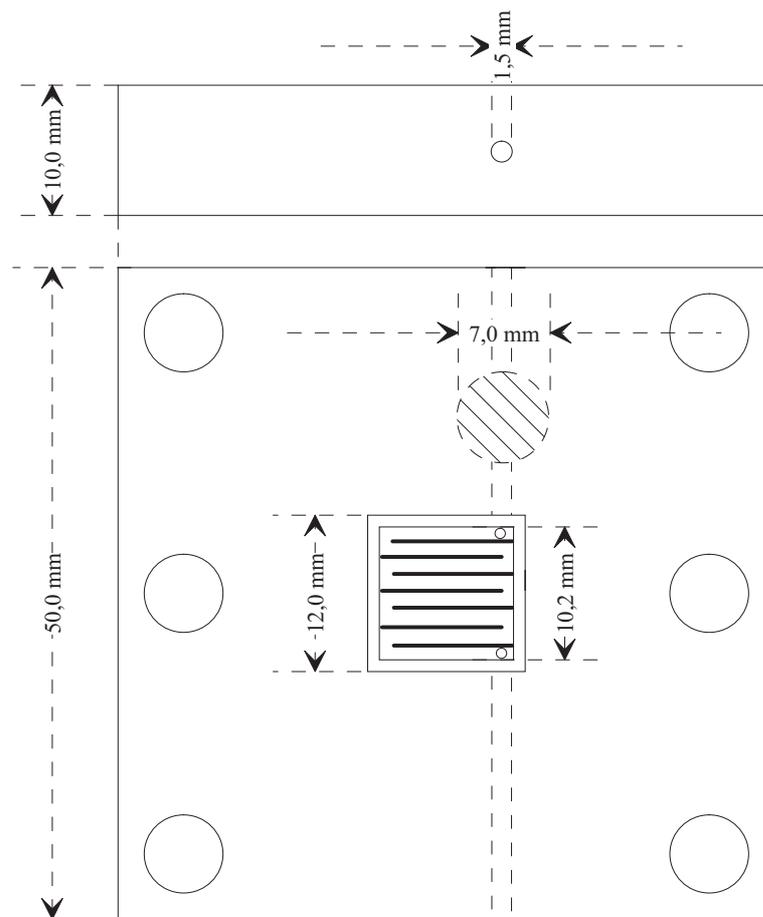


Abbildung 2.2: Anodenplatte der Brennstoffzelle

## 2.4 Die Brennstoffzelle

Die in Abbildung 2.2 skizzierte Brennstoffzelle bestand aus zwei Quadraten aus Edelstahl, deren Seitenlänge 5 cm und deren Dicke 1 cm betrug. In beide Platten war mittig ein serpentin förmiges Flussfeld eingefräßt. Die Kanalbreite maß 1 mm, die Stegbreite 0,3 mm und die Kanaltiefe 0,4 mm. Versuche mit einem Flussfeld aus *parallel* gespülten Kanälen führten zu einem sehr geringen Signal-Rausch-Verhältnis der im Massenspektrometer detektierten Reaktionsprodukte unter potenziodynamischen Bedingungen - im Gegensatz zum Serpentinfeld. Bei gleichem gesamtem Volumenfluss ist die Fließgeschwindigkeit im einzelnen Kanal des parallelen Flussfelds nur  $1/8$  der Geschwindigkeit im Serpentinfeld. Vermutlich ist eine hohe Fließgeschwindigkeit vorteilhaft, um die an der Kanalwand aus der Elektrode in den Kanal eindiffundierenden Gase abzutransportieren. Bei kleiner Fließgeschwindigkeit bewegt sich die Flüssigkeit hauptsächlich im Zentrum des Kanalquerschnitts, weswegen möglicherweise die am Rand eintretenden Gase nur langsam zur Mitte

diffundieren und abtransportiert werden. Die geometrische Oberfläche der Elektroden von  $1,2 \text{ cm}^2$  erwies sich als vorteilhaft gegenüber einer größeren Zelle mit einer Oberfläche von  $25 \text{ cm}^2$ . Bei letzterer trat bei hohen Stromdichten eine starke integrale Gasentwicklung auf, die den Anodenfluss und damit die Methanolzufuhr zum Katalysator blockierte. Eine Erhöhung der Fließgeschwindigkeit konnte zwar die Blockierungen verhindern, resultierte aber in einer Reduktion des DEMS-Signals. Die kleinere Dimensionierung der Brennstoffzelle trug außerdem dazu bei, dass geometrische Effekte der Elektrode auf das Gesamtsignal verringert wurden. Um die Membran-Elektroden-Einheit angepasst fixieren zu können, wurde das Flussfeld innerhalb eines Quadrates von  $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$  um  $0,13 \text{ mm}$  in die Edelstahlplatte eingesenkt. Die Zufuhr und Abfuhr der Flüssigkeit bzw. Gase verlief durch seitlich in die Platten gebohrte Kanäle mit einem Durchmesser von  $1,5 \text{ mm}$ . Die Platten wurden mit Hilfe von sechs Schrauben voneinander elektrisch isoliert zusammengehalten. In die Kathodenplatte war eine quadratische Nut um das Flussfeld herum gefräßt, in dem sich ein O-Ring zur Abdichtung von Anoden- und Kathodenraum gegen die Raumluft befand.

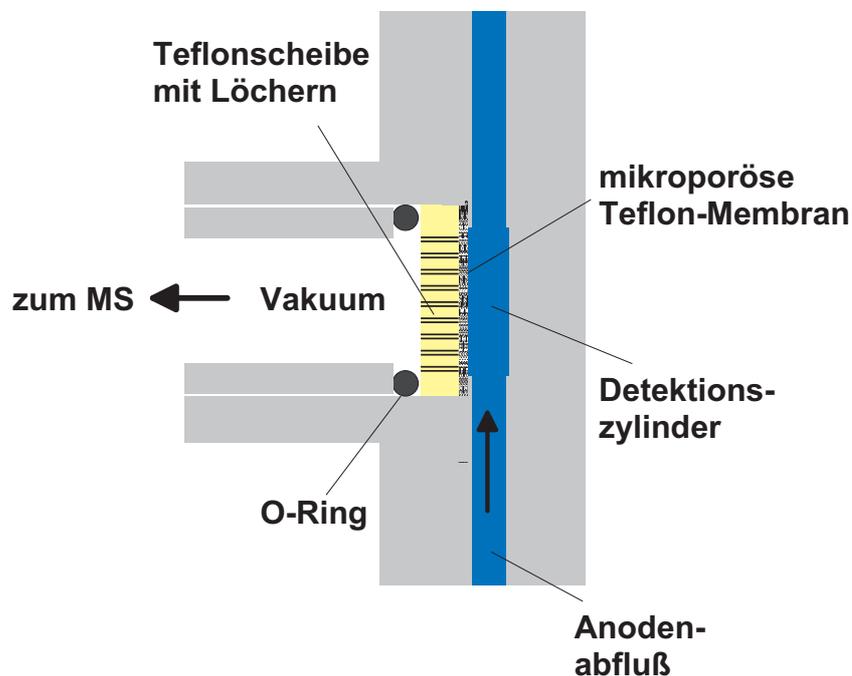


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des DEMS-Sensors im Querschnitt

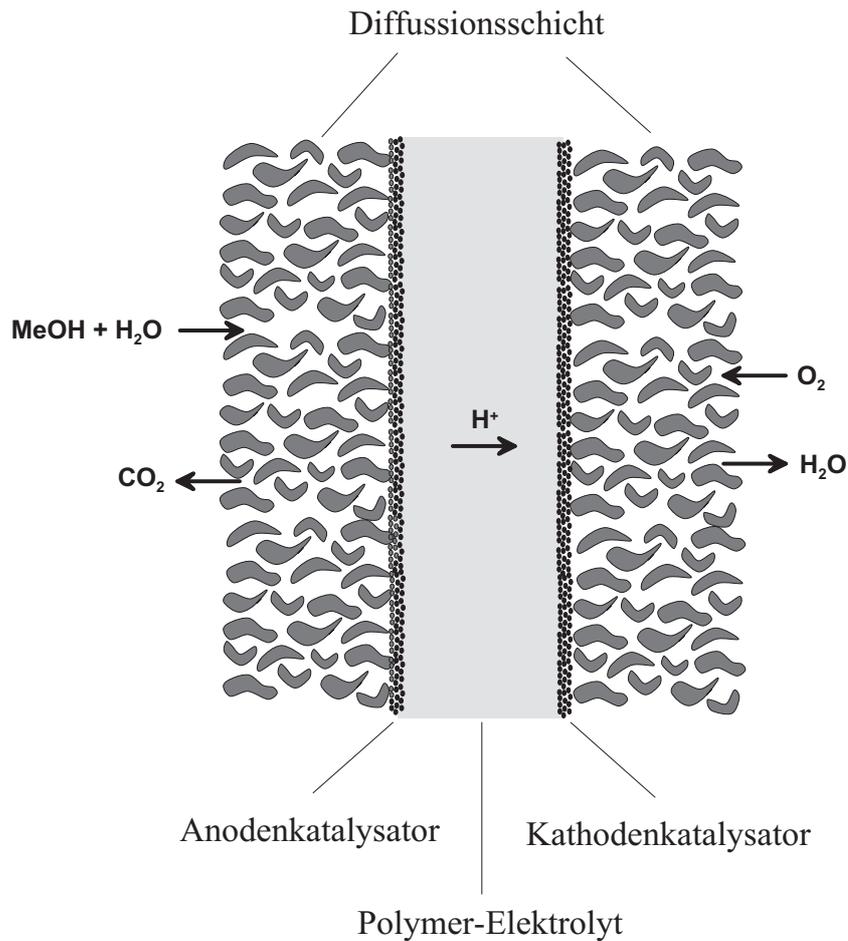
## 2.5 Der DEMS-Sensor für die flüssig betriebene DMFC

Die in Abbildung 2.2 schraffiert eingezeichnete Kreisfläche mit einem Durchmesser von 7 mm markiert die Position und Bemaßung der Grundfläche des DEMS-Detektionszylinders. Ein schematischer Querschnitt des DEMS-Sensors ist in Abbildung 2.3 wiedergegeben. Der Detektionszylinder, dessen Höhe 2 mm betrug, war auf der Deckfläche durch eine mikroporöse hydrophobierte Teflonmembran vom Vakkumsystem getrennt. Die Membran war 150  $\mu\text{m}$  dick und besaß eine Porengröße von 0,02  $\mu\text{m}$ . Um die Membran gegen die Druckdifferenz von 4 bar zu stabilisieren, wurde sie von einer 2 mm dicken Teflonscheibe getragen. In der Scheibe befanden sich Löcher mit einem Durchmesser von 0,3 mm, die gleichmäßig im Abstand von  $\sim 1,5$  mm voneinander verteilt waren.

## 2.6 Die Membran-Elektroden-Einheit

Das Kernelement der Brennstoffzelle bildet die Membran-Elektroden-Einheit (engl.: *Membrane-Electrode-Assembly*, MEA), die in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt ist. Als protonenleitender Festelektrolyt wurde eine Nafion<sup>®</sup>-117 Polymermembran verwendet. Sie besitzt ein perfluoriertes, PTFE-ähnliches Grundgerüst, an das  $-\text{SO}_3^-$ -Festionen und  $\text{H}^+$ -Gegenionen gebunden sind. Voraussetzung für Ionenleitfähigkeit ist die Aufnahme von Wasser durch das Polymer, wodurch die Dissoziation der Gegenionen von den Festionen und damit die Beweglichkeit der Protonen erreicht wird. Die Dicke der Nafion<sup>®</sup>-Folie betrug 175  $\mu\text{m}$ . Auf beiden Seiten der Membran befanden sich die auf Kohle geträgerten Katalysatorpartikel. Die Dicke dieser Reaktionsschicht maß ca. 10 - 20  $\mu\text{m}$ . Um eine möglichst große Anzahl der Katalysatorpartikel an den elektrischen Stromkreis anzubinden, wurde jeweils zwischen dem Flussfeld der Edelstahlplatte und der Katalysatorschicht eine poröse, 170  $\mu\text{m}$  dicke Diffusionsschicht aus Kohlefaserpapier (*Torray*) eingefügt, durch die sowohl der Antransport der Edukte als auch der Abtransport der Produkte in der flüssigen und in der Gasphase erfolgte.

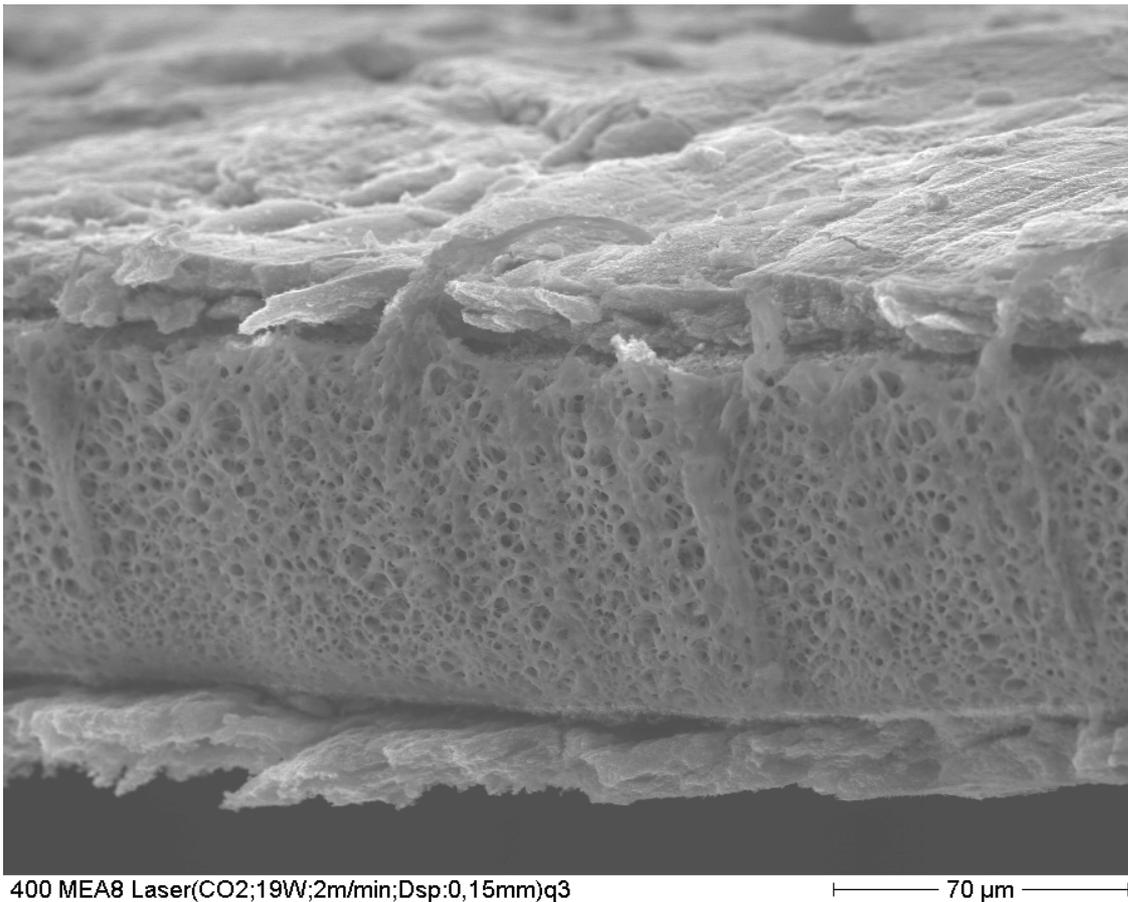
Abbildung 2.5 zeigt eine raster-elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer Membran-Elektroden-Einheit. Deutlich zu erkennen ist die poröse Struktur der Polymermembran. Die Kanäle füllen sich bei ausreichender Gas-Befeuchtung mit Wasser, wodurch die aufquellende Membran Leitfähigkeitspfade für den Transport der Protonen ausbildet. Andererseits hat die mit den Poren verbundene hohe Permeabilität in einer DMFC negative Auswirkungen. Der bei Betrieb mit flüssigem Methanol/Wasser-Gemisch



**Abbildung 2.4:** Schematischer Querschnitt einer Membran-Elektroden-Einheit in einer DMFC.

auftretende Konzentrationsgradient zwischen Anoden- und Kathodenraum führt zur Diffusion von Wasser und Methanol von der Anode durch die Membranporen zur Kathode (*Wasser- bzw. Methanol-Durchbruch*). Die Folgen sind ein erschwerter Sauerstoffantransport zum Kathodenkatalysator aufgrund der Wasserüberflutung der Gasdiffusionsschicht und die Bildung von Mischpotenzialen auf der Kathode durch die Adsorption von Methanol.

Ein stark vergrößerter Ausschnitt der anodischen Reaktionszone ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Die mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop durchgeführte Aufnahme lässt solche Regionen erkennen, in denen die Partikel gehäuft auftreten und Regionen, in denen fast keine PtRu-Teilchen auf dem Kohleträger vorhanden sind. Derartige Agglomerationphänomene können vom Herstellungsverfahren der kommerziellen PtRu/C-Elektrode herrühren oder möglicherweise auch ein Alterungseffekt sein.

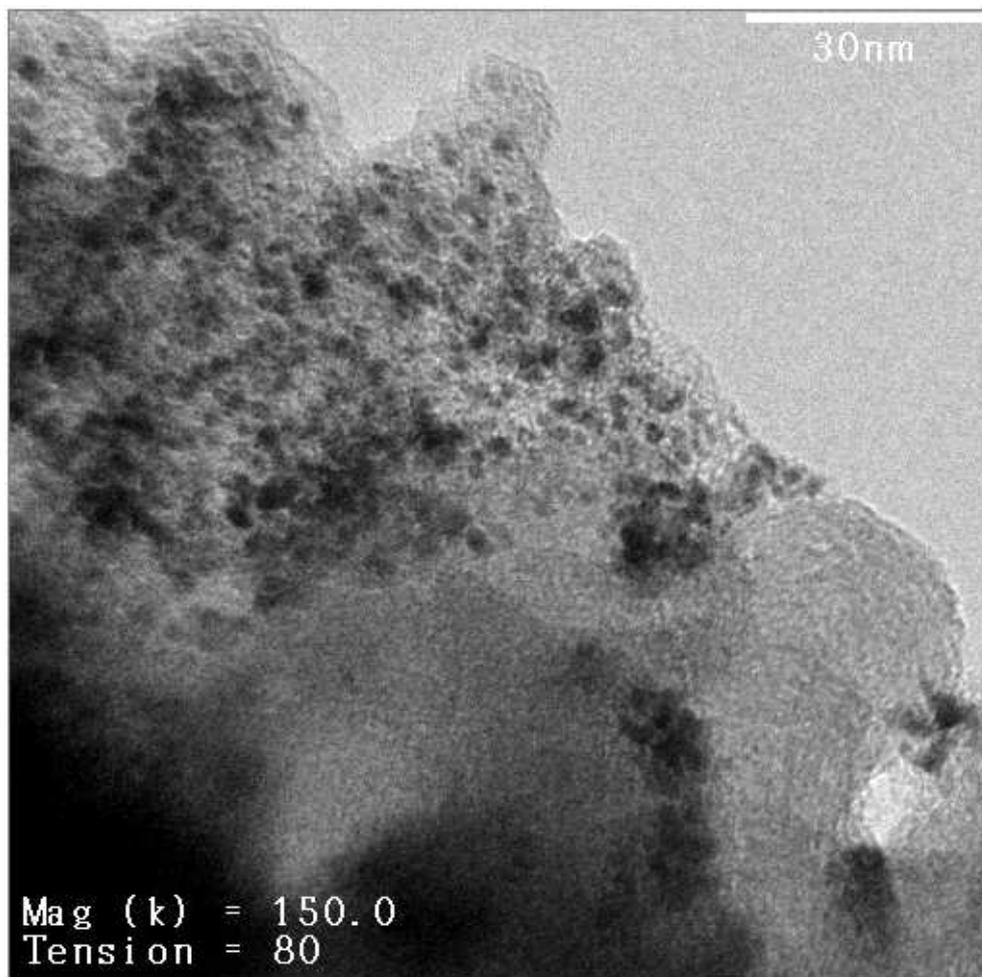


**Abbildung 2.5:** REM-Aufnahme eines Querschnitts durch eine Membran-Elektroden-Einheit in 400-facher Vergrößerung. Sichtbar sind die Nafion<sup>®</sup>-117 Polymermembran und die auf beiden Seiten aufgetragenen Katalysatorschichten. Aufnahme: S. Schreier, TU München/Lehrstuhl Stimming.

### 2.6.1 Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit

In einer MEA kann eine elektrochemische Reaktion nur dann stattfinden, wenn in der Katalysatorschicht *Drei-Phasen-Zonen* ausgebildet sind, d.h. nur an solchen Katalysatorpartikeln, die sowohl zum Elektrolyten als auch zum elektrischen Stromkreis Kontakt haben und die außerdem für die An- und Abdiffusion der Reaktanden zugänglich sind. Um eine möglichst hohe Effizienz des Edelmetalleinsatzes zu erzielen, wurde im wesentlichen folgendes Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorschicht mit einer angestrebten Beladung von 1 mg Edelmetall pro cm<sup>2</sup> angewandt:

- Zugabe von 63 mg Katalysatorpulver (Gewichtsverhältnis Katalysator zu Kohleträger: 0,4) in ein Gemisch aus 3 g Wasser und 2 g Isopropanol



**Abbildung 2.6:** TEM-Aufnahme von kommerziellen (E-Tek) PtRu-Nanopartikeln (dunkle Stellen), die auf Kohle (Vulcan XC-72) geträgert sind. Das Gewichtsverhältnis zwischen Edelmetall und Kohle beträgt 40 %. Vergrößerungsfaktor: 150 000. Aufnahme: S. Schreier, TU München/Lehrstuhl Stimming.

- Ultraschallbad für 5 min
- Zugabe von 167 mg Nafion<sup>®</sup>-Lösung (10 %-ig)
- Ultraschallbad für 5 min
- Aufsprühen der Katalysatorsuspension auf ein 5 cm x 5 cm großes Kohlefaserpapier, das auf einem vollautomatischen Sprühtisch mit der Temperatur 110 °C befestigt war
- Ausschneiden von 1,1 cm x 1,1 cm großen Elektroden und anschließendes Heiß-Verpressen der Elektroden mit der Nafion<sup>®</sup>-Membran bei einer Temperatur von

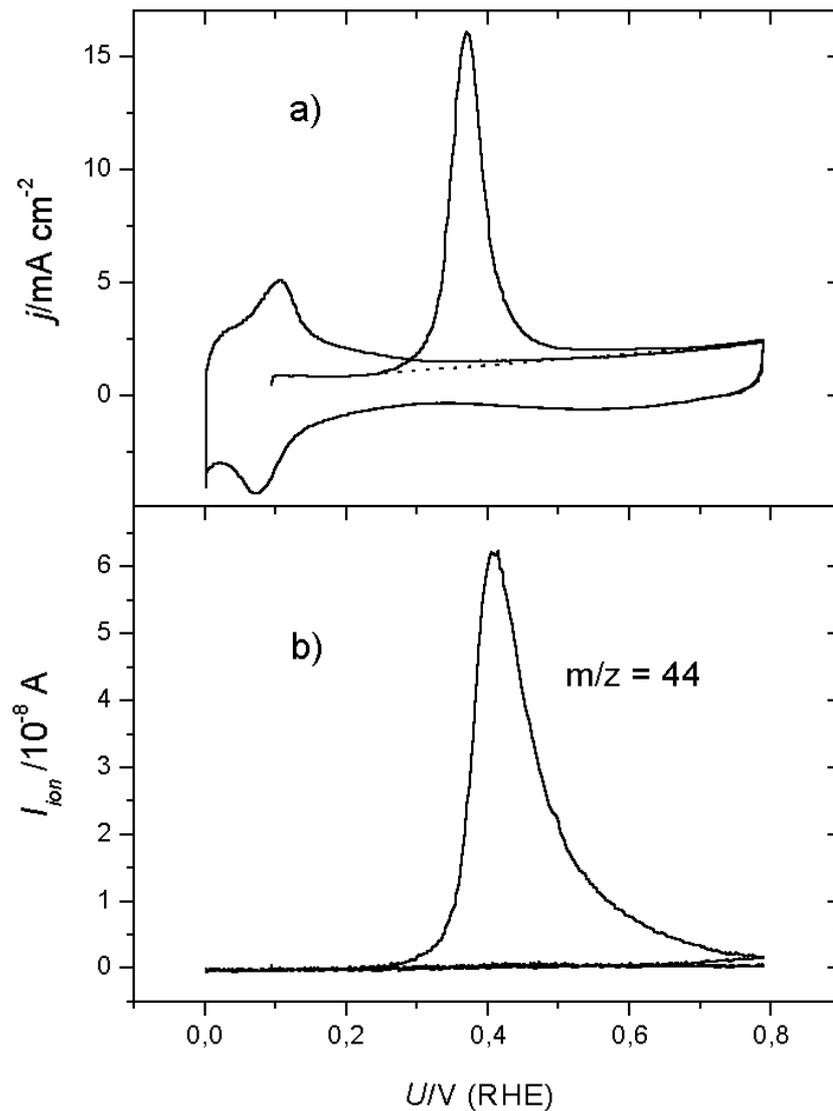
140 °C, einem Anpressdruck von 1 kN und für die Dauer von 5 min.

Die mit diesem Verfahren hergestellte Anode bestand aus einer kommerziellen Platin-Ruthenium-Legierung der Firma E-Tek mit einem nominellen Atomverhältnis von 1:1. Die  $2,8 \pm 0,6$  nm großen PtRu-Partikel waren auf Kohlepartikeln (Vulcan XC-72) aufgebracht, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Metall und der Kohle 40 % betrug. Wenn nicht anders erwähnt, war die verwendete Edelmetallbeladung in allen Methanol- und CO-Experimenten ca.  $0,8 \text{ mg/cm}^2$ . Die Beladung der ebenfalls mit 40wt% auf Vulcan XC-72 geträgerten Pt-Kathode betrug im Regelfall ca.  $1,2 - 1,7 \text{ mg/cm}^2$ . Die Pt-Menge wurde größer gewählt, um mögliche Überspannungen der Referenz-Wasserstoffelektrode zu verringern.

Die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche kann bei Pt-Elektroden über die Messung der Wasserstoff-Desorptionsladung im zyklischen Voltammogramm zwischen  $0,06 \text{ V}$  und  $0,4 \text{ V}$  vs RHE ( $H_{\text{UPD}}$ -Region) erfolgen [88] [89]. Negativ von diesem Potenzialbereich ist die gesamte aktive Pt-Oberfläche von adsorbiertem Wasserstoff bedeckt, wobei man annimmt, dass 1 H-Atom an 1 Pt-Atom gebunden ist. Bei einer Potenzialverschiebung in positive Richtung desorbieren die H-Atome unter Abgabe eines Elektrons. Aus der bis  $0,4 \text{ V}$  vs RHE geflossenen Ladung einer vollständigen Monolage lässt sich die Anzahl der Pt-Atome errechnen. Bei PtRu-Elektroden dagegen überlappt der Wasserstoff-Desorptionsstrom mit dem Strom der bereits bei geringen positiven Überspannungen einsetzenden Adsorption von sauerstoffhaltigen Spezies (z.B.  $\text{OH}^-$ ). In diesem Fall kann die elektrochemisch aktive Oberfläche mittels der Messung der Gesamtmenge an adsorbiertem CO ermittelt werden.

Abbildung 2.7 a) zeigt beispielhaft den ersten und zweiten Durchlauf eines zyklischen Voltammogramms nach Adsorption einer Monolage CO. Beginnend beim CO-Adsorptionspotenzial von  $U = 0,1 \text{ V}$  wurde das Potenzial mit der Vorschubgeschwindigkeit von  $5 \text{ mV/s}$  in positive Richtung erhöht und dabei das CO mit adsorbiertem  $\text{OH}^-$  zu  $\text{CO}_2$  oxidiert („CO-stripping“). Der nach dem ab  $0,8 \text{ V}$  einsetzenden Rück-Scan durchgeführte zweite Durchlauf zeigt die voltametrischen Ströme einer CO-freien PtRu-Oberfläche, d.h. die gesamte CO-Bedeckung ist im ersten Durchlauf oxidiert worden. Der anodische Offset der Ströme im gesamten Potenzialbereich rührt von der Diffusion von Wasserstoff von der Kathode durch die Membran her. An der Anode angelangt, werden die  $\text{H}_2$ -Moleküle unmittelbar oxidiert. Der dabei fließende Strom überlagert sich mit den Strömen des zyklischen Voltammogramms, so dass dieses nicht mehr symmetrisch um die Null-Achse verläuft, sondern nach oben verschoben ist.

Die Ladung unter dem CO-stripping-Maximum kann als Maß für die Menge der adsorbierten CO-Moleküle benutzt werden. Die eingezeichnete Gerade wurde dabei als



**Abbildung 2.7:** Erster und zweiter Durchlauf eines CV (a) und einer MSCV (b) nach Adsorption von CO bei  $U_{ads} = 0,1\ V$  vs RHE. Gestrichelte Linie: Näherungsgerade für Untergrundströme bei der CO-Oxidation. Vorschubgeschwindigkeit =  $5\ mV/s$ ,  $T = 90\ ^\circ C$ .

Näherung für die kapazitiven Untergrundströme der Doppelschichtaufladung subtrahiert.

Wie in Kapitel 3 dargelegt, müssen jedoch zusätzliche pseudo-kapazitive Ladungen von der Stripping-Ladung abgezogen werden. Diese rühren daher, dass die CO-Adsorption an PtRu nicht nur zur Verdrängung von  $H_{ads}$  sondern auch von Sauerstoff-Spezies führt. Nach der oxidativen Desorption des  $CO_{ads}$  besetzen letztere erneut die freigewordenen Oberflächenplätze und geben dabei Ladung an die Elektrode ab. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit und in [87] können diese Ladungen bis zu 50 % der Stripping-Ladung betragen.

Die resultierenden CO-Oxidationsladungen für die hergestellten PtRu-Elektroden der DMFC lagen zwischen 170 und 230 mC/cm<sup>2</sup>. Für eine gegebene Elektrode ändert sich die Menge an adsorbiertem CO bei Variation der Temperatur zwischen 30 °C und 90 °C nicht. Nimmt man an, dass CO<sub>ads</sub> hauptsächlich linear gebunden ist, dann wird pro Molekül 1 Oberflächenplatz belegt. Die Relation zwischen der Desorptionsladung von H-Atomen, die einen einzigen Pt-Oberflächenplatz belegen, und der entsprechenden *echten* Elektrodenoberfläche wird normalerweise zu 210 μC pro echtem cm<sup>2</sup> Pt-Oberfläche angenommen [88]. Zieht man von einer CO-Stripping-Ladung von 200 mC/cm<sup>2</sup> den Anteil der pseudokapazitiven Doppelschichtbeiträge ab, dann erhält man eine Desorptionsladung von 112 mC/cm<sup>2</sup>. Mit der Relation für H-Atome kann man daraus einen Schätzwert für die elektrochemisch aktive Oberfläche von ca. 530 cm<sup>2</sup> errechnen. Das Verhältnis der aktiven zur geometrischen Oberfläche ergibt den Rauigkeitsfaktor der PtRu-Elektrode  $R \approx 440$ .

Eine weitere wichtige Kenngröße der hergestellten porösen Elektrode ist die Ausnutzung der Edelmetallbeladung, die folgendermaßen grob abgeschätzt werden kann [90]:

Nimmt man für die PtRu-Partikel Kugeln mit einem mittleren Durchmesser von 2,8 nm an, erhält man die mittlere Oberfläche  $A = \pi (2,8 \text{ nm})^2 = 24,6 \text{ nm}^2$  und das mittlere Volumen  $V = (2,8 \text{ nm})^3 \pi / 6 = 11,5 \text{ nm}^3$ . Die Dichte der PtRu-Legierung beträgt bei einem Atomverhältnis von 1:1 17,0 g/cm<sup>3</sup>. Daraus folgt eine mittlere spezifische Partikeloberfläche von  $S = 126 \text{ m}^2/\text{g}$ , bzw. mit der gesamten Anodenbeladung von  $m \approx 0,96 \text{ mg}$  die Summe der Oberfläche aller Partikel von 1210 cm<sup>2</sup>. Normierung der elektrochemisch aktiven Oberfläche auf die gesamte Oberfläche ergibt für die Ausnutzung des Edelmetalls einen Wert von ca. 44 %. D.h. das verwendete Herstellungsverfahren liefert Elektroden, bei denen sich etwa die Hälfte der Katalysator-Partikel in einer Dreiphasenzone mit elektrolytischer, elektrischer und Stofftransport-Anbindung befindet.

## 2.6.2 Die Pt-Kathode

Klassische elektrochemische Messzellen sind in der Drei-Elektroden-Anordnung aufgebaut: Die Ströme fließen zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode, während das Potenzial stromlos zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode gemessen wird [1]. Falls die an der Gegenelektrode ablaufende Reaktion im gesamten Strombereich eine vernachlässigbare Polarisierung zeigt, kann diese gleichzeitig als Referenzelektrode verwendet werden. D.h. die Änderung der Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Gegenelektrode mit der Änderung des Stroms ist dann (nach Abzug des Elektrolytwiderstands) nur die Änderung der Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt. In den Halbzellenmessungen dieser Arbeit wurde die mit Wasserstoff gespülte Kathode als Gegen-

und Referenzelektrode benutzt. Dabei wurden in den relevanten Messabschnitten Wasserstoff an der Kathode *entwickelt*. Um die maximal auftretenden Überspannungen zu bestimmen, dient die folgende Abschätzung:

Der Zusammenhang zwischen der Stromdichte der Wasserstoffentwicklung und der beim Ladungsdurchtritt durch die Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt auftretenden Überspannung wird durch die Butler-Vollmer-Gleichung beschrieben (s. Gleichung 1.21). In vereinfachter Form lautet sie

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right] \right\} \quad (2.1)$$

wobei  $\alpha$  den Durchtrittsfaktor für die anodische und die kathodische Teilreaktion darstellt. Der unter allen Messungen aufgetretene maximale stationäre Strom war  $j \approx 0,18 \text{ mA/cm}^2$ , bezogen auf die aktive Oberfläche der Kathode (bei  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Dabei wurde an der Anode Methanol oxidiert und an der Kathode Wasserstoff entwickelt. Die Austauschstromdichte der Wasserstoffentwicklung an Pt(100)-Einkristallen beträgt  $j_0 = 0,76 \text{ mA/cm}^2$  bei  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  [91]. Dieser Wert ist niedriger als bei Pt(111) und Pt(110) und dient als untere Grenze für  $j_0$  für die in dieser Arbeit verwendeten Pt-Nanopartikel. Damit ist  $j \approx 0,2j_0$ , d.h. die lineare Näherung der Butler-Volmer-Gleichung für kleine Überpotenziale kann verwendet werden [1]:

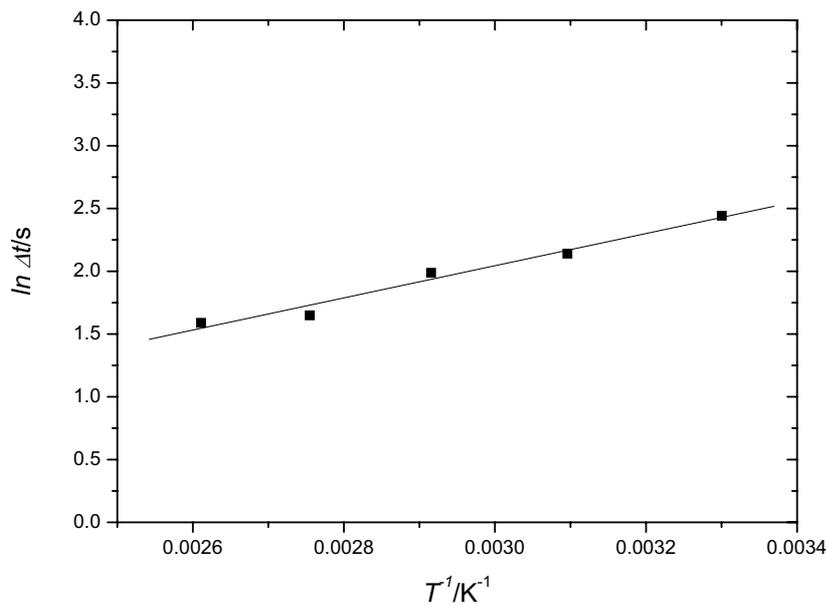
$$\eta = \frac{RT}{nF} \frac{j}{j_0} \quad (2.2)$$

Unter der Annahme, dass der ratenbestimmende Schritt ein 1-Elektronen-Übergang ist (d.h.  $n = 1$ ), wird  $\eta \lesssim 10 \text{ mV}$ . Dieser Wert stellt die Obergrenze für die Überspannungen an der Kathode bei den höchsten gemessenen Stromdichten in der DMFC dar. Somit sind diese vernachlässigbar. Für die  $\text{H}_2$ -PEMFC (s.u.) ergab die entsprechende Abschätzung einen Maximalwert von  $15 \text{ mV}$ .

## 2.7 Apparatspezifische Eigenschaften

### 2.7.1 Die Zeitkonstante

Eine hinreichend kurze Zeitverzögerung  $\Delta t$  zwischen der Erzeugung einer Produktspezies während einer elektrochemischen Reaktion und deren Detektion im Massenspektrometer ist Voraussetzung für zeitaufgelöste Massenspektrometer-Messungen (*differenzielle* elektrochemische Massenspektroskopie). Im System von Wolter et.al. [78] (s.o.)



**Abbildung 2.8:** Arrhenius-Auftragung der zwischen  $T = 30\text{ °C}$  und  $T = 110\text{ °C}$  gemessenen Zeitkonstanten

war die Arbeitselektrode direkt auf der porösen Einlassmembran zum Massenspektrometer aufgebracht. Deshalb war die Strecke, die die Reaktionsprodukte durch Diffusion zurücklegen mußten, kurz genug, um eine Zeitkonstante von 12 ms zu erzielen. Bei der Dünnschichtzelle [79] mußte ein Elektrolytvolumen von  $50\ \mu\text{m}$  durchquert werden, was in Zeitkonstanten von  $\Delta t = 2\text{-}3\text{ s}$  resultierte. Im Falle der hier verwendeten DEMS-Apparatur stellte die Strecke von der Reaktionsschicht durch die Diffusionsschicht in das Serpentinfeld der Anode die wesentliche Ursache für die Signalverzögerung dar.

In Abbildung 2.7 (b) ist exemplarisch ein parallel zum elektrochemischen Strom des CO-Stripping-CV aufgenommenes MSCV für die  $\text{CO}_2$ -Ionenströme auf der Massenzahl  $m/z = 44$  dargestellt. Man erkennt die gute qualitative Übereinstimmung der beiden Stromtransienten. Allerdings ist das MSCV gegenüber dem CV zu positiveren Potenzialen verschoben. Diese Zeitverzögerung des DEMS-Signals verläuft nicht parallel zum CV, sondern hat lange Ausläufer bei hohen Potenzialen.

Die Zeitdifferenz  $\Delta t$  zwischen dem Maximum im elektrochemischen Strom und dem entsprechenden Maximum in der Detektion von  $\text{CO}_2$  im Massenspektrometer wurde als Zeitkonstante definiert. Bei einer Temperatur von  $T = 30\text{ °C}$  betrug  $\Delta t$  11,5 s. Die Dicke des in der Diffusionsschicht verwendeten Kohlefaserpapiers war  $170\ \mu\text{m}$ , d.h. ca. viermal so dick wie in der Dünnschichtzelle von Hartung et al.. Dies ist in Übereinstimmung mit der dort gemessenen etwa viermal so großen Zeitkonstante.

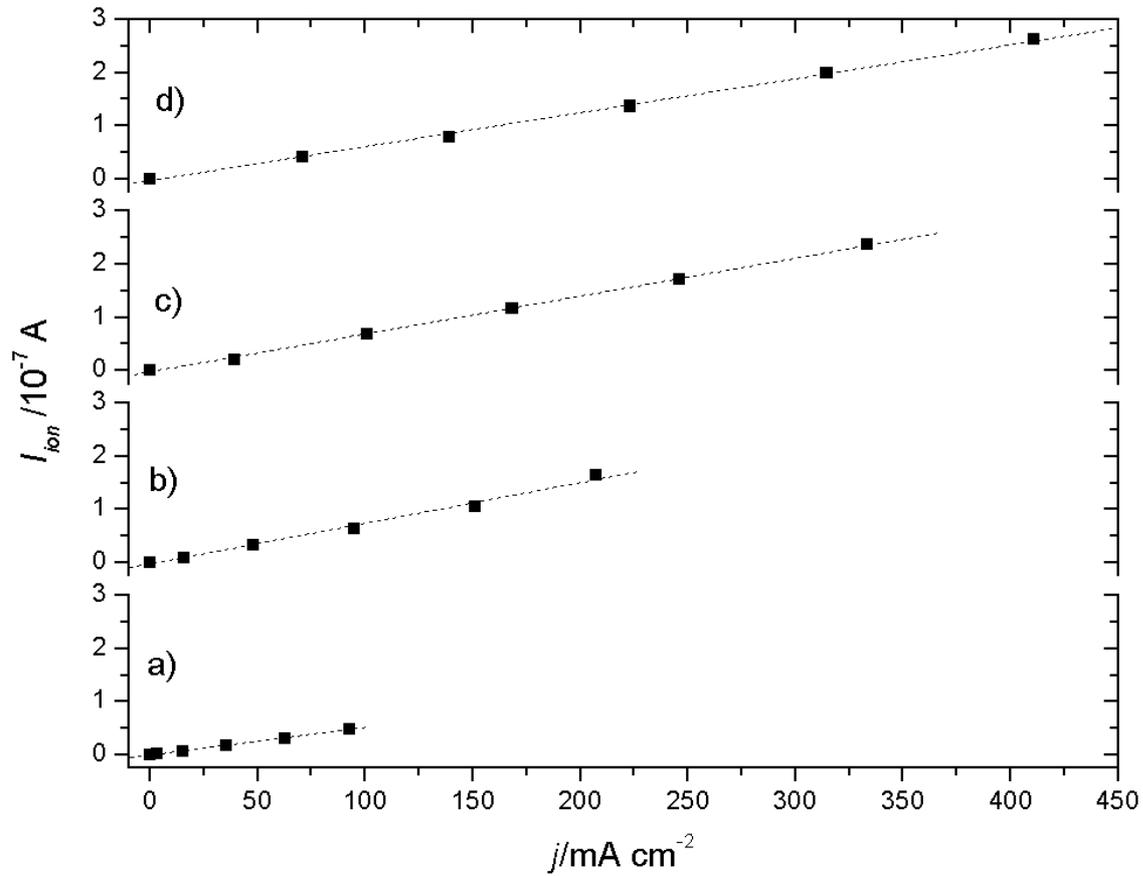
Eine Erhöhung der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle führte zu einer Verringerung von  $\Delta t$ . Bei  $T = 110\text{ °C}$  war ein Wert von  $\Delta t \approx 5\text{ s}$  erreicht. Eine Arrhenius-Auftragung der  $\Delta t$ -Werte (s. Abb. 2.8) resultiert in einer Geraden. Diese Feststellung ist ein Hinweis darauf, dass die Zeitverschiebung eine Folge der thermisch aktivierten Diffusion von  $\text{CO}_2$  in Wasser ist. Ein merklicher Einfluss des DEMS-Aufbaus ist unwahrscheinlich, da dieser nicht von der Temperaturerhöhung betroffen war. Zudem konnte mit dem Kapillar-Einlasssystem (s.u.)  $\Delta t \approx 1\text{ s}$  realisiert werden. Auch ein Beitrag der Fließgeschwindigkeit der Anodenflüssigkeit kann ausgeschlossen werden, da die Zeit, die die Flüssigkeit vom Flussfeld bis zum DEMS-Sensor benötigte, weniger als  $0,1\text{ s}$  dauerte (und nicht mit der Temperatur verändert wurde).

Abbildung 2.7 dokumentiert, dass mit dem aufgebauten DEMS-System trotz der diffusiven Effekte MSCV aufgenommen werden können, die qualitative Aussagen über die im CV entstandene Produktentwicklung unter potenziodynamischen Bedingungen ermöglichen. Ein Vergleich der *Ladungen* unter den beiden Messkurven erlaubt (unter der unten erläuterten Voraussetzung) eine quantitative Analyse, da die Menge der insgesamt detektierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle nicht von ihrer Diffusionsverteilung abhängt.

## 2.7.2 Der Kalibrierfaktor

Eine notwendige Bedingung, um die Menge der an der Arbeitselektrode umgesetzten Edukte und Produkte quantitativ bestimmen zu können, ist ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Rate des Stoffumsatzes und dem entsprechenden Ionenstrom im Massenspektrometer. D.h. die Linearität zwischen faradayschem Strom und Ionenstrom muß gewährleistet sein. Abbildung 2.9 zeigt den Ionenstrom für  $m/z = 44$  bei der stationären Elektrooxidation von  $1\text{ M}$  Methanol in Abhängigkeit vom faradayschen Strom. Der lineare Verlauf der resultierenden, durch den Ursprung gehenden Geraden belegt die Proportionalität zwischen der Menge der an der Elektrode entstandenen  $\text{CO}_2$ -Moleküle und dem massenspektrometrischen Signal. (Der Einfluss der beobachteten Änderung der faradayschen  $\text{CO}_2$ -Effizienz ist zu gering, um die Linearität zu beeinflussen.). Hierbei fällt auf, dass selbst bei Stromdichten von mehreren  $100\text{ mA/cm}^2$  und für gehobene Temperaturen keine Abweichung eintritt. Offensichtlich ist trotz der enormen Gasentwicklung und der besonders bei  $T = 90\text{ °C}$  stark reduzierten Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  das System in der Lage, quantitativ verwertbare Messsignale zu liefern.

Die Proportionalität zwischen elektrochemischen Strom  $I$  und massenspektrometrischen Strom  $I_{ion}$  kann nach Wolter und Heitbaum [78] folgendermaßen beschrieben werden:



**Abbildung 2.9:**  $\text{CO}_2$ -Ionenstrom ( $m/z = 44$ ) in Abhängigkeit vom faradayschen Strom während der stationären Oxidation von 1 M Methanol bei verschiedenen Temperaturen: a)  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , b)  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , c)  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ , d)  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Werden bei der Entstehung eines Produktmoleküls in einer elektrochemischen Reaktion  $n$  Elektronen umgesetzt, so beträgt die geflossene Ladung für ein Mol Produktmoleküle  $Q_{\text{mol}} = nF$ . Die Zahl der Produktmoleküle  $m$  ergibt sich damit aus der gesamten Ladung  $Q_{\text{ges}}$  durch

$$m = \frac{Q_{\text{ges}}}{nF} \quad (2.3)$$

Berücksichtigt man, dass nur ein Bruchteil  $N$  der Moleküle im Massenspektrometer nachgewiesen wird, folgt aus der Zahl  $m$  pro Zeiteinheit der Strom im Massenspektrometer nach

$$I_{\text{ion}} = N \frac{Q_{\text{ges}}}{nFt} = N \frac{I}{nF} \quad (2.4)$$

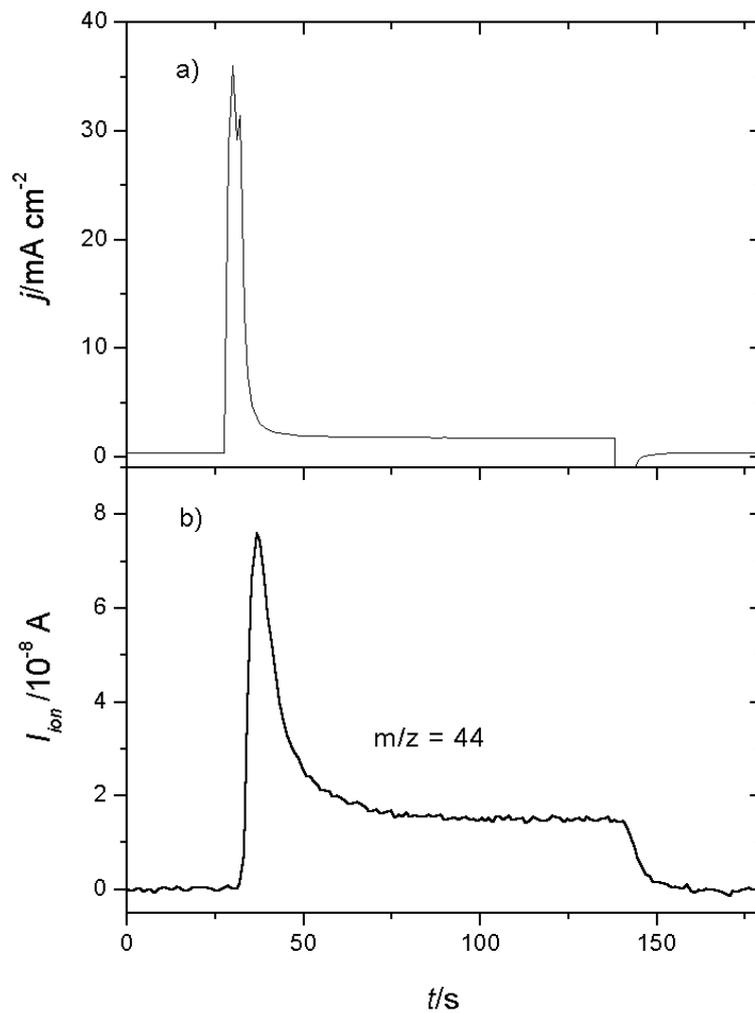
Neben der Nachweisempfindlichkeit  $N$  des Massenspektrometers bedingen noch weitere apparatspezifische Eigenschaften den Bruchteil der detektierten Moleküle. Diese Eigenschaften werden im Faktor  $K^0$  zusammengefasst. Damit erhält man den linearen Zusammenhang

$$I_{ion} = \frac{K^*}{n} I \quad (2.5)$$

Dabei beinhaltet  $K^* = K^0 N / F$  alle konstanten Größen. Um den Kalibrierfaktor  $K^*$  für ein spezielles Molekül zu bestimmen, kann ein Eichexperiment durchgeführt werden, bei dem eine bekannte Menge dieses Moleküls an der Elektrode erzeugt wird. Kennt man die Anzahl  $n$  der pro Molekül umgesetzten Elektronen, dann kann man den gemessenen Ionenstrom zum faradayschen Strom in Beziehung setzen, um  $K^*$  zu errechnen.

Für  $\text{CO}_2$  kann dies mittels der Oxidation von im Wasser gelöstem CO oder auf der Elektrode prä-adsorbiertem CO geschehen. Letzteres Verfahren wurde bei DEMS an Platin-Elektroden angewendet [87, 92]. Dabei wird eine Monolage  $\text{CO}_{\text{ads}}$  in CO-freiem Elektrolyten während eines zyklischen Voltammogramms oxidiert und die  $\text{CO}_2$ -Ionenladung im MSCV registriert. Die Menge der  $\text{CO}_2$ -Moleküle, die gebildet werden, kann über die faradaysche Oxidationsladung im elektrochemischen Strom ermittelt werden. Hierzu wird von der Ladung unter dem Oxidationspeak im ersten Durchlauf des CV die Ladung des zweiten Durchlaufs bei CO-freier Oberfläche subtrahiert. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht allerdings darin, dass die elektrochemische Ladung unter dem CO-Stripping-Peak selbst nach Subtraktion der Ladung des zweiten Durchlaufs immer noch einen bedeutenden Beitrag von pseudokapazitiven Ladungen beinhaltet. Diese rühren von der durch die Änderung des CO-Bedeckungsgrads hervorgerufenen Adsorption von Anionen oder sauerstoffhaltigen Spezies her. Der Anteil dieser undefinierten Ladungen ist vor allem bei PtRu-Legierungen signifikant. Er steigt mit dem Ru-Gehalt der Katalysatorlegierung an und kann bis zu 50 % der gesamten Stripping-Ladung erreichen (siehe Kapitel 3). Aus diesem Grund ist es günstiger, wenn der Kalibrierfaktor, der zur Bestimmung der Strom-Effizienz der  $\text{CO}_2$ -Bildung bei der Methanoxidation benötigt wird, aus der kontinuierlichen Oxidation von in Wasser gelöstem CO ermittelt wird. Abbildung 2.10 illustriert den elektrochemischen und den massenspektroskopischen Strom während einer solchen Kalibrationsmessung. Sobald die Ströme in diesem potenziostatischen Sprungexperiment stationär sind, ändert sich der CO-Bedeckungsgrad auf der PtRu/C-Oberfläche nicht mehr. Damit ist auch kein Beitrag von Doppelschichtladungen mehr zu berücksichtigen.

Bei der Eichung für die Methanoxidation muss noch eine weitere apparatspezifische Eigenschaft berücksichtigt werden: Der Kalibrierfaktor für  $\text{CO}_2$  ist in Gegen-



**Abbildung 2.10:** Stromtransienten beim Sprung des Anodenpotenzials von 0,01 V auf 0,5 V bei  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ : a) elektrochemischer Strom, b) Ionenstrom für  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ).

wart von Methanol anders als in reinem Wasser. Dies wurde durch Messungen mit dem Kohlenstoff-Isotop der Massenzahl 13 festgestellt (s. Kapitel 4). Dazu wurde eine Sättigungsbedeckung von  $^{13}\text{CO}_{\text{ads}}$  auf dem PtRu/C-Oberfläche adsorbiert und in einem anschließenden Stripping-CV in Wasser die Ionenladung des Fragments mit  $m/z = 45$  ermittelt. Danach wurde wieder eine Monolage  $^{13}\text{CO}_{\text{ads}}$  gebildet und anschließend 1,0 M Methanollösung in den Anodenraum eingeleitet. In einem darauf folgenden Potenzialsprung-Experiment wurde das CO-Adsorbat oxidiert. Das  $\text{CO}_2$ , das dabei von der Oxidation des prä-adsorbierten  $^{13}\text{CO}_{\text{ads}}$  stammte, konnte somit auf einer anderen Massenzahl detektiert werden, als das  $\text{CO}_2$ , das aus der gleichzeitig ablaufenden Oxidation von Methanol herrührte. Nach Ausspülen des Anodenraums mit Wasser wurde in einem Stripping-MSCV die auf der Oberfläche verbliebene Restmenge an  $^{13}\text{CO}_{\text{ads}}$  anhand der Ionenladung

der Massenzahl 45 gemessen. Der Vergleich dieser Ladung mit der zuvor bestimmten Stripping-Ionenladung einer *gesamten* Monolage lieferte die Information, wieviel Prozent einer  $^{13}\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung während des Sprungexperiments in Methanol oxidiert worden war. Damit konnte das  $\text{CO}_2$ -Signal in Methanol mit dem  $\text{CO}_2$ -Signal in Wasser verglichen werden. Als Ergebnis wurde gefunden, dass bei gleicher Menge an oxidierten  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Molekülen die detektierte  $\text{CO}_2$ -Ionenladung in Gegenwart von Methanol um den Faktor  $1,63 \pm 0,05$  höher ist als in reinem Wasser.

