

Abschlussbericht

VEM Verbundprojekt „Effizienzsteigerung der
Meeresforschungstechnik“

Teilprojekt 5:
**„Plasmabehandlung von Stackkomponenten für die
Unterwasseranwendungen“**

Förderkennzeichen: 03F0466E

Berichtszeitraum: 01.03.2008. bis 28.02.2011
Bearbeitende Stelle: Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V., Greifswald
Projektleiter: Dr. Volker Brüser
Projektmitarbeiter: Dr. Natalie Savastenko, Dipl. Ing. Kirsten Anklam, Steffen Müller

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurze Darstellung.	3
I.1.	Aufgabenstellung.	3
I.2.	Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde.	3
I.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens.	4
I.4.	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.	5
II.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.	5
II.	Eingehende Darstellung.	7
II.1.	Erzielte Ergebnisse.	7
II.1.1.	Materialien und Probenpräparation.	7
II.1.2.	Messmethoden.	9
II.1.3.	Elektrochemische Untersuchungen.	9
II.1.3.1.	Vorversuche und Präkursorauswahl.	9
II.1.3.2.	Plasmabehandlung des Katalysatorsubstrats Vulcan XC-72.	11
II.1.3.3.	Verwendung von Fe- und Co-Acetat-Präkursoren für eine vereinfachte Synthese von Katalysatoren. Vergleich mit FeTPFPpCl.	12
II.1.3.4.	Zur Langzeitstabilität der Substrat-Katalysatoren-Einheiten.	16
II.1.4.	Charakterisierung der Plasmaprozesse.	17
II.1.5.	Chemische und morphologische Charakterisierung.	18
II.1.5.1.	ATR-FTIR-Untersuchungen.	18
II.1.5.2.	XRD-Untersuchungen an reinem Eisenacetat.	19
II.1.5.3.	AFM-Untersuchungen an Porphyrinen und Eisenacetat.	20
II.1.5.4.	XPS-Untersuchungen Porphyrinen und FeAc.	24
II.1.5.5.	TEM-Untersuchungen an behandelten und unbehandelten Porphyrin- und FeAcetat-basierenden Proben.	27
II.1.5.6.	Brennstoffzellentest.	31
II.1.6.	Zusammenfassung.	34
II.2.	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.	35
II.3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.	35
II.4.	Voraussichtlicher Nutzen.	36
II.5.	Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.	36
II.6.	Erfolge oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse.	36
	Literaturverzeichnis.	38

I. Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Das Ziel der geplanten Arbeiten des INP in dem angestrebten Verbundprojekt war auf der Grundlage der bisherigen Erfahrungen eine Leistungssteigerung der Brennstoffzellen durch die plasmachemische Erzeugung und/oder Modifizierung der Katalysatoren zu erreichen.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

I.2. Projektvoraussetzungen

Personelle Voraussetzungen: Das Projekt wurde von Herrn Dr. V. Brüser geleitet. Für die Zusammenstellung, Auswertung und Präsentation der Ergebnisse war Frau Dr. N. Savastenko (14.04.2008–28.02.2011) zuständig. Die Probenpräparationen, Plasmabehandlungen und elektrochemischen Messungen führte Frau K. Anklam (01.03.2008–28.02.2011) durch.

Vom 01.09.2009 bis 01.09.2010 arbeitete Herr S. Müller als Diplomand und fertigte eine Diplomarbeit mit dem Thema: „Plasmachemische Erzeugung und oberflächenanalytische Charakterisierung von Metall-Polymerschichten“ an.

Für die oberflächenanalytischen Untersuchungen wie XPS, REM/EDX und XRD stand wissenschaftliches Personal des INP zur Verfügung.

Materielle Voraussetzungen: Alle Arbeiten zu diesem Teilprojekt wurden in den Laboren des INP durchgeführt. Dabei wurde deren gerätetechnische Ausrüstung genutzt. Speziell wurden diverse Plasmareaktoren eingesetzt. Verbrauchsmaterialien wie Wasser, Gase und Strom wurden zur Verfügung gestellt.

Die Probenanalytik (CV/RDE, IR, XPS, XRD, AFM) erfolgte an Geräten, die im INP bzw. in der Arbeitsgruppe etabliert waren.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Projektablauf ist als der Balkenplan wiedergegeben.

Arbeitspakete	Beschreibung	Zeitraum
AP 1	Literaturrecherche, Plasmamodifizierung von Katalysatoren für elektrochemische Systeme	03/2008
AP 2	Diffusionslayer	03-07/2008
AP 2.1	Beschichtung von Diffusionslayern mit leistungsfähigen Katalysatoren	
AP 2.2	Belegung mit favorisierten Katalysatoren auf hydrophobierten Diffusionslayern	
AP 2.3	Entwicklung und Bau einer Brennstoffzelle für die elektrochemische Charakterisierung der Diffusionslayer und der Katalysatoren	
AP 3	Fixierung und Aktivierung von kommerziell erhältlicher als auch speziell synthetisierter Katalysatoren auf Substrate	06/08-03/2009
AP 3.1	Variation der Plasmabedingungen	
AP 3.2	Präparation Katalysatoren für Einzeller (AMT) und Mehrzeller/Stack 1. Generation	
AP 3.3	Elektrochemische Charakterisierung der Katalysatoren	
AP 3.4	Chemische Charakterisierung, XPS, FTIR	
AP 4	Untersuchungen zum Einfluss der Substratmaterialien für favorisierte Katalysatoren	02-10/2009
AP 4.1	Trägerung von Katalysatoren auf unterschiedliche Substrate	
AP 4.2	Elektrochemische Charakterisierung	
AP 4.3	Chemische Charakterisierung, XPS, FTIR	
AP 5	Vereinfachte Synthese von Katalysatoren	09/09-06/10
AP 5.1	Gezielte Funktionalisierung und Beschichtungen der Substratoberfläche	
AP 5.2	Synthese von Katalysatoren	
AP 5.3	Elektrochemische Charakterisierung	
AP 5.4	Chemische Charakterisierung, XPS, FTIR	01/2010
AP 6	Variantenauswahl und Präparation plasmabehandelter Katalysator-Substrat-Einheiten für einen Achtzeller/Stack 2. Generation	
AP 7	Untersuchung der Stabilität der Katalysator-Substrat-Einheiten	06/10-02/11
AP 8	Untersuchung und Charakterisierung der angewandten Plasmaprozesse	06/10-11/10
AP 9	Optimierung der Verfahren hinsichtlich der Leistungsfähigkeit der Katalysatoren	01/11-02/11

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die allgemein angewendete Methode zur Aktivierung und Fixierung von Katalysatoren auf Substraten ist die Pyrolyse. Hierbei wird ein Substrat-Katalysatorgemisch in einem geschlossenen Behälter (häufig eingeschmolzenes Quarzrohr) in einer Inertgasphase auf Temperaturen bis 900° C aufgeheizt (Vizener, K. et al., Joyner, R. W. et al., Lyubovskaya, R. N. et al.). Dabei findet eine teilweise Zersetzung des organischen oder metallorganischen Katalysators statt, wobei man davon ausgeht, dass die Chelatgrundstruktur in der unmittelbaren Umgebung des Zentralatoms erhalten bleibt. Die Reaktionsprodukte sind mehr oder weniger gut auf dem Substrat (Kohlenstoffpulver) fixiert.

Für Brennstoffzellenanwendungen sind Arbeiten publiziert worden, die sich auf Katalysatoren für die kathodische Reduktion von Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid beziehen. Durch eine Stickstoffplasma-Funktionalisierung kann auf der Kohlenstoffsubstratoberfläche Stickstoff eingebaut werden, auf der anschließend durch Imprägnierung mit Eisenacetat und anschließender Pyrolyse eisen- und stickstoffhaltige komplexartige Strukturen erzeugt werden.

Sehr aussichtsreiche Untersuchungen hinsichtlich der Effizienzsteigerung von Kathodenkatalysatoren wurden im Zusammenhang mit der Plasmabehandlung von CoTMPP-Kohlenstoffgemischen durchgeführt. Hier konnte eindeutig die Erhöhung der Austauschstromdichte und die damit verbundene Leistungssteigerung von Brennstoffzellen mit Wasserstoffperoxid als Oxidanz nachgewiesen werden.

Die geplanten Arbeiten zur plasmachemischen Erzeugung bzw. Modifizierung von Katalysatoren für die anodische Oxidation von Wasserstoff für Brennstoffzellen sind bisher noch nicht Gegenstand anderer Forschungsarbeiten gewesen. Es wurden dazu bisher noch keine Schutzrechte angemeldet. Bestehende Schutzrechte betreffen lediglich die Aktivierung von Kathodenkatalysatoren^{1,2,3}.

AMT, LIKAT und INP sind Anmelder der Patente DE 102005015572A1 und DE 102005033938A1. Damit sind die Arbeiten und Ergebnisse dieses Projektes nicht durch Schutzrechtsverletzungen gefährdet.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

In dem Verbund fand eine Zusammenarbeit mit folgenden Partnern statt: TU Berlin Technologien der Mikroperipherik, AMT GmbH, ATI Küste GmbH, MET GmbH und Enitech GmbH.

Das INP stand Rahmen des Projektes zu Partnern folgender Teilprojekte in einem engeren Austausch

- Teilprojekt 2 „Entwicklung eines Unterwasser- Wasserstoff/ Wasserstoffperoxid-Brennstoffzellenstacks“ (AMT Analysenmesstechnik GmbH).

¹ WO 2006086979

² DE 102005015572A1

- Teilprojekt 4 „Katalysatoren für die Unterwasseranwendung“ (LIKAT, Leibniz-Institut für Katalyse e. V.).

Mit dem LIKAT fand ein Austausch von Vorstufen für katalytisch aktive Materialien für die plasmachemische Synthese am INP statt. Es wurde ein reger Erfahrungsaustausch auf dem Gebiet der elektrochemischen Charakterisierung der Elektrodenkatalysatoren geführt. Die Firma AMT erhielt vom INP plasmabehandelte Proben für den Test in Brennstoffzellen. In gewissem Umfang wurden auch bei AMT elektrochemische Untersuchungen der behandelten Katalysatoren durchgeführt und deren Ergebnisse dem INP mitgeteilt.