Dieses Phänomen lässt sich nicht mit unterschiedlichen  $\text{CO}_2$ -Löslichkeiten in den beiden Lösungen erklären, da diese sich bei der verwendeten Konzentration nur sehr geringfügig unterscheiden [93]. Man könnte dagegen einen Einfluss des Methanols im Rezipienten des Massenspektroskops vermuten. Dessen Adsorption auf den Innenwänden der Vakuumkammer könnte die konkurrierende Adsorption von  $\text{CO}_2$  erschweren, so dass dieses mit größerer Wahrscheinlichkeit ionisiert würde. Einer solchen Erklärung widerspricht jedoch die Tatsache, dass das gefundene Verhältnis der Kalibrierfaktoren im Intervall zwischen 30 °C und 90 °C nicht von der Temperatur abhängt. Mit der Temperatur der Brennstoffzelle steigt der Druck im MS-Rezipienten an weil mehr Methanol ins Vakuum verdampft. Somit sollten bei hohen Temperaturen die Kalibrierfaktoren noch stärker voneinander abweichen. Auch unterschiedliche Permeabilitäten der Nafion<sup>®</sup>-Membran für  $\text{CO}_2$  können ausgeschlossen werden, da nur etwa 10 % der am Anodenkatalysator entstandenen  $\text{CO}_2$ -Moleküle zur Kathodenseite diffundieren [94]. Somit bleibt schließlich die Vermutung, dass die Gegenwart von Methanol einen Einfluss auf die Teflon-Membran im DEMS-Sensor hat. Möglicherweise ändert sich die Porenstruktur im Vergleich zur Verwendung von reinem Wasser, so dass die  $\text{CO}_2$ -Moleküle leichter ins Vakuumsystem diffundieren können.

Das Diagramm in Abbildung 2.10 illustriert die Empfindlichkeit des DEMS-Aufbaus für die Detektion von  $\text{CO}_2$ . Bei  $t = 100$  s beträgt der faradaysche Strom 0,94 mA. Da pro entstandenem  $\text{CO}_2$ -Molekül 2 Elektronen umgesetzt wurden, entspricht dies einer Bildungsrate von

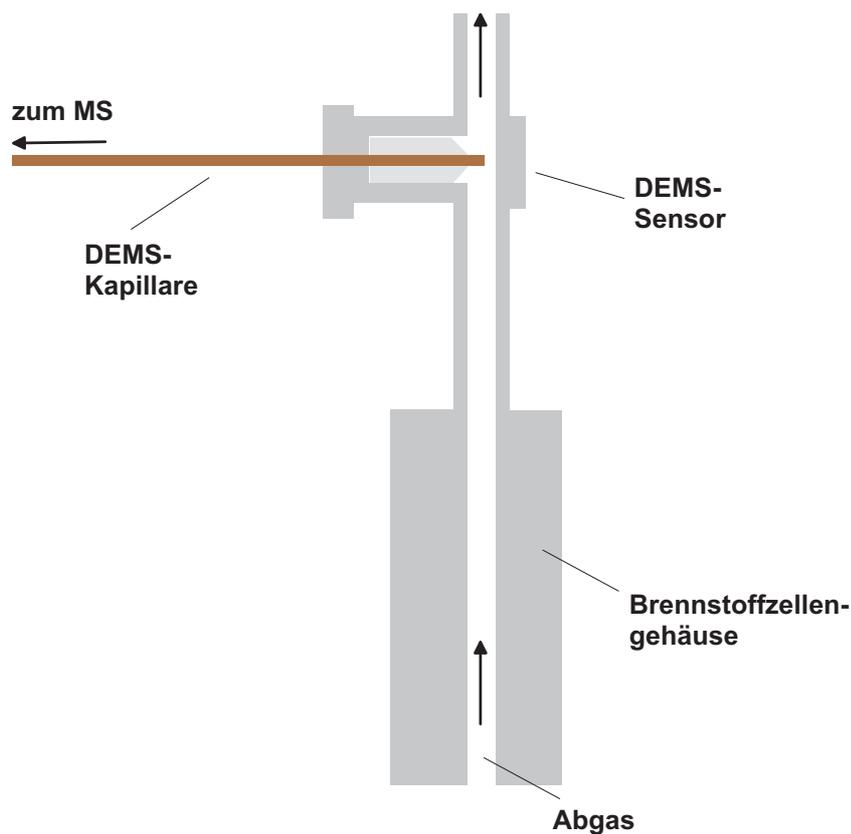
$$r = \frac{I}{nF} = \frac{0,94 \text{ mA}}{2F} = 4,9 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad (2.6)$$

Der Ionenstrom bei dieser Bildungsrate zeigt ein Signal-Rausch-Verhältnis von 9:1. Mit dem DEMS-Aufbau können daher bei einem Signal-Rauschverhältnis von ca. 5:1 noch immer  $\text{CO}_2$ -Bildungsraten im Bereich von  $10^{-10}$  mol/s gemessen werden. Diese Sensitivität ist nur unwesentlich geringer als die Empfindlichkeit des DEMS-Systems von Wolter [78]. Bei ihm befand sich die Arbeitselektrode direkt auf der Einlassmembran zum Vakuum und die damit erzielte Sensitivität für die  $\text{H}_2$ -Bildung betrug  $5 \cdot 10^{-11}$  mol/s.

## 2.8 DEMS-Messungen an der Gasphase

Um Informationen über die an der gasförmig betriebenen Kathode einer DMFC ablaufenden Prozesse zu gewinnen, wurde ein anderer DEMS-Sensor eingesetzt. Bei diesem wurde mittels einer Kapillare ein Teil der aus der Brennstoffzelle ausströmenden Abgase in das Vakuumsystem des Massenspektrometers abgesaugt und dort analysiert. Der in Abbildung 2.11 schematisierte Adapter ist ein ähnliches System, wie es von Wang et. al. [95] zur Untersuchung der Kathodenabgase verwendet wurde.

In dieser Arbeit diente ein solcher Sensor ferner zur Analyse des Anodenabgases bei Betrieb der Brennstoffzelle mit CO-reichem Wasserstoff. Die Zeitkonstante  $\Delta t$  für Messungen mit dem Kapillarsensor betrug ca. 1 s. Dieser niedrige Wert lässt sich damit erklären, dass die am Katalysator erzeugten Moleküle in der Gasphase sehr leicht die Diffusionsschicht durchqueren können. Die untere Schranke für die Detektierbarkeit von CO<sub>2</sub> liegt bei einer Bildungsrate von  $5 \cdot 10^{-9}$  mol/s. Sowohl das Anoden- als auch das Kathodengas wurde



**Abbildung 2.11:** Schema des DEMS-Sensors für Untersuchungen des Kathodenabgases einer DMFC sowie des Anodenabgases einer mit Wasserstoff betriebenen PEMFC.

unabhängig von der Gasart mit 10 ml/min durch die Zelle geführt. In der DMFC war eine ausreichende Membranbefeuchtung durch die Anodenflüssigkeit gewährleistet. Deshalb wurden die Kathodengase nicht zusätzlich befeuchtet. Für den Betrieb der I-DMFC war eine Befeuchtung der Kathodengase erforderlich, um die Leitfähigkeit der Polymermembran sicherzustellen. Der Betriebsdruck des Wasserstoffs in der Anode betrug dabei 1 bar absolut.

Die H<sub>2</sub>/CO-Experimente wurden an einer Brennstoffzelle durchgeführt, die ähnlich konstruiert war, wie die oben beschriebene DMFC. Das Anodenflussfeld bestand aus Serpentinkanälen, die eine quadratische Fläche von 3,7 cm<sup>2</sup> ausmaßen. Als Anodenkatalysator diente PtRu/C (40 wt% ao 1:1, E-Tek) mit einer Edelmetallbeladung von ca. 0,4 mg/cm<sup>2</sup>, als Kathodenkatalysator Pt/C (40 wt%) mit einer Beladung von ca. 0,8 mg/cm<sup>2</sup>. Die Polymermembran bestand wie bei den DMFC-MEAs aus Nafion117<sup>©</sup>.



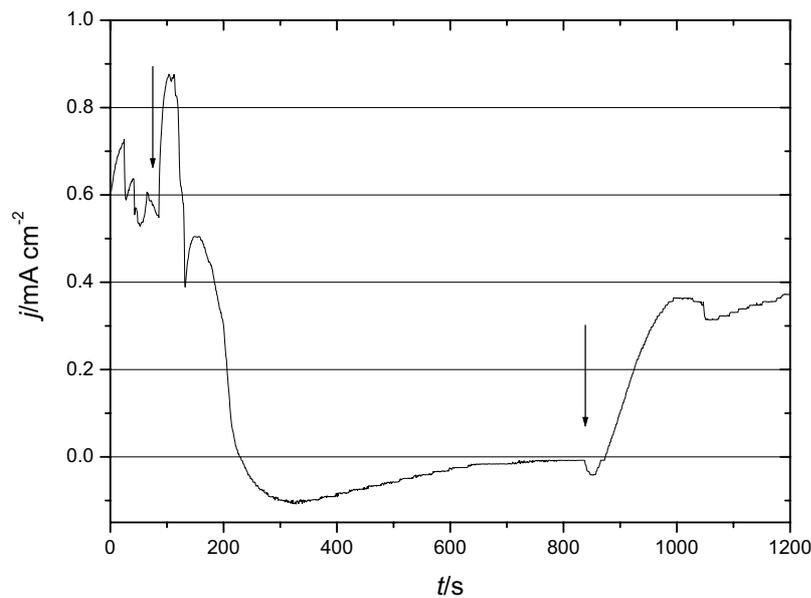
## 3 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid bestimmt die Strom-Spannungs-Charakteristik der I-DMFC und stellt in der DMFC das wichtigste Intermediat der Methanoxidation dar. Für ein detailliertes Verständnis der Oxidation von  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Gemischen und von Methanol ist deshalb die Analyse der CO-Adsorptions- und Oxidationseigenschaften von großer Bedeutung. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse sollen als Grundlage für die Interpretationen in den späteren Kapiteln dienen. Gegenstand der folgenden Abschnitte sind Untersuchungen zum Verhalten dieses Moleküls auf dem PtRu/C-Katalysator einer technischen Brennstoffzelle, im Vergleich zu zahlreichen Studien an Modellsystemen. Schwerpunkt dabei ist die Fragestellung, welchen Einfluss die Temperatur und das Elektrodenpotenzial auf die Bindung des CO an die Elektrode haben. Beide Parameter zeigen einen deutlichen Einfluss auf die Gesamtreaktion in den beiden Brennstoffzellentypen. Ferner werden Oberflächenphänomene der Elektrode wie Oxidbildung und Segregation diskutiert.

### 3.1 CO-Adsorption und Oxidation

Kohlenmonoxid wurde durch Einleiten von gasförmigem oder in Wasser gelöstem CO in den Anodenraum auf dem PtRu/C-Katalysator adsorbiert, wobei das Anodenpotenzial konstant bei  $U = 0,1 \text{ V}$  gehalten wurde. Die Adsorptionszeit von 10 min erwies sich als ausreichend, um die Sättigungsbedeckung zu erreichen. Das Verhalten des Stromes während eines CO-Adsorptionsexperiments bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  ist in Abbildung 3.1 illustriert. Bei reinem Wasser im Anodenraum wird der Untergrundstrom von  $0,6 \text{ mA/cm}^2$  registriert, der aus der Oxidation des von der Kathode zur Anode diffundierenden Wasserstoffs stammt. Die Einleitung von Kohlenmonoxid verursacht einen Abfall des Stromes. Nach etwa 3 min wird ein Minimum erreicht, das den Wert von  $-0,1 \text{ mA/cm}^2$  hat. Danach strebt der Strom langsam auf null zu. Beim erneuten Einleiten von reinem Wasser beginnt der Strom wieder auf positive Werte anzusteigen.

Nachdem der Anodenraum für etwa 25 min mit Wasser gespült worden ist, wurde das

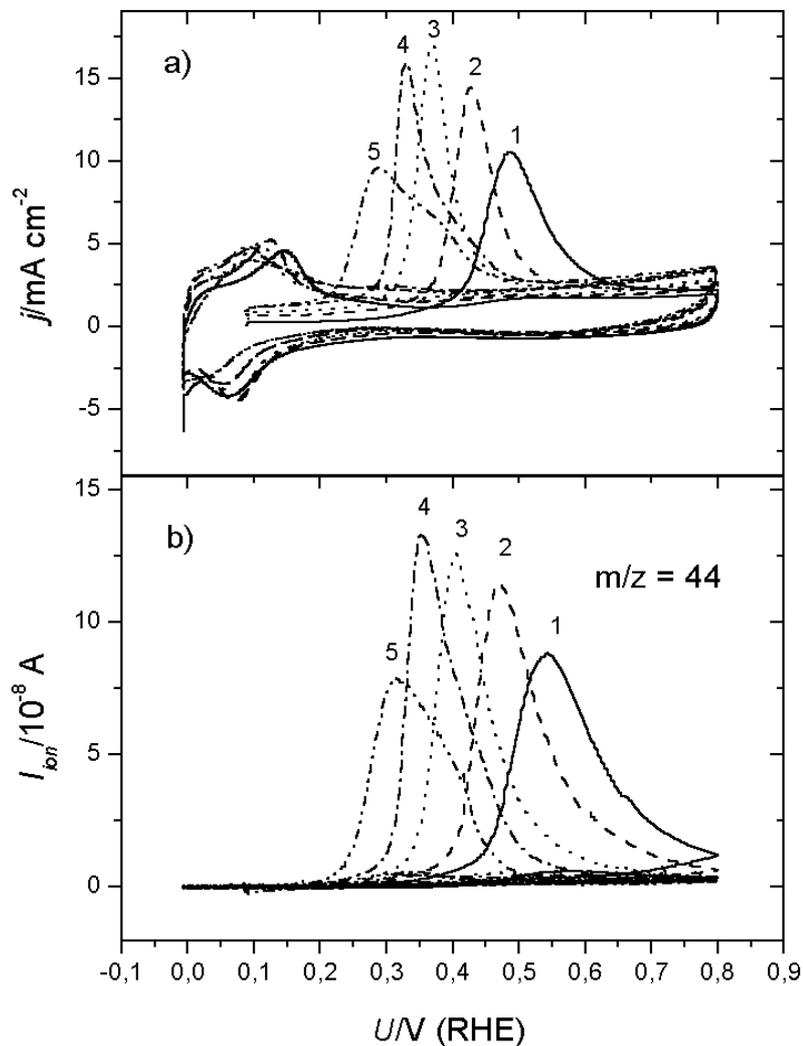


**Abbildung 3.1:** Stromverlauf während der Adsorption von CO bei  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Pfeile markieren den Beginn und das Ende der CO-Einlasses.

Adsorbat während eines linearen Potenzialvorschubs mit  $5 \text{ mVs}^{-1}$  zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Abbildung 3.2 zeigt die simultan aufgenommenen CVs und MSCVs der oxidativen Desorption einer Monolage CO bei verschiedenen Temperaturen. Zu Beginn des ersten Vorschubs sind die normalerweise zwischen  $0 < U < 0,25 \text{ V}$  vorhandenen voltammetrischen Merkmale vollständig unterdrückt und erscheinen erst im zweiten Durchlauf. Dies zeigt, dass das  $\text{CO}_{\text{ads}}$  fast die gesamten aktiven Oberflächenplätze belegt.

Unabhängig von der Temperatur beträgt die faradaysche Ladung unter dem Stripping-Peak  $226,7 \pm 7 \text{ mC/cm}^{-2}$ . Sowohl im elektrochemischen als auch im Ionenstrom auf der Massenzahl  $m/z = 44$  bewirkt die Erhöhung der Temperatur eine Verschiebung des Onsets und des Peakpotenzials der CO-Oxidation zu negativeren Werten. Darüberhinaus ist in beiden Diagrammen zu erkennen, dass die Form des Peaks sich ändert. Zuerst wird er schmaler und dann wieder breiter bis er schließlich oberhalb von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  in zwei Peaks aufspaltet. Der Peak, der beim niedrigeren Potenzial auftritt, bewegt sich mit zunehmender Temperatur kontinuierlich in negative Richtung. Die beim höheren Potenzial auftretende Schulter hingegen ist deutlich weniger beeinflusst. Diese mit der Temperaturerhöhung auftretenden Veränderungen sind reversibel. Die Erniedrigung der Temperatur auf  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  lässt die ursprüngliche voltammetrische Struktur wieder entstehen. Darüberhinaus stellt man fest, dass sich der Betrag der CO-Oxidationsladung im Verlauf der Experimente nicht ändert. Das bedeutet, daß die elektrochemisch aktive Fläche während der Tem-

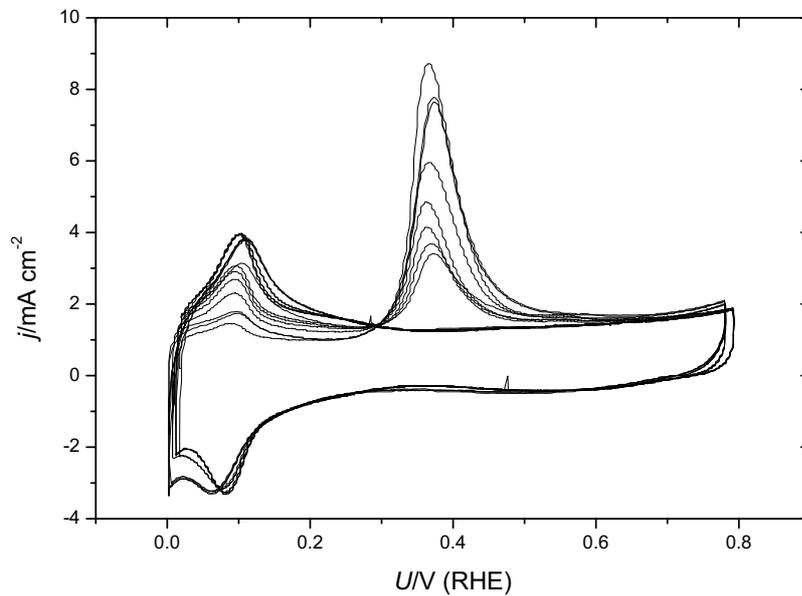
peraturvariationen nicht verändert wird. Insbesondere ist keine Degradation der Anode festzustellen.



**Abbildung 3.2:** CVs (a) und MSCVs (b) der Oxidation von prä-adsorbiertem CO-Monolagen auf PtRu/C bei verschiedenen Temperaturen: (1) 30 °C, (2) 50 °C, (3) 70 °C, (4) 90 °C, (5) 110 °C; Potentialvorschub mit  $5 \text{ mVs}^{-1}$ . Die Werte für  $I_{ion}$  sind korrigiert, um Unterschiede im Kalibrierfaktor zwischen den an verschiedenen Tagen aufgenommenen Messungen zu berücksichtigen.

Um zu untersuchen, inwiefern die Eigenschaften des adsorbierten CO vom Bedeckungsgrad abhängen, wurde beim Adsorptionspotenzial von 0,1 V die Zeit variiert, während der der Anodenraum mit CO gespült wurde. Die resultierenden  $\text{CO}_{ads}$ -Lagen mit unterschiedlichem Bedeckungsgrad wurden im anschließenden Stripping-CV oxidiert. In Abbildung 3.3 sind die mit dem Bedeckungsgrad zunehmenden Oxidationsladungen unter dem Stripping-Peak zu erkennen. Die Unterdrückung der voltammetrischen Ströme zwischen 0

und 0,3 V nimmt ebenfalls mit der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung zu. Die Peakposition hingegen zeigt keine Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad.



**Abbildung 3.3:** CVs der Oxidation von prä-adsorbiertem CO mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden bei  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Potenzialvorschub mit  $5\text{ mV/s}$ .

Die Ladung, die sich aus der Differenz zwischen den Strömen des ersten anodischen Potenzialvorschubs und den Strömen des Grund-CVs ergibt, rührt im allgemeinen nicht ausschließlich von der CO-Oxidation her. Ein weiterer Beitrag zur Ladung unter dem CO-Stripping-Peak muss berücksichtigt werden, der dann auftritt, wenn die Adsorption des CO nicht am Nullladungspotenzial (*point of zero charge, pzc*) stattfindet. In diesem Fall wird durch die CO-Moleküle Ladung aus der Helmholtzschicht vor der Elektrode verdrängt [96,97]. Die Doppelschichtkapazität wird verkleinert. Bei der Desorption des CO hingegen führt die erneute Vergrößerung der Kapazität zu zusätzlichen Doppelschichtströmen, da die verdrängten Ladungen nun nachfließen. Diese betragen an Platin-Elektroden zwischen 15 und 30 % der Oxidationsladung, die aus der Differenz des ersten und zweiten Durchlaufs des Stripping-CV bestimmt wird [92,98].

Der Beitrag der Doppelschichtladung zur elektrochemischen CO-stripping-Ladung beim hier verwendeten PtRu/C-Katalysator kann durch einen Vergleich der auf verschiedene Weisen bestimmten Kalibrierfaktoren des DEMS-Systems ermittelt werden. Zum Einen wurde das CO-Stripping-Verfahren angewendet und zum Anderen die alternative Methode der stationären Oxidation von in Wasser gelöstem CO, die keine Doppelschichtbeiträge besitzt. Das letztere Verfahren wurde bereits in Abschnitt 2.7.2 vorgestellt: In

den Anodenraum der Zelle wurde Wasser eingeleitet, das zuvor 30 min lang mit CO gespült worden war. Das Potenzial wurde zu Beginn auf einen Wert eingestellt, der negativ vom Onset-Potenzial der CO-Oxidation liegt. Nach einigen Minuten wurde das Potenzial sprunghaft auf 0,5 V erhöht, d.h. auf einen Wert, bei dem die Elektrooxidation von CO stattfindet. Abbildung 2.10 zeigt die Antwort des elektrochemischen und des massenspektroskopischen Stroms für  $m/z = 44$  auf den Potentialsprung. Zuerst zeigen beide Ströme ein hohes Maximum. Nach etwa einer Minute stellen sich konstante Ströme ein. Der anfängliche Strompeak rührt daher, dass die Oberfläche zu Beginn weitgehend mit prä-adsorbiertem CO bedeckt ist, dessen Oxidation die Ströme dominiert. Bei den stationären Strömen ist die CO-Bedeckung auf einen konstanten Wert abgesunken. Dann wird ausschließlich Volumen-CO umgesetzt. Entscheidend ist, dass zum Zeitpunkt, wo elektrochemischer und massenspektroskopischer Strom konstant sind, keine Doppelschichtströme mehr fließen. Der Kalibrierfaktor kann deshalb aus folgendem Zusammenhang ermittelt werden:

$$K^* = \frac{2 I_{ion}}{j} \quad (3.1)$$

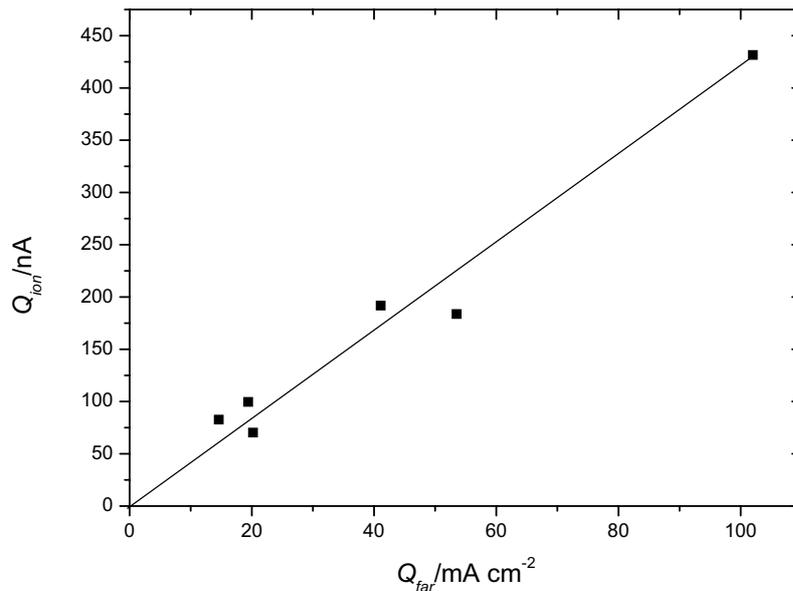
Dabei muss vom elektrochemischen Strom der Untergrund-Beitrag der H<sub>2</sub>-Oxidation subtrahiert werden. Die aus der Permeation der H<sub>2</sub>-Moleküle von der Kathoden- zur Anodenseite resultierenden Oxidationsströme wurden in Potentialsprung-Experimenten in reinem Wasser bei  $30 \text{ }^\circ\text{C} < T < 110 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen. Ihr Wert beträgt etwa 30 - 50 % des gesamten Oxidationsstroms im H<sub>2</sub>/CO-Gemisch beim gleichen Potenzial. Dass dieser H<sub>2</sub>-Untergrundstrom, der in reinem Wasser gemessen wurde, im H<sub>2</sub>/CO-Gemisch den gleichen Betrag hat, kann aus folgenden Gründen angenommen werden: Bei der Sättigungsbedeckung des Katalysators mit CO werden bei  $U = 0,1 \text{ V}$  immer noch über 80 % des H<sub>2</sub>-Untergrundstroms registriert, der bei unbedeckter Elektrode gemessen wird. Der CO-Bedeckungsgrad während des Kalibrationsexperiments ist jedoch bei  $U = 0,5 \text{ V}$  deutlich geringer als eine Monolage. Die Integration der Ionenladung des Maximums in Abbildung 2.10, die der Oxidation des prä-adsorbierten CO<sub>ads</sub> entspricht, ergibt, dass  $\theta_{CO}$  bei den stationären Strömen weniger als 60 % beträgt. Es ist bekannt, daß die diffusionslimitierten H<sub>2</sub>-Oxidationsströme an Pt-Elektroden selbst bei einem CO-Bedeckungsgrad von 60 % nicht geringer sind als bei einer CO-freien Elektrode [19]. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der H<sub>2</sub>-Untergrundstrom im H<sub>2</sub>/CO-Gemisch der gleiche ist wie in reinem Wasser bei CO-freier Elektrodenoberfläche.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Kalibrierung mit beiden Verfahren - mit dem CO-stripping-Experiment ( $K_1^*$ ) und mit dem Potentialsprung-Experiment ( $K_2^*$ ):

$T$	30 °C	50 °C	70 °C	90 °C	110 °C
$K_1^* [10^{-5}]$	$2,16 \pm 0,26$	$2,29 \pm 0,27$	$1,98 \pm 0,24$	$1,82 \pm 0,22$	$1,28 \pm 0,15$
$K_2^* [10^{-5}]$	$3,87 \pm 0,54$	$4,09 \pm 0,57$	$3,87 \pm 0,54$	$3,03 \pm 0,42$	$1,70 \pm 0,24$
$K_1^*/K_2^*$	$0,56 \pm 0,10$	$0,56 \pm 0,10$	$0,51 \pm 0,09$	$0,60 \pm 0,11$	$0,79 \pm 0,14$

Die Eichfaktoren für  $30 \text{ °C} < T < 90 \text{ °C}$  sind mit der selben MEA innerhalb weniger Tage gemessen. Es zeigt sich, dass die Temperatur keinen merklichen Einfluss auf die Kalibrierung hat.

Die Bildung des Quotienten der jeweiligen Eichfaktoren ergibt, dass das CO-stripping-Experiment zu Eichfaktoren führt, die um bis zu 50 % niedriger sind als die wirklichen, vom Doppelschichtbeitrag freien Eichfaktoren. Der Quotient  $K_1^*/K_2^*$  ist identisch mit dem relativen Anteil der wirklichen faradayschen CO-Oxidationsladung bezogen auf die gesamte Ladung unter dem CO-stripping-Peak (da  $K^* = 2Q_{ion}/q_{far}$ ). Für  $30 \text{ °C} < T < 90 \text{ °C}$  errechnet sich daraus der Anteil der pseudokapazitiven Ströme zu 40 bis 50 %.



**Abbildung 3.4:** Ionenladung für das Fragment mit  $m/z = 44$  ( $Q_{ion}$ ) gegen die faradaysche Ladung, die während Stripping-Experimenten bei CO-Bedeckungen mit unterschiedlichen Submonolagen registriert werden.

Um zu untersuchen, inwieweit der Anteil der Doppelschichtladung vom CO-Bedeckungsgrad abhängt, wurden Stripping-Experimente bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt, dass das Verhältnis zwischen faradayscher und ionischer Peak-Ladungen nicht vom Bedeckungsgrad abhängt. Diese bei  $T$

= 30 °C gefundene Proportionalität wurde auch bei  $T = 70$  °C beobachtet. Offensichtlich ist der Anteil der Doppelschichtladung proportional zum CO-Bedeckungsgrad. Diese Beobachtung stellt eine wesentliche Voraussetzung dar für die Bestimmung des relativen Bedeckungsgrads einer Adsorbatspezies aus der elektrochemischen Stripping-Ladung. Der auftretende Doppelschichtbeitrag ist bei Submonolagen im Verhältnis gleich groß wie bei einer vollständigen Bedeckung, so dass der Quotient der Oxidationsladung von Submonolage und Monolage den relativen Bedeckungsgrad liefert.

## 3.2 Interpretation der Messergebnisse

### 3.2.1 Einfluss des CO-Bedeckungsgrads

Die Unabhängigkeit des Peakpotenzials der Oxidation von prä-adsorbiertem CO auf PtRu/C vom Bedeckungsgrad des  $\text{CO}_{\text{ads}}$  steht im Widerspruch zu Beobachtungen an Pt-Einkristallen [99–101]. Sowohl eine Zunahme der Anzahl der Oxidationspeaks als auch eine Verschiebung der Peakpotenziale in negative Richtung wurden bei Verringerung des CO-Bedeckungsgrads festgestellt. Die Aufspaltung in mehrere Stripping-Peaks wird als eine Folge der unterschiedlichen Strukturierung, d.h. der lokalen Anordnung der CO-Moleküle auf Pt in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad interpretiert. Auch auf Pt-Partikeln, die auf Kohle geträgert waren, wurden drei deutlich unterscheidbare CO-Oxidationspeaks registriert, wobei vor Beginn des Stripping-CV die Sättigungsbedeckung erreicht war [94]. Auf den hier verwendeten PtRu/C-Partikeln hingegen scheint die Anordnung des  $\text{CO}_{\text{ads}}$  nicht vom Bedeckungsgrad abzuhängen, da lediglich ein einziger Stripping-Peak erscheint.

Die Verschiebung des Peakpotenzials beim CO-Stripping an Pt-Elektroden mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden hängt auch damit zusammen, dass die Adsorption von sauerstoffhaltigen Spezies durch die Gegenwart von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  beeinträchtigt wird [101]. Sowohl CO als auch (z.B.)  $\text{OH}^-$ -Moleküle adsorbieren bevorzugt an den selben Plätzen, nämlich niedrig koordinierten Stufen- und Defektatomen. Bei kleiner  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung stehen somit energetisch günstigere Plätze für die Dissoziation von Wasser zu  $\text{OH}_{\text{ads}}$  zur Verfügung als bei großer Bedeckung. Deshalb kann die Oxidation bei niedrigeren Potenzialen stattfinden. An PtRu-Elektroden adsorbieren sowohl CO- als auch OH-Moleküle bevorzugt auf Ru-Plätzen, da nach den Ergebnissen von periodischen Dichtefunktionalrechnungen deren Bindungsenergie auf Ru größer ist als auf Pt [74]. Auf beiden Elementen ist darüberhinaus die Bindung des  $\text{OH}^-$  stärker als die des CO. Jedoch ist dieser Unterschied auf Ru um 0,3 eV größer. D.h. die Fähigkeit der  $\text{OH}^-$ -Moleküle, adsorbiertes CO zu verdrängen, ist auf Ru größer als auf Pt. Dies könnte erklären, weshalb auf der PtRu-Legierung im

Unterschied zu Pt die  $\text{OH}^-$ -Adsorption nicht vom CO-Bedeckungsgrad abhängt.

Lu et al. [102] hingegen fanden beim CO-Stripping auf Pt(111)-Kristallen, die mit Ru-Inseln bedeckt waren, eine deutliche Verschiebung des Oxidationspeaks von CO auf Ru bei Variation der CO-Adsorptionszeit. Die Peak-Verschiebung um 90 mV führten sie auf den unterschiedlichen CO-Bedeckungsgrad zurück. Allerdings verändert sich in dem von den Autoren untersuchten Zeitintervall der CO-Bedeckungsgrad nur sehr geringfügig. Der große Betrag der Peakverschiebung ähnelt mehr den Distanzen zwischen den mehrfach auftretenden CO-Stripping-Peaks an Pt. Vermutlich gründet der Effekt demnach nicht in einer konkurrierenden Adsorption von  $\text{OH}^-$ - und CO-Molekülen als vielmehr in einer Umstrukturierung der CO-Moleküle auf den Ru-Inseln mit zunehmender Adsorptionszeit.

Mit Hilfe von FTIR-Spektroskopie konnten Maillard et al. [31] auf Pt/C-Partikeln, auf denen Ru-Partikel abgeschieden waren, linear gebundenes  $\text{CO}_{\text{ads}}$  identifizieren. Park et al. [103] fanden mit Infrarotspektroskopie an ungeträgerten legierten PtRu-Nanopartikeln (Atomverhältnis 1:1) neben den Banden von linear gebundenem  $\text{CO}_{\text{ads}}$  auch solche von brückengebundenem  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Der jeweilige Anteil dieser beiden Spezies wurde nicht quantifiziert. Jedoch zeigte die Untersuchung der Abhängigkeit vom CO-Bedeckungsgrad, dass sich das Verhältnis zwischen linear und brückengebundenem  $\text{CO}_{\text{ads}}$  mit dem Bedeckungsgrad ändert. Wenn die gefundenen Spektren einen hohen Anteil von brückengebundenem  $\text{CO}_{\text{ads}}$  auf der Oberfläche widerspiegeln würden, dann sollte die Änderung dieses Anteils sich in einer Änderung des relativen Doppelschichtbeitrags bemerkbar machen, denn CO-Moleküle, die zwei Oberflächenplätze zur Adsorption benötigen, verdrängen mehr Doppelschichtladungen als solche, die nur einen Platz einnehmen. Die DEMS-Resultate in Abbildung 3.4 zeigen jedoch, dass der relative Doppelschichtbeitrag im untersuchten Bereich zwischen  $0 < \theta < 0,6$  nicht vom Bedeckungsgrad abhängt. Somit kann der Anteil des brückengebundenen  $\text{CO}_{\text{ads}}$  nur gering sein.

Dies ist in Einklang mit den NMR-Untersuchungen von Becerra et al. [28], die die Autoren zu dem Schluss führten, dass der Anteil von linear gebundenem CO zunimmt, je kleiner der Metall-Cluster ist, auf dem CO adsorbiert (s. Kap. 1).

### 3.2.2 Beitrag der Doppelschichtladung

Die im Vergleich zu Platin außergewöhnlich großen Doppelschichtbeiträge zur CO-Stripping-Ladung an PtRu-Elektroden von bis zu 50 % sind in Übereinstimmung mit den Messungen von Jusys et al. [41]. Diese Autoren bestimmten den Doppelschicht-Anteil an der Oxidationsladung einer Monolage CO auf PtRu-Nanopartikeln ebenfalls durch

DEMS-Messungen. Hierzu ermittelten sie zuerst die Kalibrierkonstante  $K^*$  bei der Oxidation einer Monolage CO auf Pt. Danach tauschten sie die Pt-Elektrode gegen PtRu aus und detektierten die  $\text{CO}_2$ -Ionenladung bei einem CO-Stripping-Experiment. Mit Hilfe von  $K^*$  aus dem Experiment mit Pt rechneten sie aus der  $\text{CO}_2$ -Ionenladung bei PtRu die tatsächliche faradaysche Oxidationsladung bei PtRu aus. Sie fanden bei einer PtRu-Oberflächenzusammensetzung von 1:1, dass die Ladung, die aus der Differenz des ersten und zweiten Durchlaufs des CV im Bereich des Oxidationspeaks bestimmt wird, um ca. 50 % größer ist als die wirkliche, mit der Ionenladung und  $K^*$  erhaltene faradaysche Oxidationsladung. Dieses Ergebnis ist allerdings vermutlich noch zu niedrig angegeben, da im Gegensatz zu der in dieser Arbeit verwendeten stationären CO-Oxidation das CO-Stripping an Pt nicht gänzlich frei von Doppelschichtbeiträgen ist. Somit ist der Anteil von 50 % nur die Differenz der Doppelschichtbeiträge zwischen PtRu und Pt. Da Pt je nach Oberflächenorientierung bereits Doppelschichtbeiträge im Bereich zwischen 15 und 30 % haben kann, ist der tatsächliche Beitrag an PtRu um diesen Wert größer als 50 %. Der Grund, weshalb die hier erhaltenen Doppelschichtbeiträge etwas geringer sind als bei den genannten Autoren, könnte darin bestehen, diese in ihrem Modellsystem Schwefelsäure als Elektrolyt verwendeten. Dies macht die zusätzliche spezifische Adsorption von Anionen möglich.

Die indirekt bestimmten Doppelschichtladungen auf PtRu können die Summe aus kapazitiven und pseudokapazitiven Effekten sein. Die CO-Moleküle sind in der Lage, spezifisch adsorbierte Anionen von der Katalysatoroberfläche zu verdrängen, wie beispielsweise Sulfat-Anionen, die bereits beim CO-Adsorptionspotenzial auf der Elektrode vorhanden sind [104]. Außerdem können sie Deckschichten von neutralen Molekülen verdrängen. Verschiedene Autoren haben die Ladung gemessen, die während der Adsorption von CO an einem Ru(0001)-Einkristall in Perchlorsäure fließt [105, 106]. Sie stellten fest, dass bei der Adsorption in einem Potenzialbereich, bei dem eine Platin-Elektrode mit atomarem Wasserstoff bedeckt ist, *negative* Ströme fließen. Die Verdrängung von adsorbiertem Wasserstoff durch CO wäre jedoch von positiven Strömen begleitet. Daraus und aus der Abwesenheit von spezifischer Anionenadsorption in  $\text{HClO}_4$  folgerten sie, dass auf der Ru-Elektrode bereits in diesem relativ negativen Potenzialbereich OH-Moleküle auf dem Katalysator vorhanden sind. Diese können nach Ansicht der Autoren in einer unreaktiven Form vorliegen, in der sie gleichzeitig mit H- und CO-Molekülen auf der Oberfläche existieren können. Wang et al. [107] stellten mit LEED/RHEED-Messungen fest, dass sich eine halbe Monolage von O-Atomen auf einer Ru(0001)-Elektrode befand, bevor das Potenzial in den negativeren Bereich der H-Adsorption verschoben wurde. Aus der bei diesem Vorgang fließenden kathodischen Ladung errechneten sie, dass eine halbe Monolage von H-Atomen adsorbiert sein musste. Aus diesen beiden Feststellungen schlossen

sie auf die gleichzeitige Anwesenheit von H- und O-Atomen auf der Ru-Oberfläche, im Verhältnis 1:1. Dieser Schluss basiert auf der Annahme, dass die kathodischen Ströme während des negativen Potenzialvorschubs von der Adsorption von H-Atomen herrühren, wie es in diesem Potenzialbereich an Pt beobachtet wird. Kathodische Ströme sind jedoch auch mit der Desorption von Sauerstoff-Spezies vereinbar. So scheint es unklar zu sein, ob wirklich auch H-Atome vorhanden sind. Ihre Untersuchungen belegen aber die Anwesenheit von O-Atomen bei Potenzialen, die der  $H_{UPD}$ -Region von Pt entsprechen.

Die Messung in Abbildung 3.1 bestätigt diese an Modellelektroden gemachten Beobachtungen. Die negativen Ströme bei der Adsorption von CO an PtRu/C-Partikeln sind zwar von geringem Betrag. Sie entsprechen nur ca. 15 % der Desorptionsladung einer vollständigen  $H_2$ -Bedeckung. Dass überhaupt negative Ladungen fließen, lässt sich nur mit der Desorption von negativ geladenen Molekülen erklären. Da zudem freie Anionen im Polymer-Elektrolyt nicht von Bedeutung sind, ist die Anwesenheit von Oxiden auf PtRu bei  $U = 0,1$  V eine naheliegende Schlussfolgerung. Die mögliche Koexistenz von H- und OH-Atomen würde bei ihrer gleichzeitigen Desorption zur Überlagerung von anodischen und kathodischen Strömen führen, so dass ein geringer Nettostrom zu erwarten ist.

Es ist unklar, ob die Adsorptionseigenschaften einer PtRu-Legierung im Potenzialbereich zwischen 0 und 0,25 V von den Eigenschaften des Pt oder denen des Ru dominiert werden. Davis et al. [108] berichteten, dass die voltammetrischen Ströme an Pt(111) in der  $H_{UPD}$ -Region bis zu einer Ru-Bedeckung der Pt-Oberfläche von  $\theta_{Ru} = 0,5$  ML (XPS) kaum beeinträchtigt werden. Auf der anderen Seite ist der Einfluss von Ru auf Pt(110) viel stärker ausgeprägt. Bereits bei  $\theta_{Ru} = 0,3$  ML sind die  $H_{UPD}$ -Ströme weitgehend unterdrückt.

### 3.2.3 Einfluss der Temperatur

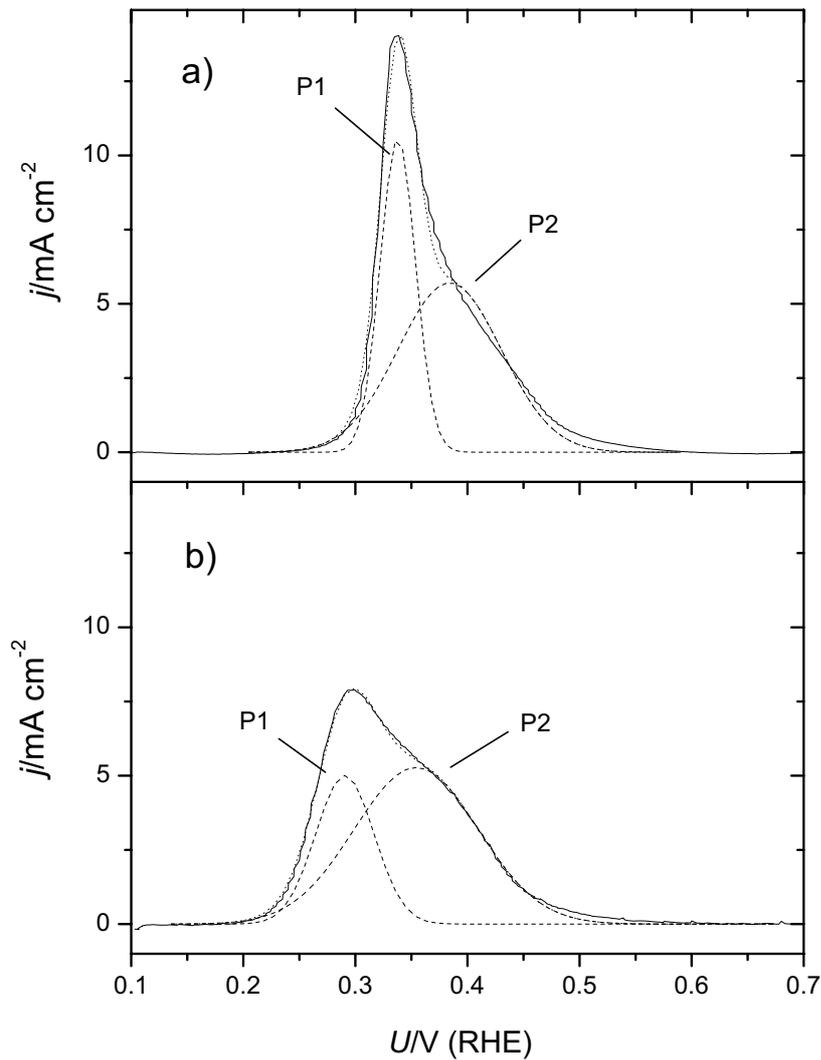
Die beobachtete Verschiebung der Onset- und Peakpotenziale zu negativeren Werten bei Erhöhung der Temperatur spiegelt die Zunahme der Katalysatoraktivität hinsichtlich der CO-Oxidation mit der Temperatur wider. Dieses *kinetische* Phänomen ist in Übereinstimmung mit Literaturdaten für Pt- [109, 110] und PtRu-Oberflächen [111]. Die effektive, um den Beitrag der Doppelschichtladung bereinigte CO-Stripping-Ladung auf den PtRu-Partikeln hängt dagegen im Intervall von  $30\text{ °C} < T < 90\text{ °C}$  nicht von der Temperatur ab. Hierbei handelt es sich um ein *Gleichgewichts*-Phänomen zwischen Adsorptions- und Desorptionsprozessen. Die gemachte Beobachtung steht im Widerspruch zur CO-Adsorption an einer polykristallinen Pt-Elektrode. Diese zeigte eine Abnahme der CO-Bedeckung bei Erhöhung der Temperatur von  $25\text{ °C}$  auf  $75\text{ °C}$  [109].

Die Aufspaltung des CO-Stripping-Peaks mit Erhöhung der Temperatur kann mit Hilfe eines Dekonvolutionsverfahrens als Überlagerung zweier Gaußscher Peaks beschrieben werden. Das bedeutet, dass zwei unabhängige Oxidationsprozesse zugrundegelegt werden, die eine unterschiedliche Potenzialabhängigkeit besitzen. Abbildung 3.5 illustriert die gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messkurve für  $T = 90\text{ °C}$  und  $T = 110\text{ °C}$ . Die Differenz zwischen den Peak-Potenzialen steigt von 50 mV bei  $90\text{ °C}$  auf 90 mV bei  $110\text{ °C}$ . Dies deutet darauf hin, dass sich die Aktivierungsenergien der beiden Prozesse unterscheiden.

In Abschnitt 3.2.1 wurde bereits erwähnt, dass es an Pt-Oberflächen zur Peakaufspaltung als Folge unterschiedlicher Anordnung der CO-Moleküle kommen kann. Ein weiterer Grund kann die Struktur der Pt-Oberfläche sein. Stufen- und Terrassenplätze führen zu energetisch unterschiedlichen Wechselwirkungen mit adsorbiertem CO [29, 101]. Wie bei PtRu kann die Peakaufspaltung bei Pt auch durch Temperaturerhöhung hervorgerufen werden [109].

Bei PtRu können jedoch andere als die eben angesprochenen Mechanismen zugrundeliegen. Die Aufspaltung des CO-Stripping-Peaks an Pt(111)-Oberflächen, auf denen Ru abgeschieden war, wurde in mehreren Veröffentlichungen berichtet [30, 66, 73, 102]. Tong et al. [112] und dann Maillard et al. [31] beobachteten die Peak-Aufspaltung auch an Pt-Nanopartikeln, auf denen Ru abgeschieden war. Auf der anderen Seite erscheint beim CO-Stripping an Legierungsoberflächen<sup>1</sup> normalerweise nur ein einziger Peak [31, 111]. Somit scheint die Gegenwart von Pt- und Ru-Regionen auf der Elektrodenoberfläche eine Voraussetzung für die Peak-Aufspaltung zu sein. Dieses für das Verständnis des Mechanismus der CO-Oxidation auf PtRu-Oberflächen wichtige Phänomen war vor kurzem Gegenstand einer kontroversen Diskussion. Zwei unterschiedliche Erklärungen wurden vorgeschlagen. Die eine führt die Peak-Aufspaltung auf die langsame Oberflächen-Migration von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  [30, 31] oder, alternativ,  $\text{OH}_{\text{ads}}$  [108] zwischen Ru- und Pt-Regionen zurück, während die andere die niedrige Reaktivität an der Ru/Pt-Grenze als Ursache betrachtet [102]. Die Ergebnisse von dynamischen Monte-Carlo Simulationen deuten darauf hin, dass es in der Tat die eingeschränkte Beweglichkeit des  $\text{CO}_{\text{ads}}$  zwischen Pt-Regionen und Pt-Atomen, die sich am Rand von Ru-Inseln befinden, ist, die die Peak-Aufspaltung hervorruft [74]. In diesem Modell entspricht der erste, d.h. der negativere Peak der CO-Oxidation auf Ru-Regionen und der zweite der Oxidation an der Grenzfläche zwischen Pt- und Ru-Regionen. Die Pt-Atome in der Nachbarschaft von Ru-Atomen besitzen eine erniedrigte Bindungsenergie für CO. Dies bewirkt eine Diffusionsbarriere, die die Beweglichkeit der CO-Moleküle einschränkt, so dass diese nur langsam zu den mit OH-Molekülen

<sup>1</sup>Nach Literaturangaben handelt es sich bei einem PtRu(1:1)-Katalysator des Herstellers E-Tek, der auf Vulcan-Kohle geträgert ist, um eine Legierung [113]



**Abbildung 3.5:** CO-Stripping-Peaks (durchgezogene Linie) nach Subtraktion des Untergrunds bei  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  (a) und  $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$  (b). Die gestrichelten Linien sind das Ergebnis eines Deconvolutionsverfahrens, das zwei Oxidationsprozesse zugrundelegte. Die gepunktete Linie ist die Summe der Einzelpeaks.

bedeckten Ru-Atomen diffundieren und zu  $\text{CO}_2$  reagieren können.

Vor dem Hintergrund dieser Diskussion kann gefolgert werden, dass die in dieser Arbeit beobachtete Peak-Aufspaltung wahrscheinlich das Ergebnis einer Segregation der PtRu-Nanopartikel ist. Diese wird durch die Temperaturerhöhung induziert und ist reversibel. Der positivere Peak in Abbildung 3.5 entspricht nach Literaturangaben der CO-Oxidation auf den Pt-Regionen, der negativere auf den Ru-Regionen. Die Fläche unter dem Pt-Peak beträgt bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  ungefähr 60 % und bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  70 % der gesamten Stripping-Fläche. Dies

kann dadurch erklärt werden, dass die Oberfläche der PtRu-Nanopartikel eine Anreicherung mit Pt erfährt, deren Ausmaß mit der Temperatur zunimmt. Damit stünden auch die Ergebnisse in Tabelle 3.1 in Einklang. Der Vergleich der Kalibrierfaktoren deutet darauf hin, dass der Beitrag der Doppelschichtladung mit steigender Temperatur abnimmt. Beträgt er bei  $T < 90$  °C ca. 40 %, so sinkt er bei  $T = 110$  °C auf 20 %. Die Anreicherung von Pt kann dazu führen, dass beim CO-Adsorptionspotenzial der Anteil der adsorbierten O-Spezies geringer wird.

Babu et al. haben vor kurzem aus dem Knight-Shift und der Spin-Spin-Relaxation bei  $^{195}\text{Pt}$  geschlossen, dass die Oberfläche von ungeträgerten, legierten PtRu-Nanopartikeln von Johnson Matthey mit Pt angereichert ist [72]. Allerdings wurde bei diesem Katalysator keine Peak-Aufspaltung festgestellt, zumindest nicht bei Raumtemperatur. Dass bei PtRu-Nanopartikeln von Johnson Matthey Segregation auftritt, wurde von Smotkin mittels FTIR-Spektroskopie bestätigt [114]. Die Autoren beobachteten zwei Dehnungs-Moden und schrieben den Peak bei der höheren Frequenz einer Pt-reichen Oberfläche zu und den bei der niedrigeren Frequenz entweder reinem Ru oder einer Ru-reichen Phase.

Eine alternative Erklärung für die Gegenwart von zwei Oxidationsprozessen im CO-Stripping-Voltammogramm in dieser Arbeit könnte der Einfluss des Nafion<sup>®</sup>-Ionomers in der Elektrode sein. Entweder eine Behinderung der Diffusion oder verminderte Drei-Phasen-Zonen aufgrund von Ionomerfilmen, die nur einen Teil der Partikel bedecken, könnte angenommen werden. Dem widersprechen jedoch Messungen von Dinh et al. [111] an verschiedenen ungeträgerten Pt- und PtRu-Katalysatoren, die in MEAs inkorporiert waren. Ihre CO-Stripping-Analysen zeigen auch bei hohen Temperaturen nur einen einzigen Oxidations-Peak. Aus diesem Grund ist kein bedeutender Einfluss des Ionomers in der Elektrode in dieser Hinsicht zu erwarten.

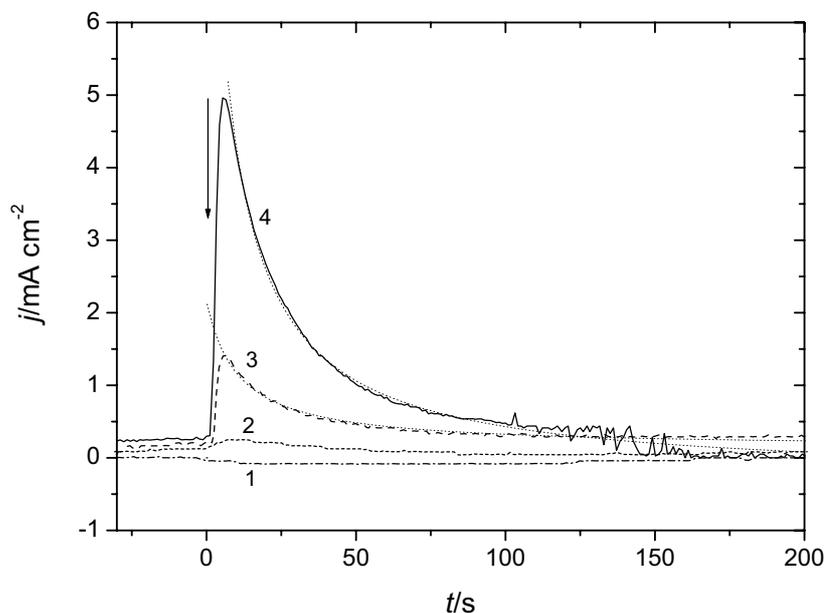
Die Peak-Aufspaltung bedeutet im wesentlichen einen langsamen Abbau des  $\text{CO}_{\text{ads}}$  von einem Teil der PtRu-Oberfläche. Dem entspricht der Peak bei hohen Potenzialen. Dieser Effekt könnte zu einer Hemmung der Methanol-Oxidation führen und ist deshalb für die Brennstoffzellen-Elektrokatalyse von Bedeutung. Die Messungen führen zu der wichtigen Feststellung, dass die CO-Peak-Aufspaltung durch Temperaturerhöhung induziert sein kann.



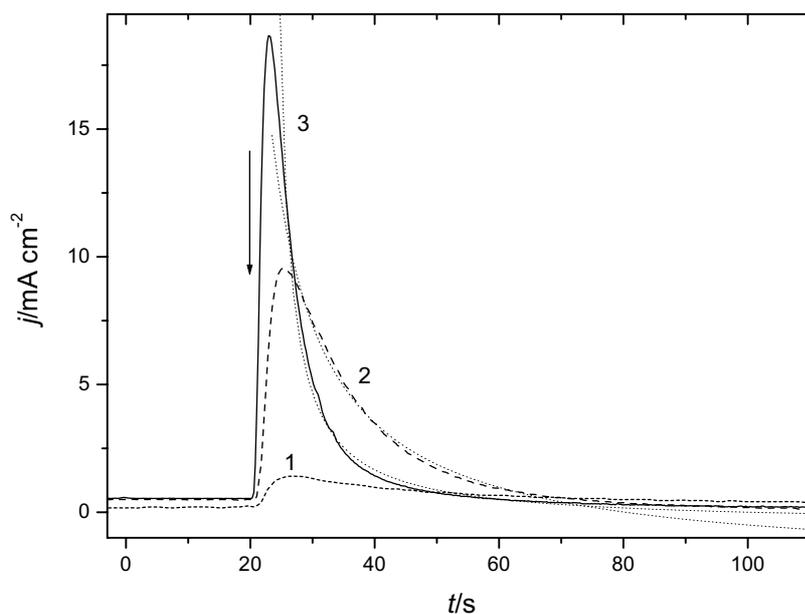
## 4 Methanol

Der erste Teilschritt der MOR ist die dehydrierende Adsorption, deren charakteristische Eigenschaften in der Einführung des nächsten Kapitels aufgezeigt werden. Die Frage nach der Natur des resultierenden stabilen Chemisorbats sowie die Adsorptionskinetik stehen im Vordergrund des darauf folgenden Abschnitts. Im Anschluss daran wird der Einfluss des Elektrodenpotenzials und der Methanolkonzentration untersucht. Der dritte Teil beinhaltet eine kinetische Analyse der kontinuierlichen Gesamtreaktion. Mit Hilfe von DEMS konnten unterschiedliche Reaktionsprodukte direkt nachgewiesen werden.

### 4.1 Einführung



**Abbildung 4.1:** Stromtransienten, die nach dem Einlass von 1,0 M Methanollösung in den Anodenraum registriert werden. Die Anode befindet sich auf dem konstanten Potenzial von 0,016 V vs RHE. Die Temperaturen sind (1) 30 °C, (2) 50 °C, (3) 70 °C, (4) 90 °C. Der Pfeil markiert den Zeitpunkt, wo die Methanollösung eingelassen wurde. Die gepunkteten Linien sind angepasste Hyperbel-Funktionen.



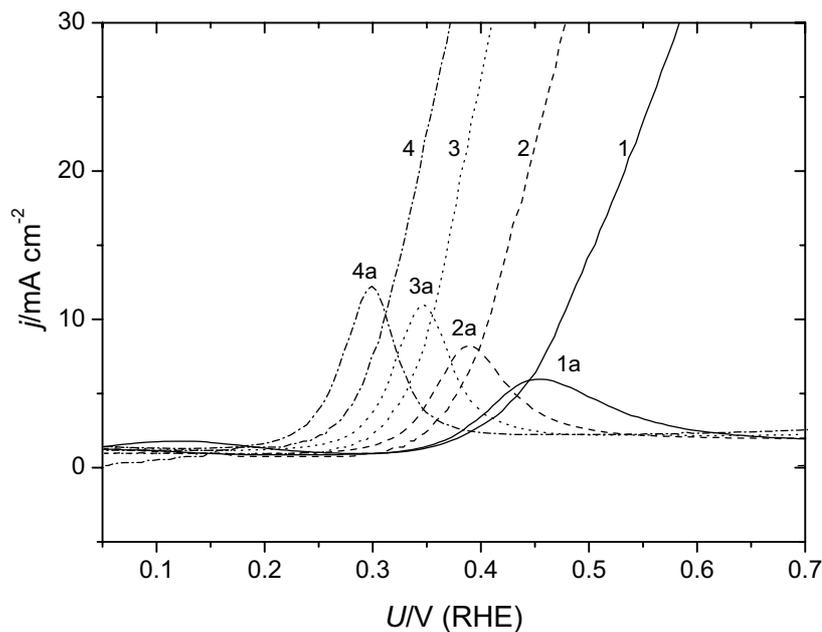
**Abbildung 4.2:** Stromtransienten, die nach dem Einlass von 1,0 M Methanollösung in den Anodenraum registriert werden bei verschiedenen Anodenpotenzialen: (1) 0,016 V, (2) 0,1 V, (3) 0,2 V;  $T = 70$  °C. Der Pfeil markiert den Zeitpunkt, wo die Methanollösung eingelassen wurde. Die gepunkteten Linien sind angepasste Hyperbel-Funktionen.

Die vollständige anodische Oxidation von Methanol zu  $\text{CO}_2$  nach Gleichung 1.30 liefert 6 Elektronen und hat ein Standard-Elektroden-Potenzial von 0,016 V vs. SHE [39]. Wird die PtRu/C-Anode auf einem konstanten Potenzial von 0,016 V gehalten und 1 M Methanol in den Anodenraum eingelassen, dann werden die in Abbildung 4.1 dargestellten Stromtransienten registriert. Die Ströme zeigen einen anfänglichen steilen Anstieg, dem nach wenigen Sekunden ein hyperbolischer Abfall auf den Wert 0 folgt. Dieser instationäre Oxidationsprozess wird durch die Erhöhung der Temperatur stark aktiviert, was sich in einer größeren Stromamplitude bemerkbar macht.

Das selbe Experiment bei konstanter Temperatur und unterschiedlichen Anodenpotenzialen ist in Abbildung 4.2 wiedergegeben. Die Erhöhung des Potenzials bewirkt einen steileren Anstieg der Oxidationsströme sowie höhere Peakwerte. Allerdings ist der anschließende Stromabfall bei höheren Potenzialen ebenfalls steiler, so dass der Strom schneller gegen 0 strebt.

Um die zum Stillstand gekommene Oxidationsreaktion weiter fortschreiten zu lassen, sind hohe Überpotenziale erforderlich. Abbildung 4.3 zeigt, dass erst bei Erhöhung des Anodenpotenzials auf Werte oberhalb von ca. 0,3 V (bei 30 °C) bzw. 0,2 V (bei 90 °C) der Strom wieder anzusteigen beginnt. Im selben Diagramm sind zusätzlich zu den li-

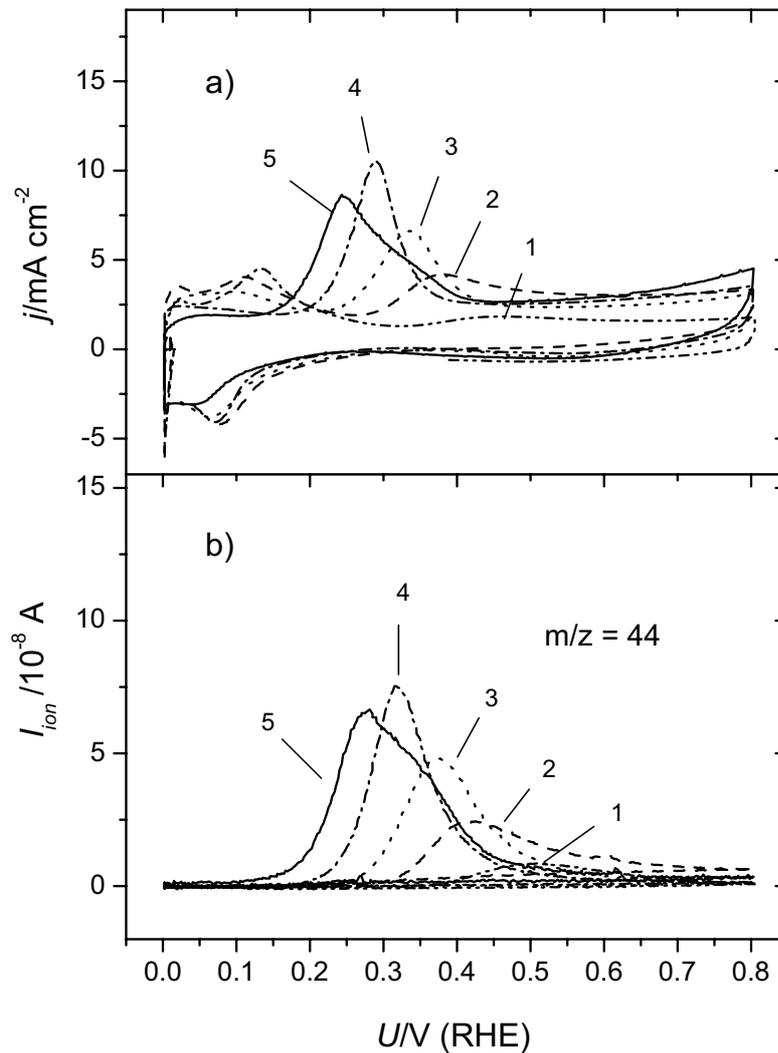
nearen Voltammogrammen der Oxidation in 1 M Methanol die Voltammogramme der oxidativen Desorption der Methanoladsorbate in Wasser aufgetragen. Diese Adsorbate waren zuvor in Methanol bei 0,2 V auf der Elektrodenoberfläche gebildet worden. Die Onset-Potenziale der Adsorbatoxidation stimmen fast mit denen der Oxidation von Volumenmethanol überein und liegen ihnen gegenüber geringfügig negativer. Das Einsetzen der Adsorbatoxidation ist parallel zur Oxidation von Volumen-Methanol bei Erhöhung der Temperatur zu negativeren Potenzialen verschoben.



**Abbildung 4.3:** Voltammogramme mit konstantem Potenzialvorschub von  $5 \text{ mV s}^{-1}$  in 1,0 M Methanollösung (1; 2; 3; 4) und in Wasser nach Adsorption von 1,0 M Methanol bei 0,2 V für 5 min (1a; 2a; 3a; 4a). Die Messungen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt: (1, 1a) 30 °C, (2, 2a) 50 °C, (3, 3a) 70 °C, (4, 4a) 90 °C.

## 4.2 Adsorption von Methanol als Funktion von Zeit und Temperatur

Die bereits beim Potenzial des offenen Stromkreises (*open-circuit potential OCP* stattfindende Methanoladsorption wurde mittels zyklischer Voltametrie und online-DEMS als Funktion von Zeit und Temperatur untersucht. Dazu wurde 1 M Methanollösung für definierte Adsorptionszeiten zwischen 0,5 und 13 min in den Anodenraum eingelassen und

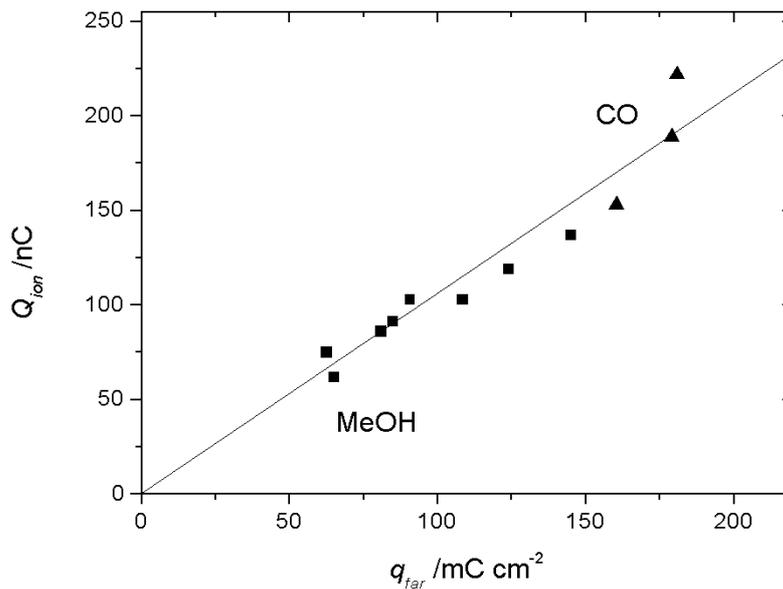


**Abbildung 4.4:** CVs (a) und MSCVs (b) der Oxidation des Adsorbats nach 13 min Adsorption aus 1,0 M Methanollösung bei offenem Stromkreis ( $U \approx 0,02$  V) auf der PtRu/C-Anode: (1) 30 °C, (2) 50 °C, (3) 70 °C, (4) 90 °C, (5) 110 °C; Potenzialvorschub mit  $5 \text{ mVs}^{-1}$ . Die Werte für  $i_{ion}$  sind korrigiert, um Unterschiede im Kalibrierfaktor zwischen den an verschiedenen Tagen aufgenommenen Messungen zu berücksichtigen.

danach für ca. 20 min mit Wasser gespült. In Wasser lag das Potenzial zwischen 0 und 20 mV und wurde während der Methanoladsorption um ca. 15 mV in negative Richtung verschoben. Das parallel zum Stripping-CV aufgenommene MSCV der Adsorbatoxidation zeigte als einziges Oxidationsprodukt  $\text{CO}_2$ . In Abbildung 4.4 sind die CVs und MSCVs während des oxidativen Strippings des Methanoladsorbats nach 13 min Adsorptionszeit dargestellt. Die Zunahme der Ladung unter dem Stripping-Peak von Kurve (1) bis (5)

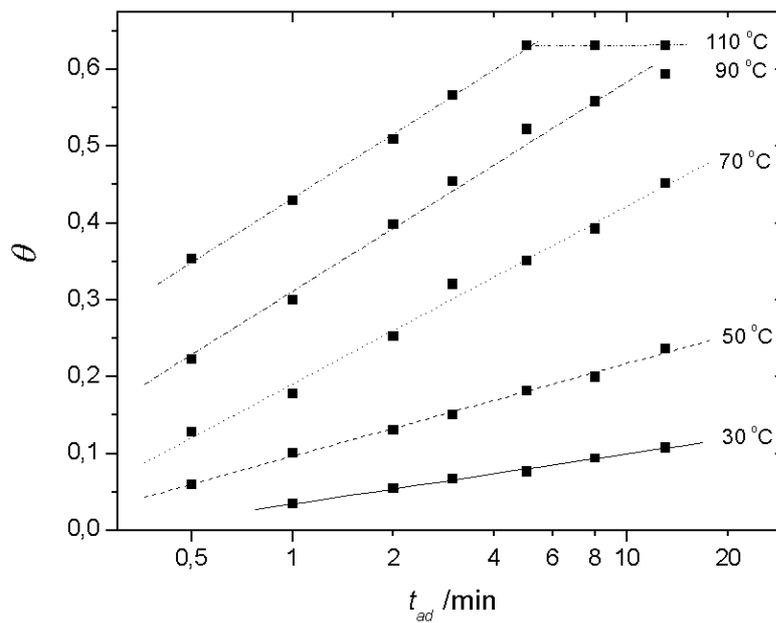
in den CVs und MSCVs spiegelt eine Erhöhung der Adsorptionsrate mit der Temperatur wider.

Abbildung 4.5 zeigt das Verhältnis von faradayscher und massenspektroskopischer Ladung beim Methanoladsorbat-Stripping mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden. Die Ionenladung ist proportional zur faradayschen Ladung und die Steigung stimmt mit dem Verhältnis von  $Q_{ion}/q_{far}$  beim CO-Stripping überein. Dies zeigt, dass das Adsorbat, das innerhalb des Stripping-Peaks von der Elektrodenfläche entfernt wird,  $CO_{ads}$  ist. Das selbe Adsorptionsprodukt wurde für alle untersuchten Temperaturen gefunden.



**Abbildung 4.5:** Ionenladung für das Fragment mit  $m/z = 44(Q_{ion})$  vs. faradaysche Ladung  $q_{far}$  während des oxidativen Strippings des Methanoladsorbats (Quadrate) und der CO-Monolage (Kreise) bei 70 °C. Die Methanoladsorption wurde in 1,0 M Lösung bei OCP durchgeführt.

Die Zeitabhängigkeit der Methanoladsorption bei OCP wurde im Temperaturintervall von 30 °C bis 110 °C untersucht. Der relative Bedeckungsgrad  $\theta$  wurde berechnet als das Verhältnis der Stripping-Ladung des Methanoladsorbats zur Stripping-Ladung der gesättigten CO-Monolage und ist in Diagramm 4.6 gegen die Zeit aufgetragen. Die Messunsicherheit bei der Bestimmung der Adsorbatbedeckung war nicht größer als 10 %. Unter den experimentellen Bedingungen wurde nur für  $T = 110^{\circ}C$  ein Sättigungs-Plateau der Methanolbedeckung bei 0,63 ML erreicht. Für alle Temperaturen steigt die Bedeckung proportional zum Logarithmus der Adsorptionszeit an. Die Steigung der Proportionalitätsgeraden wird bei Erhöhung der Temperatur von 30 °C auf 70 °C steiler und



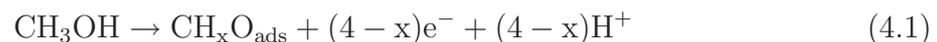
**Abbildung 4.6:** Zeitabhängigkeit der Akkumulation des Methanoladsorbats auf dem PtRu/C-Katalysator bei OCP bei 30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C und 110 °C wie im Diagramm ersichtlich; Methanol-Konzentration: 1.0 M.

bleibt bei weiterer Temperaturzunahme konstant.

## 4.3 Auswertung der Zeit- und Temperatur-Abhängigkeit

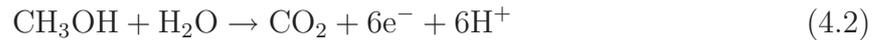
### 4.3.1 Natur des Methanoladsorbats

Nach gegenwärtigem Verständnis (s. [48] und Review-Papers [13, 33, 35–39]) stammen die Ströme in den Abbildungen 4.1 und 4.2 aus der dehydrierenden Adsorption von Methanol:



Die Akkumulation des chemisorbierten Reaktions-Intermediats  $\text{CH}_x\text{O}_{\text{ads}}$  blockiert die aktive Elektrodenoberfläche, verhindert die weitere Methanoloxidation und resultiert somit im beobachteten Stromabfall. Dies ist in Übereinstimmung mit den obigen Feststellungen, wonach eine Erhöhung von Temperatur oder Elektrodenpotenzial zwar höhere

anfängliche Oxidationsströme hervorruft aber auch einen steileren anschließenden Stromabfall: Eine raschere Adsorption verursacht eine schnellere Passivierung der Oberfläche. Die Tatsache, dass unabhängig vom Bedeckungsgrad die Weiterreaktion erst bei bedeutend höheren anodischen Überpotenzialen stattfindet, deutet ferner darauf hin, dass diese anfänglichen Ströme sehr wenig (wenn überhaupt) Beiträge des vollständigen Oxidationspfads beinhalten:



Dem entsprechend impliziert auch der in weiten Bereichen hyperbolische Verlauf der Transienten in den Abbildungen 4.1 und 4.2, dass ein zugrundeliegender Adsorptionsprozess dominierend ist. Eine solche Zeitabhängigkeit des Stroms wurde auch von Bagotzky et al. [57] an glattem Pt gefunden und ist in Übereinstimmung mit der Temkin-Adsorptions-Isotherme [1] (s. Abschnitt 1.2). Für den Verlauf des Stroms bei mittleren Bedeckungsgraden liefert die Temkin-Theorie:

$$j_{ad} = \frac{q_{max}}{\alpha f} \cdot \frac{1}{t_{ad}} \quad (4.3)$$

Dabei symbolisiert  $j_{ad}$  den Adsorptionsstrom,  $q_{max}$  die maximale Adsorptionladung,  $t_{ad}$  die Adsorptionszeit,  $\alpha$  den Transfer-Koeffizienten (Durchtrittsfaktor) und  $f$  den sogenannten *Inhomogenitätsfaktor*. Der letztere repräsentiert die Änderung der Adsorptionsenergie  $E_{ad}$  mit zunehmender Bedeckung  $\theta$  gemäß:

$$E_{ad} = E_{ad,0} + \alpha f RT \theta \quad (4.4)$$

wobei  $E_{ad,0}$  die scheinbare Aktivierungsenergie der Adsorption beim Bedeckungsgrad null darstellt.

Die Interpretation, dass die beobachteten anfänglichen Oxidationsströme keine bedeutsamen Beiträge des vollständigen Reaktionspfads zur Bildung von  $\text{CO}_2$  enthalten, wird auch von anderen Autoren auf der Basis von DEMS- und Coulometrie-Daten [59,60] bestätigt.

Der Vergleich der faradayschen und ionischen Ladung unter dem Oxidationspeak des Adsorbat-Strippings in Abbildung 4.5 ist ein weiteres deutliches Indiz dafür, dass im Potenzialbereich des Stripping-Peaks ausschließlich  $\text{CO}_{ads}$  auf der Elektrodenoberfläche vorliegt. Dies wird unterstützt durch die Form und Position der Stripping-Peaks in Abbildung 4.4, die sehr den CO-Stripping-Peaks in Abbildung 3.2 ähneln. Ebenso zeigt die

Übereinstimmung der Onset-Potentiale der Oxidation von Volumen-Methanol (s. Abb. 4.3) mit den Onset-Potentialen des CO-Strippings, dass es in der Tat CO ist, das als stabiles Chemisorptionsprodukt die Oberfläche bedeckt. Offensichtlich ist dessen Oxidation Voraussetzung für die weitere Methanolumsetzung.

Die hier gefundenen Resultate sind in Übereinstimmung mit den Schlussfolgerungen von Hamnett [56] und Parsons et al. [35], wonach hohe Methanolkonzentrationen und positive Elektrodenpotenziale die Bildung von linear gebundenem  $\text{CO}_{\text{ads}}$  begünstigen. Auch in dieser Arbeit wurde  $\text{CO}_{\text{ads}}$  bei hohen anodischen Potenzialen gefunden. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass beim Adsorptionspotenzial (OCP) ein nicht vollständig dehydriertes Adsorbat vorliegt. Dieses würde erst während des anodischen Potenzialvorschubs seine H-Atome verlieren und sich schließlich in CO umwandeln.

### 4.3.2 Adsorptionskinetik

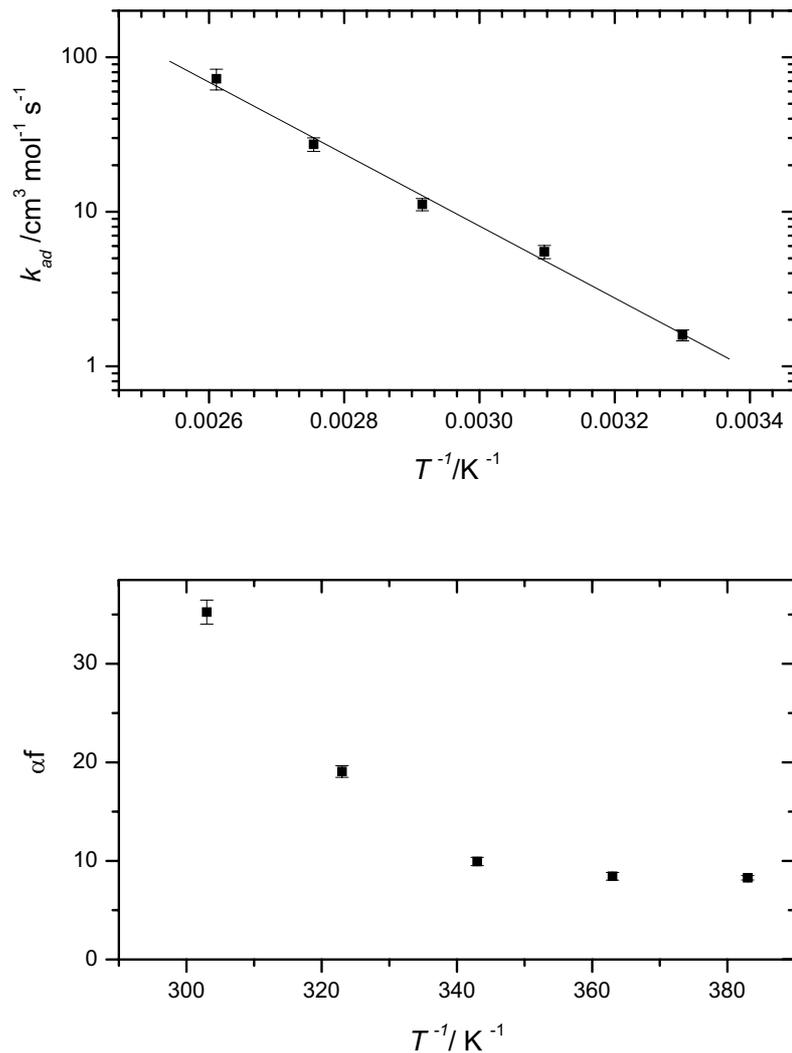
Der lineare Anstieg des Bedeckungsgrades mit dem Logarithmus der Adsorptionszeit in Abbildung 4.6 entspricht der Temkin-Adsorptions-Isotherme (s.o.). Eine ähnliche Zeitabhängigkeit wurde für die Methanoladsorption auf PtRu/C-Elektroden, die in einer MEA eingebettet waren, gefunden [85] sowie auf Pt-Partikeln, die sich in einer Polyanilin-Membran befanden [115]. Die zeitliche Entwicklung der Adsorbatbedeckung für die Temkin-Isotherme gehorcht folgender Gleichung:

$$\theta = \frac{1}{\alpha f} \ln(\alpha f k_{\text{ad}} c) + \frac{1}{\alpha f} \ln t_{\text{ad}} \quad (4.5)$$

Hierbei bedeutet  $c$  die Volumen-Konzentration des Methanols,  $t_{\text{ad}}$  die Adsorptionszeit und  $k_{\text{ad}}$  die scheinbare Adsorptionskonstante.

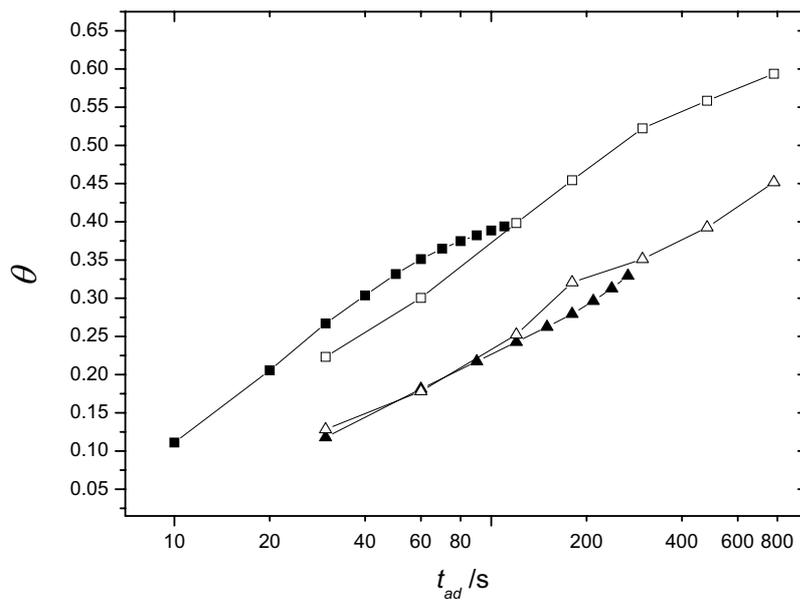
Die Werte von  $k_{\text{ad}}$  und  $\alpha f$  wurden aus der Abhängigkeit des Bedeckungsgrads von  $t_{\text{ad}}$  bestimmt und sind in Abbildung 4.7 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die resultierenden Werte für die scheinbare Adsorptionskonstante  $k_{\text{ad}}$  reichen von  $1,6 \pm 0,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $73 \pm 11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aus dem exponentiellen Anstieg von  $k_{\text{ad}}$  mit der Temperatur wurde in der Arrhenius-Auftragung die scheinbare Aktivierungsenergie der Adsorption beim Bedeckungsgrad null  $E_{\text{ad},0}$  zu  $45 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt. Ein ähnlicher Wert von  $39,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  wurde von Bagotzky et al. [48] an glattem Pt bei  $0,4 \text{ V vs. RHE}$  gemessen.

Alternativ kann die Zeitabhängigkeit des Bedeckungsgrades auch aus den Stromtransienten in Abbildung 4.1 ermittelt werden. Dazu wurde die bis zu einem Zeitpunkt  $t_{\text{ad}}$  geflossene Ladung durch Integration des Adsorptionsstromes bestimmt. Dieser Wert wurde



**Abbildung 4.7:** Adsorptionskonstante  $k_{ad}$  (oben) und Inhomogenitätsfaktor  $\alpha_f$  (unten) für die Adsorption von 1,0 M Methanol auf PtRu/C bei OCP als Funktion der Temperatur.

durch die Ladungsmenge geteilt, die in 2 min (bei 90 °C) bzw 5 min (bei 70 °C) fließt. Der Bedeckungsgrad, der bei den letzteren Adsorptionszeiten vorliegt, wurde als identisch mit dem Bedeckungsgrad angenommen, der durch Adsorbatstripping für diesen Zeitpunkt bestimmt worden ist. Abbildung 4.8 zeigt die gute Übereinstimmung des zeitlichen Verlaufs zwischen den mit Adsorbatstripping und den mittels der Adsorptionsströme bestimmten Bedeckungsgraden. Dies unterstützt zum Einen, dass die Adsorptionsströme keine Beiträge des vollständigen Reaktionspfads beinhalten. Zum Andern bekräftigt es, dass die experimentelle Vorgehensweise beim Adsorbatstripping korrekt ist und die Bedeckungsgrade während der Auswaschzeit mit Wasser weder durch Desorption noch durch weitere



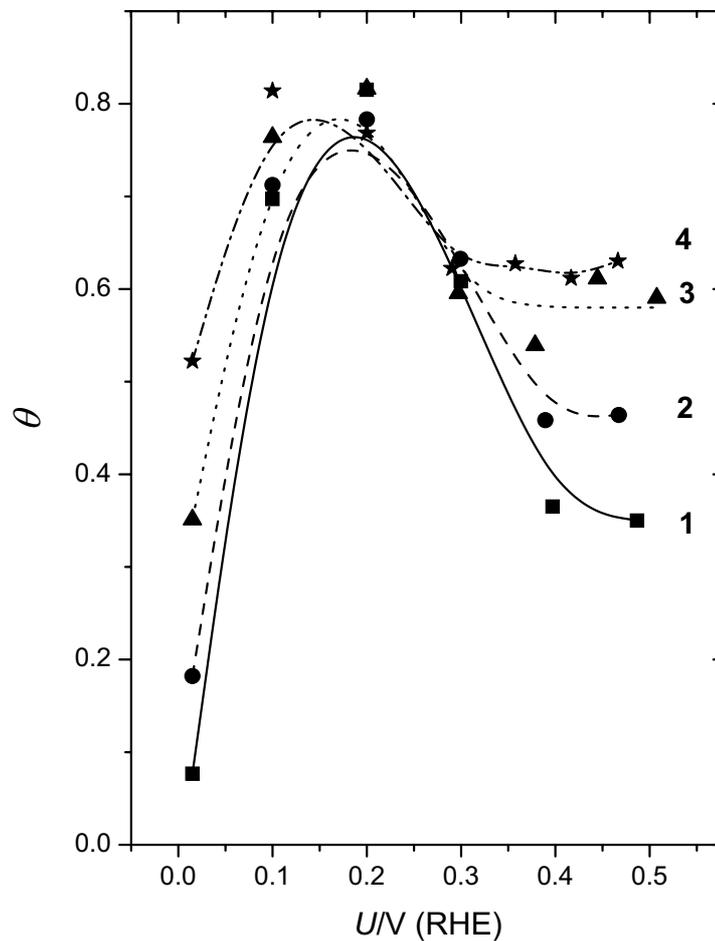
**Abbildung 4.8:** Zeitlicher Verlauf des Bedeckungsgrades während der Adsorption aus 1,0 M Methanollösung bei 70 °C (Dreiecke) und bei 90 °C (Quadrate). Die offenen Symbole entsprechen den Ergebnissen des Adsorbatstrippings, die gefüllten Symbole denen der Strommessung während der Methanoladsorption.

Adsorption von Methanol, das aus der Nafion<sup>®</sup>-Membran nachdiffundiert, verändert werden.

Das Resultat für  $\alpha f$  in Gleichung 4.5 beträgt  $35 \pm 1$  bei 30 °C und ist damit um fast einen Faktor 5 höher als der  $\alpha f$ -Wert, den Bagotzky et al. für eine Pt-Elektrode bei dieser Temperatur gefunden haben. Jedoch sinkt  $\alpha f$  mit zunehmender Temperatur und erreicht den Wert von  $8,3 \pm 0,2$  bei 110 °C. Diese Beobachtung unterstützt indirekt die Schlussfolgerung, die in [116] gemacht wurde. Die Autoren fanden, dass die Inaktivität von Ru hinsichtlich der Methanoladsorption bei Raumtemperatur bei Erhöhung der Temperatur zurückgeht. Eine weitere, neuere Studie auf der Basis von FTIR bei gehobener Temperatur [117] zeigte, dass die Bedeckung mit Methanoladsorbat auf Ru in einer PtRu-Legierung eine beträchtliche Zunahme erfährt, sobald die Temperatur über 70 °C hinausgeht. Um dies zu erklären, schlugen die Autoren vor, dass die Oxide, die bei Raumtemperatur die Adsorption von Methanol auf Ru weitgehend unterbinden, bei gehobener Temperatur desorbieren können. Dadurch würde das Aufbrechen der C-H-Bindung auf der Ru-Oberfläche aktiviert und somit die dissoziative Methanoladsorption ermöglicht. Ein möglicher Grund für den hohen Inhomogenitätsfaktor, der in dieser Arbeit bei 30 °C gefunden wurde, könnte die Passivität von Ru hinsichtlich der Methanoladsorption bei dieser Temperatur sein. Dies könnte eine große Differenz zwischen den Adsorptions-

energien der verschiedenen Adsorptionsplätze auf einer PtRu-Legierung hervorrufen. Mit zunehmender Temperatur würde diese Differenz geringer, da die Methanoladsorption auf Ru aktiviert wird. Bei Temperaturen oberhalb von 70 °C ist die Inhomogenität der Oberfläche ähnlich wie die eines reinen Pt-Katalysators.

#### 4.4 Einfluss des Potentials und der Konzentration auf den Bedeckungsgrad



**Abbildung 4.9:** Potenzialabhängigkeit der Adsorbatbedeckung nach der Oxidation von 1,0 M Methanol für 5 min bei verschiedenen Temperaturen: (1) 30 °C, (2) 50 °C, (3) 70 °C, (4) 90 °C. Die Linien zeigen einen idealisierten Verlauf.

Die Adsorption von Methanol auf der PtRu/C-Anode aus einer 1 M Lösung wurde bei

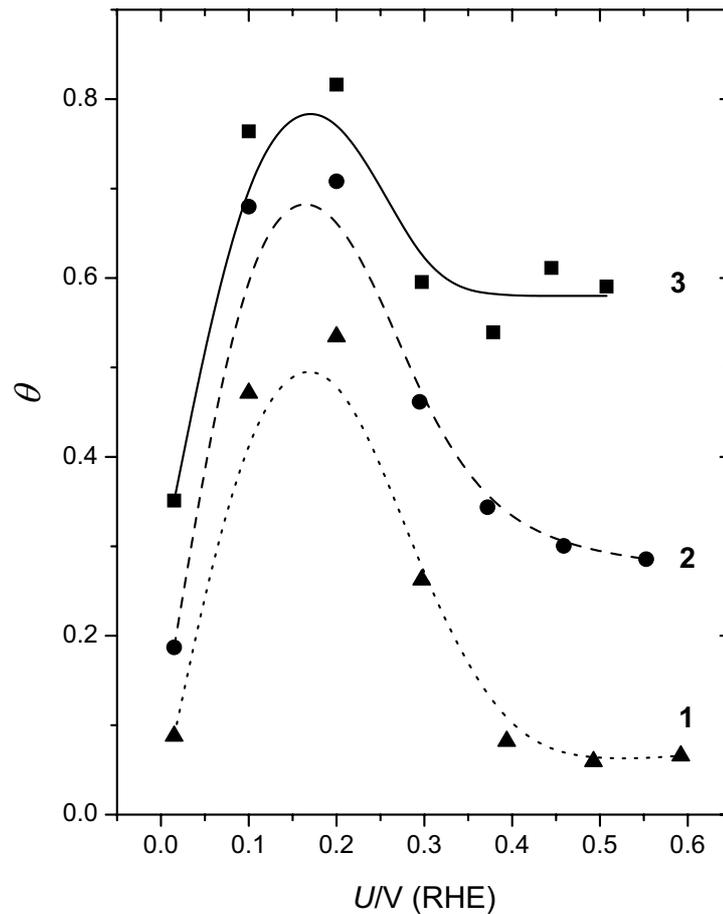
konstantem Elektrodenpotenzial im Intervall von 0 V bis 0,5 V untersucht. Dazu wurde Methanol in den Anodenraum eingeleitet, während das Potenzial konstant bei ca. 0,02 V gehalten wurde. Daraufhin wurde ein Potenzialsprung zum positiveren Adsorptionspotenzial durchgeführt und nach 5 min das Potenzial wieder auf 0,02 V zurückgesetzt. Gleichzeitig mit dem Rücksprung wurde Wasser in den Anodenraum eingeleitet und nach ca. 20 min wurde ein CV und ein paralleles MSCV aufgenommen. Die Adsorptionszeit von 5 min erwies sich als ausreichend, um eine konstante Bedeckung mit Methanoladsorbat zu erreichen. Es wurde sichergestellt, dass weder Desorption noch weitere Methanoladsorption während des Wasserspülens bei  $U = 0,015$  V auftraten. Der relative Bedeckungsgrad, der mittels Adsorbat-Stripping bestimmt wurde, ist in Abbildung 4.9 gegen das Elektrodenpotenzial aufgetragen. Die Daten der Methanoladsorption bei OCP für 5 min sind der Vollständigkeit halber zum Diagramm hinzugefügt. Abbildung 4.9 illustriert, dass die Bedeckung von  $\approx 0$  bis 0,1 V ansteigt, ein Maximum zwischen 0,1 und 0,2 V erreicht und dann bei weiterer Potenzialerhöhung abnimmt.

Die Ionenladungen der Stripping-MSCVs wurden analog zu Abbildung 3.4 gegen die faradayschen Ladungen aufgetragen und mit den Werten für die Oxidation von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  verglichen. Unabhängig von der Temperatur und vom Elektrodenpotenzial lagen die Daten für die Methanoladsorption auf einer Proportionalitätsgeraden, auf der auch die Daten für  $\text{CO}_{\text{ads}}$  lagen. Das heißt, dass es sich beim stabilen Methanoladsorbat in allen Fällen um CO handelt.

Der Einfluss der Methanolkonzentration auf den Bedeckungsgrad wird in Abbildung 4.10 deutlich. Die bei 70 °C und drei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Daten zeigen eine Abnahme sowohl der Bedeckung im Maximum als auch in der Region der hohen Potentiale bei Verringerung der Methanolkonzentration.

## 4.5 Interpretation der Bedeckungsgrade

Ähnliche glockenförmige Kurven wie in Abbildung 4.9 wurden von Bagotzky et al. [48] für die Adsorption von Methanol und anderen organischen Molekülen berichtet. Die Position des Maximums auf Pt ist jedoch 0,3 V positiver als auf PtRu. Die Autoren schreiben die Abnahme der Bedeckung an der Seite der niedrigen Potentiale der konkurrierenden Adsorption von Wasserstoff und an der Seite der hohen Potentiale von Sauerstoff zu. Wie man in Abbildung 4.9 sehen kann, beginnt die Abnahme des CO-Bedeckungsgrades auf der PtRu-Oberfläche bei niedrigeren Potenzialwerten. Dies liegt wahrscheinlich in der negativen Potenzialverschiebung der Wasseraktivierung auf Ru begründet, die einhergeht



**Abbildung 4.10:** Adsorbatbedeckung gegen das Elektrodenpotenzial nach Methanoladsorption für 5 min bei 70 °C und verschiedenen Methanolkonzentrationen: (1) 0,01 M, (2) 0,1 M, (3) 1 M. Die Linien zeigen einen idealisierten Verlauf.

mit anschließender Oxidation der Adsorbate in einer Oberflächenreaktion zwischen sauerstoffhaltigen Species und  $\text{CO}_{\text{ads}}$ .

Obwohl die CO-Bedeckung oberhalb von ca. 0,2 V abnimmt, bleibt sie sogar bis 0,5 V sehr hoch und nimmt mit der Temperatur zu statt ab. Da die Aktivität des PtRu-Katalysators mit der Temperatur ansteigt, erscheint eine gleichzeitige Vergrößerung der CO-Bedeckung auf den ersten Blick unwahrscheinlich. Der günstige Effekt der Zugabe von Ru zu Pt bei der Oxidation von Methanol wird üblicherweise auch der Reduzierung des CO-Bedeckungsgrads zugeschrieben [118]. Dennoch wird die gemachte Beobachtung in der neueren Literatur bestätigt: Kardash et al. [117] untersuchten mit in-situ IR-Spektroskopie die Oxidation von Methanol auf massiven PtRu-Legierungen mit niedrigem (10 at.%) und hohem (90 at.%) Ru-Gehalt. Sie fanden, dass die Steigerung der Aktivität einer 90 % Ru-

Legierung hinsichtlich der Methanoloxidation bei Temperaturen oberhalb von 70 °C von einer beträchtlichen Zunahme der Intensität des  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bandes begleitet war. Dieses zeigte unter den Bedingungen der Methanoloxidation nahezu eine Sättigungsbedeckung an. Erklärt wurde das Phänomen damit, dass es sich bei  $\text{CO}_{\text{ads}}$  weniger um ein Katalysatorgift als vielmehr um ein reaktives Zwischenprodukt handle.

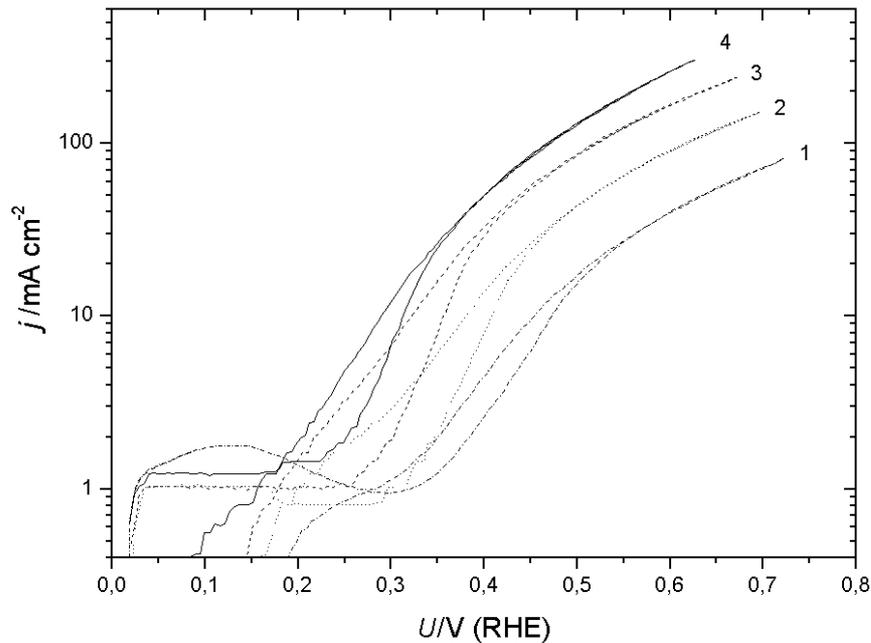
Anscheinend ist die hohe Konzentration des CO-Adsorbats während der Methanoloxidation das Ergebnis eines Zusammenspiels zwischen der dissoziativen Methanoladsorption und der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Oxidation, wie in [61, 119] vorgeschlagen. Aufschlussreich ist in dieser Hinsicht ein Vergleich zwischen der stationären CO-Bedeckung z.B. bei 90 °C und dem CO-Stripping-CV bei der selben Temperatur. Das letztere zeigt, dass die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Monolage während eines Potenzialvorschubs von 0 auf 0,5 V vollständig oxidiert wird. Der stationäre Bedeckungsgrad mit  $\text{CO}_{\text{ads}}$  in der Gegenwart von Methanol beträgt bei 0,5 V jedoch 0,6. Das deutet darauf hin, dass die Methanoladsorption unter diesen Bedingungen schnell ist, während die Entfernung des  $\text{CO}_{\text{ads}}$  von der Oberfläche wahrscheinlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Tatsache, dass die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung mit der Temperatur zunimmt, kann auf zwei verschiedene Weisen gedeutet werden. Eine Möglichkeit bestünde darin, dass die Methanolchemisorption stärker von der Temperatur beeinflusst wird (d.h. sie hat eine höhere Aktivierungsenergie) als die CO-Oxidation. Die andere wäre, dass sich die oben vorgeschlagene Aktivierung von Ru hinsichtlich der Adsorption von Methanol mit der Temperatur auch bei der kontinuierlichen MOR bemerkbar macht. Wie die unten diskutierte Messung der Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen zeigen wird, ist die erstere Erklärung unwahrscheinlich.

Die berichteten Bedeckungsgrade scheinen den Ergebnissen von Waszczuk et al. [120] zu widersprechen. Sie fanden unter Benutzung des radioaktiven  $^{14}\text{C}$ -Isotops auf ungeträgerten PtRu-Nanopartikeln (1:1) eine bedeutend niedrigere  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung. Allerdings muss man berücksichtigen, dass diese Autoren eine viel geringere Methanolkonzentration verwendet haben - 0,01 M gegenüber 1 M in dieser Arbeit und in Ref. [117]. Dass die Konzentration einen entscheidenden Einfluss auf den Bedeckungsgrad hat, wird durch Diagramm 4.10 belegt. Die Daten für die niedrige Methanolkonzentration sind durchaus mit denen in [120] vergleichbar.

An dieser Stelle kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob das  $\text{CO}_{\text{ads}}$  als reaktives Zwischenprodukt in einem linearen Reaktionspfad an der Gesamtreaktion zu  $\text{CO}_2$  teilnimmt. Die Alternative wäre ein dualer Reaktionspfad, bei dem das  $\text{CO}_{\text{ads}}$  als nur träge weiterreagierendes Katalysatorgift weite Teile der Elektrodenoberfläche belegt. Die Methanoloxidation würde in diesem Fall im wesentlichen über schwach adsorbierte Zwischenprodukte (z.B. Formaldehyd oder Ameisensäure) oder eine reaktivere Form von  $\text{CO}_{\text{ads}}$

fortschreiten. Auf diese Frage soll anhand der Messungen des folgenden Abschnitts eine Antwort versucht werden.

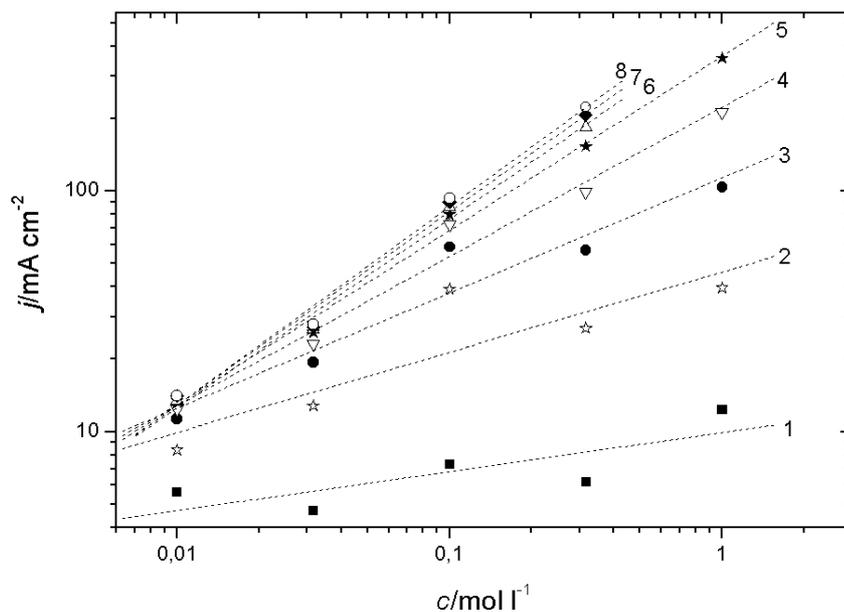
## 4.6 Kinetik der kontinuierlichen Methanoxidation



**Abbildung 4.11:** Zyklische Voltammetrie in 1,0 M Methanollösung bei verschiedenen Temperaturen: (1) 30 °C, (2) 50 °C, (3) 70 °C, (4) 90 °C. Die Vorschubgeschwindigkeit des Potentials ist 5 mV/s.

Mittels zyklischer Voltammetrie bei kleiner Potentialvorschubgeschwindigkeit (5 mV/s) wurden quasi-stationäre Tafelsteigungen bestimmt. Abbildung 4.11 zeigt für alle Temperaturen zwei charakteristische Regionen. Während des anodischen Vorschubs beginnen die Tafelsteigungen zuerst bei Werten zwischen 70 und 150 mV/dec und gehen dann über in einen Bereich, wo die Steigungen zwischen 390 und 450 mV/dec betragen. Im kathodischen Rückdurchlauf liegen die niedrigen Steigungen zwischen 120 und 150 mV/dec.

Auch das Verhalten der Reaktionsordnung der stationären MOR zeigt eine deutliche Potenzialabhängigkeit. In Abbildung 4.12 sind die Stromdichten nach einem potenzio-statischen Sprung auf Werte oberhalb des Onset-Potentials der kontinuierlichen Oxidation aufgetragen. Die Stromwerte wurden ca. 2 - 5 min nach dem Sprung bestimmt, da



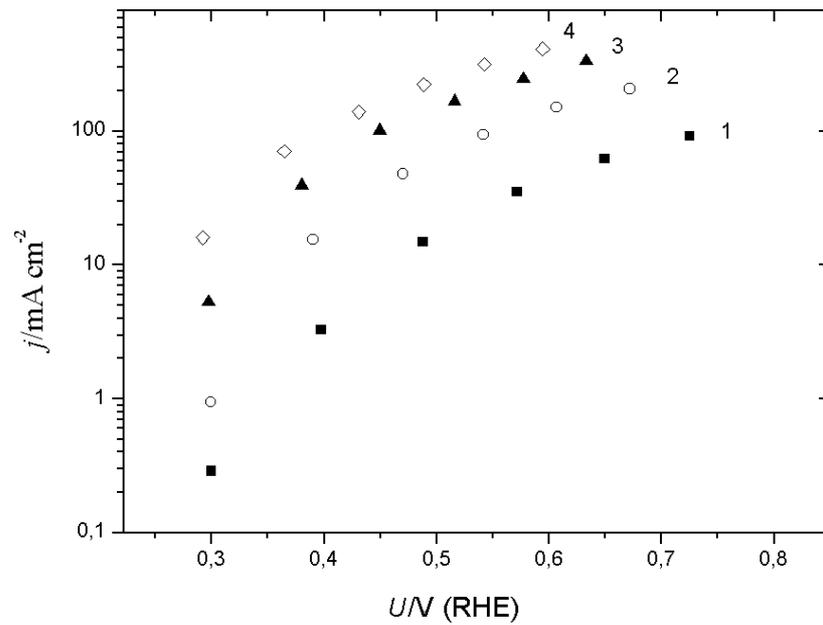
**Abbildung 4.12:** Stromdichte bei der potenziostatischen Oxidation von Methanol in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration bei verschiedenen Anodenpotenzialen: (1) 0,3 V (2) 0,35 V (3) 0,4 V, (4) 0,45 V, (5) 0,5 V, (6) 0,55 V, (7) 0,6 V, (8) 0,65 V. Die Zelltemperatur beträgt 70 °C.

unmittelbar nach dem Sprung der Strom zuerst leicht abfiel (s.u.). Das Diagramm illustriert die stärkere Konzentrationsabhängigkeit der potenziostatischen Oxidationsströme bei höheren Elektrodenpotenzialen.

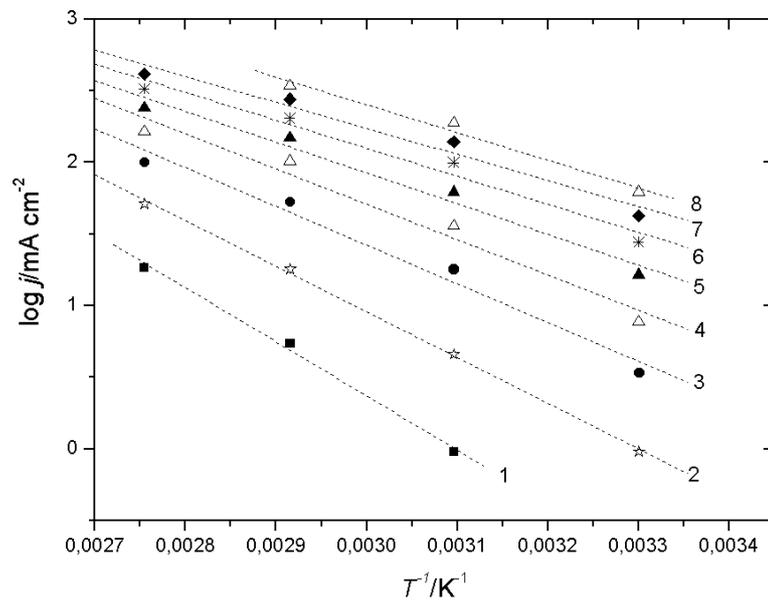
Die potenziostatischen Oxidationsströme von 1,0 M Methanol sind für verschiedene Temperaturen in Diagramm 4.13 dargestellt. Die logarithmische Auftragung erlaubt keine Anpassung einer durchgängigen Tafelgeraden. Die anhand dieser Daten mit Interpolation auf Zwischenwerte durchgeführte Arrheniusauftragung (s. Abb. 4.14) lässt einen signifikanten Einfluss des Elektrodenpotenzials erkennen. Bei positiveren Werten verläuft die Steigung der Fitgeraden weniger steil, d.h. die scheinbare Aktivierungsenergie der Reaktion ist geringer.