Eine Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Brennstoffzellenentwicklung mit externen Partnern, die nicht im Verbundprojekt eingebunden waren, fand während der Projektlaufzeit nicht statt.

³ DE 102005033938A1

II. Eingehende Darstellung

II.1. Erzielte Ergebnisse

II.1.1. Materialien und Probenpräparation

Probenpräparation

Für die Herstellung der Proben wurden folgende Materialien verwendet:

a) Substrat:

- Vulcan XC-72

b) Prekursoren:

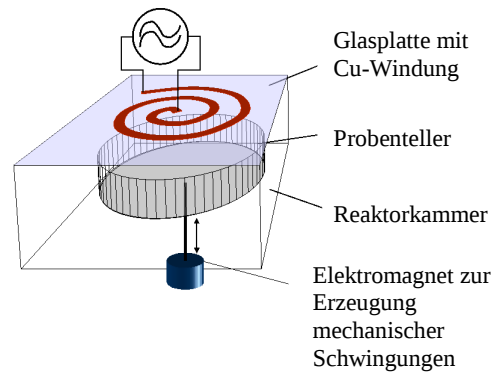
- Eisen (II) Phthalocyanin (FePc, $C_{32}H_{16}FeN_8$)
- Eisen (II) Phthalocyanin bis(pyridin) ($C_{42}H_{26}FeN_{10}$)
- Eisen (III) Phthalocyanin monochlorid ($C_{32}H_{16}ClFeN_8$)
- Eisen (III) 5,10,15,20-Tetrakis(penta-fluorophenyl)-21H,23H-porphyrin chlorid (FeTPFPpCl, $C_{44}H_8ClF_{20}FeN_4$)
- Eisen (II) 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecachloro-29H,31H-phthalocyanin ($C_{32}Cl_{16}FeN_8$)
- Eisen (III) 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphyrin chlorid (FTMPPpCl, $C_{48}H_{36}ClFeN_4O_4$)
- Cobalt(II) 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine (CoTMPP, $C_{48}H_{36}CoN_4O_4$)
- Eisen (III) 5,10,15,20-Tetraphenyl-porphyrin chlorid (FeTPpCl, $C_{44}H_{28}ClFeN_4$)
- Eisen(II) Acetat ($Fe(CO_2CH_3)_2$)
- Cobalt(II) Acetat tetrahydrate ($Co(CO_2CH_3)_2 \cdot 4H_2O$)

Substrat: Ar-, Ar:O₂-, NH₃-; N₂-plasmabehandeltes Vulcan X-72 (80W, 10 Pa, (im Ar, Ar:O₂-, N₂-Plasma) 2 Pa (NH₃) für 5 min im Rüttel Reaktor (Abb. 1).

c) Plasmabehandlung des Substrates: Als Substrat wurde Vulcan XC-72 verwendet, welches mittels verschiedener Gase (Ar, Ar:O₂, N₂, NH₃) bei einer Leistung von 80 W, einem Druck von 2 und 10 Pa (für NH₃) und einer Behandlungszeit von 2 min (diese war abhängig von der Probenmenge) im RF-ICP-Reaktor (Abb. II.1) behandelt wurde. Um Kontaminationen durch Restgase zu vermeiden, wurde vor der Plasmabehandlung auf einen Druck $p < 0,1$ Pa abgepumpt und anschließend ca. 30 min mit dem jeweiligen Prozessgas gespült.



(a) Foto



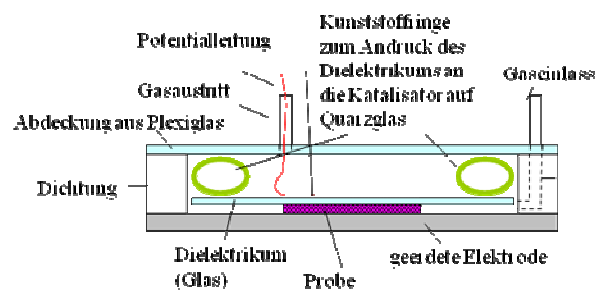
(b) Prinzipskizze

Abb. II.1 RF-ICP-Reaktor

d) Plasmabehandlung der Substrat-Katalysator-Gemische: Der Metallanteil in den Substrat-Katalysator-Gemischen lag bei 1 und 2 Gew.-%. Die Behandlung in ICP-Rüttelreaktor (Abb. II.1) erfolgte in Ar, Ar:O₂, NH₃, und N₂ Plasmen, bei einer Leistung von 80–750 W, einem Druck von 2 und 10 Pa und einer Behandlungszeit von 5–30 min. Zusätzlich wurde die Behandlung des Katalysators in einem DBE-Reaktor (Dielektrik-Barrier-Entladung) vorgenommen (Abb. II.2). Dort wurde bei Atmosphärendruck in N₂, bei einer Spannung von 7 kV, einer Frequenz von 33,6 kHz, einem „burst count“ von 22.000, mit einem Puls von 0,25 kHz, 1 Takt - 4 s und einer Behandlungszeit von 24 min gearbeitet. Die Behandlungszeiten wurden variiert.



(a) Foto



(b) Prinzipskizze

Abb. II.2 DBE-Reaktor

Elektrochemische Charakterisierung

Die präparierten Katalysatoren wurden elektrochemisch mittels CV und RDE mit Hilfe des μ -Autolab-Systems (DEUTSCHE Metrom GmbH & Co.KG) charakterisiert. Die Brennstoffzelletests wurden beim Projektpartner AMT durchgeführt. Die Ergebnisse der plasmabehandelten Katalysatoren wurden mit kommerziell erhältlichen Pt-haltigen Katalysatoren (Pt/C, Pt 20 wt%) verglichen.

Physikalisch-chemische Charakterisierung

Die Proben wurden mittels ATR-FTIR, XPS, XRD und auch AFM untersucht.

II.1.2 Messmethoden

a) Elektrochemische Charakterisierung: Die Substrat-Katalysator-Einheiten wurden für die Untersuchungen präpariert und elektrochemisch mittels CV und RDE charakterisiert. Zu diesem Zweck wurde ein μ -Autolab-System der Firma Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG angeschafft und verwendet. Für eine ausreichende elektrochemische Untersuchung, war es notwendig, eine Standardmethode für alle folgenden Messungen zu entwickeln. Dies geschah in Abstimmung mit dem Projektpartner Leibniz-Institut für Katalyse e. V.

Die Herstellungen der MEAs (Membran-Elektroden-Einheiten) und deren anschließende Tests in der Brennstoffzelle führte der Projektpartner AMT-Analysenmesstechnik GmbH in Rostock durch. Die Ergebnisse der plasmabehandelten Katalysatoren wurden mit kommerziell erhältlichen platinhaltigen Katalysatoren (Pt/ C, Pt-Anteil: 30 Gew.-%) verglichen.

b) Physikalisch-chemische Charakterisierung: Die Proben wurden mittels ATR-FTIR (Vertex 70v der Firma Bruker), XPS (Axis Ultra der Firma Kratos), XRD (HZG-4), EDX (JSM-7500F der Firma JEOL) und AFM (Veeco Instruments) untersucht. Weiterhin wurden TEM Aufnahmen (912 Omega der Firma LEO) am Institut für Physik der Universität Rostock angefertigt.

II.1.3 Elektrochemische Untersuchungen

II.1.3.1 Vorversuche und Präkursorauswahl

Sechs verschiedene eisen- oder kobalthaltige Porphyrine und Phthalocyanine wurden mit unbehandeltem Substrat (Vulcan XC-72) vermischt und im Plasma modifiziert. Die Katalysatoren wurden im RF-ICP-Reaktor (Abb. II.1) an zwei verschiedenen Positionen platziert, wobei die Position 1 (unten) ca. 120 mm und die Position 2 (oben) ca. 90 mm von der Quelle (Glasplatte mit planarer Cu-Spule) entfernt lagen.

Die so präparierten Substrat-Katalysator-Einheiten wurden direkt nach der Plasmabehandlung elektrochemisch mittels Zykelvoltammetrie (CV) charakterisiert. Für die Messungen wurde eine 0,5 molare H_2SO_4 -Lösung (pH 0,4) verwendet. Um Kontaminationen durch gelösten Sauerstoff zu

vermeiden, war es notwendig den Elektrolyten vor der Messung für 20 min mit N₂ bei einem Gasfluss von 50 sccm zu spülen. Anschließend wurde gemessen und wiederum für 20 min in einem O₂-Strom bei einem Gasfluss von 50 sccm gespült und wieder gemessen. Die Auswertung erfolgte über die Stromdichten $j_{0;N_2}$ und $j_{0;O_2}$, welche aus den Mittelwerten für die Hin- und Rückscans gebildet wurden (6 Scans).

$$j_o = j_{0\ N_2} - j_{0\ O_2} \quad (II.1)$$

Nach den Bestimmungen der Stromdichten (j_o) wurden die Aktivitätsänderungen (ΔJ) nach der Formel (II.2) berechnet.

$$\Delta J = \frac{j_{o_Kat}}{j_{o_unbehandelte_Kat}} \cdot 100\% - 100\% \quad (II.2)$$

Der Messablauf, wurde auf Grund neuer Erfahrungen im späteren Verlauf des Projektes geringfügig geändert.

In Abbildung II.3 sind die Aktivitätsänderungen verschiedener Katalysatoren nach den jeweiligen Behandlungen (Zusammensetzung des Arbeitsgases) aufgetragen. Die Abbildung II.3a zeigt die Ergebnisse für die untere und Abbildung II.3b obere Probenposition.