Abbildung 4.15 fasst die Ergebnisse für die Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien zusammen. Erstere beginnen bei 0,3 V unter 0,2 und erreichen mit ansteigendem Potenzial Werte um 0,8. Gleichzeitig sinken die Aktivierungsenergien von 0,73 eV (70 kJ/mol) bei 0,3 V auf ca. 0,42 eV (40 kJ/mol) oberhalb von 0,5 V.

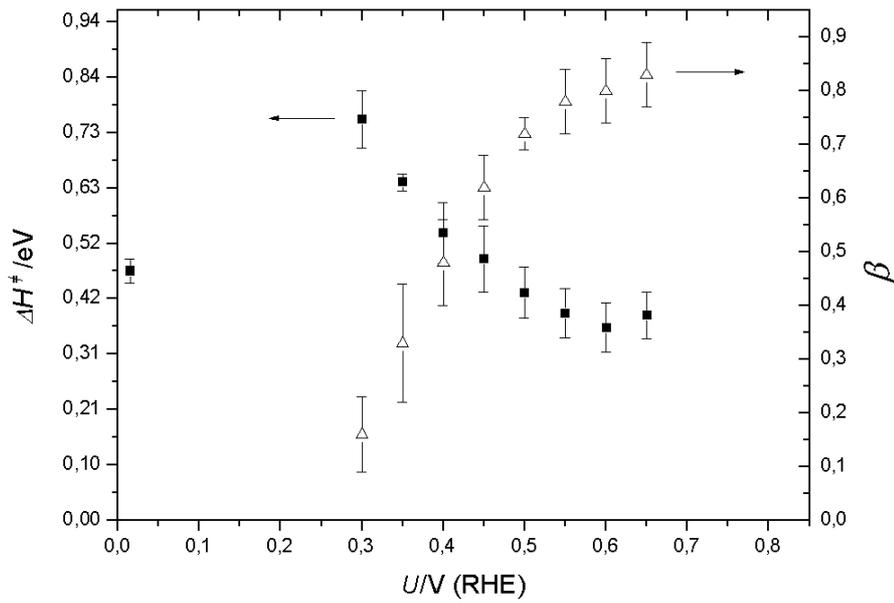
Der Einfluss des Elektrodenpotenzials auf die freie Aktivierungsenergie einer elektrochemischen Reaktion wird anhand des Durchtrittsfaktors  $\alpha$  beschrieben, gemäß:



**Abbildung 4.13:** Potenziostatische Oxidation von 1,0 M Methanol gegen das Elektrodenpotential bei verschiedenen Temperaturen: (1) 30 °C, (2) 50 °C, (3) 70 °C, (4) 90 °C.



**Abbildung 4.14:** Arrheniusauftragung der potentiostatischen Oxidation von 1,0 M Methanol bei verschiedenen Anodenpotentialen: (1) 0,3 V (2) 0,35 V (3) 0,4 V, (4) 0,45 V, (5) 0,5 V, (6) 0,55 V, (7) 0,6 V, (8) 0,65 V.



**Abbildung 4.15:** Aktivierungsenergie der Oxidation von 1,0 M Methanol sowie Reaktionsordnung  $\beta$  der Methanoloxidation bei 70 °C in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential.

$$\Delta G^\ddagger = G_o^\ddagger - n\alpha F\eta \quad (4.6)$$

wobei  $n$  die Anzahl der Elektronen und  $\eta$  das Überpotential symbolisieren. Diese Potenzialabhängigkeit kann detaillierter analysiert werden, indem man berücksichtigt, dass sowohl die Enthalpie- als auch die Entropieterme von  $\Delta^\ddagger$  Funktionen von  $\eta$  sein können [121]. Das bedeutet, dass der Durchtrittsfaktor einen enthalpischen und einen entropischen Term enthalten muss:

$$\alpha = \alpha_H + \alpha_S \quad (4.7)$$

wobei

$$\alpha_H = \frac{1}{nF} \left( \frac{\partial \Delta H^\ddagger}{\partial U} \right)_T \quad (4.8)$$

$$\alpha_S = -\frac{1}{nF} \left( \frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial U} \right)_T T \quad (4.9)$$

Die Ratenkonstante  $k_{ox}$  einer allgemeinen kinetischen Oxidationsreaktion, deren Temperaturabhängigkeit dem Gesetz von Arrhenius folgt, kann somit beschrieben werden durch

$$k_{ox} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{G_o^\ddagger - n\alpha F\eta}{RT}\right) \quad (4.10)$$

Unter Verwendung der Gleichungen 4.7 bis 4.9 kann dies umgeformt werden zu

$$k_{ox} = A_{ox} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (4.11)$$

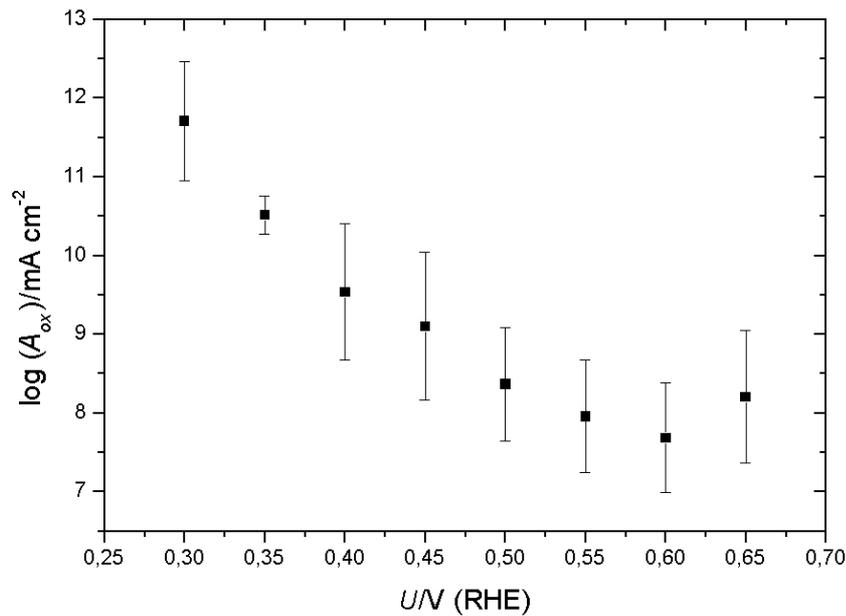
wobei  $A_{ox}$  den Prä-Exponentialfaktor und  $\Delta H^\ddagger$  die Aktivierungsenergie der Reaktion bedeuten. Diese sind definiert durch

$$A_{ox} = \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta S_o^\ddagger + \left(\frac{n\alpha_S}{T}\right)F\eta}{R}\right] \quad (4.12)$$

$$\Delta H^\ddagger = H_o^\ddagger - n\alpha_H F\eta \quad (4.13)$$

Gleichung 4.12 besagt, dass der Prä-Exponentialfaktor im wesentlichen vom Entropie-Umsatz abhängt, und dass dieser möglicherweise vom Potenzial und  $\alpha_S$  modifiziert wird. Um  $A_{ox}$  zu bestimmen, kann gemäss Gleichung 4.11 im Arrhenius-Diagramm 4.14 die Stromdichte für  $1/T = 0$  durch Interpolation der Fitgeraden ermittelt werden. Die so gewonnenen Werte für  $A_{ox}$  sind in Abbildung 4.16 für verschiedene Potenziale aufgetragen. Man erkennt, dass der Prä-Exponentialfaktor zwischen 0,3 V und 0,55 V um etwa 4 Größenordnungen abnimmt. Bei weiterer Potenzialerhöhung scheint er sich nicht mehr stark zu verändern.

Die aus der Arrheniusauftragung (Abb. 4.14) gewonnenen Werte für die Aktivierungsenergie können anhand der Relationen 4.7 - 4.9 unabhängig überprüft werden. Diese besagen, dass  $\alpha$ , d.h. der Durchgriff der Potenzialänderung auf die freie Aktivierungsenergie, für  $T = 0$  nur noch vom enthalpischen Term  $\alpha_H$  bestimmt wird. Betrachtet man also die Temperaturabhängigkeit von  $n\alpha$  anhand der Daten in Abbildung 4.13, dann kann in der Auftragung von  $n\alpha$  gegen  $T$  (s. Abb. 4.17)  $n\alpha_H$  durch Interpolation auf  $T = 0$  ermittelt werden. Gleichzeitig ist  $\alpha_H$  gemäss Gleichung 4.8 definiert als Durchgriff der Potenzialänderung auf die Reaktionsenthalpie. Der durch Interpolation ermittelte Wert

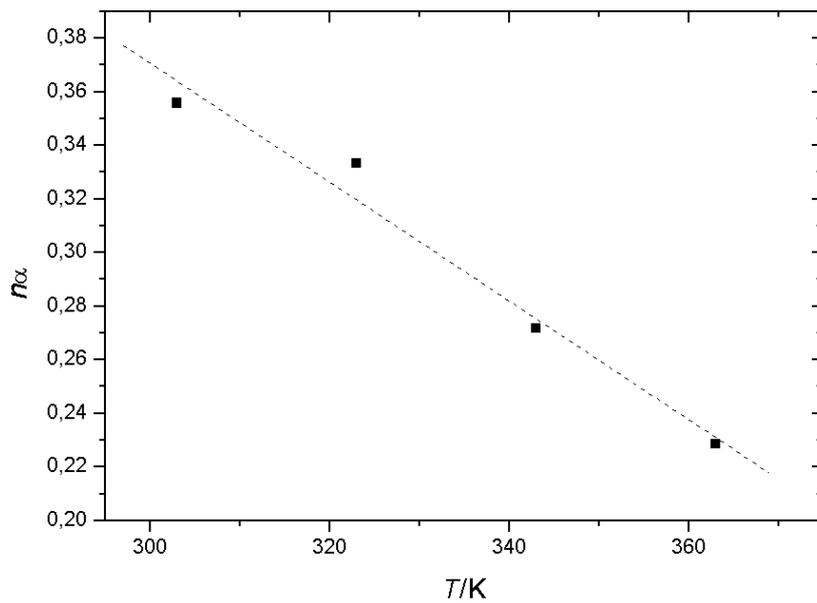


**Abbildung 4.16:** Prä-Exponentialfaktor der potenziostatischen Oxidation von 1,0 M Methanol als Funktion des Elektrodenpotenzials.

von  $n\alpha_H$  sollte also mit der Steigung des Graphen 4.15 übereinstimmen, wo  $\Delta H^\ddagger$  gegen  $U$  aufgetragen ist. Diese Steigung liefert für  $0,4 \text{ V} \leq U \leq 0,55 \text{ V}$  den Transferfaktor  $n\alpha_H = 1,0$ . Aus der Interpolation der Temperaturabhängigkeit von  $n\alpha$ , wobei  $n\alpha$  aus dem Stromverlauf zwischen ca.  $0,4 \text{ V}$  und  $0,55 \text{ V}$  gewonnen wurde, erhält man ebenfalls das Ergebnis  $n\alpha_H = 1,0$ .

## 4.7 DEMS-Analyse der Reaktionspfade und Produkte

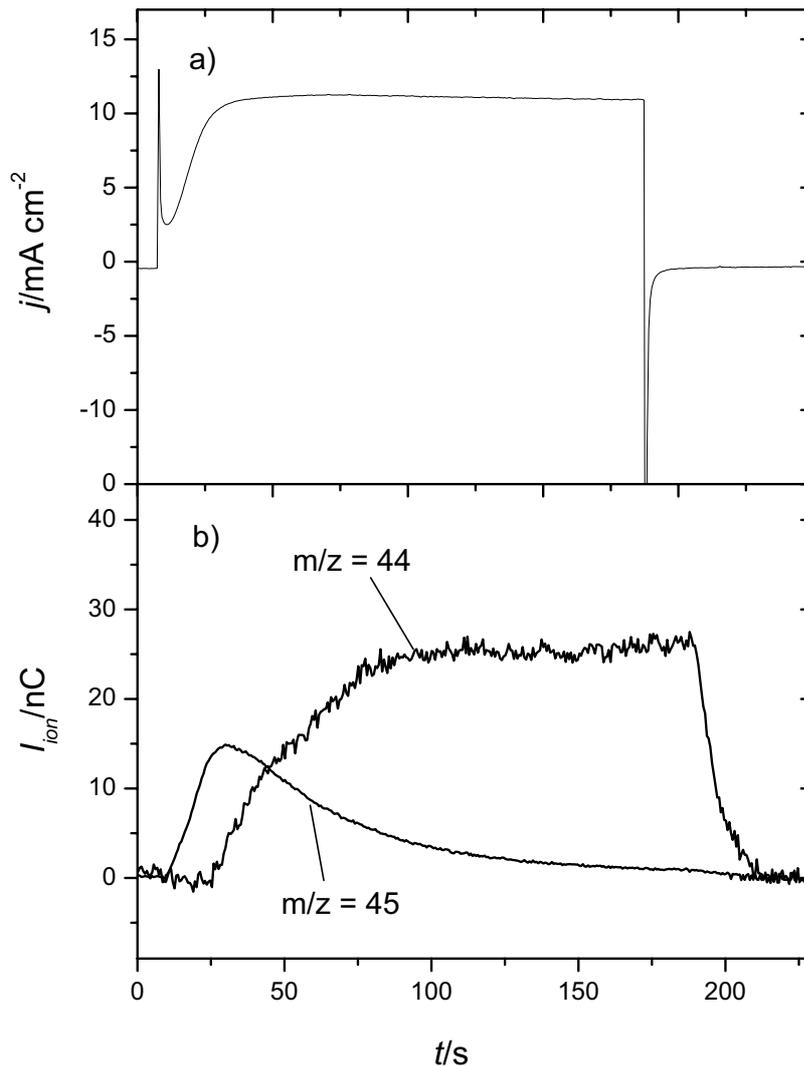
Um die Rolle des adsorbierten CO im komplexen Oxidationsmechanismus weiter zu untersuchen, wurden Messungen mit dem Kohlenstoffisotop  $^{13}\text{C}$  durchgeführt. Dazu wurde zu Beginn eine Monolage  $^{13}\text{CO}$  bei  $0 \text{ V}$  auf dem PtRu/C-Katalysator adsorbiert und nach Spülung mit reinem Wasser 1,0 M Methanollösung in den Anodenraum eingelassen. Anschließend wurde in einem Potenzialsprung das Elektrodenpotenzial auf  $0,3 \text{ V}$  erhöht und der elektrochemische Strom sowie die Ionenströme für  $m/z = 44$  und  $m/z = 45$  wurden simultan registriert. In Abbildung 4.18 (a) ist unmittelbar nach dem Potenzialsprung ein scharfer Strompeak zu erkennen. Darauf folgt ein monotoner Anstieg bis nach etwa  $30 \text{ s}$  ein Plateau erreicht wird. Der anfängliche Peak ist charakteristisch für die Ströme



**Abbildung 4.17:** Durchtrittsfaktor der MOR im Intervall zwischen ca. 0,4 V und 0,55 V in Abhängigkeit von der Temperatur.

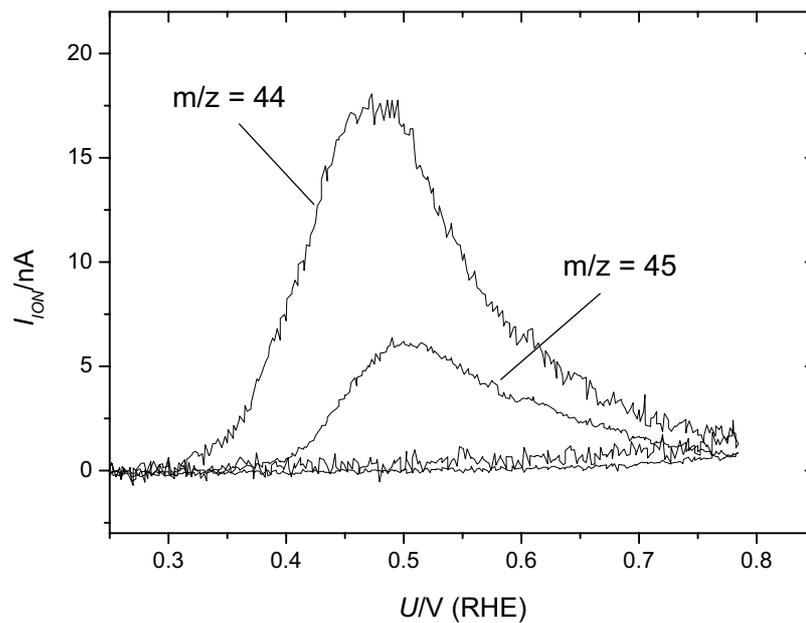
der Doppelschichtumladung, die aufgrund der  $^{13}\text{CO}_{\text{ads}}$ -Blockierung der Oberfläche sehr gering sind. In Abbildung 4.18 (b) steigt parallel zum elektrochemischen Strom der Ionenstrom für das  $^{13}\text{CO}_2$ -Fragment ( $m/z = 45$ ) zunächst monoton an, erreicht nach ca. 20 s ein Maximum und strebt darauf kontinuierlich gegen 0. Der Beginn des Anstiegs des Signals für  $m/z = 44$  ist jedoch im Vergleich zum Signal für  $m/z = 45$  um mehr als 10 Sekunden verzögert. Der Ionenstrom für  $\text{CO}_2$  liegt nach 20 s mit dem des isotonenmarkierten Kohlendioxids gleichauf. Er nimmt weiter zu und braucht 1 Minute, um in das Sättigungsplateau überzugehen.

Weitere Information liefert die Betrachtung der nach einem solchen Potentialsprung und anschliessendem Spülen mit Wasser noch auf der Oberfläche vorhandenen, unterschiedlichen  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Spezies. Ein beispielhaftes Stripping-CV nach  $^{13}\text{CO}$ -Adsorption und darauf folgender Oxidation in 1,0 M Methanol bei 50 °C und 0,4 V für 5 min ist in Abbildung 4.19 wiedergegeben. Sowohl im Onset- als auch im Peak-Potenzial ist der Verlauf des Stripping-Maximums für  $m/z = 44$  gegenüber dem Maximum für  $m/z = 45$  zu negativeren Werten verschoben. Offensichtlich findet die Oxidation des von der Methanoladsorption stammenden  $\text{CO}_{\text{ads}}$  bei negativeren Potenzialen statt als die Oxidation des prä-adsorbierten  $^{13}\text{CO}_{\text{ads}}$ . Stripping-MSCVs nach Adsorption eines Gemischs aus CO mit der Masse 28 und mit der Masse 29 lassen hingegen keinen Unterschied in der Potenzialabhängigkeit des jeweiligen  $\text{CO}_2$ -Ionenstroms erkennen. D.h. ein Isotopeneffekt kann ausgeschlossen werden.



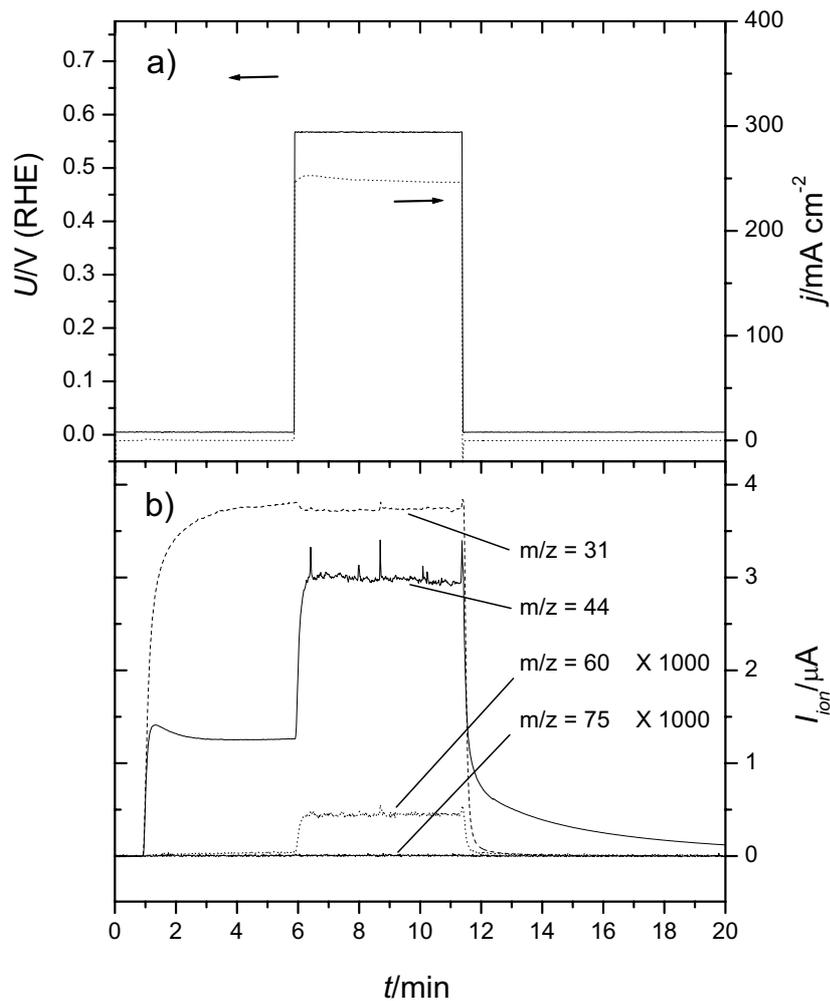
**Abbildung 4.18:** Transienten des elektrochemischen Stroms (a) und des Ionenstroms für die Fragmente mit  $m/z = 44$  und  $m/z = 45$  (b) während eines potentiostatischen Sprungexperiments von 0 auf 0,3 V in 1,0 M Methanol bei  $T = 90^\circ\text{C}$ . Unmittelbar vor dem Potentialsprung war der PtRu/C-Katalysator mit einer Monolage  $^{13}\text{CO}$  bedeckt. Der Verlauf für  $m/z = 44$  ist um den Einfluss von  $^{12}\text{CO}$ -Verunreinigungen in der  $^{13}\text{CO}$ -ML korrigiert.

Dass neben dem seriellen Reaktionspfad zu  $\text{CO}_2$  ein weiterer, paralleler Pfad zur Methanoloxidation beiträgt, kann mit Hilfe von DEMS direkt gezeigt werden. Abbildung 4.20 stellt ein typisches potentiostatisches Oxidationsexperiment dar, bei dem zusätzlich zum  $\text{CO}_2$ -Ionenstrom der Ionenstrom für die Fragmente von Methylformiat ( $m/z = 60$ ) sowie Methanaldimethylacetal ( $m/z = 75$ ) aufgezeichnet wurde. Diese Moleküle entstehen aus der Weiterreaktion der partiellen Reaktionsprodukte Ameisensäure bzw. Formalde-



**Abbildung 4.19:** MSCV für  $m/z = 44$  und  $m/z = 45$  bei  $50^\circ\text{C}$ . Zuvor war eine Monolage von prä-adsorbierten  $^{13}\text{CO}$  in 1,0 M Methanol bei 0,4 V für 5 min oxidiert worden. Der Verlauf für  $m/z = 44$  ist um den Einfluss von  $^{12}\text{CO}$ -Verunreinigungen in der  $^{13}\text{CO}$ -ML korrigiert.

hyd mit Volumen-Methanol und können als Nachweis für das Erscheinen der letzteren verwendet werden [63]. Zu Beginn des Experiments befand sich reines Wasser im Anodenraum, das zum Zeitpunkt  $t = 1$  min durch 1,0 M Methanol ersetzt wurde. Man erkennt den sofort einsetzenden steilen Anstieg des Ionenstroms für das Methanolfragment. Allerdings benötigt das Signal die ungewöhnlich lange Zeit von 2 min, bis es stationär wird. Gleichzeitig erscheint auch ein deutlicher Anstieg des Ionenstroms für  $\text{CO}_2$ , der nach einem anfänglichen Maximum auf einen konstanten Wert zurückgeht. Sowohl das Methanol- als auch das  $\text{CO}_2$ -Signal erreicht seinen stationären Wert nach etwa 2 min. Dies könnte darauf hindeuten, dass bereits bei dem niedrigen Elektrodenpotenzial von 0,02 V eine (heterogen-katalytische) Oxidationsreaktion stattfindet. Allerdings zeigt das gleiche Experiment bei invertierter Flussrichtung der Anodenflüssigkeit ein ähnliches Verhalten. D.h. auch wenn die Methanollösung zuerst den DEMS-Sensor erreicht und danach erst die PtRu/C-Elektrode, dauert der Anstieg des Signals für  $m/z = 31$  etwa 2 min und ist begleitet von einem starken Signal für  $m/z = 44$ , das ein charakteristisches Maximum aufweist. Folglich scheint es sich hierbei um einen apparaturspezifischen Effekt zu handeln. Petek et al. [122] berichteten, dass das Methanolsignal in ihrem DEMS-Aufbau ungefähr 2 min benötigte bis es sich stabilisiert hatte. Sie führten dies auf die starke Adsorption des Methanols auf den Innenwänden des DEMS-Einlasssystems sowie im Massenspektro-



**Abbildung 4.20:** Potenzial und elektrochemischer Strom (a) und Ionenstrom für  $m/z = 31$ ,  $m/z = 44$ ,  $m/z = 60$  und  $m/z = 75$  (b) während der potenziostatischen Oxidation von 1,0 M Methanol. Der Einlass von Methanol erfolgte bei  $t = 1$  min. Die Temperatur betrug  $70\ ^\circ C$ .

skop selbst zurück. Der hier beobachtete gleichzeitige  $CO_2$ -Ionenstrom könnte demzufolge darauf zurückzuführen sein, dass an den Metallwänden adsorbierendes Methanol zu  $CO_2$  oxidiert wird.

Der elektrochemische Strom erreicht unmittelbar nach dem Potentialsprung ein schwach ausgeprägtes Maximum. Darauf folgt ein langsamer Stromabfall, der in einen fast stationären Verlauf übergeht. Mit dem Einsetzen des elektrochemischen Stroms geht eine Abnahme des Ionenstroms für  $m/z = 31$  einher. Dies spiegelt den Verbrauch an Methanol durch Oxidation sowie verstärkten Durchbruch zur Kathodenseite aufgrund des elektroosmotischen Zugs der Kationen wider. Das stärkste Produktsignal erscheint auf  $m/z = 44$  und entspricht der  $CO_2$ -Bildung. Auch das Hauptfragment von Methylformi-

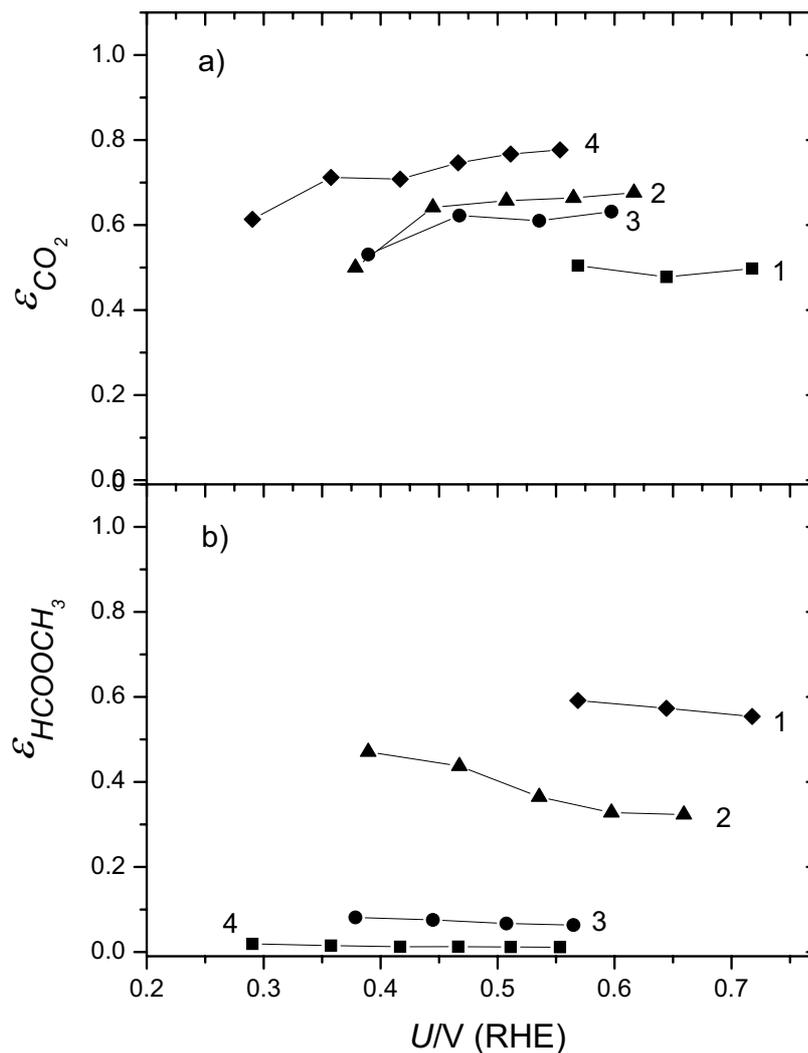
at auf  $m/z = 60$  kann deutlich beobachtet werden. Dieses Signal ist im Vergleich zum  $\text{CO}_2$ -Signal um mehr als 3 Größenordnungen kleiner. Dennoch impliziert dies nicht, dass der relative Anteil von Methylformiat verschwindend gering wäre, da der Kalibrierfaktor dieses Moleküls außerordentlich klein ist. Das Signal für Methanaldimethylacetal auf  $m/z = 75$  zeigte innerhalb der Signalauflösung keine Potenzialabhängigkeit.

Mit Hilfe von Kalibriermessungen können die faradayschen Stromeffizienzen der beiden Produktspezies aus den Ionenströmen ermittelt werden. Die faradaysche Effizienz eines Produkts gibt an, wie hoch der Anteil der zur Bildung dieses Produkts geflossenen elektrischen Ladung an der insgesamt umgesetzten elektrischen Ladung ist. Für die  $\text{CO}_2$ -Kalibrierung wurde die Oxidation von in Wasser gelöstem CO durchgeführt und der resultierende Kalibrierfaktor um den Einfluss des Methanols in der Lösung korrigiert (siehe Abschnitt 2.7.2). Für die Kalibrierung von  $\text{CHOOCH}_3$  (Methylformiat) wurde eine definierte Konzentration dieses Stoffes in Wasser (1M) in die Brennstoffzelle eingelassen und das DEMS-Signal registriert. Mittels der bekannten Fließgeschwindigkeit der Lösung wurde der entsprechende Molekülstrom durch die gesamte Querschnittsfläche und daraus der Kalibrierfaktor berechnet. Vor der Einleitung der Formiatlösung wurde die Elektrodenoberfläche mit  $\text{CO}_{\text{ads}}$  belegt, um heterogene Reaktionen zu unterbinden. Ein Einfluss von Methanol auf die Sensitivität für Methylformiat wurde nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse für die Stromeffizienzen sind in den Diagrammen 4.21 (a) für  $\text{CO}_2$  und (b) für  $\text{CHOOCH}_3$  illustriert. Innerhalb der geschätzten relativen Messunsicherheit von jeweils maximal 10 % beträgt die  $\text{CO}_2$ -Effizienz bei 30 °C nur ca. 50 %. Sie steigt mit zunehmender Temperatur an und erreicht bei 90 °C bis zu 80 %. Die umgekehrte Temperaturabhängigkeit zeigt die Effizienz von  $\text{CHOOCH}_3$ . Sie liegt bei 30 °C mit etwa 60 % am höchsten und sinkt mit der Temperaturerhöhung. Ab 70 °C fließen weniger als 10 % der elektrischen Ladung für die Bildung von Methylformiat. Innerhalb der Messungenauigkeit addieren sich die Effizienzen der beiden Produktspezies bei 30 °C und 50 °C zu 100 %. Dies belegt, dass das Kalibrierverfahren korrekt ist. Bei den höheren Temperaturen ist die Summe der Effizienzen etwas niedriger. Ferner ist der Trend zu erkennen, dass positivere Potenziale die Effizienz von  $\text{CO}_2$  erhöhen, während die Effizienz von Methylformiat eine Abnahme erfährt.

## 4.8 Reaktionsmechanismen

Die beobachteten Tafelsteigungen zwischen 70 und 140 mV/dec sind in Übereinstimmung mit den Resultaten von Modell-Untersuchungen. Herrero et al. berichteten von Werten



**Abbildung 4.21:** Faradaysche Stromeffizienz für Kohlendioxid (a) und Methylformiat (b) in Abhängigkeit vom Elektrodenpotenzial bei verschiedenen Temperaturen: 1) 30 °C, (2) 50 °C, (3) 70 °C, (4) 90 °C.

zwischen 60 und 120 mV/dec bei der Methanoloxidation an Platin-Einkristallen verschiedener Orientierung [84]. Chrzanowski et al. [123] verwendeten Pt-Einkristalle, auf denen Ru-Partikel abgeschieden waren und erhielten unabhängig von der Pt-Orientierung 60 mV/dec. Für PtRu/C-Elektroden in einer Brennstoffzelle fanden Khazova et al. eine Tafelsteigung von 170 mV/dec [85]. Die genannten Autoren bestätigen auch das Phänomen, dass die Tafelsteigung bei positiven Potenzialen beträchtlich höher ist. Es wurde vorgeschlagen, dass die mit dem Potenzial zunehmende Oxidierung der Elektrodenoberfläche für dieses Verhalten verantwortlich ist [84]. Interessanterweise verschiebt sich in Abbildung

4.11 das Potenzial, bei dem die Tafelgerade abknickt, in demselben Maße mit der Temperatur zu negativeren Werten wie sich das Peakpotenzial der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Oxidation (Abb. 3.2) verschiebt. Da für die letztere Reaktion die Adsorption von sauerstoffhaltigen Spezies als ratenbestimmender Schritt vermutet wird, scheint möglicherweise auch das Tafelverhalten von der Oxidbildung auf der PtRu-Oberfläche beeinflusst zu werden. Schmidt et al. [124] fassen ihre Tafel-Analyse an kolloidalen PtRu-Legierungspartikeln wie folgt zusammen: Die Tafelsteigungen  $< 130 \text{ mV/dec}$  sind typisch für einen faradayschen Prozeß als ratenbestimmender Schritt wie die oxidative Desorption des  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Die hohen Tafelsteigungen dagegen seien das Resultat der zunehmenden Blockierung der Oberfläche für die dissoziative Adsorption des Methanols aufgrund von Oberflächenoxiden. Diese Schlussfolgerung wird von Bagotzky et al. [57] bestätigt. Sie erhielten an einer Pt-Elektrode einen proportionalen Zusammenhang zwischen dem negativen Logarithmus der Stromdichte und dem Bedeckungsgrad mit Sauerstoff. Auch neuere IR-Untersuchungen an Pt liefern Hinweise, dass bei hohen Potenzialen stark adsorbierendes Wasser die Methanoladsorption erschwert [34].

Eine andere Erklärung der hier gefundenen hohen Tafelsteigungen könnten die Transportbedingungen in der Gasdiffusionselektrode der Brennstoffzelle sein. Der im Vergleich zu Modellsystemen erschwerte Antransport von Methanol zur Elektrodenoberfläche könnte bei hohen Stromdichten zur Diffusionslimitierung führen. Eine deutliche Abnahme der Methanolkonzentration in der Anodenschicht einer Brennstoffzelle mit zunehmender Stromdichte wurde beispielsweise von Gogel et al. [125] berichtet. Dass ein solcher Effekt (zumindest teilweise) wirksam ist, könnte die in Abbildung 4.11 sichtbare Abweichung der Tafelsteigung von der Geraden erklären.

Weitere Schlüsse über die Reaktionsmechanismen können aus der Betrachtung der scheinbaren Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen gezogen werden. Die ersteren mit Werten zwischen 35 und 75 kJ/mol werden von zahlreichen Studien in der Literatur bestätigt [64, 116, 126]. An Pt(111)/Ru-Elektroden wurden die Aktivierungsenergien bei den Elektrodenpotenzialen von 0,25 V, 0,31 V und 0,49 V zu jeweils 72, 65 und 50 kJ/mol bestimmt [123] - in guter Übereinstimmung mit den Werten in Abbildung 4.15 bei gleichem Potenzial. Unterschiedliche Potenzialabhängigkeiten wurden hingegen in [126] für Pt(100)/Ru und Pt(110)/Ru festgestellt. Dies unterstreicht die starke Abhängigkeit der Oxidationsreaktion von der Oberflächenorientierung. Sowohl die Abnahme der Aktivierungsenergie bei Erhöhung des Elektrodenpotenzials als auch der gleichzeitige Anstieg der Reaktionsordnung deutet darauf hin, dass eine Verschiebung des reaktionsbestimmenden Schritts mit dem Elektrodenpotenzial stattfindet. Aus der Tatsache, dass die Onset-Potenziale der Oxidation von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  mit denen der Oxidation von Methanol bei allen untersuchten Temperaturen übereinstimmen (s. Abb. 4.3), wurde gefolgert, dass bei

negativen Potenzialen die Oxidation von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  bestimmender Reaktionsschritt ist. Dies ist in Übereinstimmung mit einer gegen 0 tendierenden Reaktionsordnung für Methanol. Dagegen deuten die niedrigeren Aktivierungsenergien bei positiven Potenzialen darauf hin, dass ein anderer Prozess bestimmend wird. Vermutlich ist es die Adsorption von Methanol. Dies würde ebenfalls in Einklang mit den Reaktionsordnungen stehen, die nun gegen 1 streben. In Abbildung 4.15 ist zusätzlich der Wert der Aktivierungsenergie bei OCP eingetragen, der mit den Werten bei hohen Potenzialen in etwa übereinstimmt. Zwar entspricht ersterer der Adsorptionsenergie bei unbedeckter Oberfläche, im Gegensatz zu den positiven Potenzialen. Außerdem hat das Elektrodenpotenzial einen Einfluss auf die Methanoldissoziation. Dennoch unterstützt die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien die Annahme der Methanoladsorption als ratenbestimmenden Schritt.

Die Analyse des Prä-Exponentialfaktors, d.h. des Entropie-Umsatzes, lieferte bei niedrigen Potenzialen eine sehr starke Potenzialabhängigkeit. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion in diesem Bereich nicht vom Ladungsdurchtritt bestimmt ist, sondern von der Weiterreaktion eines Intermediats. Die Konzentration dieses Oberflächenkomplexes wird durch das Potenzial beeinflusst [121], in Übereinstimmung mit der beobachteten Potenzialabhängigkeit der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung in Abbildung 4.9. Auch der steile Abfall der Aktivierungsenergie in Abbildung 4.15, der einem außergewöhnlich hohen Durchtrittsfaktor von ca. 2 entspricht, indiziert komplexere Phänomene als Ladungsdurchtritt. Oberhalb von ca. 0,5 V ist die Potenzialabhängigkeit sowohl des Prä-Exponentialfaktors als auch der Aktivierungsenergie geringer, entsprechend einem faradayschen Prozess.

Zu dem gleichen zweigeteilten Reaktionsschema kamen Dubau et al. [64] sowie Khazova et al. [85], letztere anhand der Potenzialabhängigkeit der Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien bei der Methanoxidation auf PtRu/C (ao 1:1, 40 wt.%) in einer Brennstoffzelle. Allerdings sind ihre Aktivierungsenergien bei 0,5 V mit 21-24 kJ/mol deutlich niedriger als hier trotz des identischen Katalysators.

Das Experiment mit isotopenmarkiertem Kohlenmonoxid in Abbildung 4.18 zeigt, dass nach ca. 30 Sekunden die Bildung von  $\text{CO}_2$  aus Volumen-Methanol schneller verläuft als die Bildung von  $\text{CO}_2$  aus dem prä-adsorbierten  $^{13}\text{CO}_{\text{ads}}$ , obwohl dessen Bedeckungsgrad immer noch größer ist als 0,5. Diese Feststellung unterstützt, dass die MOR nicht über einen simplen linearen Pfad verläuft, dessen Rate proportional zum Bedeckungsgrad mit  $\text{CO}_{\text{ads}}$  wäre. Sie zeigt, dass der überwiegende Teil des detektierten  $\text{CO}_2$  aus der Oxidation eines sehr reaktiven Intermediats stammt, während große Teile der Oberfläche mit träge reagierendem  $\text{CO}_{\text{ads}}$  bedeckt sind. Die nach diesem Experiment durchgeführte oxidative Desorption der noch vorhandenen  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Spezies (s. Abb. 4.19) deutet in die selbe Richtung. Sie ergibt, dass  $^{13}\text{CO}_{\text{ads}}$  energetisch stabiler auf der Oberfläche ist als  $^{12}\text{CO}_{\text{ads}}$ .

---

Das Schema des parallelen Reaktionsmechanismus soll im abschliessenden Kapitel im Zusammenhang mit der Pulstechnik für die DMFC eingehender diskutiert werden.



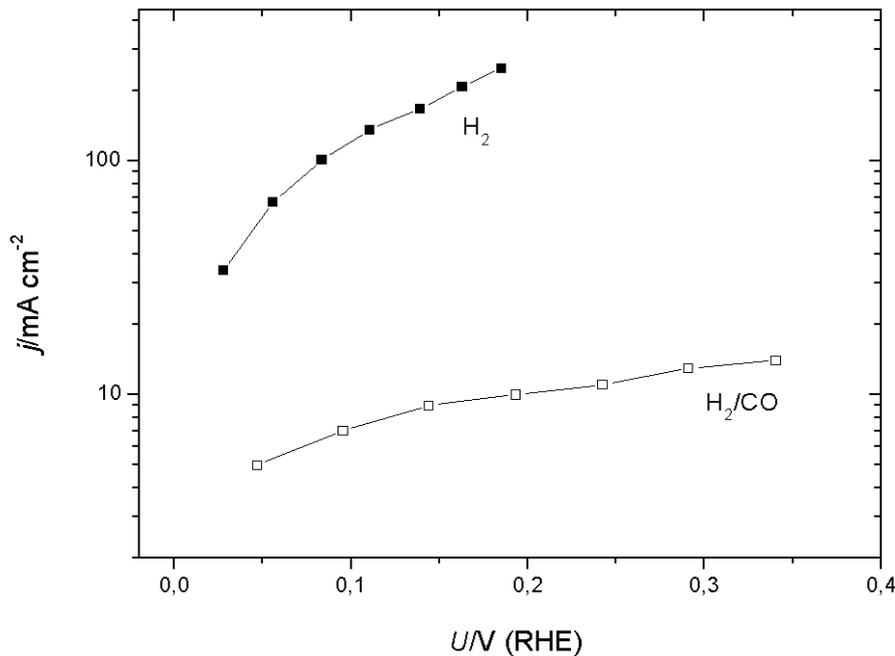
# 5 Pulsmethode für Betrieb mit Reformatgas

Die in Kapitel 3 berichtete Potenzialabhängigkeit der CO-Oxidation ist die Grundlage einer Pulstechnik, durch die die CO-Toleranz der I-DMFC gesteigert werden kann. Im ersten Abschnitt des folgenden Kapitels wird das Funktionsprinzip dieser Methode vorgestellt. Anschliessend werden die Ergebnisse von elektrochemischen Pulsmessungen berichtet, die das Potenzial der Pulstechnik demonstrieren. Der Einfluss der Parameter Pulsdauer und Pulsperiode auf die Stromtransienten wurde untersucht. Gegenstand des nächsten Abschnitts sind die DEMS-Messungen der CO<sub>2</sub>-Entwicklung. Diese ermöglichen zum Einen Rückschlüsse auf den Verlauf des Bedeckungsgrades der PtRu/C-Oberfläche mit adsorbiertem CO. Damit können detaillierte Aussagen über den Reaktionsmechanismus gemacht werden. Zum Anderen dient die Kombination der chronoamperometrischen und der DEMS-Messungen dazu, die während des Pulses verbrauchte Menge an H<sub>2</sub> zu quantifizieren. Daraus werden am Ende dieses Kapitels Rahmenbedingungen an die Pulsparameter für eine effiziente Anwendung der Pulstechnik abgeleitet.

## 5.1 Erhöhung der CO-Toleranz durch oxidatives Pulsen

Die erste Stufe der Reformierung von Kohlenwasserstoffen, die katalytische Dampfreformierung mit anschließendem Wasser-Gas Shift-Prozess, liefert Wasserstoff, der 0,5 - 1 % Kohlenmonoxid enthält. Der Einfluss eines CO-Gehalts von 1 % auf die anodische Oxidation von Wasserstoff an einem PtRu/C-Katalysator ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Bei  $U = 0,05$  V führt die Zugabe von CO zu einer Verringerung der Stromdichte auf 9 % des Wertes bei reinem Wasserstoff. Mit positiver werdendem Potenzial sinkt dieses Verhältnis weiter ab, bis schließlich bei  $U = 0,2$  V nur noch 4 % des Stromes von reinem Wasserstoff fließen. Die halblogarithmische Auftragung zeigt für reinen Wasserstoff bei hohen

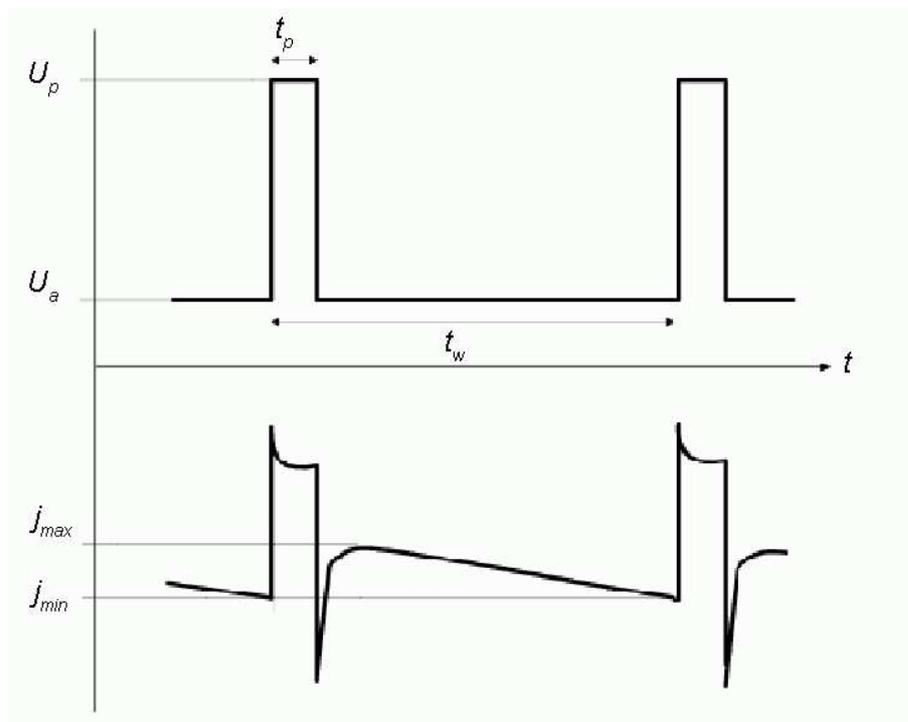
Überpotenzialen eine Tafelsteigung von 270 mV/dec. Dagegen beträgt die Tafelsteigung bei der Oxidation des  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Gemischs 680 mV/dec.



**Abbildung 5.1:** Elektrochemische Ströme der Oxidation von Wasserstoff an einem PtRu/C-Katalysator in einer PEM-Brennstoffzelle in Abhängigkeit vom Anoden-Potenzial; bei reinem Wasserstoff (volle Symbole) und bei einem Gemisch von Wasserstoff und 1 % CO (offene Symbole);  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Das Prinzip der Pulsmethode zur Erhöhung der CO-Toleranz der PEM-Brennstoffzelle ist in Abbildung 5.2 schematisiert. Die Skizze beschreibt den Verlauf des Anodenpotenzials und des Stromes beim periodischen Pulsen. Das Anoden-Arbeitspotenzial der im potenziostatischen Modus betriebenen Zelle beträgt  $U_a$ . Für die Pulsdauer  $t_p$  wird das Potenzial auf  $U_p$  erhöht. Die Zeitdauer zwischen dem Beginn zweier aufeinanderfolgender Pulse ist auf die Periode  $t_w$  eingestellt. Die Strategie der Pulsmethode besteht darin, den Bedeckungsgrad der beim Arbeitspotenzial  $U_a$  adsorbierten CO-Moleküle während eines kurzen Sprungs auf ein Potenzial, beim dem CO zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird, zu reduzieren. Dadurch wird die Blockierung der Katalysatorplätze für die Adsorption von Wasserstoff verringert und infolge dessen steigt unmittelbar nach dem Puls der  $\text{H}_2$ -Oxidationsstrom auf den Wert  $j_{max}$ . Die erneut einsetzende Zunahme der CO-Bedeckung durch Readsorption aus der Gasphase lässt den Strom schließlich wieder auf den Wert  $j_{min}$  absinken, bis der nächste Puls angelegt wird.

Im Experiment wurde für das Arbeitspotenzial der Wert  $U_a = 0,1\text{ V}$  vs RHE und



**Abbildung 5.2:** Schematisches Diagramm der Pulstechnik. Das Anoden-Potenzial wird für die Pulsdauer  $t_p$  vom Arbeitspotenzial  $U_a$  auf das Pulspotenzial  $U_p$  erhöht. Die Zeitdauer zwischen dem Beginn zweier aufeinanderfolgender Pulse wird mit  $t_w$  bezeichnet. Die entsprechende Stromantwort ist ebenfalls skizziert.

für das Pulspotenzial der Wert  $U_p = 0,7$  V vs RHE eingestellt. Dies entspricht den Bedingungen einer Brennstoffzelle, die mit Wasserstoff und Luftsauerstoff betrieben wird. Typischerweise wird als Arbeitspunkt einer Brennstoffzelle ein solcher Strom gewählt, der gleichzeitig eine große Leistung und eine große elektrische Effizienz, d.h. eine hohe Zellspannung ermöglicht. Dieser Kompromiss wird mit Strömen verwirklicht, die unterhalb des Leistungsmaximums liegen (vgl. Abb. 6.3). Die Spannung der Vollzelle ist die Differenz der Potentiale der Anode und der Kathode. Eine hohe Zellspannung (im Bereich von 0,5 - 0,7 V) bedeutet somit ein niedriges Anodenpotenzial. Bei  $T = 80$  °C beginnt die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> erst bei einem Potenzial von 0,3 V vs RHE. Da die Adsorptionenthalpie für CO bedeutend negativer ist als für H<sub>2</sub>, wird der Katalysator bei  $U_a = 0,1$  V vs RHE fast vollständig von CO bedeckt. Das gewählte Pulspotenzial der Anode von 0,7 V vs RHE ist positiver als das Potenzial des CO-stripping-Peaks (s. Abbildung 5.13). Ein solches Pulspotenzial läßt sich im technischen Vollzellenbetrieb durch einfaches Kurzschließen der Brennstoffzelle erreichen. Durch diesen Vorgang geht die Zellspannung gegen null und somit ist der Potenzialabfall an der Anode ungefähr gleich groß wie der an der Kathode (bei geringem ohmschen Anteil). Man kann dabei die Reaktionsbedingungen

so vorgeben, dass die Kinetik der Sauerstoffreduktion an der Kathode weitaus weniger gehemmt ist als die der Wasserstoffoxidation an der mit CO bedeckten Anode. Der Kurzschlussstrom ist deshalb mit weitaus größeren Überspannungen an der Anode als an der Kathode verbunden, was in hohen Anodenpotenzialen resultiert.

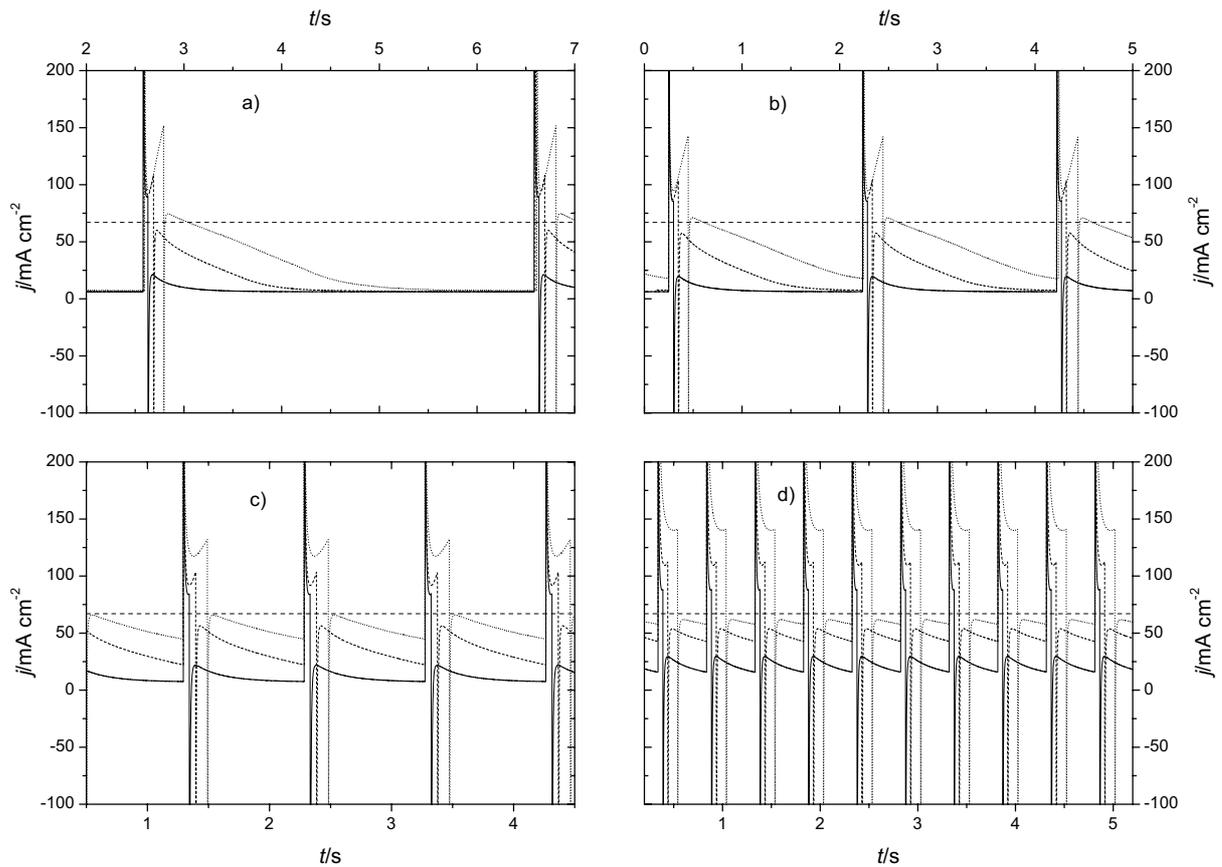
Da sich die Pulstechnik durch einfaches Kurzschliessen realisieren lässt, verlangt sie keine äußere Zuführung von Energie. Lediglich der unbedeutende Stromverbrauch des elektrischen Puls-Relais muss in Kauf genommen werden [18]. Zudem ist es möglich, die während des Pulses freiwerdende elektrische Energie in einem Kondensator zu speichern und somit nutzbar zu machen.

## 5.2 Elektrochemische Messungen

Zur Untersuchung der Pulstechnik wurden in einer Halbzellenanordnung anodische Spannungspulse von 0,1 V vs RHE auf 0,7 V vs RHE angelegt. Die Pulsdauer wurde im Intervall von  $40 \text{ ms} < t_p < 200 \text{ ms}$  in Stufen von 10 ms variiert. Jeweils eine solche Messreihe wurde bei  $t_w = 0,5 \text{ s}$ ,  $t_w = 1 \text{ s}$ ,  $t_w = 2 \text{ s}$  und  $t_w = 4 \text{ s}$  aufgenommen. Abbildung 5.3 zeigt den Stromverlauf bei periodisch gepulstem Betrieb mit der Pulsdauer von 50, 100 und 200 ms. Jedes der vier Diagramme enthält die Ergebnisse für eine der vier verwendeten Wiederholzeiten  $t_w$ .

Die Antwort des Stroms auf den Spannungspuls setzt ein mit einem kurzzeitigen scharfen Strommaximum. Darauf folgt ein mit zunehmender Periode stärker ausgeprägter linearer Anstieg. Unmittelbar nach dem Puls wird ein kurzer kathodischer Strom registriert. Diesem folgt ein anodisches Strommaximum  $j_{max}$ , das deutlich über dem Strom vor dem Puls liegt. Der Betrag von  $j_{max}$  nimmt mit der Dauer des angelegten Pulses zu. Nach diesem Maximum fällt der Strom relativ langsam linear ab. Er benötigt bis zu 2 s, bis er wieder den konstanten Wert des Stromes ohne Pulsen erreicht hat. Dieser abnehmende Transient hat in jedem Fall etwa die selbe Steigung. Aus diesem Grund stellt sich bei kleinen Maxima der ursprüngliche Strom schneller wieder ein.

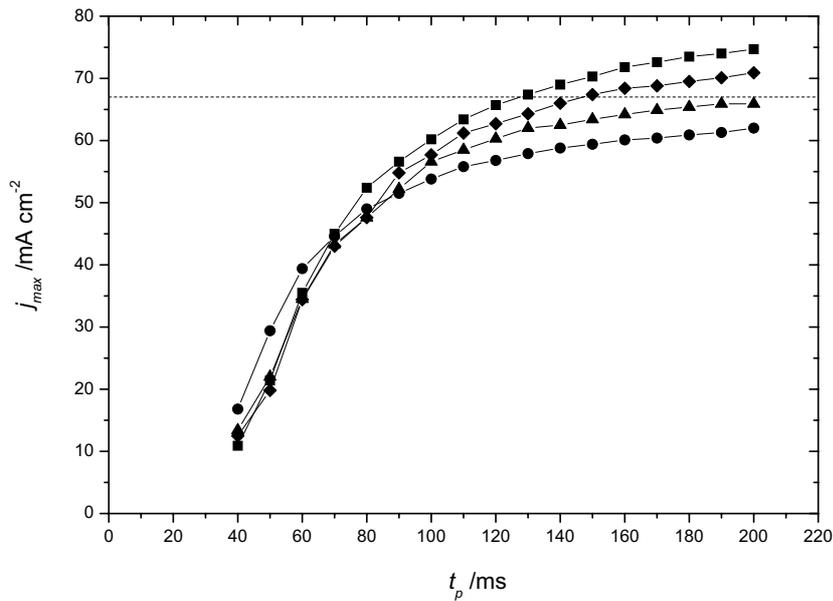
Die scharfen Peaks zu Beginn und nach dem Puls entsprechen der Umladung der elektrochemischen Doppelschicht aufgrund des Potenzialsprungs. Die nach dem anodischen Peak fließenden Pulsströme können aus der Oxidation von prä-adsorbiertem  $\text{CO}_{ads}$ , von Wasserstoff sowie von CO aus dem Gasgemisch herrühren. Die signifikante Zunahme des  $\text{H}_2$ -Oxidationsstromes nach dem Puls verdeutlicht die erzielte Erhöhung der CO-Toleranz. Diese zieht sich über einen Zeitraum hin, der bei weitem länger ist als die zu ihrer Erzeugung benötigte Pulsdauer.



**Abbildung 5.3:** Stromverlauf während des gepulsten Betriebs der mit Wasserstoff und 1 % CO bespeisten Halbzelle. Durchgezogene Linie:  $t_p = 50$  ms, gestrichelte Linie:  $t_p = 100$  ms, gepunktete Linie:  $t_p = 200$  ms; a)  $t_w = 4$  s, b)  $t_w = 2$  s, c)  $t_w = 1$  s, d)  $t_w = 0,5$  s. Die gestrichelte waagrechte Linie entspricht dem Oxidationsstrom von reinem Wasserstoff bei  $U = 0,1$  V.

Die Abhängigkeit der Höhe des Strompeaks  $j_{max}$  nach dem Puls von den Parametern  $t_w$  und  $t_p$  ist in Abbildung 5.4 wiedergegeben. Bei jeder Pulsperiode steigt  $j_{max}$  zwischen  $t_p = 40$  ms und  $t_p = 80$  ms mit der Pulsdauer linear an. Ab  $t_p > 80$  ms verringert sich der Zuwachs deutlich und  $I_{max}$  strebt einem Sättigungswert zu, der im Bereich des Stromes von reinem Wasserstoff liegt. Dieser Sättigungswert nimmt mit längerem Abstand zwischen den Pulsen zu. Für  $t_w = 2$  s und  $t_w = 4$  s wird sogar der Wert des Stromes von reinem Wasserstoff übertroffen. Ein solches Phänomen wurde auch von Huber [127] beobachtet.

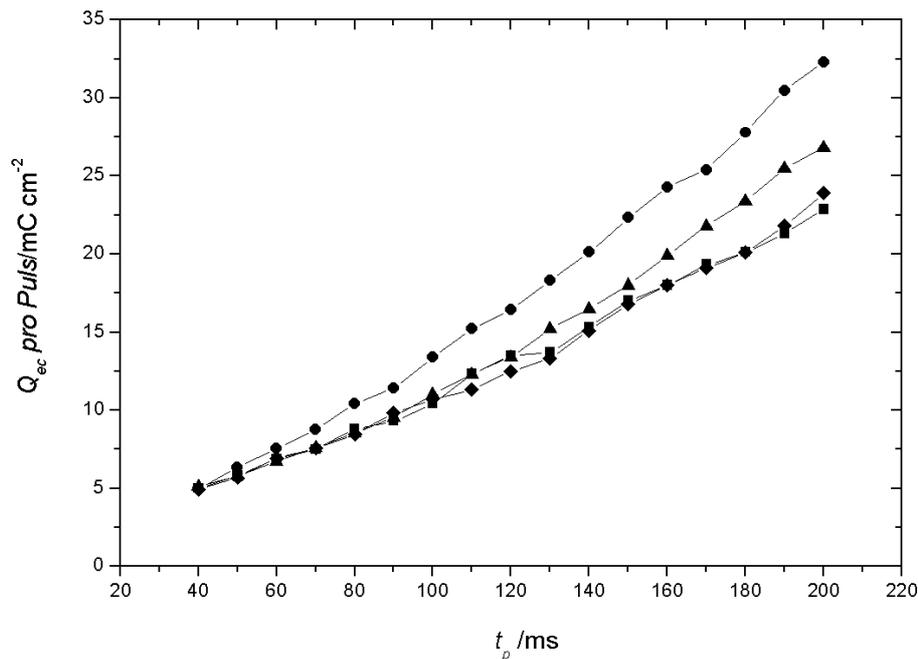
Die Ladung, die während eines Pulses umgesetzt wird, ist nicht nur eine Funktion der Pulslänge, sondern hängt ebenfalls von der Zeitdauer zwischen zwei Pulsen ab. Ein Vergleich zwischen den Stromtransienten während eines Pulses der Dauer  $t_p = 200$  ms für



**Abbildung 5.4:** Strommaximum nach dem Puls in Abhängigkeit von der Pulsdauer bei der Pulsperiode  $t_w = 0,5$  s (Kreise),  $t_w = 1$  s (Dreiecke),  $t_w = 2$  s (Rauten) und  $t_w = 4$  s (Quadrate). Die gestrichelte waagrechte Linie zeigt den Strom bei Betrieb mit reinem Wasserstoff.

$t_w = 4$  s und  $t_w = 0,5$  s (s. Abb. 5.3 (a) und (d)) zeigt, dass der Pulsstrom bei der langen Wartezeit nach der Doppelschichtaufladung auf ein ausgeprägtes Minimum abfällt und dann wieder linear ansteigt. Der unmittelbar vor dem Puls auf dem niedrigst möglichen Wert liegende Strom  $I_{min}$  deutet daraufhin, dass die CO-Bedeckung bereits ihren Maximalwert erreicht hat. Wird der Puls hingegen zu einem Zeitpunkt angelegt, wo noch nicht der ursprüngliche Strom des ungeladenen Betriebs erreicht ist, da die vollständige  $CO_{ads}$ -Bedeckung noch nicht wiederhergestellt ist, dann fließen während des Pulses unmittelbar nach der Doppelschichtaufladung höhere Ströme. In Abbildung 5.5 ist die pro Puls umgesetzte elektrochemische Ladung gegen die Pulsdauer aufgetragen. Die Menge der Pulsladung verläuft für  $t_w = 4$  s und  $t_w = 2$  s identisch. Bei den kurzen Wartezeiten hingegen wird während eines Pulses gleicher Dauer mehr Ladung umgesetzt. Allgemein gilt: Je größer der Strom unmittelbar vor dem Zeitpunkt ist, bei dem der Puls angelegt wird, desto größer ist die während des Pulses umgesetzte Ladung. Ferner sieht man, dass für alle vier Perioden die Pulsladung nicht linear mit der Pulsdauer zunimmt, sondern um immer größere Beträge ansteigt.

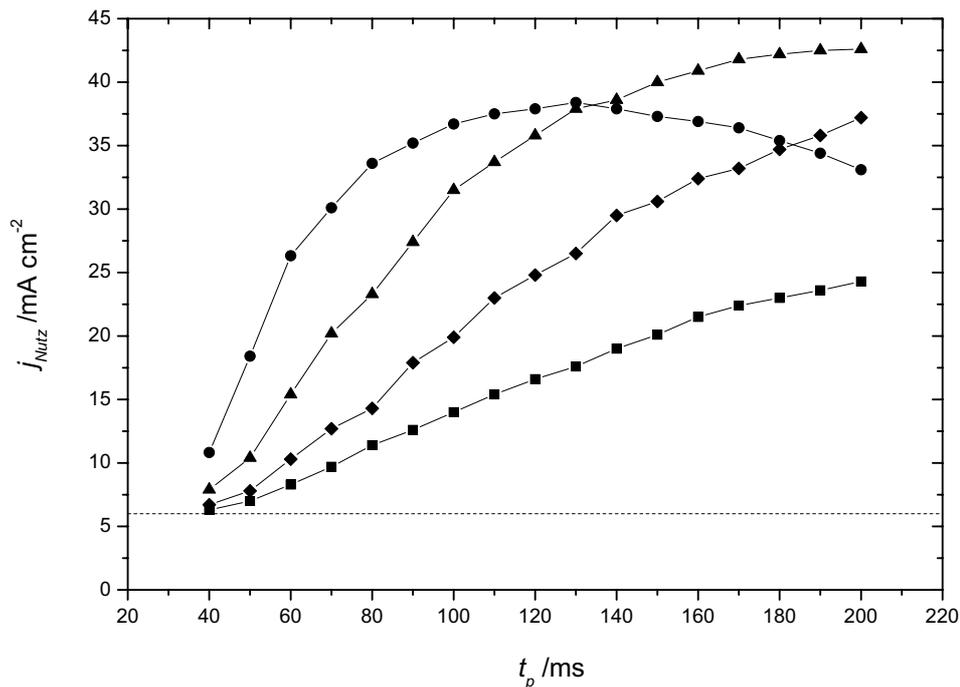
Um den Leistungsgewinn durch das Pulsen zu quantifizieren, muss die bei  $U = 0,1$  V fließende Ladung über die gesamte Pulsperiode  $t_w$  gemittelt werden. (Der Kurzschlussstrom während des Pulses wird hier nicht mitberücksichtigt.) Abbildung 5.6 illustriert diesen gemittelten nutzbaren Strom  $j_{Nutz}$  in Abhängigkeit der Pulsparameter



**Abbildung 5.5:** Elektrochemische Ladung, die während eines Pulses umgesetzt wird in Abhängigkeit von der Pulsdauer bei der Pulsperiode  $t_w = 0,5$  s (Kreise),  $t_w = 1$  s (Dreiecke),  $t_w = 2$  s (Rauten) und  $t_w = 4$  s (Quadrate).

$t_w$  und  $t_p$ . Für sehr kleine Pulsdauern und Pulsperioden von 2 s und 4 s liegt der nutzbare Strom leicht unterhalb des Stromes bei ungepulstem Betrieb. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Stromgewinn nach den Pulsen geringer ist als der Verlust aufgrund des Stromausfalls während der Kurzschlusszeit. Bei den beiden längsten Pulsperioden steigt der nutzbare Strom mit der Pulszeit im untersuchten Intervall kontinuierlich an. Für  $t_w = 1$  s scheint jedoch ein Sättigungswert erreicht zu werden. Für  $t_w = 0,5$  s erreicht die Kurve ein Maximum bei  $t_p = 130$  s und fällt mit weiterer Erhöhung der Pulsdauer ab. Offensichtlich wird dann der Einfluss der nicht nutzbaren Kurzschlusszeit  $t_p$  gravierender. Der größte mittlere Strom wird erzielt für  $t_w = 1$  s und  $t_p = 200$  ms und beträgt  $43 \text{ mA/cm}^2$ . Im Vergleich mit dem Wert von  $7 \text{ mA/cm}^2$  bei ungepulstem Betrieb entspricht dies einer Steigerung der Leistung um den Faktor 6. Außerdem bedeutet dieser Stromwert, dass 64 % der Leistung von reinem Wasserstoff erreicht wird. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von 70 %, das Carrette et. al [18] unter ähnlichen Bedingungen erhalten haben.

Der Einfluss der Doppelschichtaufladung am PtRu/C-Katalysator wurde durch ein Potenzi sprung-Experiment abgeschätzt. Dabei befand sich Argon in der Anode und das Potenzial wurde sprunghaft von 0,1 V auf 0,25 V erhöht. Diagramm 5.7 zeigt den Stromverlauf der Doppelschichtaufladung nach dem Potenzi sprung. Aufgetragen sind



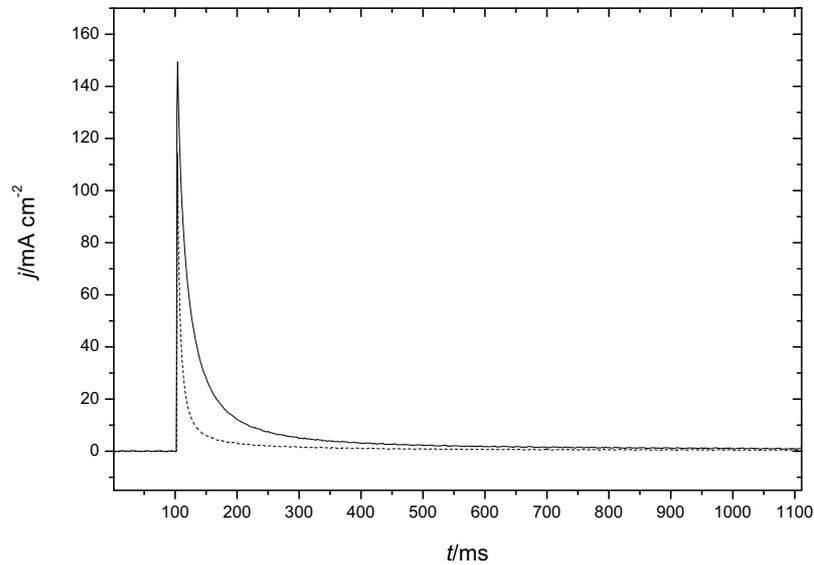
**Abbildung 5.6:** Nutzbarer Strom in Abhängigkeit von der Pulsdauer bei der Pulsperiode  $t_w = 0,5$  s (Kreise),  $t_w = 1$  s (Dreiecke),  $t_w = 2$  s (Rauten) und  $t_w = 4$  s (Quadrate);  $j_{\text{Nutz}}$  ergibt sich aus der Mittelung der zwischen zwei Pulsen fließenden Ladung über die gesamte Pulsperiode. Die gestrichelte waagrechte Linie zeigt den Strom bei ungepulstem Betrieb.

die Ladeströme für eine freie und für eine vollständig mit CO bedeckte Katalysatoroberfläche. Das Zielpotenzial von 0,25 V liegt negativ vom Beginn der CO-Oxidation, so dass keine Strombeiträge durch CO-Oxidation entstehen. Die Kapazität des CO-bedeckten Katalysators beträgt 30 % der Kapazität des CO-freien Katalysators. Die Zeit, die benötigt wird, um den CO-bedeckten Katalysator auf 90 % seiner Gesamtladung aufzuladen, ist 70 ms.

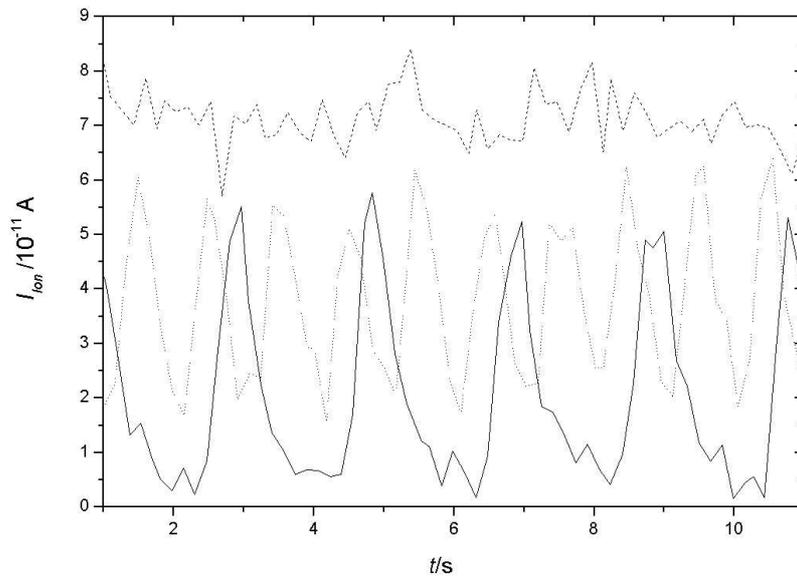
### 5.3 DEMS-Untersuchungen

Eine genauere Aufklärung des Mechanismus der Pulstechnik verlangt u.a. die Beantwortung der Frage, in welchem Umfang die CO-Bedeckung durch einen anodischen Puls reduziert wird. Von einem technischen Gesichtspunkt ist darüberhinaus die Frage relevant, wie groß die Menge an Wasserstoff ist, die während eines Kurzschluss-Pulses oxidiert wird. Diese Menge stellt einen Verlust dar, der bei der Beurteilung der Gesamteffizienz der Pulsmethode berücksichtigt werden muss. Die Wahl der optimalen Pulsparameter muss

sich neben der Maximierung des Stromgewinns auch an der Minimierung des Wasserstoffverbrauchs während des Pulses orientieren.

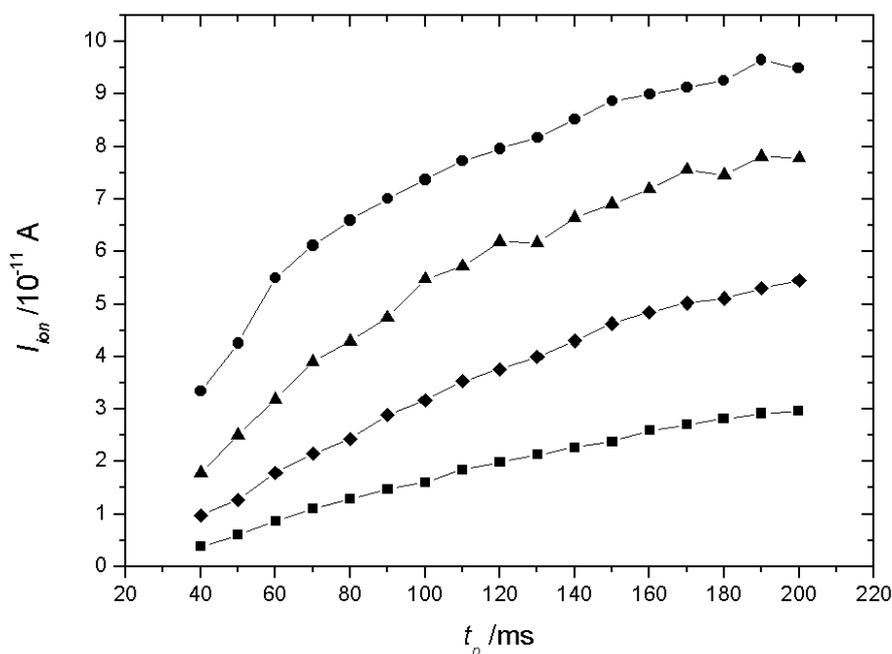


**Abbildung 5.7:** Stromtransienten bei einem Potentialsprung von 0,1 V auf 0,25 V in Argonatmosphäre bei freier Katalysatoroberfläche (durchgezogene Linie) und bei vollständig mit CO bedeckter Katalysatoroberfläche (gestrichelte Linie).



**Abbildung 5.8:** Ionenstrom für  $m/z = 44$  beim periodischen Pulsen mit  $t_p = 100$  ms und  $t_w = 2$  s (durchgezogene Linie),  $t_w = 1$  s (gepunktete Linie),  $t_w = 0,5$  s (gestrichelte Linie).

Für diese weitergehenden Untersuchungen wurde der DEMS-Sensor mit dem Kapillar-Einlasssystem am Anodenausgang verwendet und der Ionenstrom für  $m/z = 44$  detektiert. Drei beispielhafte Messungen der durch das Pulsen hervorgerufenen  $\text{CO}_2$ -Bildung sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Aus dem Graphen wird deutlich, wie mit abnehmender Wartezeit zwischen den Pulsen die peakförmigen Transienten der Ionenströme zu überlappen beginnen, bis schließlich nur noch ein integrales Signal aufgenommen werden kann. Abbildung 5.9 zeigt den über die gesamte Pulsperiode  $t_w$  gemittelten Ionenstrom für den untersuchten Parameterraum. Die mittlere freigesetzte  $\text{CO}_2$ -Menge steigt mit zunehmender Pulsfrequenz sowie mit zunehmender Pulsdauer an. Der  $\text{CO}_2$ -Strom wächst allerdings nicht proportional mit  $t_p$ , sondern steigt mit zunehmender Pulsdauer immer weniger steil an. Offensichtlich ist die  $\text{CO}$ -Oxidationsrate zu Beginn eines Pulses am größten und nimmt dann monoton ab.



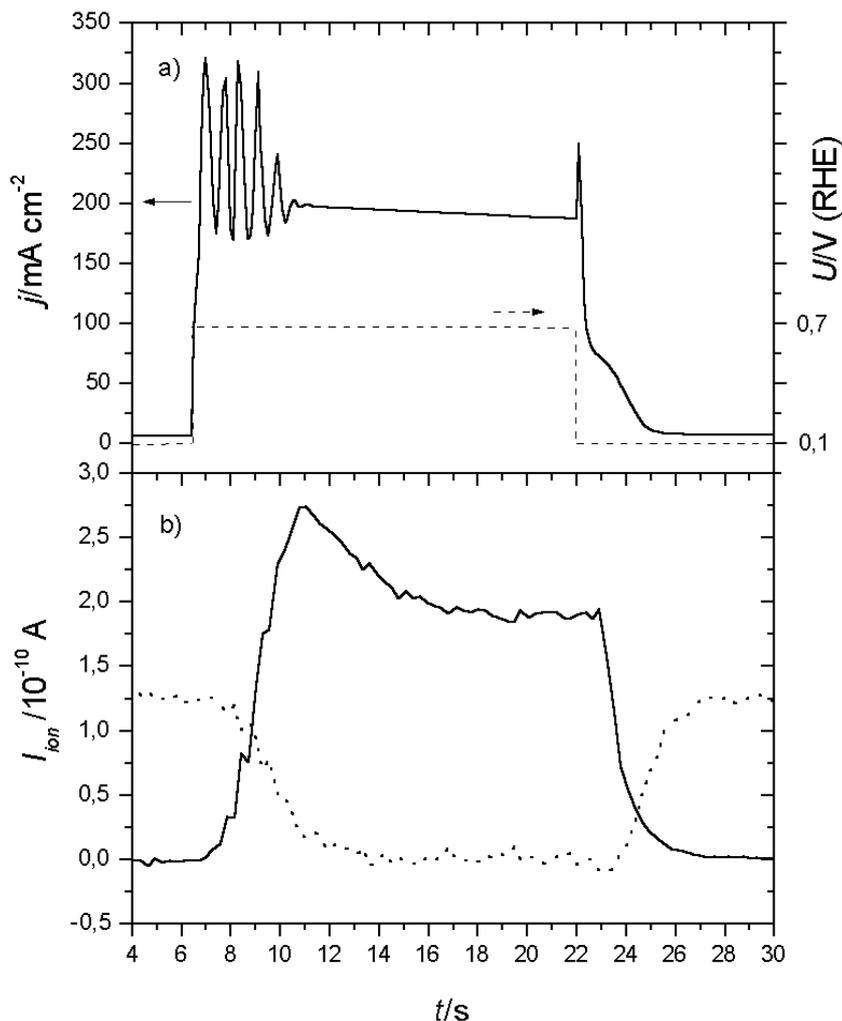
**Abbildung 5.9:** Mittelwert des Ionenstroms für  $m/z = 44$  beim periodischen Pulsen in Abhängigkeit von der Pulsdauer  $t_p$  bei  $t_w = 0,5$  s (Kreise),  $t_w = 1$  s (Dreiecke),  $t_w = 2$  s (Rauten) und  $t_w = 4$  s (Quadrate).

Um abschätzen zu können, in welchem Maße bei periodischem Pulsen im  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Gemisch die Oxidation von  $\text{CO}$  aus der Gasphase zur Bildung von  $\text{CO}_2$  beiträgt, wurden lange Pulse mit einer Pulsdauer von mehreren Sekunden angelegt. Abbildung 5.10 (a) illustriert den Verlauf des Potentials und die Antwort des elektrochemischen Stromes. Auffällig sind die unmittelbar nach dem Sprung auf  $U = 0,7$  V einsetzenden Os-

zillationen des Stromes. Dabei handelt es sich um ein in zahlreichen elektrochemischen Systemen auftretendes Phänomen. Oszillationen können z.B. bei der Abscheidung und Auflösung von Metallen [128, 129] oder bei der Elektrooxidation von kleinen organischen Molekülen [130] vorkommen. Deibert et al. [131] beobachteten bei der galvanostatischen Oxidation von  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Gemischen an porösen Platin-Elektroden in 2-molarer Schwefelsäure periodische Potenzial-Oszillationen. Sie untersuchten die Abhängigkeit der Oszillationsperiode von der CO-Konzentration und fanden bei einer Temperatur von  $95\text{ }^\circ\text{C}$  und einer CO-Konzentration von 1 % eine Periode von 0,7 s. Dies ist in Übereinstimmung mit den in Abbildung 5.10 (a) gezeigten Oxidationsströmen, die unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls mit einer Periode von 0,7 s oszillieren. Darüberhinaus wurden vor kurzem auch an PtRu/C-Anoden, die für Brennstoffzellen verwendet werden, periodische Schwingungen entdeckt. Bei Betrieb mit einem  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Gemisch fanden Carrette et al. [18] Strom- und Zhang et al. [132] Potenzialoszillationen.

Abbildung 5.10 (a) zeigt, dass die Oszillationen nach ca. 6 s in einen linear abnehmenden Stromtransienten übergehen. Der anschließende Rücksprung des Potentials auf  $U = 0,1\text{ V}$  bewirkt einen kurzen Anstieg des Stromes, dem ein rascher Abfall auf  $I \approx 80\text{ mA/cm}^2$  folgt. Daran schließt ein weniger steil abfallender Verlauf an, der nach 2,5 s den Strom  $I \approx 10\text{ mA/cm}^2$  erreicht. In Abbildung 5.10 (b) sind die parallel zum elektrochemischen Strom aufgenommenen Ionenströme für  $m/z = 44$  sowie für  $m/z = 12$ , eingezeichnet. Von Letzterem, dem Hauptfragment von CO, wurde der Fragmentanteil des  $\text{CO}_2$ -Ionenstroms auf der Massenzahl 12 subtrahiert. Das Fragmentierungsverhältnis zwischen den Massenzahlen 44 und 12 für  $\text{CO}_2$  wurde nach Einleiten von reinem  $\text{CO}_2$  gemessen und beträgt 83 %. Wie das Diagramm zeigt, ist die Bildung von  $\text{CO}_2$  während des Auftretens der Oszillationen am stärksten und erreicht nach deren Verschwinden einen konstanten Wert bei  $I_{\text{ion}} = 1,9 \cdot 10^{-10}\text{ A}$ . Das DEMS-Signal für die CO-Konzentration im Gasgemisch sinkt bei  $U = 0,7\text{ V}$  auf null ab. Man erkennt jedoch, dass der Signalabfall unmittelbar nach dem Potentialsprung auf 0,7 V ein wenig flacher verläuft, als der Wiederanstieg nach dem Rücksprung des Potentials. Demnach wird zu Beginn des Pulses trotz stärkerer  $\text{CO}_2$ -Bildung weniger CO aus der Gasphase oxidiert als während der zweiten Hälfte des Pulses, wo weniger  $\text{CO}_2$  erzeugt wird.

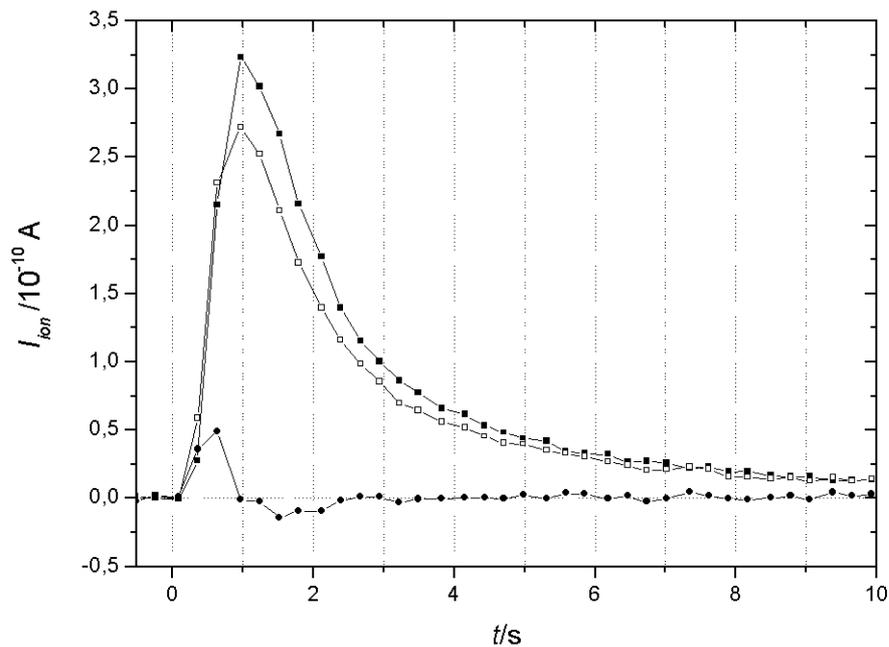
Ein weiterer Prozess, der durch das Pulsieren hervorgerufen werden könnte, ist die CO-Desorption von der Katalysatoroberfläche. Um dessen möglichen Beitrag zu untersuchen, wurde folgendes Protokoll verwendet: Eine Monolage CO wurde bei  $U = 0,1\text{ V}$  auf dem PtRu/C-Katalysator adsorbiert. Danach wurde der Anodenraum mit Argon gespült und das Potenzial wurde in Argon-Atmosphäre sprunghaft auf 0,7 V erhöht. Die parallel verlaufenden Ionenströme für  $m/z = 44$  und  $m/z = 12$  (Rohdaten) sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Zusätzlich ist der Ionenstrom für  $m/z = 12$  nach Subtraktion des Fragment-



**Abbildung 5.10:** a) Potenziostatisches Sprungexperiment von 0,1 V auf 0,7 V: a) Elektrochemischer Strom (durchgezogene Linie) und Anodenpotenzial (gestrichelte Linie), b) Ionenstrom für  $m/z = 44$  (durchgezogene Linie) und  $m/z = 12$  nach Subtraktion des vom  $\text{CO}_2$ -Fragment herrührenden Anteils (gepunktete Linie).

Anteils von  $\text{CO}_2$  aufgetragen.

Ein Vergleich der Ionenladungen liefert das Verhältnis der desorbierten CO-Moleküle zu den oxidierten CO-Molekülen, d.h. zu den entstandenen  $\text{CO}_2$ -Molekülen. Voraussetzung dafür ist, dass das Verhältnis der Kalibrationskonstanten  $K^*$  von CO auf der Massenzahl 12 zur Kalibrationskonstanten von  $\text{CO}_2$  auf der Massenzahl 44 bekannt ist. Dieses kann mit Hilfe von Abbildung 5.10 (b) ermittelt werden. Bei  $t > 18$  s wird nur noch Volumen-CO oxidiert, da die Ionenströme für CO und  $\text{CO}_2$  konstant sind. (Eine Änderung des CO-Bedeckungsgrads hätte ausserdem eine große Erhöhung des  $\text{H}_2$ -Oxidationsstroms zur Folge.) Somit wird pro entstandenem  $\text{CO}_2$ -Molekül genau ein CO-Molekül aus der

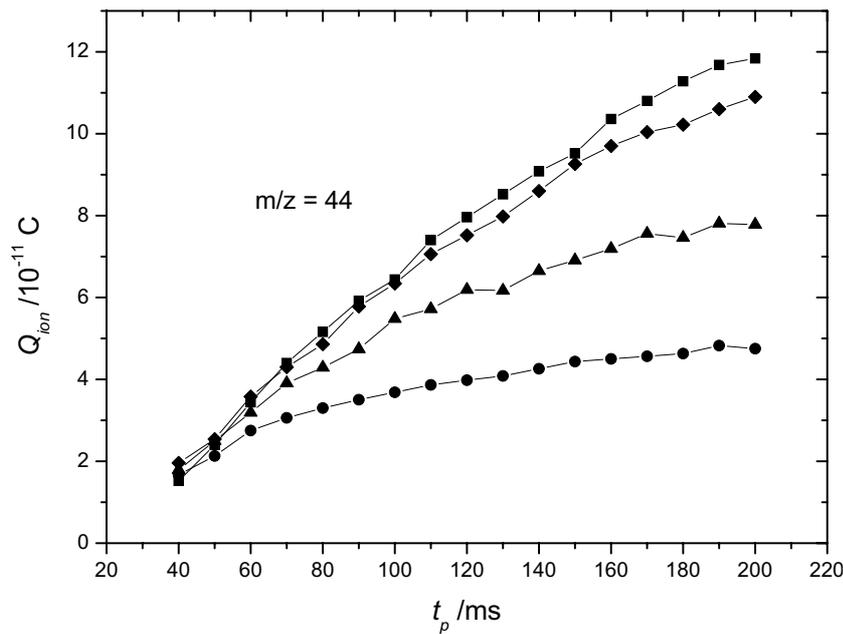


**Abbildung 5.11:** Ionenstrom für  $m/z = 44$  (volle Quadrate) und  $m/z = 12$  (offene Quadrate) bei einem Potentialsprung von 0,1 V auf 0,7 V in Argon-Atmosphäre nach Adsorption einer Monolage CO. Die Kreise zeigen den Ionenstrom für  $m/z = 12$  nach Subtraktion des vom  $\text{CO}_2$ -Fragment herrührenden Anteils.

Gasphase verbraucht. Das Kalibrationsverhältnis ist also gleich dem Verhältnis der Ionenstromänderungen nach dem Rücksprung und beträgt etwa 65 %. D.h. die DEMS-Sensitivität für beide Moleküle unterscheidet sich nur geringfügig, so dass aus dem Netto-CO-Signal in Abbildung 5.11 für  $t > 1$  s ein bedeutender Beitrag von CO-Desorption im Vergleich zur CO-Oxidation ausgeschlossen werden kann.

Für  $t < 1$  s, wenn erst 15 % der  $\text{CO}_2$ -Moleküle gebildet sind, kann keine Aussage gemacht werden. Dort fällt die zeitliche Verschiebung der Signalaufnahme im Massenspektroskop für die beiden Massenzahlen ins Gewicht: Die Signalintegration für  $m/z = 12$  wird erst nach der Signalintegration für  $m/z = 44$ , die 100 ms dauert, durchgeführt. Dann werden von der Datenverarbeitung beide Werte dem selben Messzeitpunkt zugeordnet. Beim steilen Signalanstieg für  $t < 1$  s ändert sich der Ionenstrom in 100 ms stark. Somit ist das etwas später aufgezeichnete Signal für  $m/z = 12$  stets zu hoch als es beim entsprechenden  $\text{CO}_2$ -Strom wirklich war. Das Resultat ist ein zu hoch eingeschätzter CO-Strom. Aus der integrierten CO-Ladung bei  $t < 1$  s kann lediglich eine obere Schranke abgeleitet werden. Man erhält, dass der Anteil der in der ersten Sekunde desorbierten CO-Moleküle zu den insgesamt oxidierten CO-Molekülen weniger als 5 % betragen muss.

Aus dem mittleren Ionenstrom in Abbildung 5.9 kann die  $\text{CO}_2$ -Menge, die während

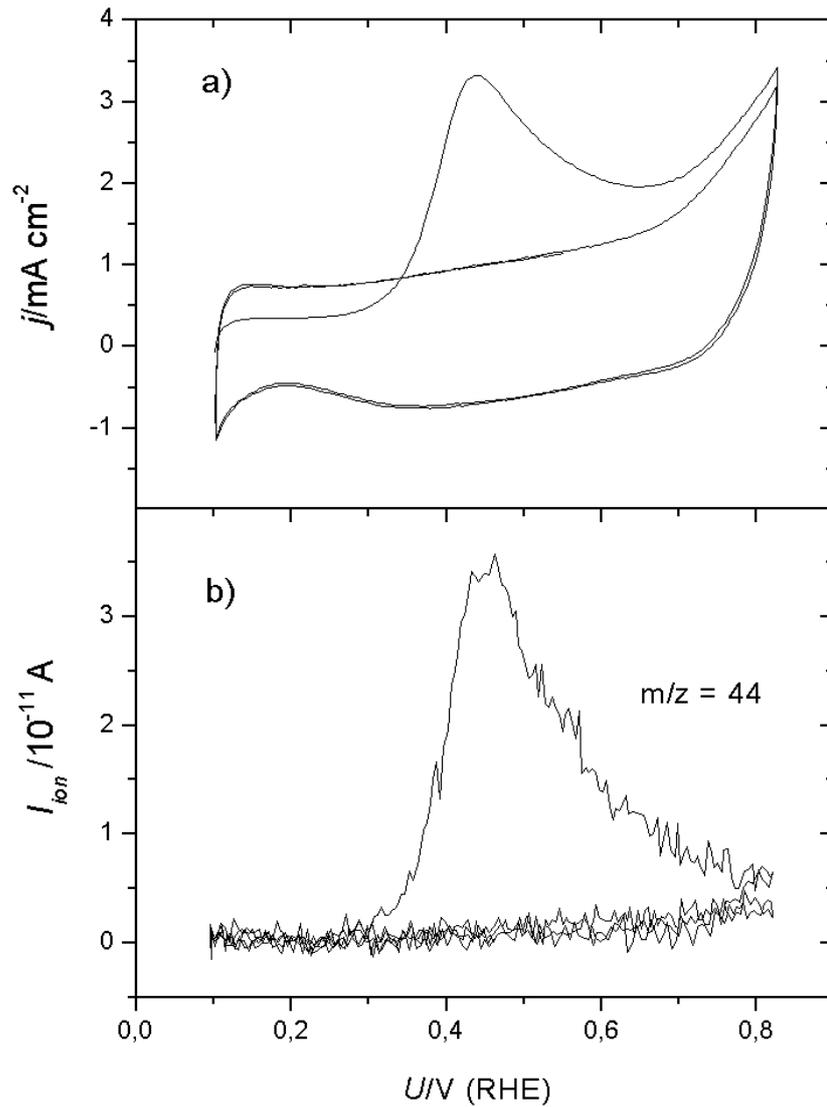


**Abbildung 5.12:** Pro Puls entstehende  $\text{CO}_2$ -Ionenladung in Abhängigkeit von der Pulsdauer bei  $t_w = 0,5$  s (Kreise),  $t_w = 1$  s (Dreiecke),  $t_w = 2$  s (Rauten) und  $t_w = 4$  s (Quadrate).

eines Pulses entsteht, bestimmt werden. Dazu wurde das Messsignal jeweils über die Dauer von 10 Pulsperioden integriert und durch 10 dividiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.12 illustriert. Die Menge der pro Puls entstehenden  $\text{CO}_2$ -Ionenladung steigt mit der Pulsdauer an. Der Anstieg verläuft jedoch mit zunehmender Pulsdauer flacher. Dieser Effekt ist für kleinere Abstände zwischen den Pulsen stärker ausgeprägt. Für  $t_w = 0,5$  s und  $t_w = 1$  s scheint bei  $t_p = 200$  ms die Menge an  $\text{CO}_2$  mit zunehmender Pulsdauer nur noch sehr wenig anzuwachsen. Diese Auftragung zeigt noch deutlicher als Abbildung 5.9, dass die Entstehungsrate von  $\text{CO}_2$  zu Beginn eines Pulses am größten ist und dann im weiteren Verlauf des Pulses kontinuierlich abnimmt. Außerdem erkennt man, dass die pro Puls entstehende  $\text{CO}_2$ -Menge bei gleicher Pulsdauer bei längerem Abstand zwischen den Pulsen größer ist. Für Pulsperioden, die länger als 2 s sind, ist diese Zunahme allerdings deutlich weniger ausgeprägt.

Aus der  $\text{CO}_2$ -Ionenladung pro Puls kann eine obere Schranke für den Anteil der während des Pulsens von der Katalysator-Oberfläche wegoxidierten, prä-adsorbierten  $\text{CO}$ -Moleküle bestimmt werden. Hierzu muss die  $\text{CO}_2$ -Ionenladung für eine gesamte Oberflächenbedeckung bekannt sein, was mittels eines  $\text{CO}$ -stripping-Experiments erreicht wurde: Eine Monolage  $\text{CO}$  wurde während eines zyklischen Voltammogramms in Argon-Atmosphäre oxidiert und der in Abbildung 5.13 dargestellte elektrochemische und massenspektroskopische Strom der freiwerdenden  $\text{CO}_2$ -Ionenladung gemessen. Die Integration

des DEMS-Signals für  $m/z = 44$  über den gesamten Oxidationspeak ergibt eine Ladung von  $8,4 \pm 1,1 \cdot 10^{-10}$  C.



**Abbildung 5.13:** Erster und zweiter Durchlauf eines zyklisches Voltammogramms des elektrochemischen Stromes (a) und des massenspektroskopischen Stromes für  $m/z = 44$  (b) in Argon-Atmosphäre nach Adsorption einer Monolage CO; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s.

## 5.4 Diskussion der Phänomene

### 5.4.1 Potenzial-Oszillationen

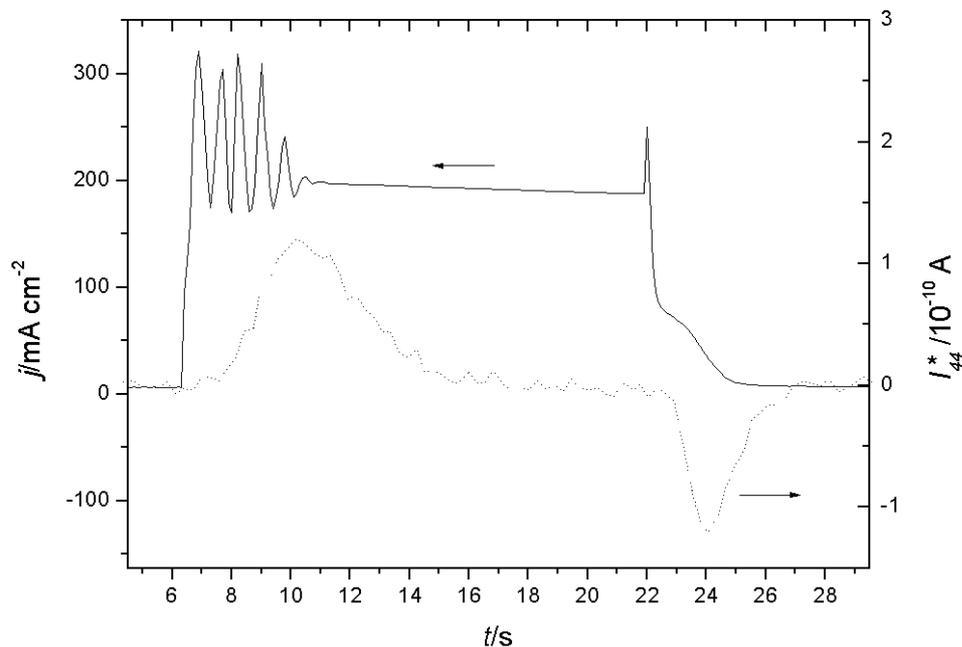
Ein möglicher Grund für Oszillationen, wie sie in Abbildung 5.10 dargestellt sind, kann darin bestehen, dass es eine Region gibt, in der eine Erhöhung des Potentials eine Erniedrigung des Stromes bewirkt und umgekehrt. Man spricht in diesem Fall von einem *negativen differentiellen Widerstand* (engl.: *negative differential resistance*, NDR). Solche Phänomene der nicht-linearen Dynamik können durch Adsorption von Anionen [133] oder von Verunreinigungen [134], durch Oxidbildung oder durch Änderungen der Kristallisation des Katalysators [135] hervorgerufen werden. Die Potenzialoszillationen bei der Oxidation von Wasserstoff in Gegenwart von kleinen Mengen CO werden in [131] und in [132] damit erklärt, dass die fortschreitende Adsorption von CO bei einem niedrigen anodischen Potenzial die Oberflächenplätze für die Oxidation von H<sub>2</sub> blockiert. Um den geforderten Strom aufrechtzuerhalten, erhöht der Galvanostat das Potenzial bis eine Region erreicht wird, wo die Oxidation von CO<sub>ads</sub> einsetzt und somit dessen Bedeckungsgrad reduziert. Nach dieser Reaktivierung der Elektrode kann der Strom wieder bei einem negativeren Potenzial geliefert werden. Dort nimmt die CO-Bedeckung wieder zu und der Zyklus beginnt von vorne. Die im Falle eines potenziostatischen Betriebes auftretenden Oszillationen im Strom hängen nach Matsumoto et al. [136] mit dem Potenzialabfall im Elektrolyten (engl.: *IR-drop*) zusammen, der eine Funktion des Stromes ist. Wenn die Elektrode sich im aktivierten Zustand befindet, dann bewirken die hohen Reaktionsströme bei großem ohmschen Widerstand des Elektrolyten, dass der IR-Abfall groß ist. Das hat zur Folge, dass die vom Potenziostaten eingestellte Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode vermehrt am Elektrolyten abfällt und der Spannungsabfall an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt erniedrigt ist. Findet nun bei diesem Elektrodenpotential eine Deaktivierung statt, dann sinkt der Strom. Der Spannungsabfall am Elektrolyten wird daraufhin wieder kleiner während der Spannungsabfall an der Grenzfläche zunimmt. D.h., das Potenzial der Elektrode bewegt sich in Richtung der Aktivierungsregion, wo die Ströme erneut ansteigen. Wird eine solche Erklärung für die in dieser Arbeit berichteten Stromoszillationen angenommen, dann bedeutet dies das folgende Schema: Nach dem Sprung auf  $U = 0,7$  V steigt der Strom auf  $I = 0,3$  A/cm<sup>2</sup>. In diesem Moment befindet sich das Elektrodenpotential aufgrund des ohmschen Widerstands von  $0,7 \Omega$  bei  $U = 0,7$  V -  $0,3$  A ·  $0,7 \Omega = 0,49$  V. Obwohl dieses Potential positiver ist als das Potential des CO-stripping-Peaks (s. Abb. 5.13), ist die CO-Adsorptionsrate größer als die Oxidationsrate. Der CO-Bedeckungsgrad nimmt deshalb zu und die Anzahl der für die Wasserstoffoxidation zur Verfügung stehenden Plätze nimmt ab. Daraufhin sinkt der Strom auf  $I = 0,2$

$\text{A}/\text{cm}^2$  und das Elektrodenpotenzial steigt auf  $U = 0,7 \text{ V} - 0,2 \text{ A} \cdot 0,7 \Omega = 0,56 \text{ V}$ . Nun ist eine Potenzialregion erreicht, wo die Oxidation von CO schneller vonstatten geht als dessen Adsorption. Der CO-Bedeckungsgrad nimmt also ab, die Elektrode wird reaktiviert und der Zyklus wiederholt sich.

Wie groß der CO-Bedeckungsgrad während der Oszillationen ist, kann aus den Messkurven in Abbildung 5.10 (b) ermittelt werden. Da jedes entstandene  $\text{CO}_2$ -Molekül genau einem verbrauchten CO-Molekül entspricht, kann mit Hilfe des bekannten Verhältnisses der Kalibrierfaktoren der beiden Moleküle die Menge von  $\text{CO}_2$  berechnet werden, die nicht von der Oxidation von Volumen-CO herrührt, sondern von der Oxidation von prä-adsorbiertem  $\text{CO}_{\text{ads}}$ : Aus der Messung des Verbrauchs von Volumen-CO lässt sich die Menge des daraus entstandenen  $\text{CO}_2$  bestimmen. Was über diesen erwarteten Wert der  $\text{CO}_2$ -Bildung hinaus gemessen wird, muss aus der Oxidation von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  stammen. Der Ionenstrom aus der Oxidation von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  ergibt sich damit folgendermaßen:

$$I_{44}^* = I_{44} - \frac{I_{12}^0 - I_{12}}{K'} \quad (5.1)$$

Hierbei bezeichnet  $I_{44}^*$  den Ionenstrom für  $m/z = 44$ , der aus der Oxidation von prä-



**Abbildung 5.14:** Elektrochemischer Strom (durchgezogene Linie) und  $\text{CO}_2$ -Ionenstrom aus der Oxidation von prä-adsorbiertem CO (gepunktete Linie, s. Text) bei einem Potenzialsprung von 0,1 V auf 0,7 V im  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Gemisch.

adsorbiertem  $\text{CO}_{\text{ads}}$  herrührt,  $I_{44}$  den gemessenen Ionenstrom für  $m/z = 44$ ,  $I_{12}$  den gemessenen Ionenstrom für  $m/z = 12$ ,  $I_{12}^0$  den gemessenen Ionenstrom für  $m/z = 12$  bei  $U = 0,1$  V, d.h. wenn kein CO oxidiert wird.  $K'$  ist das Verhältnis der Kalibrierfaktoren von CO und  $\text{CO}_2$ . Das Ergebnis ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Berücksichtigt man, dass das Signal des Ionenstroms gegenüber dem Signal des elektrochemischen Stroms um ca. 1 s verzögert ist, dann erkennt man, dass unmittelbar nach dem Sprung auf  $U = 0,7$  V die Oxidation von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  einsetzt, d.h. dass der Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche mit CO abnimmt. Zu dem Zeitpunkt, ab dem die Oszillationen zurückgehen, durchläuft die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Oxidation ein Maximum und fällt dann nach ca. 5 s auf null ab. Nun wird nur noch Wasserstoff und Volumen-CO oxidiert, bis schließlich das Potenzial auf  $U = 0,1$  V zurückgesetzt wird. Das darauf folgende ausgeprägte Minimum im Ionenstrom, das im negativen Bereich verläuft, rührt daher, dass immer noch CO verbraucht wird, während kein  $\text{CO}_2$  mehr gebildet wird. Jetzt wird *weniger*  $\text{CO}_2$  gebildet als erwartet. Dieser CO-Verbrauch spiegelt die Erhöhung des Katalysator-Bedeckungsgrads durch CO-Adsorption wider. Man erkennt ferner, dass parallel zur Erhöhung des CO-Bedeckungsgrads der elektrochemische Strom absinkt (unter Berücksichtigung der Zeitverzögerung des DEMS-Signals). Dieser abnehmende elektrochemische Strom verläuft sehr ähnlich zu dem Transienten, der nach einem Puls mit der Dauer von  $t_p = 200$  ms beobachtet wird (s. Abb. 5.3). Sowohl der Anfangswert des Stromes als auch die Steigung stimmen fast überein. Diese Feststellungen unterstützen die Interpretation, dass die Erhöhung der Aktivität des Katalysators durch anodisches Pulsen auf die Reduzierung des  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrads zurückzuführen ist.