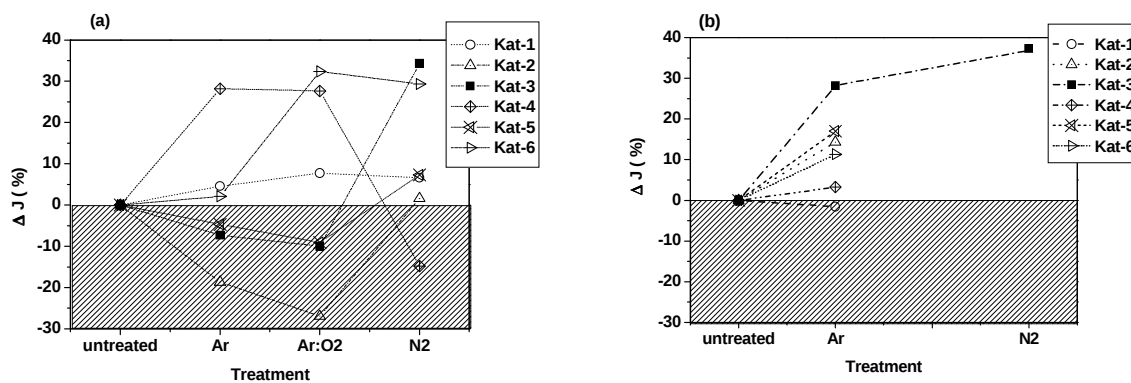


Abb. II.3 Aktivitätsveränderung für verschiedene Katalysatoren nach Behandlungen in der unteren (a) und oberen (b) Position im RF-ICP-Reaktor.

Kat 1: Eisen (II) phthalocyanin bis (Pyridin)

Kat 2: Eisen (III) phthalocyanin Monochlorid

Kat 3: Tetrakis (pentafluorophenyl).21H, 23H-porphyrin Eisen (III) chlorid, FeTPFPFPPCl

Kat 4: Eisen (II) -hexadecachloro-29H,31H-phthalocyanin

Kat 5: FeTMPPCl

Kat 6: CoTMPP

Sichtbar wird, dass die Katalysatoren unterschiedlich auf die Art der Plasmabehandlung reagieren. Es zeigt sich, dass unter Verwendung der oberen Position, bei fast allen Substrat-Präkursor-Einheiten eine Erhöhung der Stromdichten bewirkt. Durch den kürzeren Abstand zur Plasmaquelle, sind die Proben einem größeren Energieeintrag ausgesetzt, was offensichtlich zu einer vollständigeren Umwandlung des Präkursors zum Katalysator führt.

Für nachfolgende Versuche wurde die obere Position im Reaktor beibehalten und der Kat 3 (FeTFPPCl) als Präkursor ausgewählt.

II.1.3.2 Plasmabehandlung des Katalysatorsubstrats Vulcan XC-72

Es wurde der Einfluss einer Substratbehandlung, vor Imprägnierung mit dem Präkursor, hinsichtlich der Änderung der katalytischen Aktivität, untersucht. Um Agglomerationen zu vermeiden, wurde das Substrat (Vulcan XC-72) gesiebt und in Ar-, Ar:O₂-, N₂-, und NH₃-Plasmen für 2 min mit 80W behandelt. Direkt nach der Plasmabehandlung wurde das Pulver auf zwei verschiedene Weisen mit dem Präkursor FeTFPPCl beladen und anschließend im N₂-Plasma ein zweites Mal behandelt.

- Beladungsweise 1: Das Vulcan XC-72 wurde mit einer THF-Präkursor-Lösung imprägniert, bis zur Trockne eingedampft und anschließend im Mörser verrieben.
- Beladungsweise 2: Das Vulcan XC-72 wurde mit trockenem Präkursor-Pulver mittels Mörser rein mechanisch vermischt.

Abb. II.4 zeigt die gemessene Stromdichte j_0 für die Substrat-Katalysator-Einheiten, welche sowohl mit unbehandeltem, als auch mit vorbehandelten Vulcan XC-72 erzeugt wurden. Beim Vergleich der Aktivitäten der unbehandelten mit denen der behandelten Substrate wird deutlich, dass die Ar:O₂- und N₂-Substratvorbehandlung zu einer Erhöhung der Beträge der Stromdichten führt (Beladungsweise 1). Die Erhöhung der Behandlungszeit von 2 auf 20 min im Fall der N₂-Behandlung führt zu einer weiteren Erhöhung der katalytischen Aktivität.

Wird der Präkursor nur mechanisch mit dem Kohlenstoffsubstrat gemischt (Beladungsweise 2), werden durch Ar und Ar:O₂-Vorbehandlungen gegenüber der Imprägnierung in einer THF-Lösung geringere aber durch N₂ und NH₃ größere katalytische Aktivitäten erhalten.

Die Imprägnierung mit THF führt zu einer homogenen Beladung, da der Präkursor in gelöster Form vorliegt und sich beim Eindampfen der Suspension auf der Oberfläche des Substrates abscheidet. Für den Einbau des Präkursors in die Kohlenstoffoberfläche spielen jedoch funktionelle Gruppen, die durch die Plasmavorbehandlung erzeugt werden, eine wesentliche Rolle. Diese beeinflussen das Benetzungsverhalten und die chemische Anbindung. Funktionelle Gruppen auf Kohlenstoffoberflächen haben jedoch nur eine begrenzte Stabilität, die durch Lösungsmiteleinwirkung stark herabgesetzt werden kann. Sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, die durch Ar- oder ArO₂-Behandlungen erzeugt werden, sind bekanntermaßen stabiler als durch N₂- oder

NH₃-Behandlungen erzeugte stickstoffhaltige Funktionalitäten. Letztere werden durch die mechanische Vermischung des Präkursors mit dem Kohlenstoffsubstrat offenbar weniger angegriffen als bei der Imprägnierungsmethode und stehen dann beim zweiten abschließenden Plasmaprozess im größeren Umfang zur Verfügung. Insgesamt bringt die Vorbehandlung im Stickstoffplasma im Zusammenhang mit der Beladungsweise 2 den größten Beitrag zur katalytischen Aktivität.

Nach Auswertung dieser Vorversuche wurde für alle weiterführenden Experimente, nur in N₂-Atmosphäre behandeltes Vulcan XC-72 verwendet.

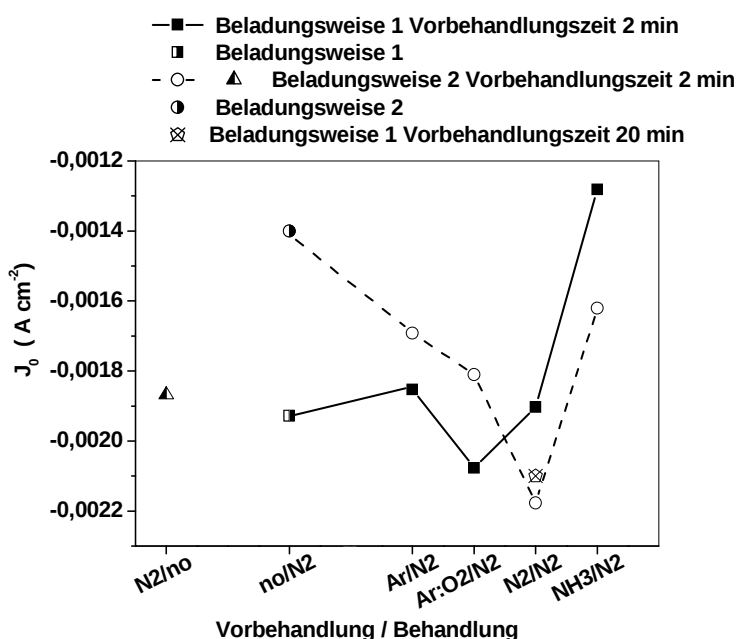


Abb. II.4 Einfluss der Vorbehandlung von Vulcan XC-72 auf die katalytische Aktivität von Kat 3 FeTFPPCl. Höhere absolute Werte j_0 entsprechen höheren elektrokatalytischen Aktivitäten.

II.1.3.3 Verwendung von Fe- und Co-Acetat-Präkursoren für eine vereinfachte Synthese von Katalysatoren. Vergleich mit FeTFPPCl

Zunächst wurde Eisen(II)acetat (FeAc) als Präkursor verwendet und unter verschiedenen Bedingungen im Plasma behandelt und mittels CV/ RDE charakterisiert. Untersucht wurden der Einfluss der Plasmaleistung, der Behandlungsgase (N₂ und Ar), die Behandlungszeiten und der Druck. Für Kobalt(II)acetat tetrahydrat (CoAc) als Präkursor wurden nicht nur die Plasmaleistungen verändert, sondern auch die Gaszusammensetzungen (N₂, Ar, Ar:O₂, Ar:N₂; Ar:NH₃) variiert.

Die Probenpräparation vor der Plasmabehandlung erfolgte wie unter Punkt II.1.3.2, Beladungsweise 1 beschrieben. Anstelle von THF wurde ein Gemisch aus H₂O und Ethanol (Verhältnis 1:1, v/v) verwendet. Die Konzentrationen an Fe oder Co lagen bei 2 Gew.-% Metallanteil in der Substrat-Katalysator-Einheit.

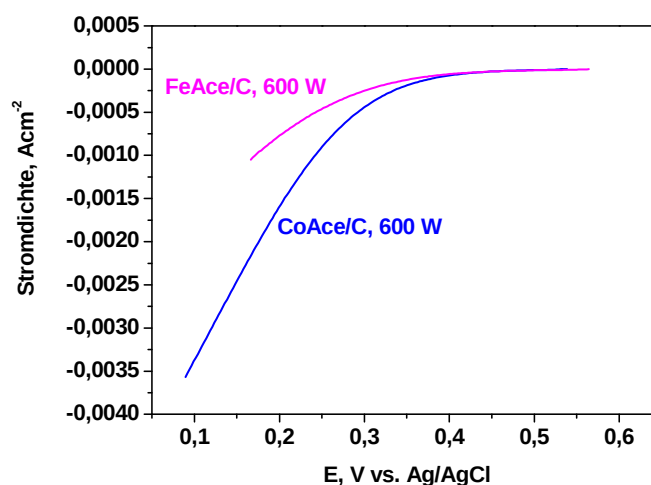


Abb. II.5 Polarisationskurven des Vulcan-FeAc und Vulcan-CoAc für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) nach einer N_2 -Plasmabehandlung (600 W, 15 min, 10 Pa). Gemessen in H_2SO_4 (pH 1) bei einer Drehzahl von 1500 min^{-1} .

Einfluss Präkursor: Die Abbildung II.5 zeigt den direkten Vergleich der Polarisationskurven beider Gemische, welche sich lediglich im Präkursor unterschieden. Die Plasmabehandlungsparameter waren identisch (N_2 , 600 W, 15 min, 10 Pa). Das CoAc liefert einen höheren Stromdichtebetrag als das FeAc. Die Ausbildung eines Plateaus zur Bestimmung der maximalen Stromdichte fehlt bei beiden und deutet auf eine insgesamt zu langsame Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) hin.

Einfluss Plasmaleistung: Die Abbildung II.6 zeigt als Maß für die katalytische Aktivität das ermittelte „Onset Potential“ des Vulcan-FeAc Katalysators für die Sauerstoff- und die Wasserstoffperoxid-Reduktionsreaktion. Als „Onset Potential“ bezeichnet man das Potential, bei dem die eigentliche Reduktionsreaktion beginnt. Diese wird sichtbar im spontanen Abfall der Polarisationskurve. In der Grafik ist die Tendenz erkennbar, dass die katalytische Aktivität für beide Reduktionsreaktionen mit steigender Plasmaleistung zunimmt. Das elektrochemische Verhalten des Katalysators reagiert empfindlich auf die eingespeiste Plasmaleistung. Es ist zu erwarten, dass bei weiterer Erhöhung der Plasmaleistung auch die katalytische Aktivität zunimmt und ein Maximum findet. Leider mussten die Versuche an dieser Stelle gestoppt werden, da eine höhere Leistung den Plasmareaktor zu stark belastet hätte.

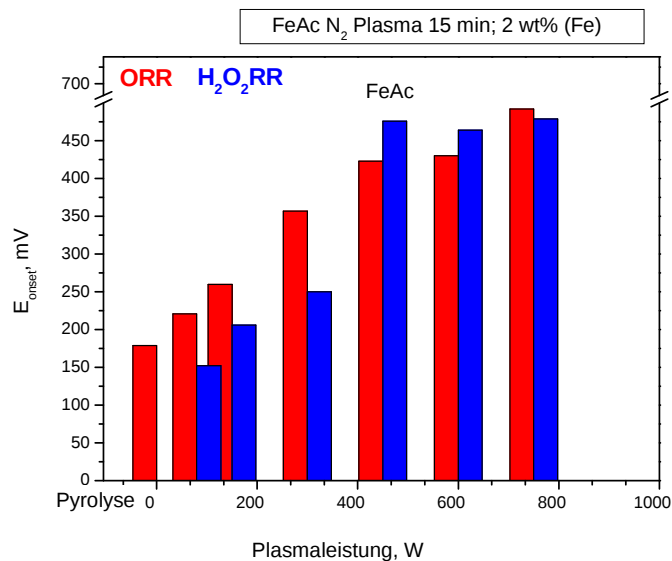


Abb. II.6 „Onset Potential“ des Vulcan-FeAc nach einer N₂-Plasmabehandlung (15 min, 10 Pa) in Abhängigkeit von der Plasmaleistung.

Abb. II.7 zeigt RDE-Kurven für die Sauerstoffreduktion - ORR (a) und für die H₂O₂-Reduktionsreaktion RR (b) für Katalysatorgemische, die mit FeTPFPFPPCl (behandelt unter für Porphyrin-basierende Katalysatoren optimalen Bedingungen: N₂-Plasma 150 W, 30 min), FeAc (N₂-Plasma 80 und 750 W, 15 min) und (N₂-Plasma 600 W, 15 min) als Präkursoren präpariert wurden.

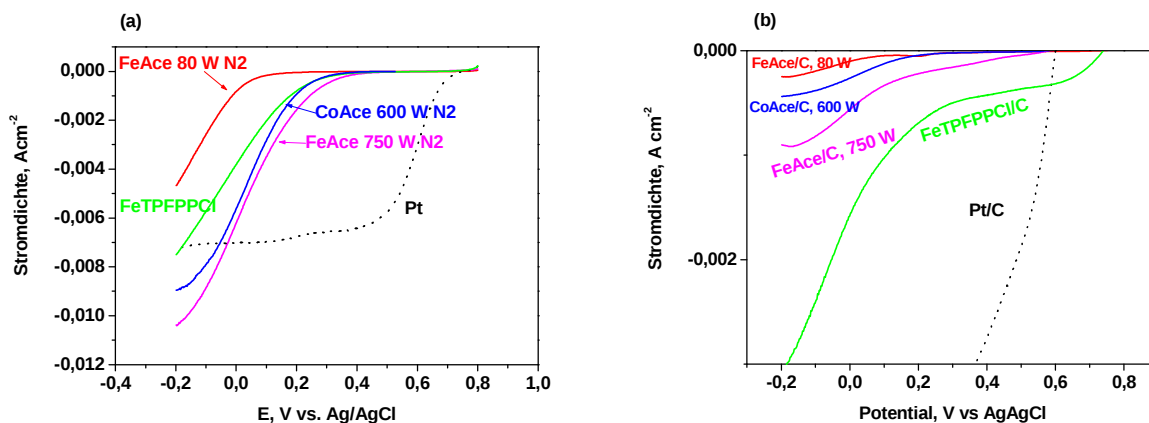


Abb. II.7 RDE-Messungen für die Sauerstoffreduktion - ORR (a) und für die H₂O₂-Reduktionsreaktion RR (b).

Der auf FeAc basierende Katalysator (mit 750 W Plasmaleistung behandelt) zeigte für die ORR eine höhere Aktivität als die auf Porphyrin- und CoAc basierende Katalysatoren. In Gegenteil dazu, ist die Aktivität von FeTPFPFPPCl für die H₂O₂-Reduktionsreaktion höher als FeAc.

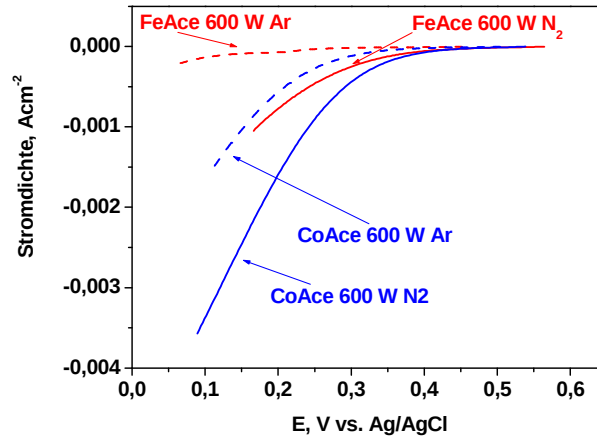
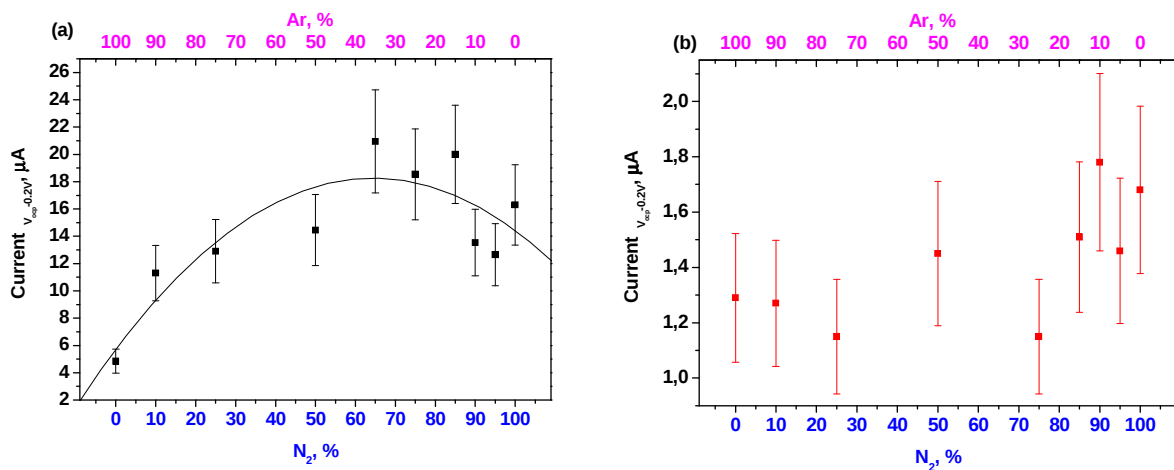


Abb.II.8 RDE-Messungen für die Sauerstoffreduktion – ORR; Vergleich der verwendeten Präkursoren FeAc und CoAc

Werden die FeAc und CoAc-Präkursoren bei gleichen Plasmaleistungen behandelt, zeigen die Kobaltkatalysatoren eine höhere katalytische Stabilität (Abb.II.8).

Einfluss Gaszusammensetzung: Desweiteren wurde die Prozessgaszusammensetzung variiert. Eine Versuchsreihe ist in Abb. II.9 dargestellt und zeigt die Änderung der Stromstärke des Vulcan-CoAc bei einer angelegten Spannung von $U = U_{\text{ocp}} - 0,2 \text{ V}$, wobei U_{ocp} als „open circuit potential“ bezeichnet wird.



a) Sauerstoffreduktion

(b) H_2O_2 -Reduktion

Abb. II.9 RDE-Messungen der auf CoAc basierenden Katalysatoren im O_2 -gesättigten Elektrolyten (H_2SO_4 ; pH 1). Das Mischungsverhältnis von $\text{Ar}:\text{N}_2$ wurde variiert. Alle anderen Behandlungsparameter blieben konstant (600 W, für 15 min und 10Pa).