Allerdings scheint es auch noch weitere Einflüsse zu geben: Sobald das Potenzial auf  $U = 0,1$  V zurückspringt, wird im elektrochemischen Strom ein kurzes, aber deutliches Strommaximum registriert. Dieses lässt sich weder mit dem  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrad noch mit Doppelschichtumladungen erklären, da ersterer zunimmt und letztere zu einem kathodischen Strombeitrag führen. Eine mögliche Erklärung kann die Aktivierung der Oberfläche durch Reduktion von Oberflächenoxiden sein. Diese kann zum einen die Zahl der freien Plätze erhöhen und zum anderen zu einer kurzfristig aktiveren Kristallstruktur führen [135]. Darüberhinaus könnte auch die Desorption von Anionen eine Erhöhung des  $\text{H}_2$ -Oxidationsstromes hervorrufen [133].

Die Menge des  $\text{CO}_2$ , das durch Oxidation von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  entstanden ist, lässt sich durch Integration des Ionenstroms in Abbildung 5.14 während  $U = 0,7$  V quantifizieren. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die gleichzeitigen hohen  $\text{H}_2$ -Oxidationsströme zu einer Abnahme der Gasmenge im Anodenraum führen. (Der ohnehin geringe Verbrauch von Volumen-CO wird durch die  $\text{CO}_2$ -Entstehung kompensiert.) Da  $\text{H}_2$  mit konstantem Massenfluss in die Zelle eingeleitet wird, resultiert dieser Gasverbrauch in einem ver-

minderten Massenfluss für das aus der Zelle ausströmende Gas. Die Folge ist, dass die Konzentration der entstandenen CO<sub>2</sub>-Moleküle ansteigt und die im Massenspektroskop registrierte Ionenladung zunimmt. Der zu bestimmende H<sub>2</sub>-Verbrauch ergibt sich aus dem gemessenen elektrochemischen Strom nach Subtraktion des faradayschen Stroms der Oxidation von Volumen-CO. Da das gesamte Volumen-CO oxidiert wird, erhält man für dessen faradayschen Strombeitrag

$$j = 1 \% \cdot \frac{nF\phi}{24,81 \cdot A} \quad (5.2)$$

wobei  $n$  die Zahl der Elektronen pro oxidiertem CO-Molekül,  $F$  die Faradaykonstante,  $\phi$  den Massenfluss des einströmenden Gasgemischs und  $A$  die geometrische Katalysatoroberfläche symbolisiert. Das Ergebnis von  $j = (3,50 \pm 0,24)$  mA/cm<sup>2</sup> zeigt, dass der CO-Oxidationsstrom gegenüber dem H<sub>2</sub>-Oxidationsstrom von ca. 200 mA/cm<sup>2</sup> nicht ins Gewicht fällt. Somit folgt für die Abnahme der H<sub>2</sub>-Gasmenge  $\Delta V$ :

$$\Delta V = \frac{j_{far} A}{nF} \cdot 24,81 \quad (5.3)$$

wobei  $j_{far}$  der H<sub>2</sub>-Oxidationsstrom und  $n$  die Zahl der pro H<sub>2</sub>-Molekül umgesetzten Elektronen ist. Das Ergebnis lautet:  $\Delta V = (5,7 \pm 0,3)$  ml/min, was 57 % der in die Zelle einströmenden Gasmenge entspricht. Das Gasvolumen nimmt also auf 43 % seines ursprünglichen Wertes ab und damit die Konzentration der CO<sub>2</sub>-Moleküle um den Faktor 1/0,43 zu. Damit kann nun die CO<sub>2</sub>-Ladung, die in Abbildung 5.14 während  $U = 0,7$  V detektiert wird, mit der CO<sub>2</sub>-Ladung aus der Oxidation einer Monolage CO<sub>ads</sub> verglichen werden und es folgt schließlich für die Reduzierung der CO<sub>ads</sub>-Bedeckung  $\Delta\theta$ :

$$\Delta\theta = \frac{Q_{ion}^{0,7V} \cdot 43 \%}{Q_{ion}^{ML}} \quad (5.4)$$

mit der CO<sub>2</sub>-Ionenladung  $Q_{ion}^{0,7V}$  aus Abbildung 5.14 bei  $U = 0,7$  V und der CO<sub>2</sub>-Ionenladung  $Q_{ion}^{ML}$  aus der Oxidation einer Monolage CO<sub>ads</sub> (s. Abbildung 5.13).

Die Richtigkeit der Massenfluss-Korrektur kann überprüft werden durch einen Vergleich von  $Q_{ion}^{0,7V}$  mit der negativen Ionenladung nach dem Rücksprung auf  $U = 0,1$  V ( $t > 22$  s) in Abbildung 5.14. Da erstere aus der Oxidation und letztere aus der Readsorption von CO<sub>ads</sub> stammt, sollten ihre Beträge gleich groß sein. Notwendig für den Ladungsvergleich ist jedoch, dass die Unterschiede im Massenfluss bei  $U = 0,7$  V und bei  $U = 0,1$  V mit einbezogen werden, so dass folgt:  $Q_{ion}^{0,7V} = 4,86 \cdot 10^{-10}$  C  $\cdot 43 \% = (2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$  C. Die Integration des negativen Ionenstroms bei  $U = 0,1$  V

liefert die Ladung  $Q_{ion} = 2,30 \cdot 10^{-10} \text{ C} \cdot 87\% = (2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ C}$ , d.h. die Beträge der beiden Ladungen stimmen innerhalb der Messunsicherheit miteinander überein.

Die Berechnung von  $\Delta\theta$  liefert, dass bei  $t > 18 \text{ s}$  noch  $(75 \pm 7)\%$  der Oberfläche mit CO bedeckt sind. Ferner ergibt die Integration von  $Q_{ion}^{0,7V}$  vom Beginn des Anstiegs bis zum Peak, d.h. bis zu dem Zeitpunkt, ab dem die Oszillationen merklich zurückgehen, dass noch  $(91 \pm 2)\%$  der Oberfläche mit CO bedeckt sind. Dieser hohe Bedeckungsgrad während der Oszillationen ist in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Zhang et al. [132]. Die Autoren konnten die an einem PtRu-Katalysator einer PEM-Brennstoffzelle auftretenden Potenzialoszillationen durch ein Modell simulieren. Für den Betrieb der Zelle bei  $T = 42^\circ \text{ C}$  und einem CO-Gehalt von 108 ppm ergab ihre Simulation, dass der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrad zwischen 98 und 98,5 % oszilliert, während das Potenzial sich periodisch um mehr als 0,3 V ändert.

#### 5.4.2 $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrad beim Pulsen

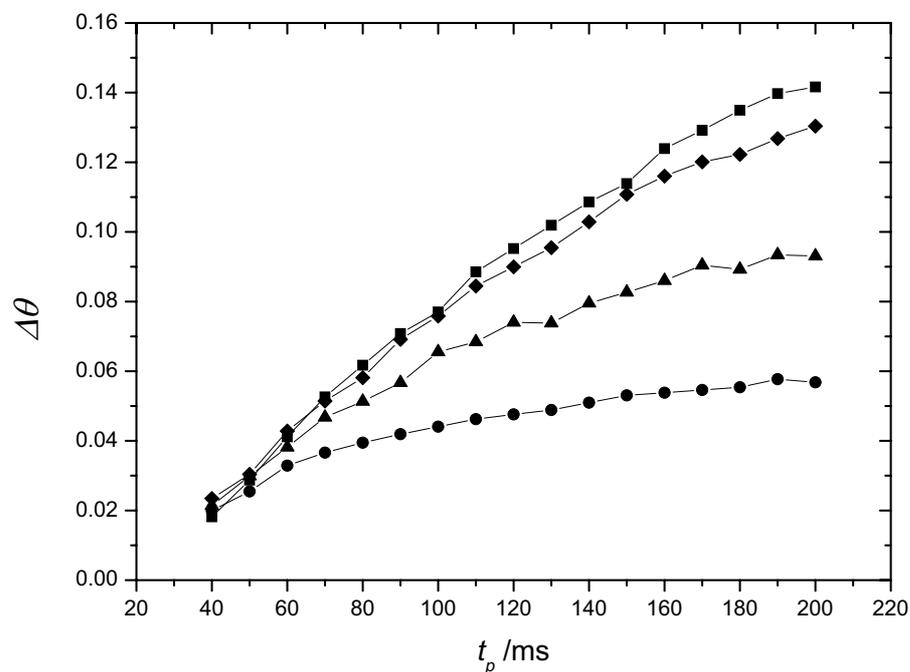
Wenn man die  $\text{CO}_2$ -Ionenladung, die pro Puls registriert wird (s. Abb. 5.12), durch die  $\text{CO}_2$ -Ionenladung aus der Oxidation einer CO-Monolage dividiert, dann erhält man eine obere Schranke für die Änderung des  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrades während eines Pulses. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 für alle Pulsperioden dargestellt. Die Änderung des  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrades während eines Pulses ist gering. Selbst bei einer Pulsdauer von 200 ms wird in keinem Fall mehr als  $(14 \pm 3)\%$  einer CO-Monolage oxidiert.

In welchem Maße die Oxidation von CO aus der Gasphase während eines Pulses zur  $\text{CO}_2$ -Ionenladung beiträgt, kann mit Hilfe von Abbildung 5.10 diskutiert werden. Während der ersten Sekunden nach dem Sprung auf  $U = 0,7 \text{ V}$  nimmt das Signal der CO-Konzentration in der Gasphase pro Sekunde um weniger als  $5 \cdot 10^{-11} \text{ A}$  ab. Demnach kann bei einem Puls, der bei einer vollständigen Bedeckung mit  $\text{CO}_{\text{ads}}$  angelegt wird, der CO-Ionenstrom in 200 ms höchstens um  $1 \cdot 10^{-11} \text{ A}$  zurückgehen. Nimmt man an, dass der Ionenstrom bereits bei Beginn des Pulses auf diesen Wert abgefallen ist, dann wird in den 200 ms diejenige Menge von Volumen-CO oxidiert, die der Ionenladung von  $2 \cdot 10^{-12} \text{ C}$  entspricht. Die Ionenladung der daraus entstandenen  $\text{CO}_2$ -Moleküle errechnet sich zu  $Q = 2 \cdot 10^{-12} \text{ C} / 65\% = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ C}$ . Um diese mit den  $\text{CO}_2$ -Ladungen aus Abbildung 5.12 zu vergleichen, müssen die unterschiedlichen Gasflüsse mitberücksichtigt werden. Mit dieser Korrektur erhält man  $Q = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot 31\% = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ C}$ . Dieser Wert ist weniger als 1 % der  $\text{CO}_2$ -Ladung, die bei 200 ms dauernden Pulsen mit  $t_w = 2 \text{ s}$  und  $t_w = 4 \text{ s}$  freigesetzt wird. Für kürzere Pulsdauern ist das resultierende Verhältnis noch niedriger.

Damit kann bei solchen Pulsperioden der Beitrag der Oxidation von Volumen-CO zur  $\text{CO}_2$ -Bildung vernachlässigt werden. D.h., dass fast die gesamte  $\text{CO}_2$ -Ionenladung, die während eines Pulses freigesetzt wird, aus der Oxidation des  $\text{CO}_{\text{ads}}$  stammt. Der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrad unmittelbar nach dem Puls ergibt sich demnach zu  $\theta = 1 - \Delta\theta$ . Für  $t_w = 4$  s und  $t_p = 200$  ms, beim größten Wert von  $I_{\text{max}}$ , wird  $\theta$  am kleinsten und beträgt  $(86 \pm 3)$  %.

Wie oben erwähnt, kann für kleinere Pulsperioden der Puls bei einem Zeitpunkt angelegt sein, bei dem noch nicht die gesamte  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Monolage durch Readsorption gebildet ist. Für lange Pulsdauern lässt sich aus dem noch nicht vollständig abgesunkenen elektrochemischen Strom unmittelbar vor dem Puls (s. Abb. 5.3) schließen, dass der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrad kleiner ist als bei längeren Perioden. Damit kann während des Pulses mehr Volumen-CO adsorbieren und oxidiert werden.

Die Pulsströme in Abbildung 5.3 sind stets kleiner als in Abbildung 5.10. Daraus folgt, dass die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung bei allen Pulsparametern stets mindestens  $(75 \pm 7)$  % beträgt und dass der  $\text{CO}_2$ -Ionenstrom aus der Oxidation von Volumen-CO in keinem Fall größer als  $(1,90 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$  A sein kann. Unter Berücksichtigung des Gasflusses ergibt dieser



**Abbildung 5.15:** Obere Schranke für die Änderung des  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrades während eines Pulses in Abhängigkeit von der Pulsdauer bei  $t_w = 0,5$  s (Kreise),  $t_w = 1$  s (Dreiecke),  $t_w = 2$  s (Rauten) und  $t_w = 4$  s (Quadrate).

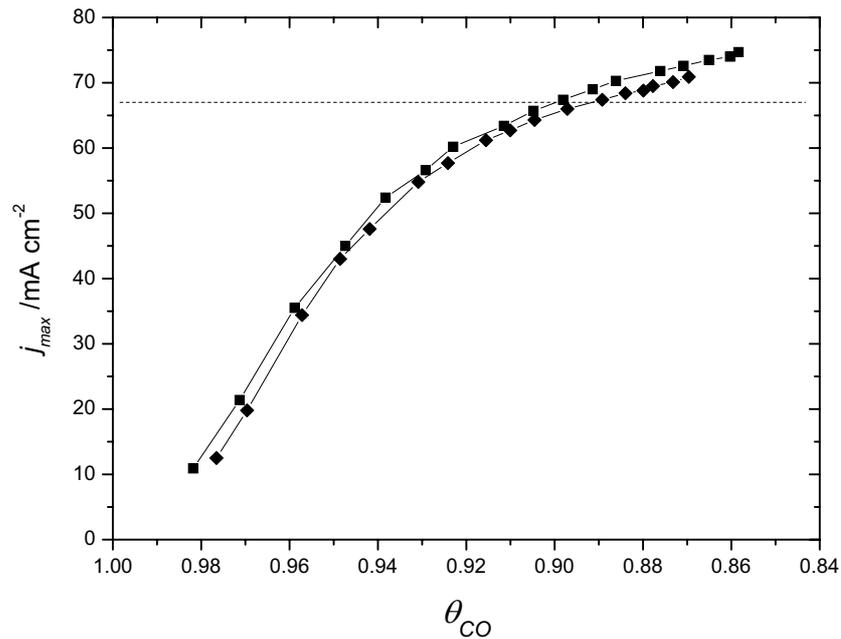
maximale Ionenstrom für einen Puls mit  $t_p = 200$  ms eine maximale  $\text{CO}_2$ -Ionenladung aus Volumen-CO von  $(1,75 \pm 0,09) \cdot 10^{-11}$  C. Im Vergleich dazu erhält man in Abbildung 5.12 bei einem Puls mit  $t_p = 200$  ms und  $t_w = 0,5$  s eine Ladung von  $(4,75 \pm 0,05) \cdot 10^{-11}$  C. Nimmt man dabei an, dass der durchschnittliche elektrochemische Strom von  $100$  mA/cm<sup>2</sup> fast ausschließlich aus der Oxidation von  $\text{H}_2$  stammt, dann ist der Gasfluss um  $23$  % verlangsamt und die pro Puls gemessene  $\text{CO}_2$ -Ionenladung muss auf  $3,66 \cdot 10^{-11}$  C korrigiert werden. Damit folgt schließlich, dass bei einem Puls mit  $t_p = 200$  ms und  $t_w = 0,5$  s bis zu  $50$  % der detektierten  $\text{CO}_2$ -Ionenladung aus der Oxidation von Volumen-CO stammen können. Bei  $t_p = 200$  ms und  $t_w = 1$  s liegt dieser maximale Anteil bei ca.  $20$  %. Für kürzere Pulsdauern ist der Wert für die obere Schranke niedriger.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Diagramm 5.15 die Abnahme des  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrades für  $t_w = 2$  s und  $t_w = 4$  s den tatsächlichen Wert darstellt und dass die Bedeckung vor dem Puls fast immer eine vollständige  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Monolage ist. Die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung oszilliert demzufolge beim Pulsen innerhalb der Grenzen  $100$  % und  $(86 \pm 3)$  %. Für  $t_w = 1$  s und  $t_w = 0,5$  s zeigt das Diagramm nur obere Schranken, weil ein merklicher Beitrag der Oxidation von Volumen-CO nicht ausgeschlossen werden kann. Da der Strom unmittelbar vor dem Puls immer deutlich kleiner ist als  $j_{\text{max}}$  bei  $t_w = 4$  s und  $t_p = 200$  ms (s. Abb. 5.3), kann gefolgert werden, dass zu diesem Zeitpunkt der Bedeckungsgrad stets größer ist als  $86$  %. Somit liefert Diagramm 5.15, dass der kleinstmögliche Bedeckungsgrad unmittelbar nach dem Puls für die kurzen Pulsperioden bei ca.  $80$  % liegt.

### 5.4.3 Mechanismus der Stromzunahme

Wie Abbildung 5.4 verdeutlicht, wächst der Peakstrom  $j_{\text{max}}$  unmittelbar nach dem Puls für kleine Pulsdauern proportional mit  $t_p$ . Ab  $t_p > 80$  ms weicht die Zunahme des Peakstroms deutlich von der Proportionalität ab und strebt einem Sättigungswert zu, der in der Nähe des Oxidationsstroms von reinem Wasserstoff liegt. Die Pulsdauer von  $80$  ms ist im Bereich der Aufladezeit der elektrochemischen Doppelschicht des CO-bedeckten Katalysators (s.o.). Aus dieser Beobachtung folgerten Carrette et al. [18], dass die optimale Pulsdauer lediglich von der Doppelschichtaufladung bestimmt wird und nicht von anderen kinetischen Parametern.

In eine unterschiedliche Richtung weist jedoch die Auftragung von  $j_{\text{max}}$  gegen den  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrad unmittelbar nach dem Puls in Diagramm 5.16. Der Strom  $j_{\text{max}}$  steigt proportional zu  $(1 - \theta)$  an und scheint ab  $\theta \approx 93$  % in den schwächer ansteigenden Sättigungstransienten überzugehen. Die Proportionalität zwischen  $j_{\text{max}}$  und den freien Oberflächenplätzen deutet darauf hin, dass es die Kinetik der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Oxidation ist, die die optimale Pulsdauer bestimmt.

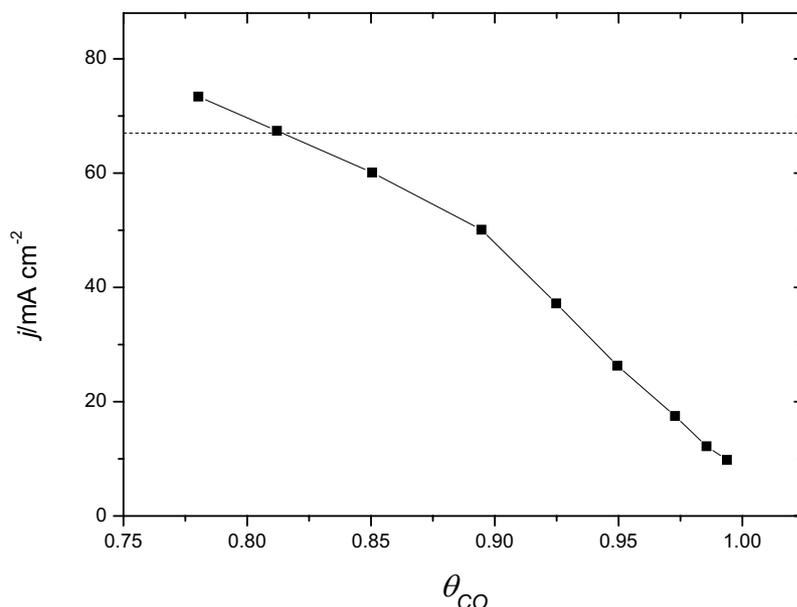


**Abbildung 5.16:** Strommaximum unmittelbar nach dem Puls in Abhängigkeit vom  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrad nach dem Puls für  $t_w = 2$  s (Rauten) und  $t_w = 4$  s (Quadrate). Die gestrichelte Linie zeigt den Oxidationsstrom von reinem Wasserstoff.

Aus dem Diagramm erkennt man ferner, dass der Einfluss der CO-Vergiftung bereits bei einer Reduzierung des Bedeckungsgrades auf 90 % einer Monolage vollständig aufgehoben ist. Die Tatsache, dass  $j_{max}$  den Strom von reinem  $\text{H}_2$  sogar übertreffen kann, könnte möglicherweise mit einer zusätzlichen Aktivierung des Katalysators unmittelbar nach der Reduktion der Oxidschichten zusammenhängen [135]. Dass solch ein Effekt wirksam sein könnte, wird, wie oben diskutiert, durch die Stromzunahme beim Potenzialrücksprung in Abbildung 5.10 bekräftigt. Auch der Einfluss der Membranbefeuchtung auf den Elektrolytwiderstand könnte eine Rolle spielen, da die Befeuchtung vom Stromverlauf abhängt. Schliesslich können geringe temporäre Schwankungen der Anodencharakteristik nicht ausgeschlossen werden.

Dass die CO-Vergiftung erst ab einem Bedeckungsgrad oberhalb von ca. 90 % zu einem signifikanten Rückgang des  $\text{H}_2$ -Oxidationsstromes führt, wird auch durch ein anders geartetes Experiment bestätigt, nämlich durch den langen Puls in Abbildung 5.14. Nach dem Potenzialrücksprung bei  $t > 23$  s nimmt der elektrochemische Strom ab während der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrad durch Readsorption zunimmt. Aus der Integration des negativen CO-Ionenstroms kann  $\theta$  bestimmt werden. In Abbildung 5.17 ist der elektrochemische Strom gegen den Bedeckungsgrad aufgetragen. Der Strom liegt solange nahe beim Wert für die Oxidation von reinem Wasserstoff bis die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung etwa 85 % erreicht

hat. Erst ab dann bewirkt die weitere CO-Adsorption einen steileren Abfall auf Werte deutlich unterhalb des Stromes von reinem Wasserstoff.



**Abbildung 5.17:** Elektrochemischer Strom nach dem Potenzialrücksprung bei  $t = 23$  s in Abbildung 5.14 gegen den  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrad. Die gestrichelte Linie zeigt den Oxidationsstrom von reinem Wasserstoff.

Diese auf DEMS basierenden Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den rein elektroanalytischen Messungen zahlreicher anderer Autoren, die an Modellsystemen gemacht wurden. Kita et al. [22] führten an vollständig mit CO bedeckten Pt-Einkristallen verschiedener Orientierung zyklische Voltammetrie durch. Dabei war Wasserstoff im flüssigen Elektrolyten gelöst. Sie stellten fest, dass die Reduzierung der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung um den Betrag der Ladung im sogenannten Vorpeak der Platinoxidation, d.h. um 9 - 20 %, den diffusionslimitierten Oxidationsstrom des Wasserstoffs hervorruft. Für diese geringe Reduzierung der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung erhielten sie ebenso den diffusionslimitierten Oxidationsstrom von gelöstem CO. Auch Couto et al. [137] fanden mittels zyklischer Voltammetrie in Gegenwart von gelöstem CO, dass nur 15 % der Oberflächenplätze befreit werden müssen, damit der diffusionslimitierte CO-Oxidationsstrom einer vollständig aktiven Oberfläche erreicht wird. Sie erklärten dies damit, dass die über die Katalysatorfläche verteilten freien Pt-Plätze wie ein Ensemble von Mikroelektroden wirken. Die Überlappung ihrer hemisphärischen Diffusionsschichten simuliert eine völlig freie Elektrode. In den Arbeiten von Jambunathan et al. [21, 138] wurden sowohl potenziodynamisch als auch stationär die  $\text{H}_2$ -Oxidationsraten in Abhängigkeit vom  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrad

auf Pt untersucht. Ihre Ergebnisse bestätigen, dass bereits die Oxidation des Vorpeaks im zyklischen Voltammogramm zu einem dramatischen Anstieg der H<sub>2</sub>-Oxidation führt. Sie geben für den Vorpeak eine Ladung an, die 0,1 Monolagen entspricht. Unter *stationären* Bedingungen sind jedoch deutlich niedrigere CO<sub>ads</sub>-Bedeckungsgrade notwendig, um die diffusionslimitierte H<sub>2</sub>-Oxidationsrate zu erzielen. Bereits oberhalb eines CO<sub>ads</sub>-Bedeckungsgrads von 60 % fällt der Strom stark ab und verschwindet fast vollständig bei  $\Theta = 75\%$ . Ein ähnliches Verhalten fand Breiter [19] bei der quasi-stationären Oxidation. Er folgerte, dass bis zu einem CO<sub>ads</sub>-Bedeckungsgrad von 60 % der Strom im wesentlichen von der konvektiven Andiffusion des molekularen Wasserstoffs bestimmt wird. Bei weiterer Erhöhung des CO<sub>ads</sub>-Bedeckungsgrades wird ein kinetischer Schritt dominant, weswegen der Strom ab  $\Theta > 60\%$  immer mehr abnimmt. Igarashi et al. [23] machten Untersuchungen mit Hilfe einer rotierenden Scheibenelektrode. Unter diesen verbesserten Diffusionsbedingungen konnten sie den diffusionslimitierten Strom bis  $\Theta = 0,8$  aufrechterhalten. Eine typische Levich-Auftragung des Stromes gegen die Rotationsfrequenz lieferte die Rate des kinetischen Schrittes. Sie fanden für den weiten Bereich von  $0 < \Theta < 0,8$  eine Proportionalität zwischen der Rate des kinetischen Reaktions-Schritts und  $(1 - \theta)$ , d.h. den freien Platin-Plätzen. Für  $\theta > 0,8$  weicht der Strom allerdings von der Linearität ab und geht auf null zurück. Die Autoren erklärten dies damit, dass die dissoziative Adsorption des Wasserstoffs an Platin (Tafel-Reaktion) zwei benachbarte Oberflächen-Plätze benötigt:



Da CO<sub>ads</sub> bei hohen Bedeckungsgraden hauptsächlich linear gebunden ist, könnten die CO-Moleküle sehr eng angeordnet sein, was einzelne, isolierte Pt-Plätze zur Folge hat, auf denen ein H<sub>2</sub>-Molekül nicht mehr adsorbieren kann.

Es stellt sich die Frage, weshalb die oben erwähnten Messungen zu unterschiedlichen Angaben für die Mindestanforderung an freien Platin-Plätzen führen. Konkret: Weshalb genügt im zyklischen Voltammogramm die Oxidation des Vorpeaks (0,1-0,2 Monolagen), während unter stationären Bedingungen deutlich mehr freie Oberfläche zur Verfügung stehen muss (0,4 Monolagen), um den diffusionslimitierten Strom zu erhalten? Vermutlich kann die Begründung von Jambunathan et al. [21] angeführt werden, wonach die Oxidation des Vorpeaks einen strukturellen Phasenübergang von schwach gebundenem CO<sub>ads</sub> zu stark gebundenem CO<sub>ads</sub> hervorruft. Während dieser Umstrukturierung werden vorübergehend genügend freie Pt-Plätze generiert, um die hohen H<sub>2</sub>-Ströme zu ermöglichen, die im stationären Fall nur bei einer geringeren CO<sub>ads</sub>-Bedeckung möglich sind. Die Autoren schlagen auf dieser Basis eine Pulsmethode vor, bei der das Poten-

zial zwischen 0,1 V und dem Bereich des Vorpeaks (0,4 - 0,7 V) gepulst wird, um die CO-Toleranz des Katalysators zu erhöhen.

Für einen solchen Umstrukturierungs-Mechanismus gibt es jedoch bei der hier verwendeten Elektrode aus PtRu keine Hinweise. Erstens zeigt das Stripping-CV (s. Abb. 5.13) keinen Vorpeak im elektrochemischen Strom und im Ionenstrom. Zweitens ist am Ende des langen Pulses in Abbildung 5.10 kein schwach gebundenes CO mehr auf der Oberfläche zu erwarten, da dieses nur bei niedrigen Potenzialen gebildet wird [21]. Trotzdem kann in Abbildung 5.14 nach dem Potenzialrücksprung auf  $U = 0,1V$  der Oxidationsstrom von reinem Wasserstoff bis zu einem  $CO_{ads}$ -Bedeckungsgrad von ca. 85 % aufrechterhalten werden.

Zur Interpretation der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass der Wasserstoff nicht in einem flüssigen Elektrolyten gelöst ist, sondern in der Gasphase vorliegt. Daher ist es sehr unwahrscheinlich, dass bis zum Bedeckungsgrad von ca. 85 % die Andiffusion der ratenbestimmende Schritt ist. Dem widerspräche auch der Verlauf der stationären Strom-Spannungs -Kurve in Abbildung 5.1. Es ist möglicherweise der große ohmsche Widerstand des Elektrolyten, der für  $\theta < 85\%$  den Strom determiniert, oder eine Mischung aus ohmscher und kinetscher Limitierung. Für  $\theta > 85\%$  wird dagegen ein kinetischer Schritt dominant, der zu der in Abbildung 5.14 beobachteten Proportionalität zwischen dem Strom und  $(1 - \theta)$  führt, in Übereinstimmung mit Igarashi et al [23].

Im Gegensatz zu den Resultaten dieser Autoren tritt jedoch bei sehr großen Bedeckungsgraden keine Abweichung von der Linearität auf. Sie kann sogar bis zum Bedeckungsgrad von 98 % beobachtet werden. Offensichtlich trifft hier die obige Interpretation nicht zu, wonach eine bestimmte Anzahl von *benachbarten* Plätzen für die dissoziative Adsorption benötigt wird. Möglicherweise muss hier für die  $H_2$ -Oxidation nicht ein Tafel-Volmer- sondern ein Heyrowski-Volmer-Mechanismus angenommen werden. Ein solches Schema wurde von Giorgi et al. [68] aufgrund von Impedanzmessungen vorgeschlagen. Sie kamen zu dem Schluß, dass an Pt/C der Tafel-Volmer- und im Gegensatz dazu an PtRu/C der Heyrowski-Volmer-Mechanismus wirksam ist, und zwar in beiden Fällen auch in Gegenwart von CO:



Die Heyrowski-Reaktion erfordert ebenfalls zwei freie Oberflächenplätze für die Adsorption von Wasserstoff und von Wasser. Jedoch müssen diese aufgrund der hohen Mobilität des adsorbierten Wasserstoffs nicht benachbart sein. Dieser Mechanismus könnte somit die beobachtete Linearität bei hohen Bedeckungsgraden erklären.

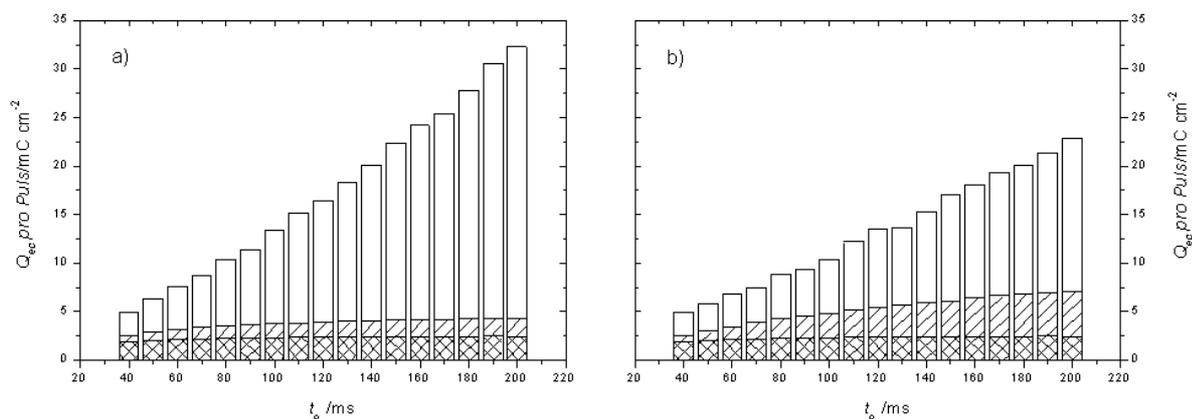
Dass selbst bei vollständiger Bedeckung ein endlicher Reststrom beobachtet wird, der hier bei einem Zehntel des Stromes von reinem Wasserstoff liegt, ist ein weiterer Unterschied zwischen PtRu und Pt. Bei letzterem kommt der Strom bei voller  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung vollständig zum Erliegen. Diese Feststellungen werden bestätigt durch die Messungen von Lee et al. [25]. Sie beobachteten an einer PEM-Brennstoffzelle, dass im zyklischen Voltammogramm nach Adsorption einer Monolage CO die typischen  $\text{H}_2$ -Adsorptions- und Desorptionsströme im Fall von Pt nicht auftreten. Bei PtRu dagegen sind noch immer  $\text{H}_{\text{UPD}}$ -Ströme erkennbar.

Ein möglicher Grund für dieses Phänomen könnte in der Erniedrigung des Sättigungsbedeckungsgrades durch Beifügung von Ru zu Pt liegen. Wie in Abschnitt 1.5 erläutert, resultiert die Legierung beider Metalle in einer reduzierten Bindungsenergie von Pt-CO.

#### 5.4.4 $\text{H}_2$ -Verbrauch während des Pulses

Mit Hilfe des Potenzialsprung-Experiments in Abbildung 5.10 kann der  $\text{CO}_2$ -Kalibrierfaktor  $K^* = 2 \cdot I_{44}/j_{\text{far}}$  bestimmt werden. Für  $t > 18$  s ist der  $\text{CO}_2$ -Ionenstrom konstant bei  $I_{44} = 1,9 \cdot 10^{-10}$  A. Berücksichtigt man die Abnahme des Gasflusses um 52,5 %, dann erhält man mit dem oben errechneten Wert für den faradayschen CO-Oxidationsstrom von  $j_{\text{far}} = 3,5$  mA/cm<sup>2</sup> den Faktor  $K^* = 5,2 \pm 0,6 \cdot 10^{-8}$ . Damit kann aus der Ionenladung des pro Puls gebildeten  $\text{CO}_2$  (s. Abb. 5.12) die faradaysche Ladung bestimmt werden, die während eines Pulses zur CO-Oxidation umgesetzt wird.

Ein weiterer Beitrag zum Strom während eines Pulses ist die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht. Da der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrad nie kleiner wird als 80 %, kann näherungsweise die Doppelschichtkapazität einer vollständig mit CO bedeckten Katalysatoroberfläche angenommen werden. Die während der Pulsdauer  $t_p$  beim Sprung von 0,1 V auf 0,7 V fließende Doppelschichtladung kann aus dem Potenzialsprung-Experiment in Abbildung 5.7 abgeschätzt werden. Da dieser Sprung nur von 0,1 V auf 0,25 V führt, muss die daraus ermittelte Ladung mit einem Faktor multipliziert werden, der dem Unterschied in der Potentialdifferenz Rechnung trägt. Dabei muss man ferner beachten, dass der ohmsche Widerstand des Elektrolyten während der Pulsströme eine Potentialerniedrigung der Elektrode um etwa 60 mV verursacht. Pseudokapazitive Ladungen, die möglicherweise



**Abbildung 5.18:** Elektrochemische Ladungsbeiträge während eines Pulses in Abhängigkeit von der Pulsdauer für  $t_w = 0,5$  s (a) und  $t_w = 4$  s (b). Die doppelt schraffierte Fläche symbolisiert die Doppelschichtaufladung, die einfach schraffierte Fläche die CO-Oxidationsladung und die leere Fläche die H<sub>2</sub>-Oxidationsladung.

durch die Änderung des CO<sub>ads</sub>-Bedeckungsgrads hervorgerufen werden können (vgl. Abs. 3.2.2), werden im folgenden nicht berücksichtigt. Sie liefern eine vernachlässigbare systematische Unsicherheit in der Bestimmung der H<sub>2</sub>-Ladung.

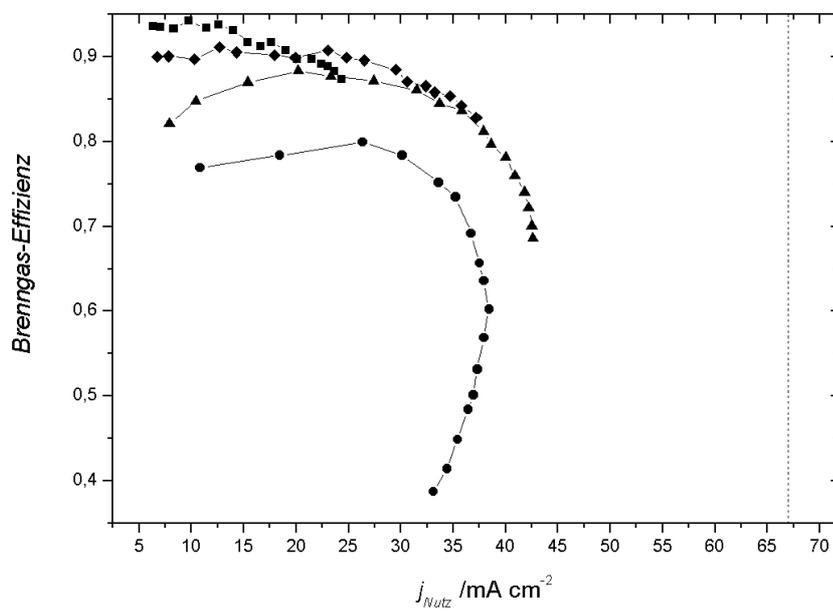
Die Ladung, die aus der Oxidation von Wasserstoff stammt, ist gleich der Differenz zwischen der gesamten elektrochemischen Ladung und der Summe aus CO-Oxidationsladung und Doppelschichtaufladung. Im Diagramm 5.18 sind die Ergebnisse für alle Ladungsbeiträge bei  $t_w = 4$  s und  $t_w = 0,5$  s dargestellt. Es zeigt sich, dass generell der Anteil der CO-Oxidationsladung nur wenig ins Gewicht fällt: Bei  $t_w = 4$  s beträgt er stets weniger als  $(25 \pm 12)$  % der gesamten Pulsladung. Bei  $t_w = 0,5$  s ist dieser Anteil maximal  $(14 \pm 8)$  %. Für sehr kleine Pulsdauern stellt die Doppelschichtaufladung zwischen 30 und 40 % der Pulsladung dar. Mit zunehmender Pulsdauer fällt dieser Beitrag auf nur noch etwa 10 % ab. Das Diagramm illustriert, dass ein Großteil der Ladung während des Pulses aus der H<sub>2</sub>-Oxidation stammt. Mit zunehmender Pulsdauer wird deren Anteil immer dominanter. Da bei kurzen Perioden der Puls bei einer niedrigeren CO<sub>ads</sub>-Bedeckung angelegt wird als bei langen Perioden, ist der H<sub>2</sub>-Verbrauch im ersten Fall deutlich größer. Er erreicht bei  $t_w = 0,5$  s und  $t_p = 200$  ms den maximalen Wert von ca. 80 % der gesamten Pulsladung. Für  $t_w = 4$  s liegt der H<sub>2</sub>-Anteil bei der selben Pulsdauer bei ca. 60 %.

In der PEM-Brennstoffzelle kann der aus dem Anodenraum ausströmende unverbrauchte Wasserstoff wieder in den Eingang der Zelle zurückgeführt werden. Dadurch wird eine Brenngas-Effizienz, d.h. ein Verhältnis von umgesetztem zu zugeführtem Brenngas, von 100 % realisiert. Der während des Pulses verbrauchte Wasserstoff liefert hingegen

keinen (oder nur einen geringen) Beitrag zur durchschnittlichen Zellenleistung. Diese Gasmenge kann deshalb nicht zum umgesetzten Brenngas hinzugerechnet werden. Sie erhöht aber den Anteil des zugeführten Gases und resultiert somit in einer Erniedrigung der Brenngas-Effizienz. Die Wahl der Pulsparameter muss sich daran orientieren, welcher Leistungsgewinn um den Preis welchen Effizienzverlusts erkaufte wird. Abbildung 5.19 stellt dem nutzbaren Strom die jeweilige Brenngas-Effizienz gegenüber. Für  $t_w = 0,5$  s kann zwar bis zu 57 % des Stromes von reinem Wasserstoff erzielt werden, aber bei einer Effizienz von nur  $(60 \pm 6)$  %. Im Leistungsmaximum unter allen Messpunkten bei  $t_w = 1$  s und  $t_p = 200$  ms beträgt der nutzbare Strom 64 % des Maximalstromes. Dabei muss allerdings immer noch ein Brenngasverlust von  $(31 \pm 5)$  % akzeptiert werden. Werden die Pulse mit einer Periode von 2 s angelegt, dann kann fast die Hälfte des Stromes von reinem Wasserstoff bei einem Brenngasverlust von nur  $(13 \pm 4)$  % erzielt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass im allgemeinen eine Verlängerung der Pulsperiode zu einer Erhöhung der Brenngas-Effizienz führt, während eine Verlängerung der Pulsdauer die nutzbare Leistung steigert. Wenn durch kurzes Pulsen mit hoher Frequenz die gleiche Leistung erzielt werden kann wie durch langes Pulsen mit niedriger Frequenz, dann ist demnach die letztere Betriebsweise vorteilhafter. Für eine hohe Effizienz ist es wichtig, den Puls zu einem Zeitpunkt anzulegen, bei dem die fortschreitende Blockierung der Elektrodenoberfläche möglichst vervollständigt ist.

Je nach Anwendung können bei einem Brennstoffzellensystem die Kosten, das Gewicht, das Volumen oder die Betankungszyklen von vorrangiger Bedeutung sein. Eine geringe Zellenleistung muss bei Bedarf durch einen größeren (d.h. schwereren) und teureren Stack kompensiert werden. Effizienzverluste auf der anderen Seite machen bei portabler oder mobiler Anwendung entweder häufigeres Betanken oder ein größeres Vorratsvolumen erforderlich. Bei stationärem Einsatz, beispielsweise bei der Hausenergieversorgung auf der Basis von Erdgas, wird das Brenngas im Regelfall nicht in einem Vorratsbehälter gespeichert. Neben den System-Kosten steht hier die Frage des (elektrischen) Energiegewinns pro Gasmenge im Vordergrund. Es gilt somit, das Produkt aus Leistung und Brenngas-effizienz zu maximieren. Zieht man zusätzlich in Betracht, dass während eines Pulses zwar wenig elektrische aber desto mehr thermische Energie frei wird, dann stellt bei großem Wärmebedarf der  $H_2$ -Verbrauch während des Pulses keinen Effizienzverlust dar. Die Wahl der Pulsparameter kann sich dann ausschließlich an der Leistungsmaximierung orientieren.



**Abbildung 5.19:** Effizienz des Wasserstoffumsatzes gegen den mittleren nutzbaren Strom für  $t_w = 0,5$  s (Kreise),  $t_w = 1$  s (Dreiecke),  $t_w = 2$  s (Rauten) und  $t_w = 4$  s (Quadrate). Die gestrichelte senkrechte Linie zeigt den Strom von reinem Wasserstoff.

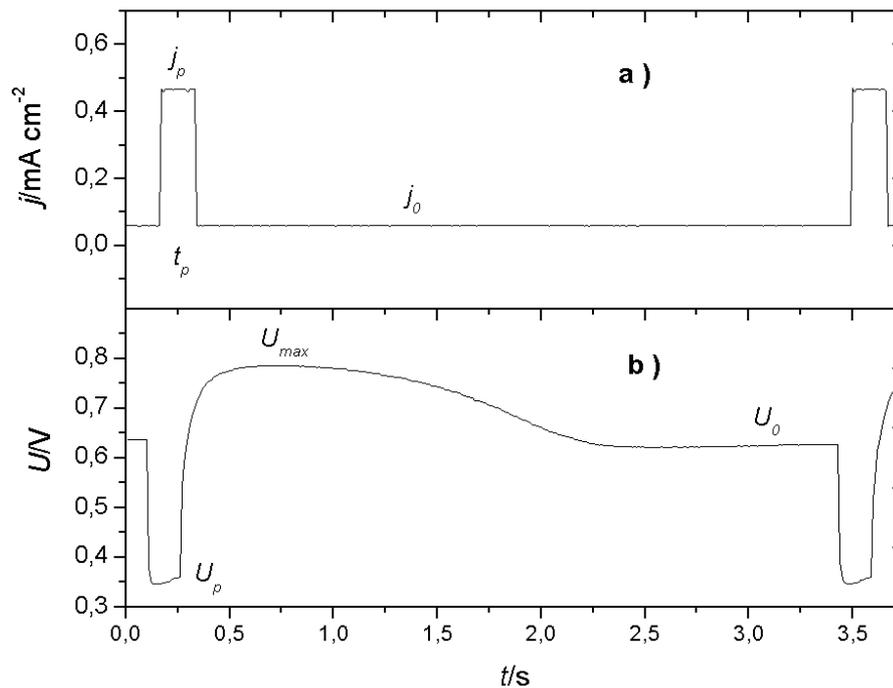
# 6 Pulsmethode für die DMFC

Dieses Kapitel berichtet über die Versuche, die Leistung einer DMFC mittels einer Puls-technik zu steigern, die ähnlich ist zur behandelten Pulsmethode für den Betrieb der PEM-Brennstoffzelle mit CO-reichem Reformatgas. Nach der Erklärung des Prinzips anhand einer beispielhaften Demonstrationsmessung folgen DEMS-Untersuchungen des Kathodenabgases, um den Beitrag des Methanoldurchbruchs festzustellen. Anschließend werden die DEMS-Messungen der CO<sub>2</sub>-Entwicklung an der Anode vorgestellt. Diese ermöglichen Rückschlüsse auf das Verhalten des CO<sub>ads</sub>-Bedeckungsgrades beim Pulsen. Das Kapitel schließt mit einer Analyse der Effizienz der Pulsmethode und macht Vorschläge für mögliche Strategien, um diese neuartige DMFC-Technik vorteilhaft einsetzen zu können.

## 6.1 Prinzip

Analog zur Pulstechnik für den Betrieb der I-DMFC kann auch die Leistung der DMFC durch anodisches Pulsen kurzzeitig gesteigert werden. Wie im vorigen Kapitel erläutert, wird eine Erhöhung des Anodenpotenzials im technischen Vollzellen-Betrieb am einfachsten durch Kurzschließen der Zelle realisiert. Dies wurde im Experiment durch galvanostatische Strompulse simuliert. Die dabei fließenden Ströme sind mit großen anodischen Überspannungen verknüpft. Eine beispielhafte Messung der Antwort der Zellenspannung einer DMFC auf das kurzzeitige Anlegen eines Strompulses ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Bei der Zelle handelt es sich um eine mit 1,0 M Methanol und reinem Sauerstoff bei einer Temperatur von 90 °C betriebene DMFC. Die geometrische Elektrodenoberfläche maß 25 cm<sup>2</sup> und die Edelmetallbelegung betrug sowohl auf der PtRu/C-Anode als auch auf der Pt-Kathode 4 mg/cm<sup>2</sup>. Der Arbeitsstrom  $j_a$  vor und nach dem Puls war 30 mA/cm<sup>2</sup>. Im ungepulsten Betrieb kann bei diesem Strom an der Brennstoffzelle die Spannung  $U_a = 0,63$  V abgegriffen werden. Man erkennt deutlich den Effekt der Erhöhung des Stromes während eines galvanostatischen Pulses auf  $j_p = 470$  mA/cm<sup>2</sup> für die Dauer von  $t_p = 170$  ms: Während des Pulses sinkt die Zellenspannung auf ca. 0,35 V ab. Unmittelbar nachdem der Strom wieder auf den ursprünglichen Wert von 30 mA/cm<sup>2</sup> zurückgesetzt

wird, steigt die Zellenspannung drastisch an. Sie erreicht nach etwa einer Sekunde einen Peak-Wert  $U_{max} = 0,79$  V. Dieser Wert liegt um 160 mV höher als die Zellenspannung des ungeladenen Betriebs bei gleicher Stromdichte. Die hohe Spannung wird für ungefähr 0,5 s gehalten bis sie innerhalb der nächsten 1,5 s auf den Wert zurückgeht, den sie vor dem Puls hatte. Diese Messung belegt, dass auch an der DMFC die Leistungsdichte durch eine elektronische Technik erhöht werden kann. Bei den hier verwendeten Betriebsparametern wird eine Steigerung um 24 % erreicht.



**Abbildung 6.1:** Transienten des Stroms (a) und der Zellenspannung (b) beim galvanostatischen Pulsen in einer DMFC mit einer geometrischen Elektrodenoberfläche von  $25 \text{ cm}^2$  bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Edelmetallbelegung betrug auf jeder Elektrode  $4 \text{ mg/cm}^2$ . Die Messung wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Manoj Neergat [139] ausgeführt.

## 6.2 Beitrag des Methanoldurchbruchs

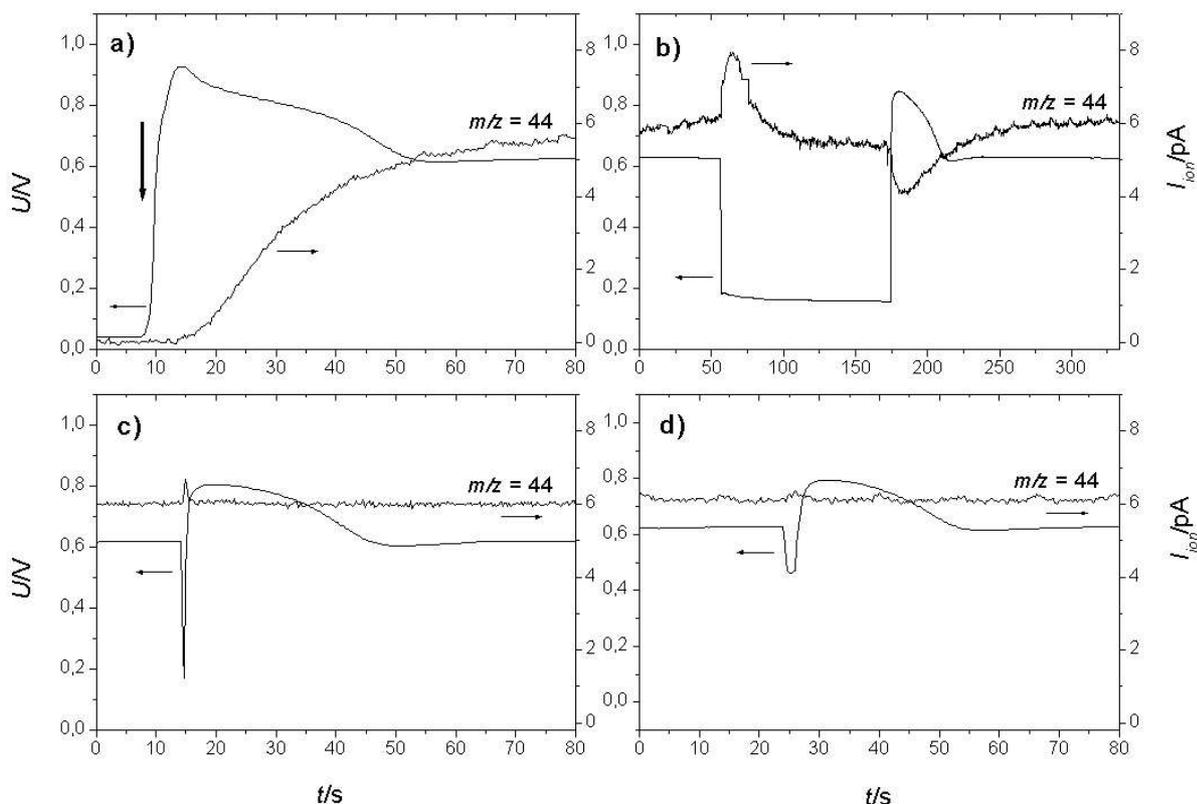
Ein Strompuls hat im Gesamtsystem DMFC nicht nur eine Auswirkung auf das Anodenpotenzial. Er bewirkt auch eine Erniedrigung des Kathodenpotenzials sowie eine mit dem erhöhten elektroosmotischen Zug verbundene Beschleunigung des Methanoltransports zur Kathode. Es wäre daher vorstellbar, dass unmittelbar nach dem Puls die Methanolkonzentration an der Kathode erhöht ist. Dies hätte einen verstärkten Mischpotenzial-Effekt zur

Folge, wodurch das Kathodenpotenzial und damit die Zellenspannung erniedrigt würde. Der beobachtete Anstieg der Zellenspannung in Abbildung 6.1 wäre somit ein Nettoeffekt, der aus der Erniedrigung des anodischen und der Erhöhung des kathodischen Überpotenzials resultierte.

Um den möglichen Kathodenbeitrag zu untersuchen, wurden DEMS-Messungen an der Kathodenseite der DMFC durchgeführt. Dazu wurde das Kapillar-Einlasssystem des Massenspektroskops im Sauerstoffausgang der DMFC positioniert [95]. Hier und in den folgenden Messungen wurde wie in den vorigen Kapiteln die Brennstoffzelle mit einer geometrischen Elektrodenoberfläche von  $1,2 \text{ cm}^2$  verwendet. Die Katalysatorbeladung der PtRu/C-Anode betrug ca.  $0,7 \text{ mg/cm}^2$ , was einen sehr kleinen Wert für eine DMFC darstellt. Die Beladung der Pt-Kathode war ca.  $1 \text{ mg/cm}^2$ . Der Ionenstrom für  $m/z = 44$  wurde simultan mit der Zellenspannung aufgezeichnet. Die Zeitverzögerung zwischen der Erzeugung der  $\text{CO}_2$ -Moleküle an der Pt-Kathode und deren Detektion im Massenspektroskop war weniger als 1 s.

Abbildung 6.2 (a) illustriert, dass das Einleiten von Methanol in den Anodenraum der DMFC nach etwa 7 s zu einem Anstieg des  $\text{CO}_2$ -Signals im sauerstoffbespeisten Kathodenraum führt. Dieses Signal benötigt fast 1 min bis es seinen Sättigungswert erreicht hat. Die Zellenspannung liegt in diesem Experiment zu Beginn, d.h. bei wasserbespülter Anode, bei 0,04 V. Nach der Einleitung des Methanols wächst die Zellenspannung sprunghaft an und erreicht nach 7 s ein Maximum bei 0,93 V. Der anschließende langsame Abfall der Zellenspannung bis auf den stationären Wert von 0,62 V verläuft parallel zum Anstieg des  $\text{CO}_2$ -Signals.