Alle Messpunkte der ORR wurden in Mehrfachbestimmungen ermittelt und ausgewertet. Mit steigendem Stickstoffgehalt im Plasma erhöht sich der Strom in der Messzelle und damit die katalytische Aktivität. Der Verlauf erreicht ein Maximum bei einem N_2 -Anteil zwischen 65–85 %.

Durch den Zusatz geringer Mengen Argon, erhöhen sich der Energieeintrag im Plasma und damit der Ionisierungs- sowie der Dissoziationsgrad des Stickstoffs. Was zur Folge hat, dass mehr reaktive Spezies für die Reaktionen am Vulcan-CoAc zur Verfügung stehen.

Die Resultate der H_2O_2 -RR sind nicht eindeutig, trotz Einzelbestimmungen kann man sehen, dass eine geringe Menge an Argon im Prozessgas die katalytische Aktivität positiv beeinflusst.

Einfluss sauerstoffhaltiger Plasmen: In der Literatur wurde beschrieben, dass Kobaltoxide ebenfalls eine katalytische Aktivität besitzen (Kjeang, Brolo et al. 2007). Aus diesem Grund wurde nach der N_2 -Behandlung eine zusätzliche Ar- O_2 -Behandlung (15 min Plasma, 600 W, 10Pa), durchgeführt. Desweiteren wurden zum Vergleich für die zweiten Behandlungsschritte auch sauerstofffreie Plasmen wie reines Argon oder Stickstoff eingesetzt.

Verbesserungen der katalytischen Aktivität wurden jedoch nicht erreicht (siehe Abb. II.10).

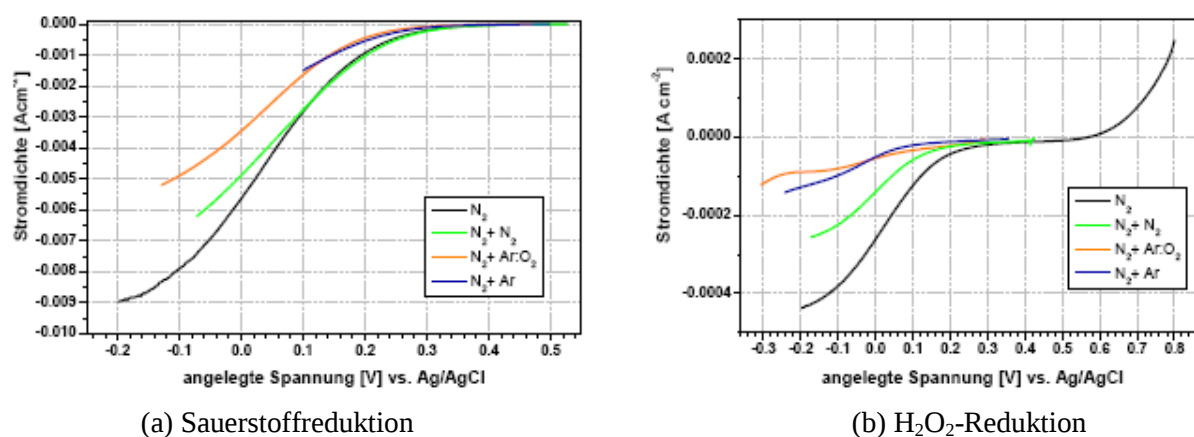


Abb. II.10 Polarisationskurven, nach 15 min Behandlung in N_2 wurde weitere 15 min in einer anderen Gaszusammensetzung gearbeitet, während die anderen Plasmamparameter (600 W, 10Pa) konstant gehalten wurden.

II.1.3.4 Zur Langzeitstabilität der Substrat-Katalysatoren-Einheiten

Die Untersuchung der Langzeitstabilität beschränkte sich auf Substrat-Katalysator-Einheiten auf der Basis von CoAc. Es wurden ORR-RDE-Kurven vor und nach dem Langzeittest in H_2SO_4 (pH 1) gemessen wurden. Zwischen den RDE-Messungen wurden 250 CV-Zyklen (Dauer ca. 5 h) durchgeführt. Nach der Langzeitbelastung verschoben sich die Kurven zu kleineren Potentialen (Abb. II.11). Damit verändert sich geringfügig die katalytische Aktivität. Eine längere Behandlungszeit des CoAc scheint dabei keine Rolle zu spielen.

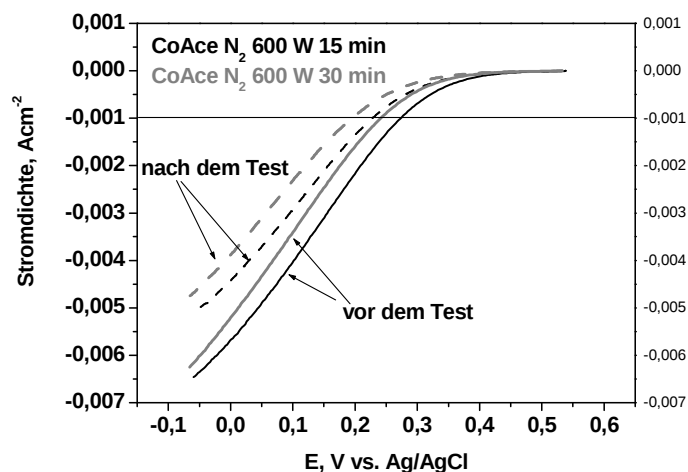


Abb. II.11 ORR-RDE-Kurven für Vulcan-CoAc-Katalysatoren vor und nach einem Langzeittest in H_2SO_4 (pH 1). Zwischen den RDE-Messungen wurden 250 CV-Zyklen (Dauer ca. 5 h) durchgeführt.

II.1.4 Charakterisierung der Plasmaprozesse

Der Energieeintrag (Abbildung II.12) wurde sowohl im Ar-Plasma als auch im N_2 -Plasma mit Hilfe einer Thermosonde gemessen. Die Ar-Plasmen liefern bei vergleichbaren Leistungseinstellungen des RF-Generators für die ICP-Quelle größere Energieeinträge pro Oberfläche. Die katalytischen Aktivitäten der FeAc- und CoAc-Katalysatoren sind im N_2 -Plasma nachweislich höher (siehe Einfluss Prozessgas Punkt II.3.1.3). Demnach ist deren Aktivität nicht nur von einem rein thermischen Prozess abhängig, sondern auch vom N_2 -Einbau.

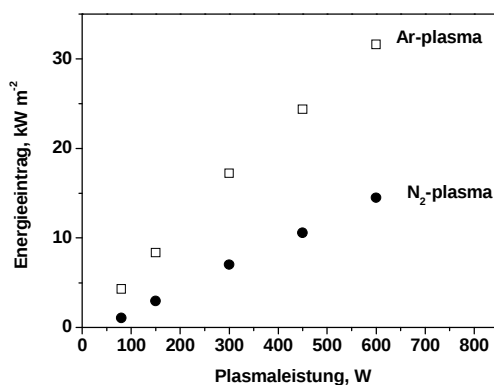


Abb. II.12 Vergleich des Energieeintrags in Abhängigkeit vom Prozessgas (Ar, N_2) und der jeweiligen Plasmaleistung, gemessen mittels Thermosonde.

II.1.5 Chemische und morphologische Charakterisierung

II.1.5.1 ATR-FTIR-Untersuchungen

a) Porphyrine: Zur Untersuchung der Plasmaeinwirkung auf den Präkursor bzw. auf die Substrat-Präkursor-Einheit wurden ATR-FTIR-Untersuchungen durchgeführt (Abb.II.13). Als Beispiel für die Phorphyrine wird hier ein Spektrum des Präkursors FeTFPPCl und ein in verschiedenen Plasmen behandeltes Vulcan-FeTFPPCl-Gemisch gezeigt. In den Spektren wurden, bezüglich der spezifischen Banden eines Porphyrinrings, keine auswertbaren Veränderungen gefunden. Auch die Peakverhältnisse zueinander verändern sich nicht. Eine quantitative Auswertung konnte auf Grund veränderter Probenpräparation nicht erfolgen.

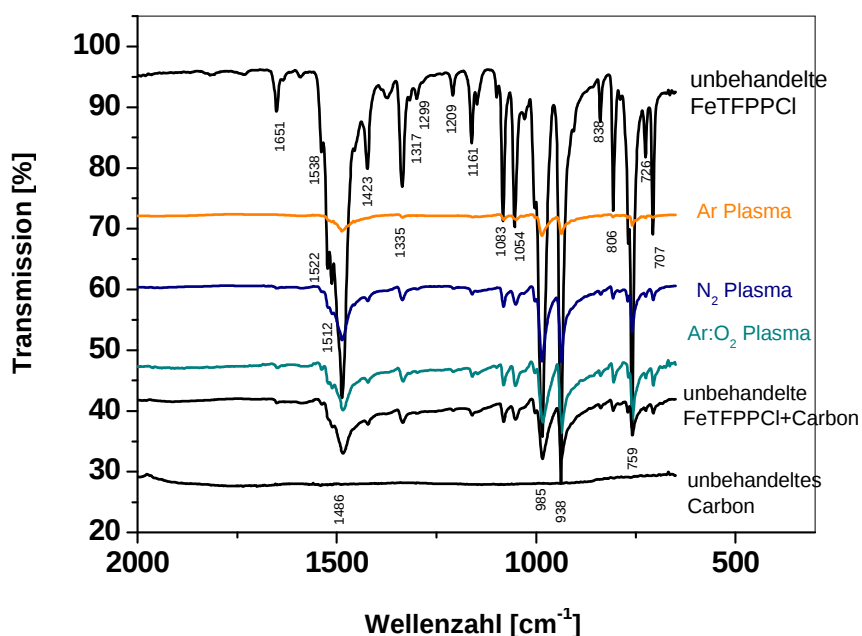


Abb. II.13 ATR-FTIR Untersuchungen an unbehandelten und plasmabehandelten FeTFPPCl (reines und mit Kohlenstoffpulver gemischtes FeTFPPCl)

b) Eisenacetat (FeAc): Die ATR-FTIR-Untersuchungen an reinem FeAc ergaben, dass die typischen Banden des Acetats mit steigender Plasmaleistung abnehmen (Abb.II.14), wodurch die Umwandlung des Präkursors dokumentiert wird. Der Vergleich von Stickstoff- und Argonbehandlung zeigt auch, dass das Stickstoffplasma bei der gleichen Plasmaleistung zu einem größerem Acetatabbau führt als das Argonplasma (Vergleich 450 W Kurven, Abb.II.14), obwohl bei der gleichen Plasmaleistung beim Stickstoff kleinere Energieeinträge gemessen wurden (Abb. II.12). Offenbar ist das Stickstoffplasma trotz geringer Energieeinträge reaktiver als das Argonplasma.

Es zeigen sich keine neuen Banden, welche auf das Entstehen anderer organischer Verbindungen hinweisen würden.

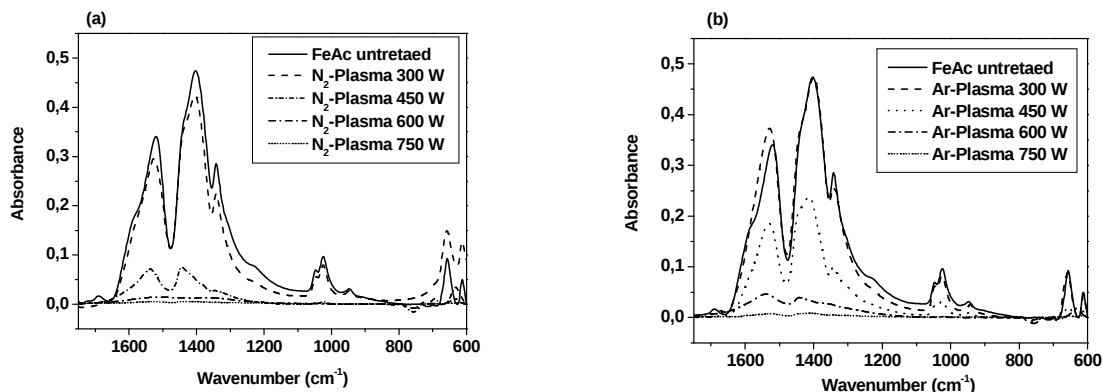


Abb. II.14 IR-Analyse an reinem FeAc in Abhängigkeit von der Plasmaleistung und dem jeweiligen Prozessgas.

Zuordnung der Peaks:

1521 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} : C-O

1350 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} : -CH₃

658 cm^{-1} , 614 cm^{-1} : -COO

II.1.5.2 XRD-Untersuchungen an reinem Eisenacetat

Die XRD-Untersuchungen am reinen Präkursor waren notwendig, um mehr Informationen über dessen Kristallstruktur zu bekommen und um Informationen über Veränderungen nach erfolgter Plasmabehandlung zu erhalten.

Wie aus den Spektren der Abbildung II.15a und II.15b ersichtlich, benötigt man für den Abbau des FeAc bzw. dessen Zersetzung sowohl im Argon als auch im Stickstoffplasma Leistungen über 450 W. Dieser Effekt konnte schon bei den IR-Untersuchungen nachgewiesen werden. Erst bei höheren Leistungen entstehen Hämatit (Fe₂O₃) und Magnetit (Fe₃O₄), wobei der Anteil an Magnetit deutlich höher ist.

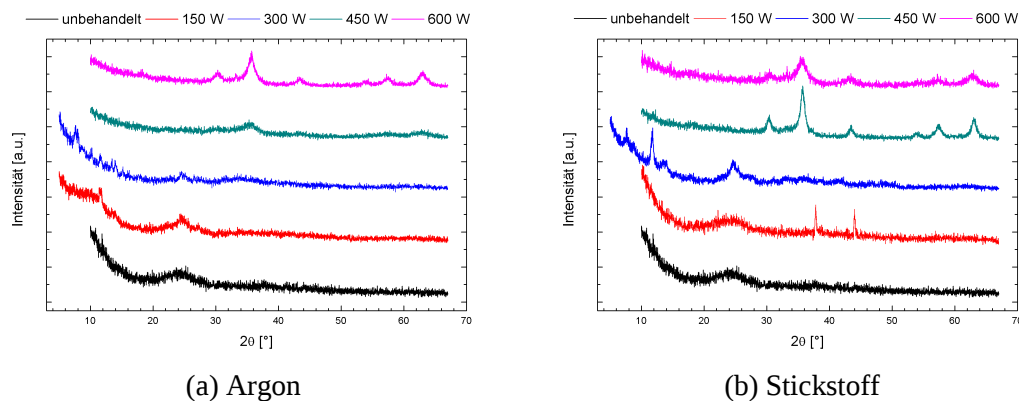


Abb. II.15 XRD Analyse der reinen FeAc-Probe in Abhängigkeit von der Plasmaleistung unter gleichbleibenden Bedingungen (10Pa, 15 min).

II.1.5.3 AFM-Untersuchungen an Porphyrinen und Eisenacetat

Mittels AFM-Mikroskopie konnten die morphologischen Änderungen der Katalysatoren nach der Plasmabehandlung untersucht werden.

AFM-Untersuchungen an CoTMPP-basierte Katalysator.

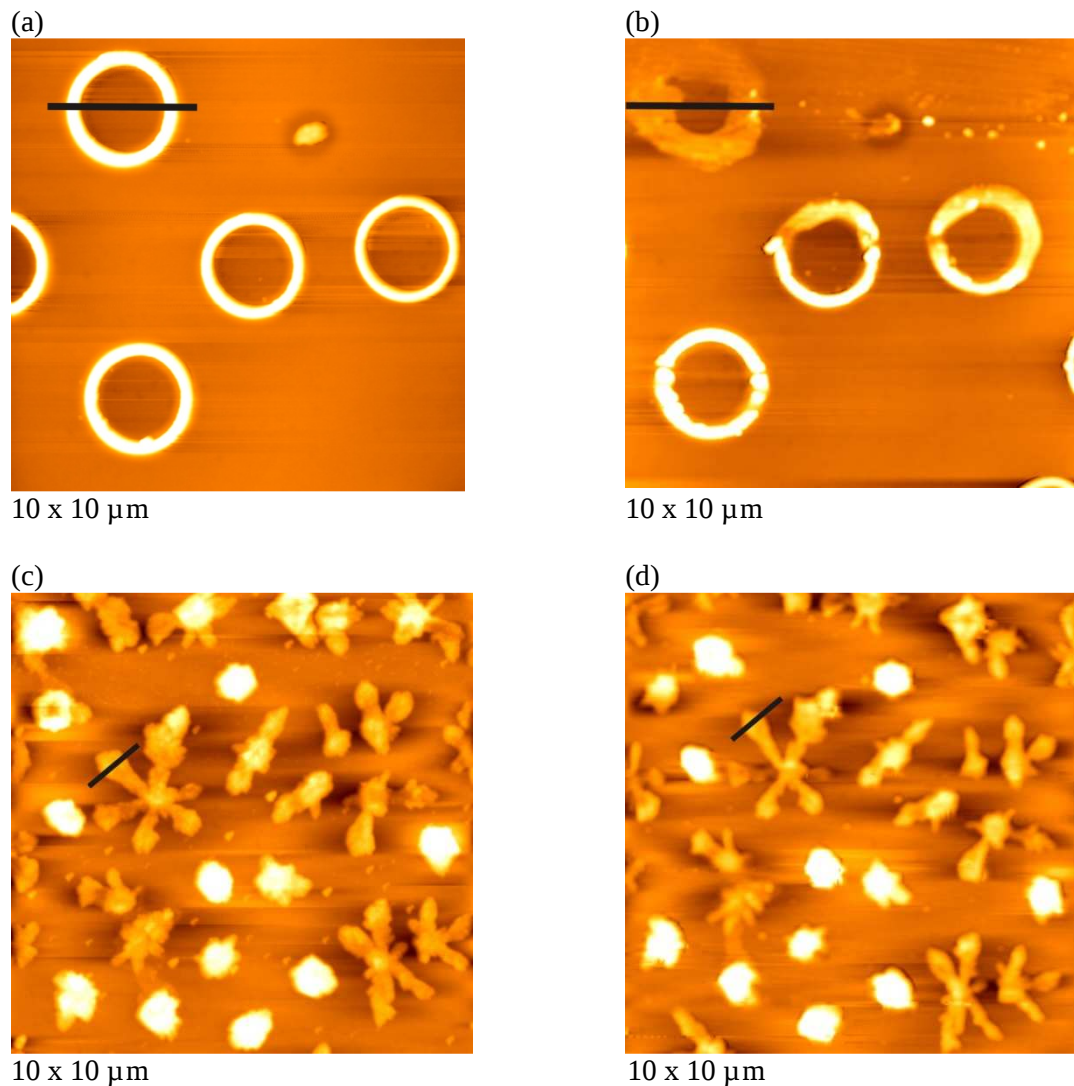


Abb.II.16 AFM-Aufnahmen im Non-Contact-Modus; a-C:H-beschichtetes Glas mit CoTMPP vor (a, c) and nach (b, d) der Plasmabehandlung.

(a) CoTMPP als Präkursor : Die Abbildung II.16 zeigt dieselben Bereiche (a-b und c-d) der Katalysatorproben vor und nach der Plasmabehandlung im DBD-Reaktor. Die Plasmabehandlung

veränderte die Oberfläche. Die Porphyrins-Self-assemblies (Ring-förmige und Stern-förmige Strukturen) wurden dabei restrukturiert (Vgl. Abb. 15 (a) und (b) und 15 (c) und (d)). Durch die Plasmabehandlung wird die Höhe der Porphyrin-Strukturen um 30-50 % reduziert. Abbildungen II.17 und 18 zeigen die Höhenprofile der Ringe und Stern-förmige Strukturen in den Abbildungen II.16 (a, b) und 16 (c, d). Es ist deutlich zu sehen, dass sich nach der Plasmabehandlung die Oberflächenmorphologie der Katalysatoren ändert. Neue Partikel bilden sich. Die daraus resultierende Vergrößerung der Oberfläche könnten mit ein Grund für die Erhöhung der katalytischen Aktivität durch die Plasmabehandlung sein.