Um diese Beobachtungen richtig zu interpretieren, muss man folgendes berücksichtigen: In der Gegenwart von Sauerstoff beträgt das Elektrodenpotenzial der Kathode ungefähr 1 V vs RHE [25]. Dass das theoretische Nernst-Potenzial von 1,23 V vs RHE nicht erreicht wird, liegt daran, dass das Gleichgewicht der Sauerstoffelektrode nicht erreicht wird. Neben der Bildung von Wasser treten weitere Reaktionen auf, die ein negativeres Gleichgewichtspotenzial besitzen [140]. Das Elektrodenpotenzial von 1 V vs RHE bewirkt, dass das von der Anode durch die Membran zur Kathode transportierte Methanol sofort oxidiert wird. Dass alles ankommende Methanol umgesetzt wird, zeigte ein Vergleich des Kathoden-Signals für  $m/z = 31$  bei Gegenwart von Argon im Kathodenraum mit dem selben Signal in Gegenwart von Sauerstoff. Bei Argon ist das Elektrodenpotenzial negativ vom Beginn der Methanoxidation. Somit wird ein deutliches Methanolsignal im Massenspektroskop beobachtet, während bei Sauerstoff gar kein Methanolsignal gesehen wird. Dass ferner das Methanol an der Kathode vollständig zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird, zeigen Untersuchungen von Gogel et al. [125].



**Abbildung 6.2:** Zellenspannung (glatte Linie) und Signal für  $m/z = 44$ , das am Kathodenausgang der DMFC gemessen wird bei 70 °C. Der Arbeitsstrom hat bei allen Diagrammen den Wert 0. Der Pfeil in (a) markiert den Zeitpunkt, ab dem 1,0 M Methanollösung in den Anodenraum eingelassen wird. Der Strom während des galvanostatischen Pulses beträgt in (b) 410 mA/cm<sup>2</sup> für die Dauer von 120 s, in (c) 480 mA/cm<sup>2</sup> für 550 ms und in (d) 30 mA/cm<sup>2</sup> für 1,8 s.

Die Zellenspannung stellt die die Differenz zwischen Anoden- und Kathodenpotenzial dar. Aus diesem Grund muss in Gegenwart von reinem Wasser auf der Anode bei der anfänglichen Zellenspannung von 0,04 V und einem Kathodenpotenzial von ca. 1 V (O<sub>2</sub> auf Kathode) das Anodenpotenzial sehr hoch liegen: im Bereich von 0,95 V vs RHE. Falls jedoch Wasserstoff (oder Argon) anstatt Sauerstoff als Kathodengas verwendet wird, liegt die Spannung ebenfalls nur bei 0,02 V (bzw. 0,1 V). Dies lässt vermuten, dass der positive Wert des Anodenpotenzials von 0,95 V vs RHE eine Folge der Diffusion von Sauerstoff aus dem Kathoden- in den Anodenraum ist (chemischer Kurzschluss). Die Anwesenheit der Sauerstoffmoleküle führt nach und nach zur vollständigen Oxidation der Anode.

Der sprunghafte Anstieg der Zellenspannung auf 0,93 V bei der Einleitung des Methanols rührt von der raschen Reduzierung der Anode her. Das Elektrodenpotenzial sinkt dabei bis auf ungefähr 0,07 V vs RHE. Dieser Wert ist nicht fern vom theoretischen

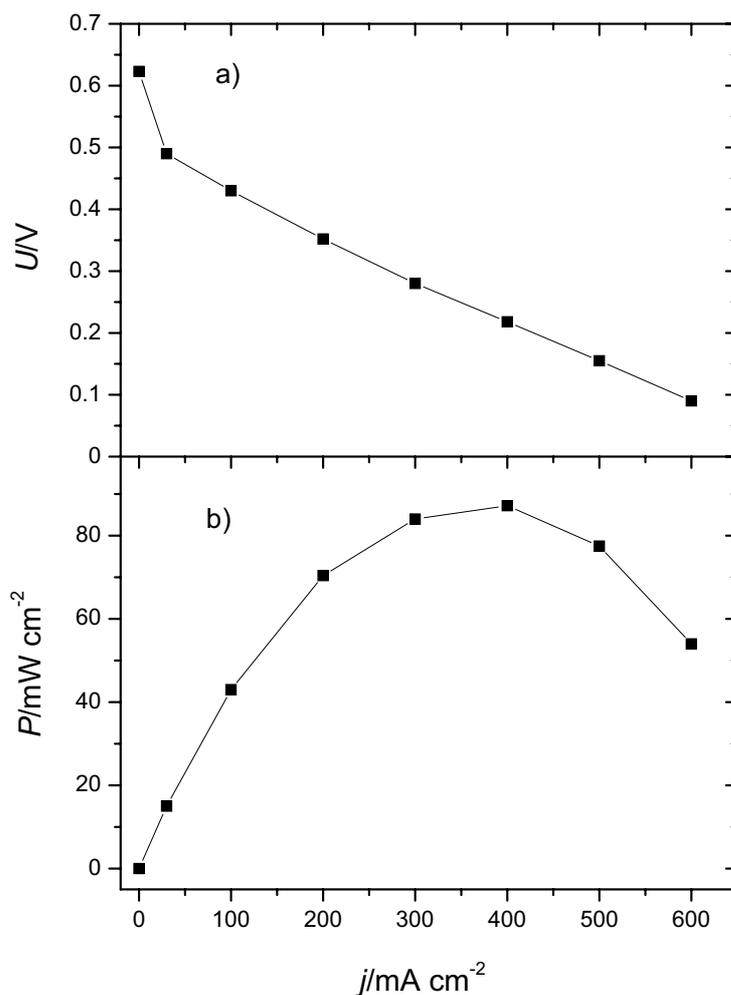
Gleichgewichtspotenzial des Methanols von 0,02 V vs RHE [39].

Der anschließende Abfall der Zellenspannung von 0,93 V auf 0,62 V ist zeitlich parallel zum Anstieg des CO<sub>2</sub>-Signals an der Kathode. Dies könnte zu der Vermutung führen, dass der Rückgang um 0,31 V eine Folge der Mischpotenzialbildung an der Kathode aufgrund der dort ansteigenden Methanolkonzentration ist. Allerdings ist es auch möglich, dass das Anodenpotenzial nicht beim Gleichgewichtspotenzial von Methanol, also 0,02 V vs RHE liegt, sondern deutlich positiver. Die zahlreichen Zwischenprodukte der Methanoladsorption (s. 1.4) und nicht zuletzt die Diffusion von Sauerstoff aus dem Kathoden- in den Anodenraum machen eine Potenzialverschiebung wahrscheinlich. Dass dies in der Tat der Fall ist, zeigt ein Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinie der Methanoloxidation in einem Halbzellenexperiment mit der Kennlinie in einem Vollzellenexperiment. In ersterem (d.h. bei Wasserstoff als Kathodengas) setzt die kontinuierliche Methanoloxidation erst bei Überpotenzialen von 0,25 V ein (s. Abb. 4.3). In einer Vollzelle hingegen (d.h. bei Sauerstoff als Kathodengas) sind von der Ruhespannung aus gemessen deutlich geringere Überspannungen notwendig, um die Oxidationsreaktion beginnen zu lassen (s. Abb. 6.3). Dies deutet darauf hin, dass das Anodenpotenzial in der DMFC bereits bei geöffnetem Stromkreis nahe beim Onset-Potenzial der Methanoloxidation liegt.

Die Tatsache, dass in der Halbzelle stationär das theoretische Nernstpotenzial von Methanol beobachtet wird (vgl. Abs. 4.2), mag auf die Gegenwart von Wasserstoff an der Anode zurückzuführen sein. Dieses diffundiert stetig von der Kathoden- zur Anodenseite und könnte einen starken Einfluss auf das sich einstellende Mischpotenzial haben.

Die Auswirkung eines galvanostatischen Stromsprungs von 0 auf 410 mA/cm<sup>2</sup> ist in Diagramm 6.2 (b) zu sehen. Ca. 1 Sekunde, nachdem der Strom eingeschaltet wird, steigt das Signal für  $m/z = 44$  um 35 % an. Nach weiteren 10 s beginnt das Signal wieder abzufallen und erreicht einen stationären Wert, der um 10 % niedriger ist als das CO<sub>2</sub>-Signal bei offenem Stromkreis. Sobald der Stromfluss wieder gestoppt wird, sinkt das CO<sub>2</sub>-Signal auf seinen niedrigsten Wert, der um 33 % geringer ist als das Ruhesignal. Erst etwa 100 s nach dem Ausschalten des elektrochemischen Stroms hat der Ionenstrom des Massenspektroskops wieder seinen ursprünglichen Ruhewert erreicht.

Das stationäre CO<sub>2</sub>-Signal während der Strombelastung ist kaum verändert gegenüber dem anfänglichen CO<sub>2</sub>-Signal, das von der Methanol-Diffusion zur Kathode herrührt. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass der elektroosmotische Zug nur einen sehr geringen relativen Beitrag zum Methanoltransport liefert. Das Maximum beim Einschalten des Stroms könnte demnach aus der Oxidation von Methanol stammen, das in der porösen Elektrodenstruktur der Kathode gespeichert ist und durch den einsetzenden Stromfluss zu reaktiven Dreiphasenzonen gelangt. Das Minimum entspräche in diesem Modell dem



**Abbildung 6.3:** Charakteristik der Zellenspannung (a) und der Leistungsdichte (b) in Abhängigkeit von der Stromdichte bei 70 °C.

erneuten Auffüllen der Elektrodenschicht mit Methanol.

Alternativ wäre es denkbar, dass der Einfluss des elektroosmotischen Transports auf die Rate des Methanoldurchbruchs in Wirklichkeit beträchtlich ist. Der steile anfängliche Anstieg des  $\text{CO}_2$ -Signals wäre somit auf den mit dem einsetzenden Protonenstrom durch die Polymermembran verknüpften erhöhten Transport von Methanolkülen zur Kathodenseite zurückzuführen. Der anschließende erniedrigte stationäre Wert wäre das Resultat einer Überlagerung zweier entgegengerichteter Effekte: zum Einen der erhöhten Transportrate aufgrund der Ionenbewegung, zum Andern der Erniedrigung der Methanolkonzentration an der Anode aufgrund der dort stattfindenden Oxidationsreaktion. Das Minimum des DEMS-Signals nach dem erneuten Öffnen des Stromkreises wäre dadurch zu erklären, dass nun der Methanoltransport alleine durch Diffusion stattfindet, während

die Konzentration der Methanolmoleküle in der Polymermembran immer noch erniedrigt ist.

Im Diagramm ist auch der Verlauf der Zellspannung eingezeichnet. Erstaunlich ist, dass die Spannung nach dem Ausschalten des Stroms auf ein Maximum von 0,85 V ansteigt. Dem folgt ein Rückgang bis zur Ruhespannung von 0,63 V, der sich über den Zeitraum von etwa 40 s hinzieht. Damit hat die Spannung deutlich schneller ihren stationären Wert wieder erreicht als der CO<sub>2</sub>-Ionenstrom. Dies deutet bereits darauf hin, dass der Spannungsverlauf zumindest nicht *ausschließlich* auf die Änderung der Methanolkonzentration an der Kathode zurückzuführen ist.

Ein weiteres Pulsexperiment ist in Abbildung 6.2 (c) zu sehen, bei dem eine vergleichsweise kurze Pulsdauer von 550 ms verwendet wird. Der Pulsstrom beträgt 480 mA/cm<sup>2</sup>. Trotz dieser kurzen Pulsdauer erreicht die Zellspannung nach dem Puls einen Wert von 0,8 V, der für mehrere Sekunden konstant gehalten wird. Erst nach einem langsamen Abfall, der sich über ca. 30 s hinzieht, liegt wieder die Ruhespannung an der Zelle an. Parallel dazu ist im CO<sub>2</sub>-Signal bis auf eine kleine Störung keine Änderung festzustellen.

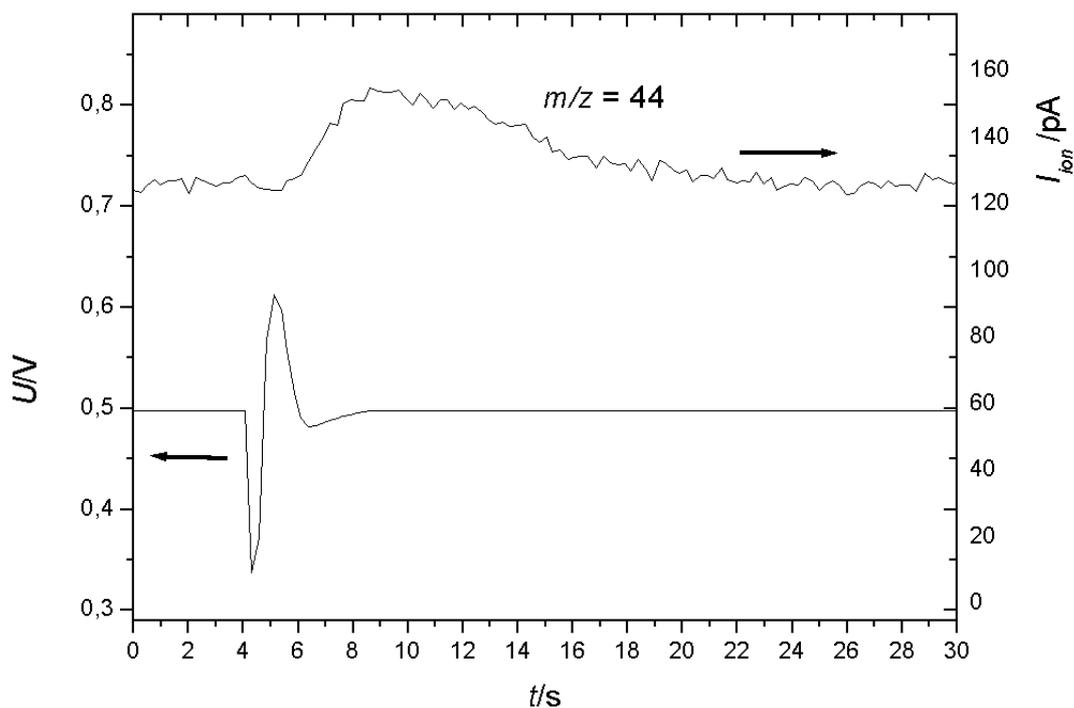
Die in Abbildung 6.2 (c) umgesetzte Pulsladung ist deutlich größer als die Ladung, die in Abbildung 6.1 während eines Pulses mit vergleichbarem Pulsstrom fließt. Deshalb kann man davon ausgehen, dass auch dort keine Änderung der CO<sub>2</sub>-Entstehung an der Kathode aufgrund des Pulsens vorliegt.

In Abbildung 6.2 (d) ist das Experiment mit der größeren Pulsdauer von 1,8 s wiederholt. Allerdings beträgt der Pulsstrom hier nur 30 mA/cm<sup>2</sup>. Das Resultat ist ein Verlauf der Zellspannung, der mit dem vorigen beinahe identisch ist, obwohl nur ein Fünftel der Pulsladung umgesetzt wird. Auch hier wird keine Änderung der Rate der Methanoxidation an der Kathode verzeichnet.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Anwendung der Pulsmethode an der DMFC keine vorübergehende Änderung der Methanolkonzentration an der Kathode bewirkt. Weder eine Zunahme noch eine Abnahme des kathodischen Mischpotenzialeffekts trägt zum Verlauf der Zellspannung nach dem Puls bei. Eine weitere wichtige Beobachtung besteht darin, dass das Spannungsmaximum nach dem langen Puls in Diagramm (b) nur wenig ausgeprägter ist als die Spannungsmaxima in (c) und (d). Das legt die Vermutung nahe, dass in (b) der Spannungsverlauf nach dem Puls nur einen geringen Beitrag aus der Reduzierung der Methanolkonzentration an der Kathode beinhaltet. Diese Schlussfolgerung steht im Widerspruch zu einer Interpretation in der Literatur, wonach die bekannten hohen Zellspannungen nach dem Ausschalten einer DMFC-Last darauf zurückzuführen seien, dass kurzzeitig weniger Methanol in der Membran vorhanden ist [141].

Über den Ursprung der ausgeprägten Spannungsmaxima, die bereits bei sehr kurzen (c) und sehr schwachen (d) Strompulsen erzielt werden können, soll in Kapitel 7 diskutiert werden.

### 6.3 Beitrag anodischer Prozesse

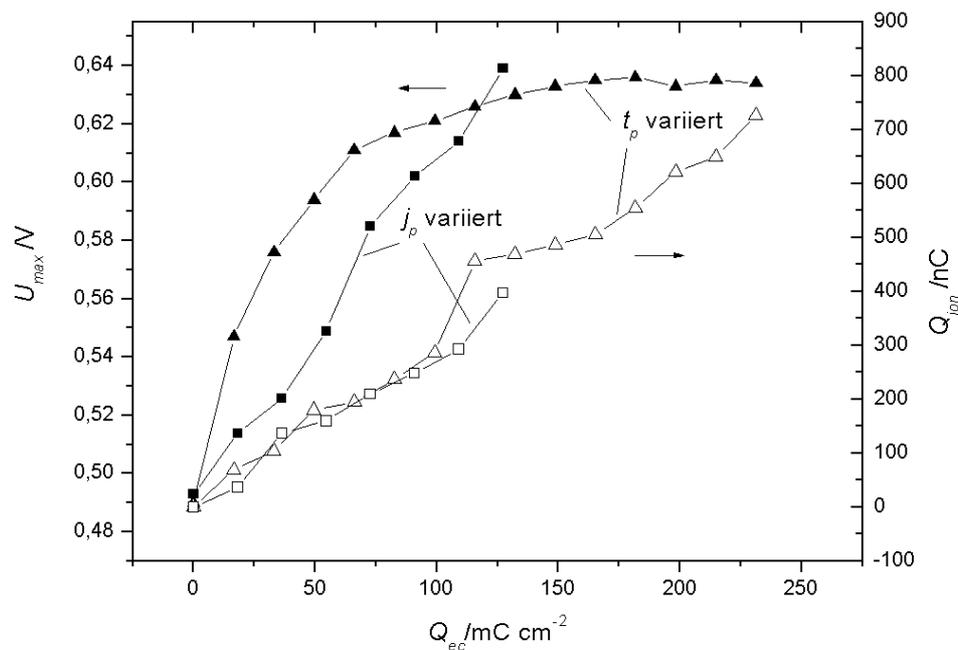


**Abbildung 6.4:** Zellspannung und Ionenstrom für  $m/z = 44$  am Anodenausgang nach einem galvanostatischen Puls der Dauer 220 ms bei 70 °C.

Um die mit den Potenzialpulsen einhergehenden anodischen Prozesse zu untersuchen, wurde mit Hilfe von DEMS die Entstehung von  $\text{CO}_2$  detektiert. Ein Beispiel für die parallel aufgenommenen Kurven der Zellspannung und des Ionenstroms für  $m/z = 44$  ist in Abbildung 6.4 gegeben. Der Arbeitsstrom  $j_a$  beträgt  $30 \text{ mA/cm}^2$ . Nachdem ein galvanostatischer Puls mit der Amplitude  $j_p = 500 \text{ mA/cm}^2$  und der Dauer  $t_p = 220$  ms durchgeführt worden ist, folgt eine Erhöhung der Zellspannung von  $U_a = 0,5$  V auf  $U_{\text{max}} = 0,61$  V. Klar erkennbar ist der Anstieg des  $\text{CO}_2$ -Signals nach dem Puls, das über das Grundsignal aus dem ungepulsten Betrieb hinausgeht. Die Zeitverzögerung zwischen dem Beginn des Pulses und dem Beginn der zusätzlichen  $\text{CO}_2$ -Detektion im Massenspektrometer beträgt ca. 3 s. Der Ausläufer des DEMS-Signals zieht sich über 10 s hin und ist

wahrscheinlich ein diffusiver Effekt. Es ist deshalb nicht möglich, festzustellen, ob das zusätzliche  $\text{CO}_2$  nur während des Pulses oder auch unmittelbar danach gebildet wird.

Die pro Puls zusätzlich freigesetzte Menge an  $\text{CO}_2$  kann aus der mittleren Zunahme des Ionenstroms über mehrere Pulse errechnet werden. In Abbildung 6.5 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit von den elektrochemischen Pulsladungen dargestellt. Das Diagramm enthält den Verlauf für zwei verschiedene Parameter-Variationen: eine Kurve zeigt die Daten bei konstantem Pulsstrom von  $830 \text{ mA/cm}^2$  und variierender Pulsdauer, während die andere Kurve die Daten bei konstanter Pulsdauer von  $220 \text{ ms}$  und variierendem Pulsstrom enthält (bis zum maximalen Zellenstrom). Man erkennt einen identischen linearen Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Bildung mit der elektrochemischen Pulsladung. Ob eine bestimmte Ladungsmenge in kurzen Pulsen mit hohem Strom oder langen Pulsen mit niedrigem Strom umgesetzt wird, hat offensichtlich keinen Einfluss auf die Menge von freigesetztem  $\text{CO}_2$ .

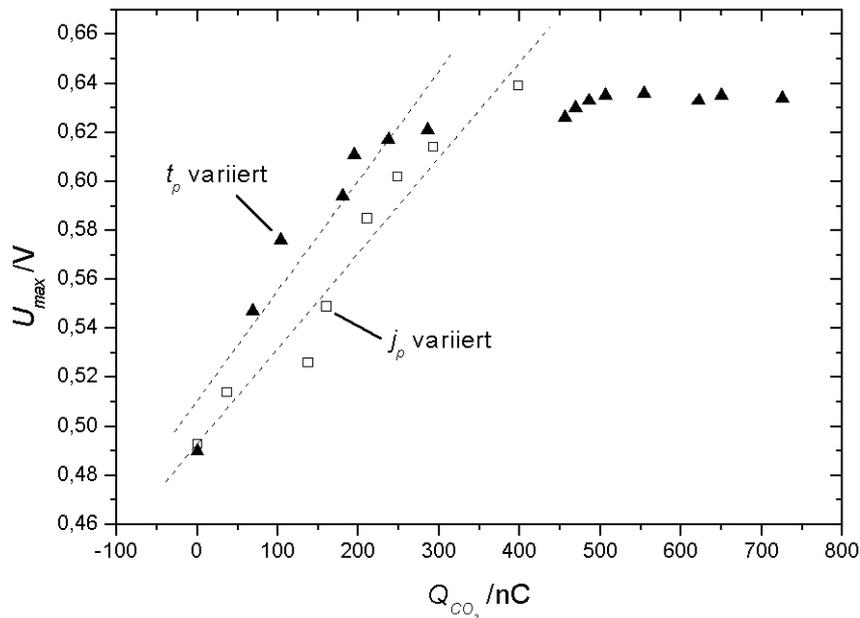


**Abbildung 6.5:**  $U_{max}$  (volle Symbole) und zusätzliche  $\text{CO}_2$ -Ionenladung pro Puls (offene Symbole) in Abhängigkeit von der elektrochemischen Pulsladung bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Dreiecke entsprechen Pulsen mit variierender Pulsdauer bei konstantem Pulsstrom von  $j_p = 830 \text{ mA/cm}^2$ . Die Quadrate entsprechen Pulsen mit variierendem Pulsstrom bei konstanter Pulsdauer  $t_p = 220 \text{ ms}$ .

In das selbe Diagramm sind zusätzlich die Werte von  $U_{max}$  nach dem Puls für die verwendeten Parametervariationen eingetragen. Bei konstantem Pulsstrom erreicht  $U_{max}$  ein begrenzendes Plateau beim Wert von ca.  $0,63 \text{ V}$ . Diese Zellspannung wird erreicht,

sobald die Pulsladung mindestens  $100 \text{ mC/cm}^2$  beträgt. Auch für konstante Pulsdauer wird bei der selben umgesetzten Ladungsmenge  $U_{\max} \approx 0,63 \text{ V}$  erreicht.

Eine Auftragung des Spannungsmaximums nach dem Puls gegen die  $\text{CO}_2$ -Entstehung (s. Abb. 6.6) liefert für beide Variationsmoden einen ähnlichen proportionalen Zusammenhang. Dieses Resultat ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Pulstechnik für die DMFC ausschliesslich von anodischen Oberflächenprozessen bestimmt wird.



**Abbildung 6.6:**  $U_{\max}$  als Funktion der pro Puls freigesetzten zusätzlichen  $\text{CO}_2$ -Ionenladung bei  $70^\circ\text{C}$ . Die Dreiecke entsprechen Pulsen mit variierender Pulsdauer bei konstantem Pulsstrom von  $j_p = 830 \text{ mA/cm}^2$ . Die Quadrate entsprechen Pulsen mit variierendem Pulsstrom bei konstanter Pulsdauer  $t_p = 220 \text{ ms}$ .

## 6.4 Mögliche technische Anwendung

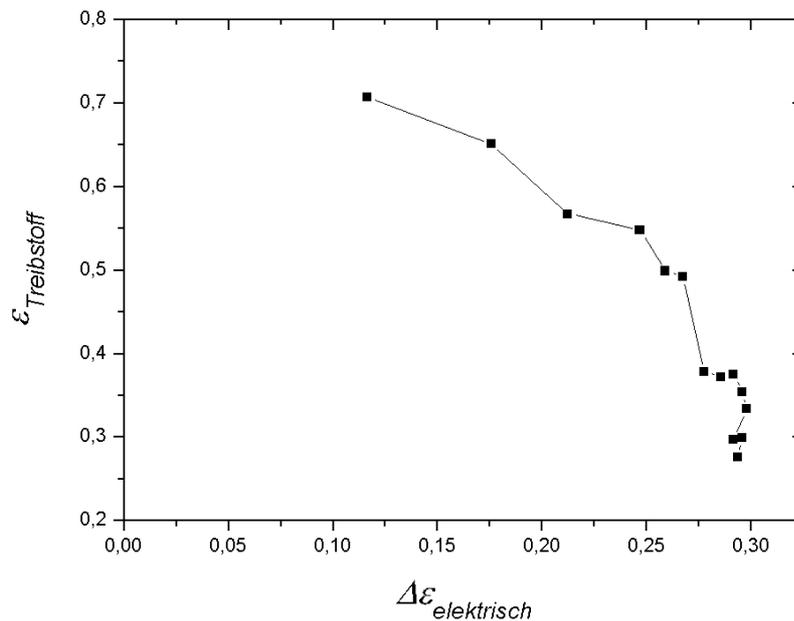
Wird die DMFC im Leistungsmaximum (s. Abb. 6.3) betrieben, dann führt die Anwendung der Pulstechnik zu keiner nutzbaren Zunahme der Spannung nach einem Strompuls. Sie führt hingegen bei hohen Zellspannungen (d.h. kleinen Arbeitsströmen und niedrigen Anodenpotenzialen) zu einem nennenswerten relativen Leistungsgewinn. Die erzielbaren Werte erreichen zwar bei weitem nicht den absoluten Wert des Leistungsmaximums. Sie sind jedoch insofern technisch bedeutsam, als eine Brennstoffzelle bevorzugt im Bereich hoher Zellspannungen, d.h. hoher elektrischer Effizienz betrieben werden sollte. In

zahlreichen praktischen Anwendungen stellt nicht die maximale Leistung die technische Herausforderung an eine portable und mobile Stromversorgung dar, sondern die Energiedichte des Systems. Die den Ergebnissen in Abbildung 6.5 zugrundeliegenden Messungen ergeben, dass mit Hilfe der Pulstechnik die Spannung der DMFC kurzfristig um bis zu 30 % gesteigert werden kann. Da die elektrische Effizienz als Quotient aus Zellspannung über der reversiblen Ruhespannung definiert ist, impliziert dieser Spannungsgewinn eine Erhöhung der Effizienz um 30 %. Das heißt, dass der Treibstoffverbrauch bei gleicher Energieabgabe um 30 % verringert werden kann.

Allerdings muss in der Gesamtbilanz der Effizienz ein weiterer Effekt berücksichtigt werden. Abbildung 6.4 dokumentiert, dass die durch das Pulsen entstehende Menge an  $\text{CO}_2$  groß ist im Vergleich zur  $\text{CO}_2$ -Menge, die beim ungepulsten Betrieb während einer realistischen Pulsperiode von etwa 2 s (s. Abb. 6.1) erzeugt wird. Da jedes detektierte  $\text{CO}_2$ -Molekül letztlich aus der Oxidation eines Methanolkörpers stammt, folgt, dass der Verbrauch an Methanol deutlich zunimmt. Voraussetzung für diese qualitative Feststellung ist eine geringe Potenzialabhängigkeit der Produktverteilung, wie sie in Abbildung 4.21 dokumentiert ist. Ob der zusätzliche Methanolkonsum während des Pulses oder danach geschieht, ist dabei irrelevant. Eine vor diesem Hintergrund durchgeführte Abschätzung der durch das Pulsen bedingten Zunahme des Methanolverbrauchs ist in Abbildung 6.7 illustriert. Die Daten entstammen den Messungen aus Abbildung 6.5 für den Pulsmodus mit variierender Pulsdauer. Die dargestellte Treibstoffeffizienz ist definiert als der Quotient aus der  $\text{CO}_2$ -Entstehung im ungepulsten Betrieb durch die  $\text{CO}_2$ -Entstehung im gepulsten Modus. Folglich entspricht der ungepulste Betrieb einer Treibstoffeffizienz von 100 % (bei Rezirkulierung des Methanols). Man erhält als Ergebnis, dass eine Erhöhung der elektrischen Effizienz der DMFC um ca. 10 % mit einer Abnahme der Treibstoffeffizienz um knapp 30 % verknüpft ist. Dabei ist nur die elektrische Effizienz im Spannungsmaximum nach dem Puls zugrundegelegt, ohne sie über die gesamte Pulsperiode zu mitteln. Beim maximal erzielbaren Spannungsgewinn, der einer elektrischen Effizienzsteigerung von 30 % entspricht, muss eine Abnahme der Treibstoffeffizienz um mehr als 60 % in Kauf genommen werden.

Selbst wenn man die während des Pulses freiwerdende elektrische Energie über die Zwischenspeicherung in einem Kondensator nutzbar machen würde, ergäbe sich eine ungünstige Gesamtbilanz: Die erniedrigte Zellspannung während des Pulses ist verbunden mit einer niedrigen elektrischen Effizienz bei gleichzeitig hohem Strom. Im Gegensatz dazu fließt bei den hohen Effizien nach dem Puls ein geringer Strom. Gemittelt über die gesamten umgesetzten Ladungen würde so eine elektrische Effizienz resultieren, die niedriger liegt als bei ungepulstem Betrieb.

Diese Resultate zeigen, dass die Anwendung der Pulstechnik in der DMFC bei den



**Abbildung 6.7:** Treibstoffeffizienz gegen die maximale Zunahme der elektrischen Effizienz bei Anwendung der Pulstechnik in der DMFC.

zugrundegelegten Betriebsparametern keinen technischen Nutzen hat. Dennoch erscheinen weiterführende Untersuchungen an dieser Methode vielversprechend. Folgende Strategien könnten zu einer besseren Ausschöpfung des Potenzials der Pulsmethode führen:

Durch eine Reduzierung des Arbeitsstroms auf Werte unterhalb von  $30 \text{ mA/cm}^{-2}$  könnten höhere und vor allem längere Maxima der Zellspannung nach dem Puls angestrebt werden. Um den selben Faktor, mit dem die Pulsperiode verlängert wird, wird die mittlere Zunahme des Methanolverbrauchs gesenkt. Angesichts der Tatsache, dass bei  $j_a = 0 \text{ mA/cm}^{-2}$  Pulsperioden von 30 - 40 s realisierbar sind, ist es wahrscheinlich, dass für sehr geringe Arbeitsströme die Abnahme der Treibstoffeffizienz nicht mehr ins Gewicht fällt.

Eine weitere Perspektive ergibt sich aus der Betrachtung der Reaktionsordnung der MOR und der Konzentrationsabhängigkeit des Bedeckungsgrads. Wie aus Diagramm 4.15 hervorgeht, ist die Reaktionsordnung bei geringen anodischen Überpotenzialen nahe 0. Bei höheren Potenzialen strebt sie gegen 1. Demnach würde eine Reduzierung der Methanolkonzentration bei niedrigem Arbeitsstrom die Zellspannung kaum beeinträchtigen. Durch den Kurzschlusspuls könnten jedoch vermutlich geringere Bedeckungsgrade (s. Abb. 4.10) und damit ausgeprägtere Spannungsmaxima erzielt werden.

# 7 Diskussion

In diesem abschließenden Kapitel soll eine Zusammenschau der bisher gewonnenen Erkenntnisse versucht werden. Bei beiden untersuchten Brennstoffzellen-Typen spielt adsorbiertes Kohlenmonoxid eine zentrale Rolle im komplexen Reaktionsmechanismus. Sowohl für die Reformat- als auch für die Methanoloxidation sind die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften dieses Moleküls zumindest im Bereich niedriger Anodenpotenziale als reaktionsbestimmend identifiziert worden. Im folgenden soll gezeigt werden, wie die Methanoloxidation anhand eines parallelen Reaktionsschemas ähnlich verstanden werden kann wie die Oxidation von  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Gemischen. Daraus kann eine Interpretation der Pulstechnik für die DMFC abgeleitet werden. Einen wichtigen Aspekt stellt die Diskussion der für die Leistungssteigerung bei beiden Systemen bestimmenden Parameter dar. Im letzten Abschnitt soll herausgestellt werden, was der DEMS-Aufbau an der technischen Brennstoffzelle im Vergleich zu anderen Messverfahren leisten kann.

## 7.1 Reaktionsmechanismen

Die bei niedrigen anodischen Potenzialen von ca. 100 mV vs RHE fast vollständige Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit stark adsorbierendem CO wurde in den Kapiteln 4 und 5 als Ursache der weitreichenden Hemmung der Methanol- und der Reformatoxidation abgeleitet. In Kapitel 3 wurde mit Hilfe von DEMS illustriert, wie die Verschiebung des Potentials in positive Richtung um ca. 200 bis 400 mV zur vollständigen Oxidation des prä-adsorbierten  $\text{CO}_{\text{ads}}$  zu  $\text{CO}_2$  führt, welches unmittelbar desorbiert. Diese Reaktion stellt die Voraussetzung für die  $\text{H}_2$ -Oxidation in der I-DMFC dar, die an den CO-befreiten Oberflächenplätzen mit großer Geschwindigkeit abläuft. In der DMFC läuft die dissoziative Methanoladsorption bereits beim thermodynamischen Ruhepotential von ca. 20 mV ab. Die CO-Oxidation ist jedoch der letzte und ratenbestimmende Teilschritt in der seriellen Gesamtreaktion. Dieses Modell wird durch mehrere Indizien zumindest für niedrige Anodenpotenziale unterstützt. Die bei Potenzialerhöhung gefundene Änderung der Tafelsteigung, der Reaktionsordnung, der Aktivierungsenergien und des Entropie-Umsatzes

führen zu der Vermutung, dass nunmehr die unzureichende Methanoladsorption den Gesamtumsatz begrenzt.

Zu dem selben Schluss gelangten Gasteiger et al. [69] aufgrund der niedrigen Oxidationsrate in 5 mM Methanol bei gleichzeitig erniedrigter  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung. In dieser Arbeit wurden jedoch bei 1 M Methanol und positiven Potenzialen hohe Bedeckungsgrade gefunden (s. Abs. 4.4). Dies ist eines der Phänomene, die vermuten lassen, dass das simple zweigliedrige, lineare Reaktionsschema keine ausreichende Beschreibung der MOR darstellt. Wenn nämlich bei hohen CO-Bedeckungsgraden die Adsorption von Methanol als ratenbestimmend angenommen wird, muss davon ausgegangen werden, dass ein zweiter, parallel ablaufender Reaktionspfad zur Gesamtreaktion beiträgt.

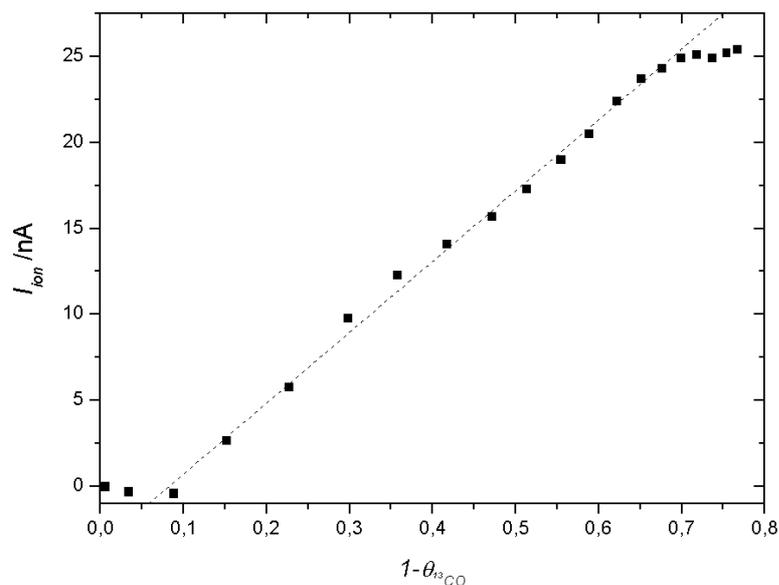
Dass ein solcher in der Tat vorliegt, wurde mit DEMS direkt nachgewiesen. Die beobachtete Entstehung von Methylformiat belegt, dass die Methanolveroxidation auf dem PtRu/C-Katalysator über das schwach adsorbierende partielle Oxidationsprodukt Ameisensäure in einem parallelen Reaktionspfad ablaufen kann. Formaldehyd und Ameisensäure als Adsorbate während der Methanolveroxidation auf PtRu wurden auch mit IR-Spektroskopie gefunden [142]. Wasmus et al. [63] konnten mittels Massenspektroskopie an einer gasförmig betriebenen DMFC den in Abbildung 4.21 skizzierten Trend bestätigen, wonach eine Erniedrigung der Temperatur die Selektivität der Produktverteilung in Richtung des Methylformiat verschiebt. Eine quantitative DEMS-Studie von Jusys et al. [87] an Pt/C-Nanopartikeln bei Raumtemperatur und 0,1 M Methanollösung ergab für Formaldehyd und Ameisensäure einen Anteil von 25 % bzw. 50 %. Ein gleich hoher Anteil an Ameisensäure (bzw. Methylformiat) wurde hier bei 30 °C gefunden. Wang et al. [62] untersuchten die Produkteffizienzen mittels DEMS an polykristallinen Platin-Elektroden. Sie machten die Feststellung, dass die Produktverteilung stark von den Diffusionsbedingungen abhängig ist. Je besser der Abtransport der partiellen Oxidationsprodukte in der Elektrolytlösung ist, desto geringer ist die Chance, dass dieses wieder in Kontakt mit der Elektrode kommt und vollständig oxidiert wird. Ferner bestätigen sie die hier gesehene Potenzialabhängigkeit. Sie führten die höhere  $\text{CO}_2$ -Effizienz bei positiven Potenzialen darauf zurück, dass diese die Oxidation von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  beschleunigen, während die Oxidation der anderen Zwischenprodukte weniger potenzialabhängig ist. Ebenso führt nach [42] auch die Modifizierung der Pt-Oberfläche mit Ruthenium zu einer Verstärkung des Pfades via  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Allerdings geben diese Autoren an, dass die Strom-Effizienz von  $\text{CO}_2$  bei positiven Potenzialen abnimmt. Als Ursache vermuten sie die Bildung passiver Oxidschichten auf den Ru-Adatomen. Möglicherweise tritt ein solcher Effekt bei den hier verwendeten Legierungen erst bei höheren Potenzialen auf, da die Anzahl der Bindungen von Pt- mit den Ru-Atomen größer ist.

Im technischen Betrieb einer DMFC ist aus ökologischen und ökonomischen Gründen

eine 100%-ige Effizienz des vollständigen Reaktionspfads wünschenswert. Die hier gefundenen niedrigen CO<sub>2</sub>-Effizienzen, vor allem im relevanten Operationsbereich der geringen anodischen Überpotenziale, bedeuten jedoch nicht, dass etwa die Diffusionsstruktur der technischen Membran-Elektroden-Einheit wesentlich verbessert werden muss. In technischen Systemen sind die geometrischen Elektrodenoberflächen im allgemeinen um einen Faktor 25 bis 100 größer als die hier untersuchte etwa 1 cm<sup>2</sup> große Fläche. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit, dass die entstandenen Reaktionsprodukte während ihres längeren Aufenthalts in der Anodenschicht erneut adsorbieren, sehr groß. Ferner kann die aus dem technischen DMFC-Stapel austretende Anodenlösung rezirkuliert werden, so dass in dem geschlossenen System keine schädlichen Zwischenprodukte austreten können.

Die Selektivität der beiden Reaktionspfade ist eine Funktion der Reaktionsbedingungen. Inwieweit in dieser Funktion eine Wechselwirkung der beiden Oberflächenprozesse untereinander enthalten ist, kann anhand der Ergebnisse des Isotopen-Experiments aus Abbildung 4.18 analysiert werden. Die zeitgleich aufgenommenen Ionenströme für Kohlendioxid aus Volumenmethanol und Kohlendioxid aus der Oxidation von prä-adsorbiertem <sup>13</sup>CO ermöglichen eine quantitative Gegenüberstellung der Methanoloxidation zur Oberflächenbedeckung mit <sup>13</sup>CO<sub>ads</sub>. Die Integration der Ionenladung für das CO<sub>2</sub>-Fragment mit  $m/z = 45$  kann als Maß für die von der Oberfläche entfernte <sup>13</sup>CO<sub>ads</sub>-Bedeckung verwendet werden. In Abbildung 7.1 ist der Ionenstrom für  $m/z = 44$  aus Abbildung 4.18 gegen die von <sup>13</sup>CO<sub>ads</sub> befreite Elektrodenoberfläche aufgetragen. Man erhält einen proportionalen Zusammenhang zwischen der CO<sub>2</sub>-Bildung aus Volumen-Methanol und der Anzahl der von <sup>13</sup>CO<sub>ads</sub> befreiten Oberflächenplätze. Der lineare Anstieg geht erst bei  $1-\theta_{^{13}CO} > 0,7$  in den stationären Verlauf über. Ferner ist zu sehen, dass die Bildung von CO<sub>2</sub> aus Methanol erst einsetzt, sobald 10 % der Oberfläche für die Methanoladsorption zur Verfügung stehen. Dies stimmt qualitativ mit der maximalen Bedeckung durch Methanoladsorption in Abbildung 4.9 überein. Die beobachtete Proportionalität führt zu der Folgerung, dass chemisorbiertes CO<sub>ads</sub> nicht nur ein reaktives Intermediat sondern auch ein Katalysatorgift darstellt. Es wirkt wie ein Ventil, das den Beitrag des schnellen Pfades via physisorbierte Intermediate reguliert. Diese Feststellung bedeutet, dass das bei der Methanoloxidation an Platin auftretende Problem der CO-Vergiftung durch Legierung mit Ruthenium zwar vermindert aber keineswegs gelöst ist. Sie hinterfragt eine häufig in der Literatur anzutreffende gegenteilige Aussage [116, 118, 120, 142]. Neue Strategien müssen entwickelt werden, um den Bedeckungsgrad mit CO<sub>ads</sub> weiter zu verringern.

Die gefundenen Resultate stehen im Widerspruch zu den Messungen von Bagotkky et al. [57]. Diese Autoren fanden an Platin einen proportionalen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Methanoloxidationsrate und dem Bedeckungsgrad mit adsorbierten Spezies, die bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen vorhanden waren. Auch Xia

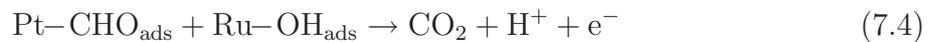
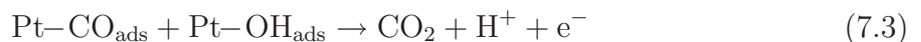
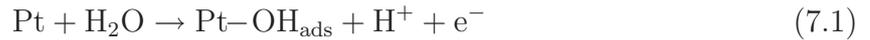


**Abbildung 7.1:** Ionenstrom für  $m/z = 44$  während der potenziostatischen Oxidation von 1 M Methanol in Abbildung 4.18 als Funktion der Oberfläche, auf der sich kein prä-adsorbiertes  $^{13}\text{CO}$  mehr befindet.

et al. [143] schlossen mit Hilfe von IR-Spektroskopie, dass an Pt-Einkristallen ein schwach ausgeprägter paralleler Reaktionsmechanismus wirksam ist. Als Hauptpfad identifizierten sie jedoch die Oxidation via  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Die hier an PtRu gefundenen Ergebnisse können demnach so interpretiert werden, dass die Beifügung von Ruthenium gegenüber reinen Pt-Elektroden im wesentlichen eine Beschleunigung des parallelen Reaktionspfades über schwach adsorbierte Intermediate bewirkt.

Eine solche Interpretation der Wirkung von Ru scheint auch durch eine weitere Beobachtung unterstützt zu sein: Wird nach dem oben diskutierten Oxidationsexperiment mit  $^{13}\text{CO}_{\text{ads}}$  in Methanol der Elektrodenraum mit Wasser gespült und anschliessend ein Stripping-MSCV aufgenommen (s. Abb. 4.19), so erhält man eine Peakaufspaltung für methanolisches und für isotopenmarkiertes  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Die Transienten erinnern an die Peakaufspaltung der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Oxidation bei hohen Temperaturen in Diagramm 3.5. Bei letzterer kann der Peak beim niedrigen Potenzial der CO-Oxidation auf Ru- bzw Ru-nahen Pt-Plätzen zugeordnet werden und der beim hohen Potenzial der Oxidation auf reinen Pt-Regionen. Dies legt nahe, den zu positiveren Potenzialen verschobenen  $^{13}\text{CO}$ -Peak in Abbildung 4.19 mit der Oxidation auf Pt-Regionen zu assoziieren. Der negativere Peak repräsentiert demnach die Oxidation auf Ru und Pt-Plätzen, die sich in der Nähe von Ru befinden. Das würde bedeuten, dass der schnelle Reaktionspfad der Methanoloxidation hauptsächlich auf den letzteren Plätzen fortschreitet.

Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung gelangten Kabbabi et al. [142] auf der Basis von FTIRS-Untersuchungen an massiven, legierten PtRu-Elektroden. Der Gegenwart von  $\text{OH}_{\text{ads}}$  auf Ruthenium schrieben sie es zu, dass adsorbiertes CO bei einem viel niedrigeren Potenzial als auf reinem Platin oxidiert werden kann. Sie vermuteten zudem, dass nicht einmal  $\text{CO}_{\text{ads}}$  gebildet werden muss, da über das reaktive Zwischenprodukt  $\text{CHO}_{\text{ads}}$  direkt  $\text{CO}_2$  gebildet werden könnte. Die verschiedenen Schritte geben sie wie folgt wieder:



Die Autoren argumentierten, dass Reaktion 7.2 schneller abläuft als Reaktion 7.3. D.h. sie ordneten den schnellen Reaktionspfad denjenigen Pt-Plätzen zu, die sich in der Nähe von Ru-Atomen befinden, in Einklang mit den Ergebnissen in Abbildung 4.19 sowie in Kapitel 3.

## 7.2 Pulsmethode

Vor dem Hintergrund des skizzierten parallelen Schemas der MOR erscheint es möglich, die Pulstechnik für die DMFC folgendermaßen zu interpretieren: Durch das Kurzschliessen der Brennstoffzelle verschiebt sich das Anoden-Überpotenzial aufgrund der hohen Ströme zu positiven Werten, bei denen die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung niedriger ist (s. Abb. 4.9). Dadurch wird eine Zunahme der Methanoxidation auf dem schnellen, parallelen Reaktionspfad via schwach adsorbiertes CO oder partielle Oxidationsprodukte ermöglicht. Im galvanostatischen Betrieb hat dies eine Erniedrigung des Überpotenzials nach dem Puls zur Folge. Diese besteht solange, bis sich der ursprüngliche Bedeckungsgrad durch Readsorption wieder eingestellt hat. Ein solches Erklärungsmodell ist analog zur Interpretation der Pulsmethode beim Betrieb der Brennstoffzelle mit CO-reichem Reformatgas in Kapitel 5. Dort bewirkte eine kurze Potenzialerhöhung eine Reduzierung des  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrades, wodurch der „parallele“ Reaktionspfad, d.h. die  $\text{H}_2$ -Oxidation, verstärkt wurde.

Dass jedoch die Verhältnisse bei der Pulstechnik für die DMFC möglicherweise komplizierter sind als in diesem einfachen Modell, wird durch die Pulsexperimente in Abbildung 6.2 (c) und (d) angedeutet. Sie zeigen bei Pulsladungen, die vergleichbar sind mit denen in Abbildung 5.8 bzw. 6.1 ein ausgeprägtes Spannungsmaximum nach dem Puls, das sich

über die außergewöhnlich lange Zeitspanne von ca. 40 s hinzieht. Der entscheidende Punkt ist dabei, dass das Spannungsmaximum bei *geöffnetem Stromkreis* auftritt. Es findet keine elektrochemische Methanoxidation statt. Deshalb hat offensichtlich dieses Maximum nichts mit einem parallelen oder seriellen Reaktionspfad zu tun.

Dieses Phänomen unterstützt ein alternatives Erklärungsmodell der Pulstechnik: Das Anodenpotenzial könnte nach dem Puls aufgrund der erneuten Adsorption von Methanol auf den befreiten Oberflächenplätzen eine vorübergehende Verschiebung in negative Richtung erfahren. Bei geöffnetem Stromkreis und hohen Bedeckungsgraden ist die Adsorption relativ langsam (s. Kap. 4), in Einklang mit den beobachteten langsamen Spannungsabfällen nach dem Puls. Da die Methanolchemisorption unter Abspaltung der H-Atome verläuft, ist vor allem bei geöffnetem Stromkreis ein Überschuss an adsorbiertem Wasserstoff auf der Elektrode vorhanden. In Kapitel 4 wurde erwähnt, dass das Anodenpotenzial während und nach der Methanoladsorption bei geöffnetem Stromkreis nahe beim theoretischen Wert von 0,02 V vs RHE liegt. Dabei handelte es sich um ein Halbzellenexperiment. D.h. es wurde  $H_2$  als Kathodengas verwendet, das in geringem Maße durch die Polymermembran zur Anode diffundierte. Dessen Gegenwart ermöglicht das negative Anoden-Ruhepotenzial, das in der DMFC nicht erreicht wird (s. Abb. 6.3). Von daher erscheint es möglich, dass die dehydrierende Readsorption des Methanols nach dem Puls eine ähnliche Situation erzeugt, wie in einem Halbzellenexperiment: Die transiente Gegenwart von  $H_{ads}$  übt einen bestimmenden Einfluss auf den Wert des Ruhepotenzials aus.

Bezeichnenderweise wird ein ähnlicher Spannungsverlauf wie in Abbildung 6.2 (c) und (d) nach einem Strompuls auch in Abbildung 6.2 (a) ohne Puls beobachtet. Zumindest ähnelt die Schulter während des Spannungsrückgangs in Form und Dauer stark dem Verlauf der Spannung nach einem Puls. Im Experiment (a) wurde jedoch lediglich Methanol in den Anodenraum eingeleitet. Somit liefert dieser Vergleich einen weiteren Hinweis darauf, dass das Geschehen in (c) und (d) durch die Methanoladsorption verursacht wird.

Ob und in welchem Maße ein solcher Mechanismus zu dem Verhalten der Zellenspannung nach einem Puls auch bei einem von null verschiedenen Arbeitsstrom wirksam ist, kann hier nicht entschieden werden. Dass die Spannungsmaxima mit zunehmendem Arbeitsstrom deutlich weniger ausgeprägt sind, ist offensichtlich. Dies schließt jedoch das letztere Erklärungsschema nicht aus. Je größer der Strom nach dem Puls ist, desto schneller wird auch der Wasserstoff aus der Methanoladsorption oxidiert und somit rasch wieder das hohe anodische Überpotenzial eingestellt.

Eine weitere Interpretation des Spannungsverhaltens nach dem Puls erscheint möglich: Beim Potenzialrücksprung kann die Reduktion von Oberflächenoxiden, wie bereits in Ab-

schnitt 5.4.1 erwähnt, zu einer kurzfristig aktiveren Kristallstruktur führen [135] (s. a. Rücklauf des CV in Methanol in Abb. 4.11).

Solche Effekte dürften allerdings nur eine untergeordnete Rolle spielen: In Abbildung 6.6 ist eine Korrelation des Spannungsgewinns mit der  $\text{CO}_2$ -Entstehung dargestellt. Die Steigung der Korrelationsgeraden ist zudem unabhängig davon, ob kurze Pulse mit hohem Strom oder lange Pulse mit niedrigem Strom angelegt wurden. Offensichtlich bestimmt überwiegend die Reduzierung der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung das Geschehen nach dem Puls. Diese Beobachtung und abgeleitete Folgerung ist wiederum analog zur Pulsmethode der I-DMFC, wo ebenfalls eine Proportionalität zwischen dem Stromgewinn und der Verringerung des CO-Bedeckungsgrades gefunden wurde (s. Abb. 5.16).

In welchem Umfang die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung während eines Pulses in der DMFC vermindert wird, kann aus den freigesetzten  $\text{CO}_2$ -Ionenladungen in Abbildung 6.5 abgeschätzt werden. Eine obere Schranke für die Abnahme erhält man unter der Voraussetzung, dass die gesamte Menge an  $\text{CO}_2$ , das aufgrund des Pulses zusätzlich zum  $\text{CO}_2$  des ungepulsten Betriebs entsteht, aus der Oxidation von  $\text{CO}_{\text{ads}}$  herrührt. Mit Hilfe des Kalibrierfaktors für  $\text{CO}_2$  in Gegenwart von Methanol kann dann errechnet werden, wie groß die faradaysche  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Oxidationsladung des Pulses im Vergleich zur Oxidationsladung einer *gesamten*  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Monolage ist. Der resultierende Wert für die Änderung des  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckungsgrades ist zu hoch geschätzt, falls in Wirklichkeit ein bedeutender Anteil der  $\text{CO}_2$ -Moleküle aus der Oxidation von Volumen-Methanol während des Pulses oder auch nach dem Puls stammt.