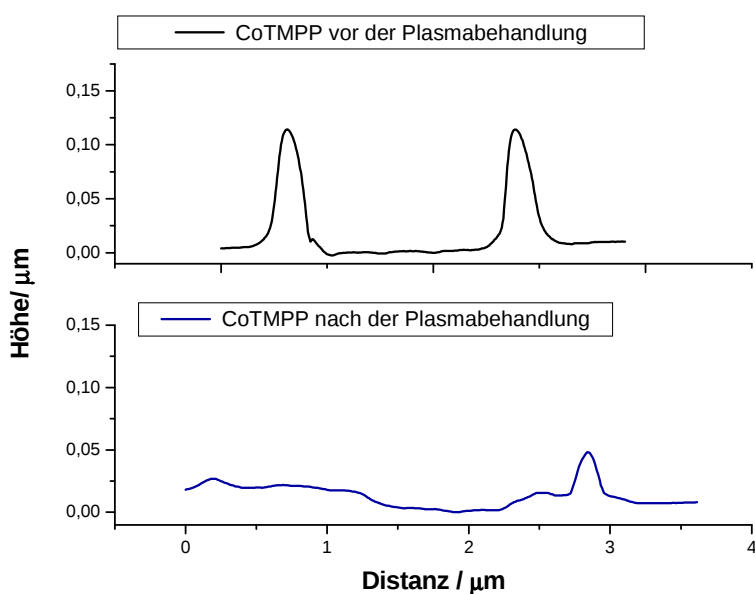


Abb. II.17 Höhenprofile der Messungen aus Abbildung II.16 (a) und (b)

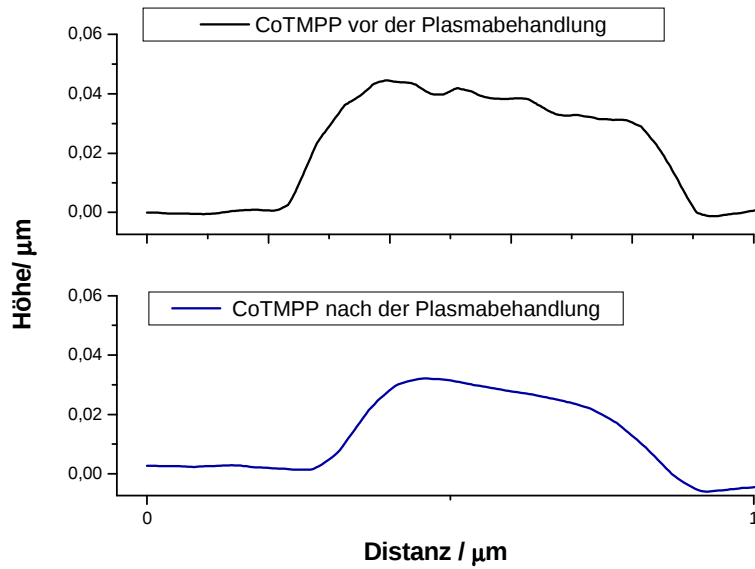
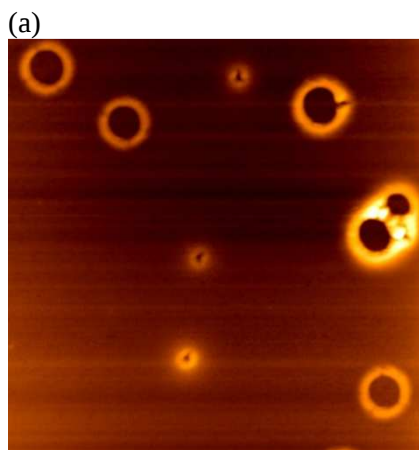


Abb. II.18 Die Profile aus den Abbildungen II.16 (c) und (d).

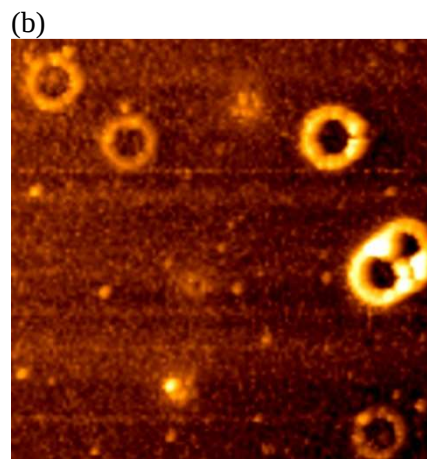
AFM-Untersuchungen an FeTPFPPI - basierte Katalysator

Abb. II.19 zeigt AFM Aufnahmen, die nach der Präparation einer $c = 0,9$ g/l Lösung des FeTPFPPI aus THF erhalten wurden. Die Behandlung wurde mittels RF-Plasma in Ar im Rüttelreaktor durchgeführt.



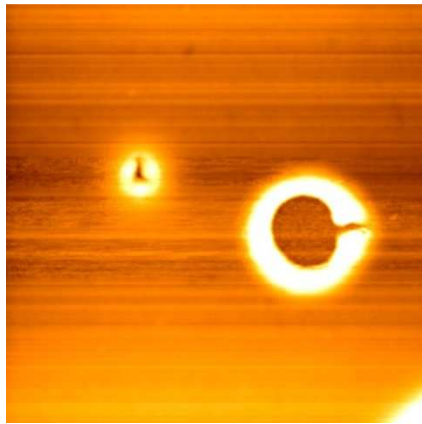
10 x 10 μm

(c)

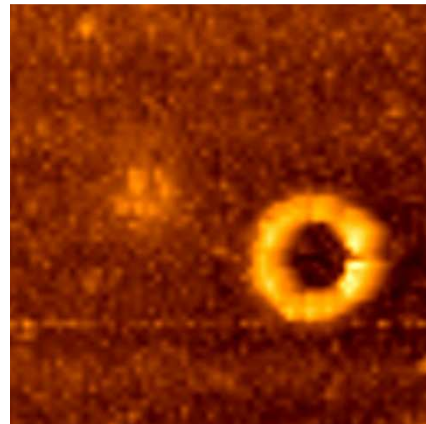


10 x 10 μm

(d)



5 x 5 μm



5 x 5 μm

Abb.II.19 AFM-Aufnahmen im Non-Contact-Modus, a-C:H-beschichtetes Glas mit CoTMPP vor (a, c) und nach (b, d) der Plasmabehandlung.

Es ist deutlich zu sehen, dass sich nach der Plasmabehandlung die Oberflächemorphologie der Katalysatoren ändert. Die Partikelbildung ist stärker als beim CoTMPP. Auch hier ist am Höhenprofil ein Abbau der ursprünglich vorhandenen Strukturen zu erkennen (Abb.II.20)

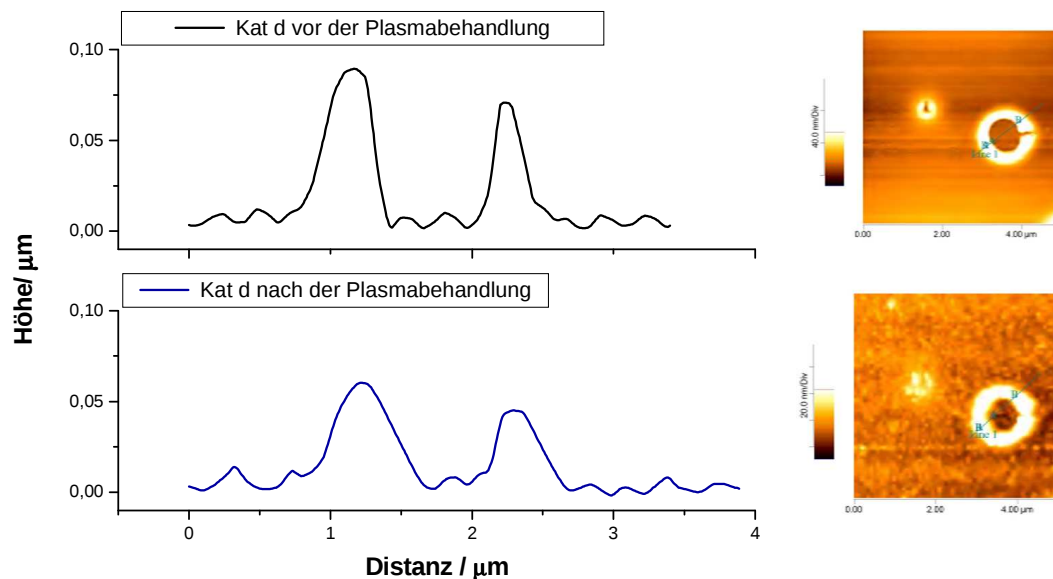
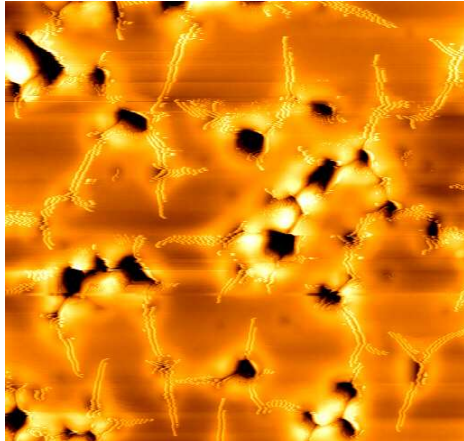


Abb. II.20 Die Profile entsprechend den Abbildungen II.19c und II.19d

c) Eisenacetat als Präkursor: Die Abbildung II.21 zeigt AFM-Aufnahmen einer unbehandelten und einer behandelten reinen Eisenacetatoberfläche (600 W). Das Eisenacetat wurde aus einer Lösung ($\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 50:50 Vol.%) auf einem Glimmersubstrat aufgetragen. Durch die Plasmabehandlung entsteht eine Vielzahl von Rissen in der Oberfläche. Das Plasma greift offenbar an den bereits vor der Behandlung vorhandenen Spalten und Kanten der Eisenacetatschicht an und führt hier zu einer Umsetzung.