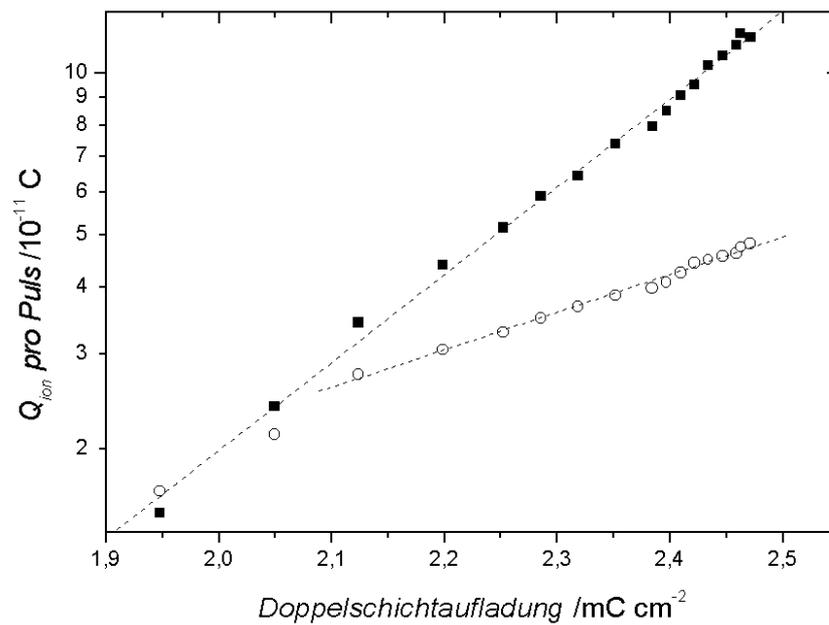
Das Ergebnis liefert, dass der Maximalwert des Spannungsgewinns bereits bei einer Reduzierung der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung um weniger als 15 % einer Monolage erreicht werden kann. Ein Spannungsgewinn von 90 mV scheint sogar bei einer Reduzierung um nur 5 % möglich zu sein. Diese Werte liegen somit in der selben Größenordnung wie bei der Pulstechnik für die I-DMFC.

Mit dieser Interpretation der Pulstechnik in der DMFC wird verständlich, weshalb eine Erhöhung des Anodenpotenzials vom Potenzial des Leistungsmaximums aus keine Leistungssteigerung mehr erbringt: Die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung wird durch das Pulsen zu noch höheren Potenzialen kaum mehr vermindert. Oder, falls dies doch geschehen sollte: Die Adsorptionsgeschwindigkeit von Methanol nimmt mit dem Potenzial stark zu (s. Abb. 4.2). Deshalb wird der ursprüngliche Bedeckungsgrad nach dem Puls außerordentlich schnell wieder erreicht. Beim alternativen Mechanismus der  $\text{H}_{\text{ads}}$ -Entstehung würden die hohen Ströme im Leistungsmaximum der Zelle eine rasche Oxidation des  $\text{H}_{\text{ads}}$  nach dem Puls bewirken.

Von einem technischen wie auch von einem mechanistischen Standpunkt aus ist die

Frage relevant, wodurch die optimale Pulsdauer bestimmt ist. Sowohl bei der I-DMFC als auch bei der DMFC nimmt die Leistungssteigerung zuerst linear mit der Pulsdauer zu und geht dann in ein Sättigungsplateau über. In Kapitel 5 wurde gefunden, dass sich der Stromgewinn so lange durch Verlängerung der Pulsdauer steigern lässt, bis die Pulszeit der Aufladezeit der elektrochemischen Doppelschichtkapazität entspricht [18]. Gleichzeitig wurde jedoch an beiden Brennstoffzellen-Typen ein linearer Zusammenhang zwischen der Leistungssteigerung und der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Oxidation abgeleitet. Demnach scheint die optimale Pulsdauer, bei der die erforderliche  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Reduktion erzielt wird, durch die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Oxidation bestimmt zu sein. Die letztere Hypothese wird geschwächt durch die Tatsache, dass die Menge an freigesetztem  $\text{CO}_2$  lediglich von der elektrochemischen Pulsladung abhängt, unabhängig von der Pulsdauer oder Pulshöhe (s. Abb. 6.5). Diese Befunde können so gedeutet werden, dass tatsächlich die Aufladezeit der Doppelschicht der entscheidende Parameter ist und die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Oxidation vergleichsweise rasch abläuft. Sobald eine bestimmte elektrochemische Ladungsmenge umgesetzt ist, hat das Anodenpotenzial als Folge der Doppelschichtaufladung einen eindeutigen Wert erreicht, unabhängig vom Pulsstrom bzw. von der Pulsdauer. Bei diesem Potenzial wird nun eine bestimmte Menge an Sauerstoff auf der Oberfläche aktiviert, der sofort mit benachbartem  $\text{CO}_{\text{ads}}$  zu  $\text{CO}_2$  reagiert. Der Sauerstoff kann dabei sowohl aus der dissoziativen Adsorption von Wasser stammen oder bereits auf der Oberfläche bei niedrigen Potenzialen in einer unreaktiven Form vorhanden sein, z.B. in  $\text{RuO}_2$  [105, 106] (s. Abs. 3.1). In der I-DMFC wird diese Interpretation unterstützt durch eine Auftragung der  $\text{CO}_2$ -Entstehung gegen den Betrag der rein kapazitiven Doppelschichtaufladung, bei variierender Pulsdauer. Abbildung 7.2 zeigt für Pulsperioden von 4 s und von 0,5 s einen exponentiellen Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Entstehung mit der Doppelschichtaufladung. Lediglich bei  $t_w = 0,5$  s und kurzen Pulsen erkennt man eine Abweichung, was vermutlich von der Oxidation von Volumen-CO auf der im Vergleich zu  $t_w = 4$  s weniger bedeckten Oberfläche herrührt. Da die Doppelschichtaufladung nach Abbildung 5.13 (a) zwischen 0,1 V und 0,7 V näherungsweise proportional zum Elektrodenpotenzial ist, folgt, dass die  $\text{CO}_2$ -Entstehung exponentiell mit dem Potenzial anwächst. Dies kann so interpretiert werden, dass die für die Sauerstoffspezies benötigte Aktivierungsenergie linear mit dem Potenzial abnimmt (vgl. Gl. 4.6). Sobald der Sauerstoff adsorbiert/aktiviert ist, läuft der Folgeschritt, die Reaktion mit benachbartem  $\text{CO}_{\text{ads}}$  zu  $\text{CO}_2$ , sehr schnell ab.

Dass nach Abschluss der Doppelschichtaufladung ein längeres Pulsen keine weitere Leistungssteigerung bewirkt, liegt nach obiger Interpretation daran, dass die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung nicht weiter abnimmt. Mit zunehmender Pulsdauer setzt in verstärktem Masse die Adsorption von Volumen-CO bzw. Methanol ein, die die weitere Oxidation von Oberflächen-CO kompensiert und eine stationäre Gleichgewichtsbedeckung entstehen lässt.



**Abbildung 7.2:** Freigesetzte CO<sub>2</sub>-Ionenladung pro Puls im H<sub>2</sub>/CO-Gemisch gegen die kapazitive Doppelschichtaufladung für Pulszeiten zwischen 40 ms und 200 ms. Quadrate:  $t_w = 4$  s, Kreise:  $t_w = 0,5$  s.

Diese weitere Oxidation von Oberflächen-CO muss also langsamer sein als der schnelle Oxidationsprozess, der unmittelbar auf die O<sub>2</sub>-Aktivierung folgt und zur Reduzierung der Oberflächenbedeckung führt. Ursache dieses kinetischen Unterschieds könnte sein, dass der anfängliche, schnelle Oxidationsprozess auf einer dichter gepackten Oberfläche stattfindet, wo CO<sub>ads</sub> in einer schwächer gebundenen Form vorliegt. Bei Reduzierung des Bedeckungsgrads um die beobachteten ca. 10 % einer Monolage gehen die CO-Moleküle in eine stärker gebundene Struktur über [21], in der sie deutlich träger mit den Sauerstoff-Atomen reagieren (s. Abs. 5.4.3). Alternativ könnten die reaktiven CO-Spezies auch an energetisch ungünstigeren Oberflächenplätzen sitzen oder auf bzw. bei einem aktivierten Sauerstoffzentrum gebunden sein. Während die anderen CO-Moleküle erst zum Sauerstoff hindiffundieren müssen [30], können diese sofort reagieren.

### 7.3 DEMS an der Brennstoffzelle

Die in dieser Arbeit abgeleiteten Schlussfolgerungen hinsichtlich der Adsorptions- und Oxidationsmechanismen von Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Methanol bestätigen aus der Literatur bekannte Modelle. Der verwendete Aufbau einer technischen Brennstoffzelle

führt zu sehr ähnlichen mechanistischen, kinetischen und thermodynamischen Ergebnissen wie klassische elektrochemische Systeme. In diesen werden flüssige Elektrolyte mit freien Anionen und ungeträgerte makroskopische Elektroden verwendet, die häufig eine wohldefinierte Oberflächenstruktur aufweisen. Diese Arbeit unterstützt somit die weitgehende Übertragbarkeit der zahlreichen Modellstudien auf technische Brennstoffzellen. Umgekehrt können damit auch Untersuchungen aus dem Brennstoffzellen-Teststand zu grundlegenden Fragestellungen Antworten liefern, die im eingeschränkten Betriebsbereich eines Modellsystems nicht zugänglich sind. So konnten bislang keine DEMS-Messungen mit flüssigem Methanol bei erhöhten Temperaturen und Drücken durchgeführt werden.

Als weitere In-situ-Verfahren werden Szintillationsmessungen von adsorbierten radioaktiven Isotopen [120] die NMR-Spektroskopie (engl.: *Nuclear Magnetic Resonance*) [28] und häufig die Infrarotspektroskopie [27,30,40,50] eingesetzt. Bei den letzteren Methoden werden bestimmte Schwingungsbanden einzelnen Atomen oder Atomgruppen zugeordnet, die auf dem Substrat adsorbiert sind. Dies ermöglicht eine indirekte Bestimmung der Natur der Adsorbatmoleküle während einer elektrochemischen Reaktion und kann zusätzlich Informationen über ihre gegenseitigen Wechselwirkungen oder ihren Bindungszustand mit der Oberfläche liefern. Der prinzipielle Begrenzung von DEMS gegenüber oberflächensensitiven schwingungs-spektroskopischen Verfahren liegt darin, dass keine Zwischenprodukte detektiert werden können, die nur auf der Oberfläche existieren. Auf der anderen Seite konnten mit dem DEMS-Aufbau die verschiedenen desorbierten Produktmoleküle direkt im Detektor nachgewiesen werden. Ausserdem konnten quantitative Aussagen über die umgesetzten Stoffmengen gemacht werden. Ein weiterer Vorteil der DEMS ist ihre hohe zeitliche Auflösung. Während ein IR-Signal eine längere Mittelung über zahlreiche Einzelmessungen darstellt, konnte hier der zeitliche Verlauf der Entstehungsrate und des Verbrauchs von chemischen Spezies im Bereich von wenigen Sekunden verfolgt werden. Als aussagekräftig hat sich auch die Fähigkeit erwiesen, bei sehr kurzen Reaktionen die *integrale* Produktmenge zu messen. Die Diffusion aus der Reaktionsschicht heraus führt zwar zu einem verspäteten und verformten Signal. Das Integral über dem Ionenstrom entspricht jedoch stets der Anzahl der entstandenen Moleküle. Somit können sehr schnelle Prozesse, wie etwa 100 ms lange Oxidationspulse, spektroskopisch analysiert werden. Die periodische Wiederholung ermöglicht zudem, dass auch für schwache Einzelprozesse ein quantifizierbarer mittlerer Ionenstrom gemessen wird.

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein neuartiger DEMS-Aufbau entwickelt, der es ermöglicht, die gasförmigen und flüchtigen Reaktionsprodukte einer flüssig betriebenen DMFC-Anode zu detektieren. Die Anodenflüssigkeit gelangt aus der Reaktionsschicht über einen dünnen Kanal in einen Detektionszylinder. Dieser wird an der Grundseite durch eine geträgerte Teflonmembran vom Vakuum getrennt. Die  $0,02 \mu\text{m}$  großen Poren der hydrophoben Membran sind für die gelösten Spezies permeabel. Die erzielte Produktsensitivität ist vergleichbar mit den Werten der klassischen DEMS-Systeme mit Modell-Elektroden. Die Zeitverzögerung zwischen der Entstehung der Produktspezies an der Katalysatoroberfläche und deren Detektion im Massenspektroskop beträgt 5 - 12 s. Damit können zeitaufgelöste Messungen wie simultane elektrochemische und massenspektroskopische zyklische Voltammogramme aufgenommen werden. Das System erlaubt erstmals, die Aussagekraft der Massenspektroskopie für die Untersuchung der Methanoloxidation in einer Membran-Elektroden-Einheit einer technischen Brennstoffzelle zu nutzen. Im Gegensatz zu Modell-Systemen kann so der Einfluss eines zusätzlichen flüssigen Elektrolyten vermieden werden. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass die Messtemperatur nicht mehr auf Raumtemperatur beschränkt werden muss, sondern im Intervall zwischen  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  variiert werden kann. Darüberhinaus können deutlich höhere Methankonzentrationen verwendet werden, ohne dass der Druck im Rezipienten den Grenzwert übersteigt.

Ferner wurde ein DEMS-Sensor konstruiert, bei dem über eine Kapillare der Abgasstrom einer gasförmig betriebenen Brennstoffzelle analysiert werden kann. Bei einem nur unwesentlich geringeren Signal/Rausch-Verhältnis im Vergleich zum Flüssigsensor ist eine Zeitkonstante von  $\approx 1 \text{ s}$  möglich.

Gegenstand des ersten Teils der Messungen waren die Adsorptions- und Oxidationseigenschaften von Kohlenmonoxid auf legierten PtRu-Nanopartikeln, die auf Kohlepartikeln geträgert sind. Dieses Molekül diente zum Einen als Probemolekül, um die Eigenschaften des Katalysators zu untersuchen. Zum Andern sollte das Verständnis der Reformatbespeisten PEMFC vertieft werden, bei der Kohlenmonoxid auf der Elektrode adsorbiert. Auch bei der Methanoloxidation sollte die Kenntnis dieses wichtigen Intermediats als eine

Grundlage für die Aufschlüsselung des Reaktionsmechanismus dienen.

Es wurde gefunden, dass das  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Strippingmaximum oberhalb von 70 °C in zwei Maxima aufspaltet. Dies wurde einer temperatur-induzierten, reversiblen PtRu-Segregation zugeschrieben, wobei die Oberfläche eine Anreicherung mit Pt erfährt.

Ein Vergleich der Kalibrationskonstanten für  $\text{CO}_2$ , die einmal mit  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Stripping und einmal mit der stationären Oxidation von Volumen-CO bestimmt wurden, führte zu der Schlussfolgerung, dass die elektrochemischen Ströme im zyklischen Voltammogramm auch nach Abzug der Ströme des zweiten Durchlaufs bis zu 50 % pseudokapazitive Doppelschichtladungen beinhalten. Dies wurde als Hinweis gewertet, dass bereits bei  $U = 0,1$  V vs RHE sauerstoffhaltige Spezies auf der Oberfläche existieren.

Die mit der Temperatur aktivierte  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Oxidation erfordert anodische Überpotenziale von 150 mV (110 °C) bis 300 mV vs RHE (30 °C).

Die unterschiedliche Potenzialabhängigkeit der Adsorption von Methanol und der Oxidation der Adsorptionsprodukte erlaubte deren experimentelle Separierung. Die Adsorption beim Potenzial des geöffneten Stromkreises ( $\approx 20$  mV vs RHE) führt unter Abspaltung und nachfolgender Ionisation von H-Atomen zur Blockierung der PtRu/C-Oberfläche mit einem stabilen Chemisorbat. Dieses konnte bei einer Verschiebung des Potentials in positive Richtung oxidiert und mittels DEMS unabhängig vom Bedeckungsgrad und von der Temperatur als  $\text{CO}_{\text{ads}}$  identifiziert werden. Die Potenzialabhängigkeit des Bedeckungsgrads verläuft auf einer glockenförmigen Kurve. Ihr Maximum liegt bei 0,1/0,2 V vs RHE und erreicht 70 - 80 % der  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Sättigungsbedeckung. Bei positiveren Potenzialen bleibt die Bedeckung hoch: 40 - 60 % bei 0,5/0,6 V vs RHE. Die Erhöhung der Temperatur resultiert in der Zunahme der Adsorbatbedeckung. Dies wurde in Übereinstimmung mit der IR-Literatur [117] als eine Auswirkung der Aktivierung von Ru für die Methanoladsorption interpretiert. Die Erniedrigung der Methanolkonzentration von 1 M auf 0,01 M führte zur Abnahme der Adsorbatbedeckung.

Die Kinetik der Methanoladsorption folgt der Temkin-Isotherme. Die scheinbare Adsorptionsratenkonstante bei geöffnetem Stromkreis beträgt  $1,6 \pm 0,1$   $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  bei 30 °C. Sie nimmt mit der Temperatur zu und erreicht  $73 \pm 11$   $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  bei 110 °C. Der Inhomogenitätsfaktor  $\alpha$  ist temperaturabhängig und sinkt von  $35 \pm 1$  bei 30 °C auf  $8,3 \pm 0,2$  bei 110 °C. Die scheinbare Aktivierungsenergie der Adsorption bei unbedeckter Oberfläche wurde zu  $45 \pm 2$  kJ/mol bestimmt.

Bei der stationären Methanoloxidation konnte ein Abnahme der Aktivierungsenergie von 70 kJ/mol bei 0,3 V vs RHE auf 40 kJ/mol bei 0,65 V vs RHE beobachtet werden. Im selben Potenzialintervall nimmt die Reaktionsordnung bezüglich Methanol von 0,1 auf

0,8 zu. Die Tafelsteigungen nehmen mit der Potenzialerhöhung von 70 - 150 mV/dec auf 390 - 450 mV/dec zu. Der Prä-Exponentialfaktor nimmt zwischen 0,3 V vs RHE und 0,55 V vs RHE um etwa 4 Größenordnungen ab. Bei weiterer Potenzialerhöhung scheint er sich nicht mehr stark zu verändern. Diese Daten wurden so interpretiert, dass bei negativen Potenzialen die Weiterreaktion eines Intermediats (z.B.  $\text{CO}_{\text{ads}}$ ), dessen Oberflächenkonzentration potenzialabhängig ist, bestimmend ist. Bei positiven Potenzialen bestimmt die Adsorption von Methanol den elektrochemischen Strom.

Ein dualer Reaktionsmechanismus wurde festgestellt. In einem seriellen Pfad wird über chemisorbiertes CO das Reaktionsprodukt  $\text{CO}_2$  gebildet, während in einem parallelen Pfad schwach adsorbierte Intermediate gebildet werden. Methylformiat, das Produkt aus der Reaktion von Ameisensäure mit Volumen-Methanol, konnte im DEMS nachgewiesen werden. Die  $\text{CO}_2$ -Effizienz der MOR steigt von 50 % bei 30 °C auf 80 % bei 90 °C, d.h. 20 % des Methanols wurden vermutlich nicht vollständig oxidiert und reagierten z.B. zu Methylformiat. Die  $\text{CO}_2$ -Effizienz ist weitgehend potenzialunabhängig und nur bei sehr negativen Potenzialen erniedrigt. Mit der Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Effizienz sinkt der Anteil der Bildung von Methylformiat. Bei 30 °C und 50 °C erreicht die Summe der Stromeffizienzen von Methanol und Methylformiat ca. 100 %, bei den höheren Temperaturen ca. 80 %.

Messungen mit dem Kohlenstoff-Isotop  $^{13}\text{C}$  ergaben, dass das träge reagierende  $\text{CO}_{\text{ads}}$  nicht nur ein Intermediat, sondern auch ein Katalysatorgift darstellt, dessen Bedeckungsgrad die Rate des schnellen parallelen Pfads steuert.

Allgemein wurde bei den Untersuchungen mit Kohlenmonoxid und mit Methanol gefunden, dass das Verhalten dieser Spezies auf PtRu/C-Elektroden in der MEA einer Brennstoffzelle ähnlich ist zu den Modell-Systemen. Dies unterstützt die Berechtigung der Übertragung der dort abgeleiteten Erkenntnisse auf technische Brennstoffzellen und umgekehrt.

Eine Pulsmethode zur Erhöhung der CO-Toleranz der I-DMFC wurde untersucht. Dabei wurde bei einem CO-Gehalt von 1 % durch potenziostatisches Pulsen das Elektrodenpotenzial für die Dauer von 40 - 200 ms von 0,1 V auf 0,7 V vs RHE angehoben. Das negative Potenzial entspricht dem typischen Arbeitspotenzial der Anode einer PEMFC. Das positive Potenzial simuliert den Effekt des Kurzschließens einer Brennstoffzelle. Mittels DEMS wurde festgestellt, dass durch den anodischen Puls die  $\text{CO}_{\text{ads}}$ -Bedeckung der PtRu/C-Oberfläche um lediglich 10 % auf 90 % der Sättigungsbedeckung reduziert werden muss, um unmittelbar nach dem Puls den Einfluss der CO-Vergiftung kurzzeitig vollständig aufzuheben. Aufgrund der langsamen Readsorption von CO aus der Gasphase benötigt der Strom bis zu 2 s, um wieder auf den niedrigen Wert des ungeladenen Betriebs zurückzugehen. Durch periodisches Pulsen kann die resultierende Durchschnittsleistung

der I-DMFC auf ca. 60 % der Leistung einer H<sub>2</sub>-PEMFC angehoben werden. Aufgrund des Verbrauchs von H<sub>2</sub> während des Pulses sinkt bei diesen Pulsparametern die Brenngas-Effizienz auf 70 %. Effizienz/Leistungs-Charakteristiken wurden erstellt, durch die die je nach Anwendung vorteilhafte Pulsdauer und Pulsperiode abgeschätzt werden kann.

Analog wurde das Pulsprinzip auf die DMFC angewendet. Galvanostatische Strompulse, die mit anodischen Potentialsprüngen verknüpft sind, führen unmittelbar nach dem Puls zur Erhöhung der Zellenspannung um bis ca. 150 mV. Durch DEMS-Messungen an der Sauerstoff-Kathode konnte ein Einfluss des Methanoldurchbruchs ausgeschlossen werden. Ein ähnlicher Mechanismus wie in der I-DMFC wurde postuliert: Positive Anodenpotenziale reduzieren die CO<sub>ads</sub>-Bedeckung, wodurch der parallele Peaktionspfad beschleunigt wird. Mit einer Erniedrigung der Bedeckung um weniger als 5 % einer Monolage geht ein anschließender Anstieg der Zellenspannung um 90 mV einher. Der relative Zuwachs der Spannungseffizienz wird aufgewogen durch den zusätzlichen Methanolverbrauch bzw. die erniedrigte Spannungseffizienz während des Pulses, so dass eine technische Anwendung bei den zugrundegelegten Betriebsparametern nicht sinnvoll erscheint. Als mögliche Strategie zur verbesserten Ausschöpfung des Potenzials der Pulstechnik an der DMFC wird vorgeschlagen, den Arbeitsstrom und die Methanolkonzentration zu erniedrigen.

# A Verzeichnis verwendeter Symbole

$A_{ox}$	Prä-Exponentialfaktor der Ratenkonstante
$c$	Konzentration
$E_{ad}$	scheinbare Aktivierungsenergie der Adsorption
$E_{ad,0}$	scheinbare Aktivierungsenergie der Adsorption beim Bedeckungsgrad null
$F$	Faraday-Konstante
$f$	Inhomogenitätsfaktor der Adsorptionsenergien auf einer Oberfläche
$\Delta G^0$	freie Standard-Reaktionsenthalpie
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie
$\Delta H^\ddagger$	Aktivierungsenergie
$I$	elektrochemischer Strom
$I_{ion}$	Ionenstrom im Massenspektroskop
$j$	elektrochemische Stromdichte, normiert auf geometrische Oberfläche
$j_a$	Arbeitsstrom
$j_{max}$	Maximum der Stromdichte nach einem Puls
$j_{min}$	Minimum der Stromdichte vor einem Puls
$j_{Nutz}$	Über die gesamte Pulsperiode gemittelte Stromdichte, ohne Berücksichtigung des Pulsstroms
$j_p$	Pulsstrom
$j_0$	Austauschstromdichte
$K^*$	Kalibrierfaktor der Massenspektroskops
$k$	Boltzmann-Konstante
$k_{ad}$	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption
$k_{ox}$	Geschwindigkeitskonstante der Oxidation
$n$	Anzahl der Elektronen, die in der Reaktion umgesetzt werden
$P$	elektrische Leistung
$p$	Druck
$Q_{ion}$	Ionenladung im Massenspektroskop
$q_{ec}$	elektrochemische Ladung, normiert auf geometrische Oberfläche
$q_{far}$	faradaysche Ladung, normiert auf geometrische Oberfläche

---

R	allgemeine Gaskonstante
RHE	reversible Wasserstoffelektrode
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode
$\Delta S$	Reaktionsentropie
$T$	absolute Temperatur
$T_U$	Umgebungstemperatur
$t_{ad}$	Adsorptionszeit
$t_p$	Pulsdauer
$t_w$	Pulsperiode
$U$	Elektrodenpotenzial, Zellspannung
$U_a$	Arbeitspotenzial, Arbeitszellspannung zwischen zwei Pulsen
$U_p$	Pulsspotenzial, Pulszellspannung
$U^0$	thermodynamische Zellspannung
$V$	Gasvolumen
$\alpha$	Durchtrittsfaktor
$\beta$	Reaktionsordnung
$\epsilon$	faradaysche Stromeffizienz
$\eta$	Überspannung
$\eta_c$	Carnot-Wirkungsgrad
$\theta$	Bedeckungsgrad
$\theta_0$	Gleichgewichtsbedeckungsgrad für $\eta = 0$
$\varphi_0$	Gleichgewichtspotenzial, Galvanispannung
$\varphi_{00}$	Standard- Gleichgewichtspotenzial

# Literaturverzeichnis

- [1] C. H. Hamann and W. Vielstich. *Elektrochemie*. VCH, Weinheim, 3rd edition, 1998.
- [2] L. Carrette, J. Collins, Dickinson A., and U. Stimming. Fuel cells, an overview. *Bunsenmagazin*, **2**:27, 2000.
- [3] K. Kordesch and G. Simader. *Fuel Cells and their applications*. VCH, Weinheim, 1 edition, 1996.
- [4] MTU CFC-Solutions in <http://www.cfc-solutions.de>.
- [5] Siemens in <http://www.siemens.de>.
- [6] UTC in <http://www.utc.com>.
- [7] Toshiba in <http://www.toshiba.com>.
- [8] Vaillant in <http://www.vaillant.de>.
- [9] Fraunhofer Institut für solare Energiesysteme ISE in <http://www.ise.fhg.de>.
- [10] Hyweb Information - Hydrogen Cars in <http://www.h2cars.de>.
- [11] <http://www.diebrennstoffzelle.de/wasserstoff/speicherung.shtml>.
- [12] Daimler-Chrysler in <http://www.daimlerchrysler.com>.
- [13] A. Hamnett. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catalysis Today*, **38**:445, 1997.
- [14] M. K. Ravikumar and A. K. Shukla. Effect of methanol crossover in a liquid-feed polymer-electrolyte direct methanol fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, **143**:2601, 1996.
- [15] Smart Fuel Cell in <http://www.smartfuelcell.de>.

- [16] M. W. Breiter. Reaction mechanisms of the H<sub>2</sub> oxidation/evolution reaction. In W. Vielstich, H. Gasteiger, and A. Lamm, editors, *Handbook of Fuel Cells*, volume 2, page 361. Wiley, New York, 2003.
- [17] J. O'M. Bockris and A. K. M. Reddy. *Modern Electrochemistry 2*. VCH, New York, 20 edition, 1970.
- [18] L. P. L. Carrette, K. A. Friedrich, M. Huber, and U. Stimming. Improvement of CO tolerance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells by a pulsing technique. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**:320, 2001.
- [19] M. W. Breiter. Influence of chemisorbed carbon monoxide on the oxidation of molecular hydrogen at smooth platinum in sulfuric acid solution. *J. Electroanal. Chem.*, **65**:623, 1975.
- [20] N. M. Marković, C. A. Lucas, B.N. Grugur, and P. N. Ross. Surface electrochemistry of CO and H<sub>2</sub>/CO mixtures at Pt(100) interface: Electrode kinetics and interfacial structures. *J. Phys. Chem.*, **103**:9616, 1999.
- [21] K. Jambunathan and A. C. Hillier. Scanning electrochemical microscopy of hydrogen electro-oxidation Part ii. Coverage and potential dependence of platinum deactivation by carbon monoxide. *J. Electroanal. Chem.*, **524-525**:144, 2002.
- [22] H. Kita, H. Naohara, T. Nakato, S. Taguchi, and A. Aramata. Effects of adsorbed CO on hydrogen ionization and CO oxidation reactions at Pt single-crystal electrodes in acidic solutions. *J. Electroanal. Chem.*, **386**:197, 1995.
- [23] H. Igarashi, T. Fujino, and M. Watanabe. Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. *J. Electroanal. Chem.*, **391**:119, 1995.
- [24] H. A. Gasteiger, N. M. Marković, and P. N. Ross Jr. H<sub>2</sub> and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 2. Rotating disk electrode studies of CO/H<sub>2</sub> mixtures at 62 °C. *J. Phys. Chem.*, **99**:16757, 1995.
- [25] S. J. Lee, S. Mukerjee, E. A. Ticianelli, and J. McBreen. Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in pem fuel cells. *Electrochim. Acta*, **55**:3283, 1999.
- [26] K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, J. G. Gordon II, and Philpott M. R. Carbon monoxide adsorption on a platinum electrode studied by polarization-modulated FT-IR reflection-absorption spectroscopy. 2. CO adsorbed at a potential in the hydrogen region and its oxidation in acids. *Langmuir*, **2**:464, 1986.

- [27] P. A. Christensen, A. Hamnett, J. Munk, and G. L. Troughton. An in situ FTIR study of the electrochemical oxidation of methanol at small platinum particles. *J. Electroanal. Chem.*, **370**:251, 1994.
- [28] L. R. Becerra, C. A. Klug, and C. P. Slichter. NMR study of diffusion of CO on alumina-supported Pt clusters. *J. Phys. Chem.*, **97**:12014, 1993.
- [29] B. Hammer, O. H. Nielsen, and J. K. Norskov. Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces. *Catalysis Lett.*, **46**:31, 1997.
- [30] K. A. Friedrich, K. P. Geyzers, A. J. Dickinson, and U. Stimming. Fundamental aspects in electrocatalysis: from the reactivity of single-crystals to fuel cell electrocatalysts. *J. Electroanal. Chem.*, **524**:261, 2002.
- [31] F. Maillard, F. Gloaguen, F. Hahn, and J.-M. Léger. Electrooxidation of carbon monoxide at ruthenium-modified platinum nanoparticles: evidence for CO surface mobility. *Fuel Cells*, **2**:143, 2002.
- [32] S. Gilman. The mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum. ii. the reactant-pair mechanism for electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol. *J. Phys. Chem.*, **68**:70, 1964.
- [33] G. T. Burstein, C. J. Barnett, A. R. Kucernak, and K. R. Williams. Aspects of the anodic oxidation of methanol. *Catalysis Today*, **38**:425, 1997.
- [34] T. Iwasita, X. H. Xia, H.-D. Liess, and W. Vielstich. Electrocatalysis of organic oxidations: influence of water adsorption on the rate of reaction. *J. Phys. Chem. B*, **101**:7542, 1997.
- [35] R. Parsons and T. VanderNoot. The oxidation of small organic molecules - a survey of recent fuel cell related research. *J. Electroanal. Chem.*, **257**:9, 1988.
- [36] S. Wasmus and A. Küver. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. *J. Electroanal. Chem.*, **461**:14, 1999.
- [37] N. M. Marković and P. N. Ross Jr. Aspects of the anodic oxidation of methanol. *Surf. Sci. Reports*, **45**:117, 2002.
- [38] T. Iwasita. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochim. Acta*, **47**:3663, 2002.

- [39] C. Lamy and J.-M. Léger. Advanced electrode materials for the direct methanol fuel cell. In A. Wieckowski, editor, *Interfacial electrochemistry*. Marcel Dekker, New York.
- [40] K. Kunimatsu. In-situ infrared spectroscopic studies of methanol electrooxidation on Pt. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**:1025, 1990.
- [41] Z. Jusys, J. Kaiser, and R. Behm. Composition and activity of high surface area PtRu catalysts towards adsorbed CO and methanol electrooxidation - a DEMS study. *Electrochim. Acta*, **47**:3693, 2002.
- [42] H. Wang, C. Wingender, H. Baltruschat, M. Lopez, and M. T. Reetz. Methanol oxidation on Pt, PtRu, and colloidal Pt electrocatalysts: a DEMS study of product formation. *J. Electroanal. Chem.*, **509**:163, 2001.
- [43] C. Korzeniewski and C. L. Childers. Formaldehyde yields from methanol electrochemical oxidation on platinum. *J. Phys. Chem. B*, **102**:489, 1998.
- [44] X. H. Xia, T. Iwasita, F. Ge, and W. Vielstich. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. *Electrochim. Acta*, **41**:711, 1996.
- [45] D. Pletcher and V. Solis. The effect of experimental parameters on the rate and mechanism of oxidation of methanol at a platinum anode in aqueous acid. *Electrochim. Acta*, **27**:775, 1982.
- [46] M. W. Breiter and S. Gilman. Anodic oxidation of methanol on platinum i. adsorption of methanol, oxygen, and hydrogen on platinum in acidic solution. *J. Electrochem. Soc.*, **109**:622, 1962.
- [47] Z. L. Li, B. Ren, C. X. She, X. M. Xiao, and Z. Q. Tian. "initial potential" effect on the dissociative adsorption of methanol on a roughened platinum electrode in acidic solution. *Chin. Chem. Lett.*, **12**:913, 2001.
- [48] V. S. Bagotzky and Vassiliev Y. B. Adsorption of organic substances on platinum electrodes. *Electrochim. Acta*, **11**:1439, 1966.
- [49] A. Papoutsis, J.-M. Léger, and C. Lamy. New results for the electroadsorption of methanol on polycrystalline platinum in acid medium obtained by programmed potential voltammetry. *J. Electroanal. Chem.*, **234**:315, 1987.

- [50] B. Beden, F. Hahn, J.-M. Léger, and C. Lamy. Electromodulated infrared spectroscopy of methanol electrooxidation on electrodispersed platinum electrodes. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **301**:129, 1991.
- [51] T. Iwasita and F. C. Nart. Identification of methanol adsorbates on platinum - an in situ FT-IR investigation. *J. Electroanal. Chem.*, **317**:291, 1991.
- [52] J. Munk, P. A. Christensen, A. Hamnett, and E. Skou. The electrochemical oxidation of methanol on platinum and platinum + ruthenium particulate electrodes studied by in-situ FTIR spectroscopy and electrochemical mass spectrometry. *J. Electroanal. Chem.*, **401**:215, 1996.
- [53] S. Wilhelm, W. Vielstich, H. W. Buschmann, and T. Iwasita. Direct proof of the hydrogen in the methanol adsorbate at platinum - an ECTDMS study. *J. Electroanal. Chem.*, **229**:377, 1987.
- [54] T. Iwasita, W. Vielstich, and E. Santos. Identification of the adsorbate during methanol oxidation. *J. Electroanal. Chem.*, **229**:367, 1987.
- [55] J. Willsau and J. Heitbaum. Analysis of adsorbed intermediates and determination of surface potential shifts by DEMS. *Electrochim. Acta*, **31**:943, 1986.
- [56] A. Hamnett. Mechanism of methanol electro-oxidation. In A. Wieckowski, editor, *Interfacial electrochemistry*. Marcel Dekker, New York.
- [57] V. S. Bagotzky and Y. B. Vassiliev. Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode. *Electrochim. Acta*, **12**:1323, 1967.
- [58] E. A. Batista, H. Hoster, and T. Iwasita. Analysis of FTIRS data and thermal effects during methanol oxidation on UHV-cleaned PtRu alloys. *J. Electroanal. Chem.*, **554**:265, 2003.
- [59] W. Vielstich and X. H. Xia. Comments on “Electrochemistry of Methanol at Low Index Crystal Planes of Platinum: An Integrated Voltammetric and Chronoamperometric Study“. *J. Phys. Chem.*, **99**:10421, 1995.
- [60] E. Herrero, W. Chrzanowski, and A. Wieckowski. Dual path mechanism in methanol electrooxidation on a platinum electrode. *J. Phys. Chem.*, **99**:10423, 1995.
- [61] S. Sriramulu, T. D. Jarvi, and E. M. Stuve. A kinetic analysis of distinct reaction pathways in methanol electrocatalysis on Pt(111). *Electrochim. Acta*, **44**:1127, 1998.

- [62] H. Wang, T. Löffler, and H. Baltruschat. Formation of intermediates during methanol oxidation: A quantitative DEMS study. *J. Appl. Electrochem.*, **31**:759, 2001.
- [63] S. Wasmus, J.-T. Wang, and R. F. Savinell. Real-time mass spectrometric investigation of the methanol oxidation in a direct methanol fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, **142**:3825, 1995.
- [64] L. Dubau, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Léger, and C. Lamy. Electrooxidation of methanol at platinum-ruthenium catalysts prepared from colloidal precursors: atomic composition and temperature effects. *J. Appl. Electrochem.*, **33**:419, 2003.
- [65] S. N. Raicheva, M. V. Christov, and E. I. Sokolova. Effect of the temperature on the electrochemical behaviour of aliphatic alcohols. *Electrochim. Acta*, **26**:1669, 1981.
- [66] H. Massong, H. Wang, G. Samjeské, and H. Baltruschat. The co-catalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt(111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO, journal = *Electrochim. Acta*, volume = **46**, pages = 701, year = 2000.
- [67] A. Lima, C. Coutanceau, J.-M. Léger, and C. Lamy. Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation. *J. Appl. Electrochem.*, **31**:379, 2001.
- [68] L. Giorgi, A. Pozio, C. Bracchini, R. Giorgi, and S. Turtu. H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CO oxidation mechanism on Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C electrocatalysts. *J. Appl. Electrochem.*, **31**:325, 2001.
- [69] H. A. Gasteiger, N. Marković, P. N. Ross Jr., and E. J. Cairns. Methanol electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. *J. Phys. Chem.*, **97**:12020, 1993.
- [70] H. A. Gasteiger, N. Marković, P. N. Ross Jr., and E. J. Cairns. CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. *J. Phys. Chem.*, **98**:617, 1994.
- [71] M. Watanabe and S. Motoo. Electrocatalysis by ad-atoms part ii. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.*, **60**:267, 1975.
- [72] P. K. Babu, H. S. Kim, E. Oldfield, and A. Wieckowski. Electronic alterations caused by ruthenium in Pt-Ru alloy nanoparticles as revealed by electrochemical NMR. *J. Phys. Chem.*, **107**:7595, 2003.
- [73] J. C. Davies, B. E. Hayden, and D. J. Pegg. The modification of Pt(111) by ruthenium: CO adsorption and electro-oxidation. *Surf. Sci.*, **467**:118, 2000.

- [74] M. T. M. Koper, T. E. Shubina, and R. A. van Santen. Periodic density functional study of CO and OH adsorption on Pt-Ru alloy surfaces: implications for CO tolerant fuel cell catalysts. *J. Phys. Chem.*, **106**:686, 2002.
- [75] Z. Jusys, J. Kaiser, and R. J. Behm. Simulated 'air bleed' oxidation of adsorbed CO on carbon supported Pt part I. A differential electrochemical mass spectrometry study. *J. Electroanal. Chem.*, **554**:427, 2003.
- [76] P. Wilder Jr., D. J. Cash, R. C. Wheland, and G. W. Wright. Use of a porous electrode for *in situ* mass spectrometric determination of volatile electrode reaction products. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**:793, 1971.
- [77] S. Bruckenstein and J. Comeau. Electrochemical mass spectrometry. *Disc. Faraday Soc.*, **56**:285, 1974.
- [78] O. Wolter and J. Heitbaum. Differential electrochemical mass spectroscopy (DEMS) - a new method for the study of electrode processes. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**:2, 1984.
- [79] T. Hartung and H. Baltruschat. Differential electrochemical mass spectrometry using smooth electrodes: Adsorption and H/D-exchange reactions of benzene on Pt. *Langmuir*, **6**:953, 1990.
- [80] T. Hartung, U. Schmiemann, I. Kamphausen, and H. Baltruschat. Electrodesorption from single-crystal electrodes: Analysis by differential electrochemical mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **63**:44, 1991.
- [81] U. Schmiemann and H. Baltruschat. The influence of the single-crystal orientation on the electrocatalytic hydrogenation of benzene and the H-D exchange. *J. Electroanal. Chem.*, **347**:93, 1993.
- [82] Z. Jusys, H. Massong, and H. Baltruschat. A new approach for simultaneous DEMS and EQCM: Electro-oxidation of adsorbed CO on Pt and Pt-Ru. *J. Electrochem. Soc.*, **146**:1093, 1999.
- [83] T. Iwasita and W. Vielstich. On-line mass spectroscopy of volatile products during methanol oxidation at platinum in acid solutions. *J. Electroanal. Chem.*, **201**:403, 1986.
- [84] E. Herrero, K. Franaszczuk, and A. Wieckowski. Electrochemistry of methanol at low index crystal planes of platinum: An integrated voltammetric and chronoamperometric study. *J. Phys. Chem.*, **98**:5074, 1994.

- [85] O. A. Khazova, A. A. Mikhailova, A. M. Skundin, E. K. Tuseeva, A. Havránek, and K. Wippermann. Kinetics of methanol oxidation on supported and unsupported Pt/Ru catalysts bonded to PEM. *Fuel Cells*, **2**:99, 2002.
- [86] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, B. N. Grgur, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, and P. N. Ross. Effect of temperature on surface processes at the Pt(111)-liquid interface: Hydrogen adsorption, oxide formation, and CO oxidation. *J. Electroanal. Chem.*, **524-525**:261, 2002.
- [87] Z. Jusys and R. Behm. Methanol oxidation on a carbon-supported Pt fuel cell catalyst—a kinetic and mechanistic study by differential electrochemical mass spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, **105**:10874, 2001.
- [88] T. Biegler, D. A. J. Rand, and R. Woods. Limiting oxygen coverage on platinumized platinum; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption. *J. Electroanal. Chem.*, **29**:269, 1971.
- [89] G. G. Barna, S. N. Frank, and T. H. Teherani. A scan rate dependent determination of platinum areas. *J. Electrochem. Soc.*, **129**:746, 1982.
- [90] F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, and P. Ozil. Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling. *J. Appl. Electrochem.*, **24**:863, 1994.
- [91] N. M. Marković, B. N. Grgur, and P. N. Ross. Temperature-dependent hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in acid solutions. *J. Phys. Chem. B*, **101**:5405, 1997.
- [92] H. Baltruschat and U. Schmiemann. The adsorption of unsaturated organic species at single crystal electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**:452, 1993.
- [93] M. Jödecke, J. Xia, Á. P.-S. Kamps, and G. Maurer. Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen, salzhaltigen Lösungen von Methanol bzw. Aceton. *Chemie Ingenieur Technik*, **75**:376, 2003.
- [94] V. Rao, persönliche Mitteilung, Department für Physik E19, Technische Universität München, 2003.
- [95] J.-T. Wang, S. Wasmus, and R. F. Savinell. Real-time mass spectrometric study of the methanol crossover in a direct methanol fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, **143**:1233, 1996.

- [96] M. J. Weaver. Potentials of zero charge for platinum(111)-aqueous interfaces: A combined assessment from in-situ and ultrahigh-vacuum measurements. *Langmuir*, **14**:3932, 1998.
- [97] U. W. Hamm, D. Kramer, R. S. Zhai, and D. M. Kolb. The pzc of Au(111) and Pt(111) in a perchloric acid solution: an ex situ approach to the immersion technique. *J. Electroanal. Chem.*, **414**:85, 1996.
- [98] R. Gómez, J. M. Feliu, A. Aldaz, and M. J. Weaver. Validity of double-layer charge-corrected voltammetry for assaying carbon monoxide coverages on ordered transition metals: comparisons with adlayer structures in electrochemical and ultrahigh vacuum environments. *Surf. Sci.*, **410**:48, 1998.
- [99] L. Palaikis, D. Zurawski, M. Hourani, and A. Wieckowski. Surface electrochemistry of carbon monoxide adsorbed from electrolytic solutions at single crystal surfaces of Pt(111) and Pt(100). *Surf. Sci.*, **199**:183, 1988.
- [100] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, and R. A. van Santen. The effect of the cooling atmosphere in the preparation of flame-annealed Pt(111) electrodes on CO adlayer oxidation. *Electrochem. Commun.*, **2**:487, 2000.
- [101] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, E. Herrero, J. M. Feliu, and R. A. van Santen. CO oxidation on stepped Pt[n(111) × (111)]. *J. Electroanal. Chem.*, **487**:37, 2000.
- [102] G.-Q. Lu, P. Waszczuk, and A. Wieckowski. Oxidation of CO adsorbed from CO saturated solutions on the Pt(111)/Ru electrode. *J. Electroanal. Chem.*, **532**:49, 2002.
- [103] S. Park, A. Wieckowski, and M. J. Weaver. Electrochemical infrared characterization of CO domains on ruthenium-decorated platinum nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**:2282, 2003.
- [104] N. S. Marinković, J. X. Wang, H. Zajonz, and R. R. Adžiacutec. Adsorption of bisulfate on the Ru(0001) single crystal electrode surface. *J. Electroanal. Chem.*, **500**:388, 2001.
- [105] S. R. Brankovic, J. X. Wang, Y. Zhu, R. Sabatini, J. McBreen, and R. R. Adžiacutec. Electrosorption and catalytic properties of bare and Pt modified single crystal and nanostructured Ru surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, **524**:231, 2002.
- [106] A. M. El-Aziz and L. A. Kibler. New information about the electrochemical behaviour of Ru(0001) in perchloric acid solutions. *Electrochem. Com.*, **4**:866, 2002.

- [107] W. B. Wang, M. S. Zei, and G. Ertl. Electrosorption and electrooxidation of CO on Ru(0001). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**:3307, 2001.
- [108] J. C. Davies, B. E. Hayden, D. J. Pegg, and M. E. Rendall. The electro-oxidation of carbon monoxide on ruthenium modified Pt(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**:110, 2002.
- [109] D. Kardash, J. Huang, and C. Korzeniewski. Surface electrochemistry of CO and methanol at 25 – 75°C probed in situ by infrared spectroscopy. *Langmuir*, **16**:2019, 2000.
- [110] N. M. Marković, T. J. Schmidt, B. N. Grgur, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, and P. N. Ross. Effect of temperature on surface processes at the Pt(111)-liquid interface: hydrogen adsorption, oxide formation, and CO oxidation. *J. Phys. Chem. B*, **103**:8568, 1999.
- [111] H. N. Dinh, X. Ren, F. H. Garzon, P. Zelenay, and S. Gottesfeld. Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, **491**:222, 2000.
- [112] Y. Tong, H. S. Kim, P. K. Babu, P. Waszczuk, A. Wieckowski, and E. Oldfield. An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**:468, 2002.
- [113] G. A. Camara, M. J. Giz, V. A. Paganin, and E. A. Ticianelli. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. *J. Electroanal. Chem.*, **537**:21, 2002.
- [114] S. Sanicharane, A. Bo, B. Sompalli, B. Gurau, and E. S. Smotkin. In situ 50 degree C FTIR spectroscopy of Pt and PtRu direct methanol fuel cell membrane electrode assembly anodes. *J. Electrochem. Soc.*, **149**:A454, 2002.
- [115] A. A. Mikhaylova, E. B. Molodkina, O. A. Khazova, and V. S. Bagotzky. Electrocatalytic and adsorption properties of platinum microparticles electrodeposited into polyaniline films. *J. Electroanal. Chem.*, **509**:119, 2001.
- [116] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross Jr., and E. J. Cairns. Temperature-dependent methanol electro-oxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. *J. Electrochem. Soc.*, **141**:1795, 1994.
- [117] D. Kardash, C. Korzeniewski, and N. Markovic. Effects of thermal activation on the oxidation pathways of methanol at bulk Pt-Ru alloy electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **500**:518, 2001.

- [118] J.-M. Léger. Mechanistic aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysts. *J. Appl. Electrochem.*, **31**:767, 2001.
- [119] S. Sriramulu, T. D. Jarvi, and E. M. Stuve. Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum (111). *J. Electroanal. Chem.*, **467**:132, 1999.
- [120] P. Waszczuk, A. Wieckowski, P. Zelenay, S. Gottesfeld, C. Coutenceau, J.-M. Léger, and C. Lamy. Adsorption of CO poison on fuel cell nanoparticle electrodes from methanol solutions: a radioactive labeling study. *J. Electroanal. Chem.*, **511**:55, 2001.
- [121] N. Alonso-Vante, H. Colell, U. Stimming, and H. Tributsch. Anomalous low-temperature kinetic effects for oxygen evolution on RuO<sub>2</sub> and Pt electrodes. *J. Phys. Chem.*, **97**:7381, 1993.
- [122] M. Petek and S. Bruckenstein. Anodic oxidation of substituted methoxyphenols. Mass spectrometric identification of methanol formed. *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, **42**:397, 1973.
- [123] W. Chrzanowski and A. Wieckowski. Surface structure effects in platinum/ruthenium methanol oxidation electrocatalysis. *Langmuir*, **14**:1967, 1998.
- [124] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm. Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst. *Electrochem. Commun.*, **1**:1, 1999.
- [125] V. Gogel, T. Frey, Z. Yongsheng, K. A. Friedrich, L. Jörissen, and J. Garche. Performance and methanol permeation of direct methanol fuel cells: dependence on operating conditions and on electrode structure. *J. Power Sources*, **127**:172, 2004.
- [126] G. Tremiliosi-Filho, Kim. H., W. Chrzanowski, A. Wieckowski, B. Grzybowska, and Kulesza P. Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes 'decorated' by ruthenium adlayers. *J. Electroanal. Chem.*, **467**:143, 1999.
- [127] M. Huber, persönliche Mitteilung, Department für Physik E19, Technische Universität München, 2000.
- [128] D. Hua and J. Luo. An investigation of the potentiostatic current oscillation during the anodic dissolution of iron in sulfuric acid. *Chem. Phys. Lett.*, **299**:345, 1999.
- [129] F. D'Alba, S. Di Lorenzo, and C. Lucarini. Electrochemical generators of pulsating or alternating current. *J. Appl. Electrochem.*, **28**:711, 1998.

- [130] H. Okamoto, N. Tanaka, and M. Naito. Intermittencies and related phenomena in the oxidation of formaldehyde at a constant current. *J. Phys. Chem.*, **102**:7353, 1998.
- [131] M. C. Deibert and D. L. Williams. Voltage oscillations of the H<sub>2</sub>-CO system. *J. Electrochem. Soc.*, **116**:1291, 1969.
- [132] J. Zhang and R. Datta. Sustained potential oscillations in proton exchange membrane fuel cells with PtRu as anode catalyst. *J. Electrochem. Soc.*, **149**:A1423, 2002.
- [133] S. Schuldiner. Oxidation of hydrogen on a passive platinum electrode. *J. Electrochem. Soc.*, **115**:362, 1968.
- [134] H. Binder, A. Köhling, H. KRupp, K. Richter, and G. Sandstede. Electrochemical oxidation of certain hydrocarbons and carbon monoxide in dilute sulfuric acid. *J. Electrochem. Soc.*, **112**:355, 1965.
- [135] D. T. Sawyer and E. T. Seo. Electrochemistry of dissolved gases iii. oxidation of hydrogen at platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **5**:23, 1963.
- [136] F. Matsumoto, S. Uesugi, N. Koura, and T. Ohsaka. Enhancement of electrochemical reduction of hydrogen peroxide and observation of current oscillatory phenomena during its reduction on a mercury adatom-modified au electrode. *J. Electroanal. Chem.*, **549**:71, 2003.
- [137] A. Couto, M. C. Pérez, A. Rincón, and C. Gutiérrez. Necessity of CO-free Pt sites for the electrooxidation at low potentials of dissolved CO on polycrystalline Pt. *J. Phys. Chem.*, **100**:19538, 1996.
- [138] K. Jambunathan, C. S. Shah, J. L. Hudson, and A. C. Hillier. Scanning electrochemical microscopy of hydrogen electro-oxidation. Rate constant measurements and carbon monoxide poisoning on platinum. *J. Electroanal. Chem.*, **500**:279, 2001.
- [139] M. Neergat, wissenschaftlicher Angestellter, Department für Physik E19, Technische Universität München, 2002.
- [140] K. R. Williams and G. T. Burstein. Low temperature fuel cells: Interactions between catalysts and engineering design. *Catal. Today*, **38**:401, 1997.
- [141] Z. Qi and A. Kaufman. Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs. *J. Power Sources.*, **110**:177, 2002.

- [142] A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.-M. Léger, and C. Lamy. In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum-ruthenium bulk alloy electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **444**:41, 1998.
- [143] X. H. Xia, T. Iwasita, F. Ge, and W. Vielstich. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. *Electrochim. Acta*, **41**:711, 1996.

# Veröffentlichungen

Teilergebnisse dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht worden.

- T. Seiler, E.R. Savinova, K.A. Friedrich and U. Stimming, Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: a DEMS study, *Electrochim. Acta*, **49**, 3927-3936, 2004.
- M. Neergat, T. Seiler, E.R. Savinova and U. Stimming, Improvement of the performance of a direct methanol fuel cell using a pulse technique, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A997, 2006.

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ulrich Stimming für die Ermöglichung und die Betreuung dieser Dissertation. Ebenso möchte ich mich bei meinen Betreuern Herrn Dr. Andreas Friedrich und Frau Dr. Elena Savinova bedanken. Allen Mitarbeitern an der Technischen Universität München und insbesondere am Lehrstuhl E19, die mich durch ihre Arbeit unterstützt haben, und allen Mitstudenten sage ich ein herzliches Dankeschön.