(a)



(b)

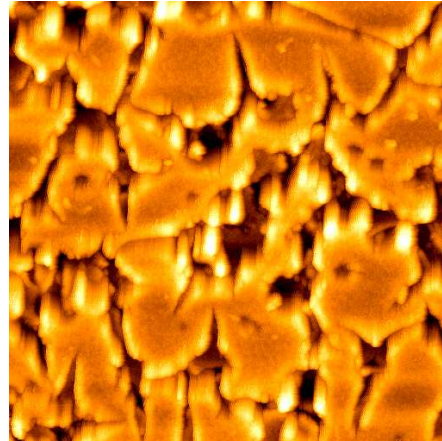


Abb. II.21 AFM-Aufnahmen im Tapping Mode, $10 \times 10 \mu\text{m}$

II.1.5.4 XPS-Untersuchungen Porphyrinen und FeAc

Abbildung II.22 zeigt die Ergebnisse der XPS-Analyse für reines sowie mit Kohlenstoffpulver gemischtes und plasmabehandeltes FeTFPPCl. Dargestellt sind die Verhältnisse der Elemente Fe, O, N, F, Cl und der nach dem Bindungszustand aufgeschlüsselten Stickstoffspezies zu Kohlenstoff.

Die Bezeichnungen BW1 und BW2 beziehen sich auf die im Kapitel II.1.3.2 beschriebenen Beladungsweisen. Die Angabe vor dem Schrägstrich bezieht sich auf das Arbeitsgas für die Behandlung des Kohlenstoffsubstrates und nach dem Schrägstrich ist das Arbeitsgas für die Kohlenstoff/Prekursor-Behandlung angegeben.

Ein hochaufgelöstes Spektrum des N 1s Peaks ist im Einschub der Abbildung II.22a dargestellt. Aus dem Spektrum können drei verschiedene Bindungen abgeleitet werden, von denen die eine dem pyrrolisch gebundenen Stickstoff (400.2 eV, $N_{\text{pyrrolisch}}$), eine andere dem pyridinisch gebundenen Stickstoff (398.2 eV, $N_{\text{pyridinisch}}$) und die dritte dem metallisch gebundenen Stickstoff oder einer Aminogruppe (N-H) mit derselben Bindungsenergie (399.5 eV, $N_{\text{metallisch}}$) entspricht.

Die Verhältnisse von F/C und N/C für das unbehandelte und reine FeTFPPCl liegen etwas unter den theoretischen Werten (gemessen: 35 und 8, theoretisch: 45 und 9). Die Plasmabehandlung beeinflusst die Verhältnisse der pyridinisch, pyrrolisch und metallisch gebundenen Stickstoffatome zum Kohlenstoff. Das Fe/C-Verhältnis liegt nahe der Nachweisgrenze, für den unbehandelten Katalysator trifft dies auch für das N/C-Verhältnis zu.

Aus den elektrochemischen Untersuchungen konnten folgende Reihenfolgen für die katalytische Aktivität der stickstoffbehandelten Katalysatoren abgeleitet werden:

- i. $N_2/N_2\text{-BW1} < N_2(20)/N_2\text{-BW2} < N_2/N_2\text{-BW2}$. Die relativen Anteile von N, $N_{\text{metallisch}}$ (oder N-H) und $N_{\text{pyrrolisch}}$ steigen mit steigender Aktivität.
- ii. Die Aktivitäten im NH_3 -Plasma vorbehandelten und N_2 -plasmabehandelten Katalysatoren waren größer, wenn die Beladungsweise 2 angewendet wurde: $NH_3/N_2\text{-BW1} < NH_3/N_2\text{-BW2}$. Die relativen Anteile von N, $N_{\text{metallisch}}$ (oder N-H) und $N_{\text{pyrrolisch}}$ nehmen mit steigender Aktivität zu.
- iii. Im Gegensatz zu ii. war die Aktivität von im $Ar:O_2$ -Plasma vorbehandelten und N_2 -plasmabehandelten Katalysatoren höher, wenn die Beladungsweise 1 angewendet wurde: $Ar:O_2/N_2\text{-BW2} < Ar:O_2/N_2\text{-BW1}$. Die relativen Anteile von N und $N_{\text{pyrrolisch}}$ waren bei den aktiveren Katalysatoren größer.

Der Katalysator $Ar:O_2/N_2\text{-BW1}$ hat die höchsten relativen N- und O-Anteile. Der relative O-Anteil war ca. zehnmal höher als bei anderen Katalysatoren. Möglicherweise spielen bei denen mit Sauerstoff vorbehandelten Katalysatoren andere Faktoren eine Rolle als bei mit stickstoffhaltigen Plasmen. Für die mit Stickstoffplasmen vorbehandelten Katalysatoren, wurde keine Korrelation zwischen den

relativen O-Anteil und der Aktivität gefunden. Für in Sauerstoff vorbehandelte Katalysatoren, hat der aktivere Katalysator auch einen höheren relativen O-Anteil.

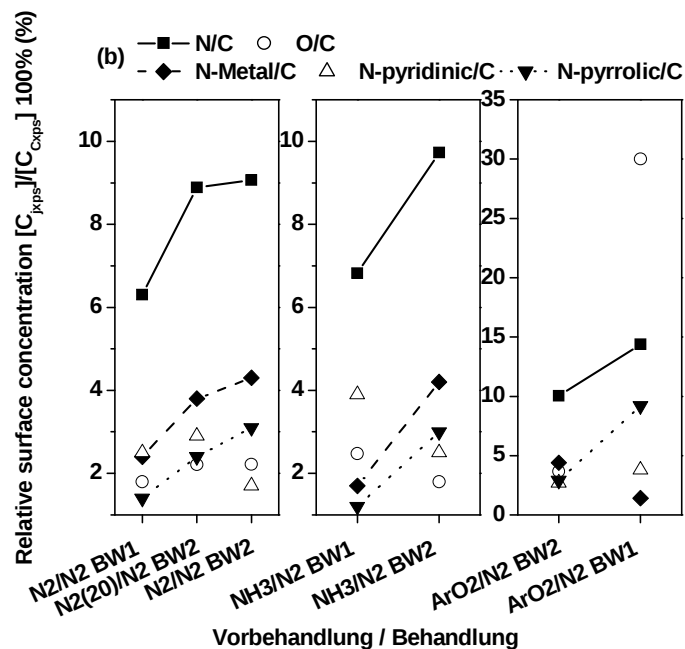
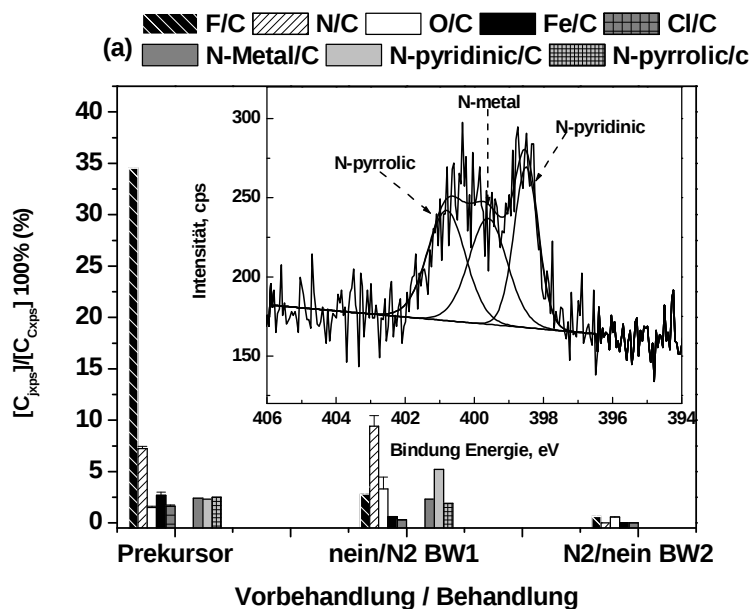


Abb. II.22 XPS- Untersuchungen für auf FeTPFPFCl-basierende Katalysatoren.

Es wurden auch auf FeAc basierende Katalysatoren mittels XPS analysiert, allerdings ist dort der Kohlenstoff vom Träger – Vulcan XC-72 – zu dominant, sodass alle anderen Elemente in der Erfassungsgrenze der Messung liegen. Um trotzdem Aussagen bezüglich der Wechselwirkung Plasma-FeAc zu erhalten wurde das reine Acetat behandelt und analysiert.

Abbildung II.23 zeigt die XPS-Ergebnisse für das im N₂-Plasma behandelte reine Eisenacetat. Die O/C- und Fe/C-Werte steigen bis zu einer Leistung von 450 W. Das Maximum von N/C liegt bei 600 W. Tendenziell steigen die O- und N-Anteile bei höherer Leistung, wie auch die katalytische Aktivität bei den vergleichbar behandelten Vulcan-FeAc-Proben. Wie in den Kapiteln II.1.5.1 und II.1.5.2 deutlich wurde, setzt ab 450 W Umwandlung des FeAc zum Hämatit und Magnetit ein. Der größte Teil des Kohlenstoffs wird dabei offenbar mit den gasförmigen Reaktionsprodukten ausgetrieben, weshalb die Verhältnisse O/C und Fe/C stark ansteigen. Ein Stickstoffeinbau findet nur in geringem Maß statt. Da bei den XRD-Untersuchungen kein Eisennitrit gefunden wurde, ist der Stickstoff wahrscheinlich eher am Restkohlenstoff gebunden.

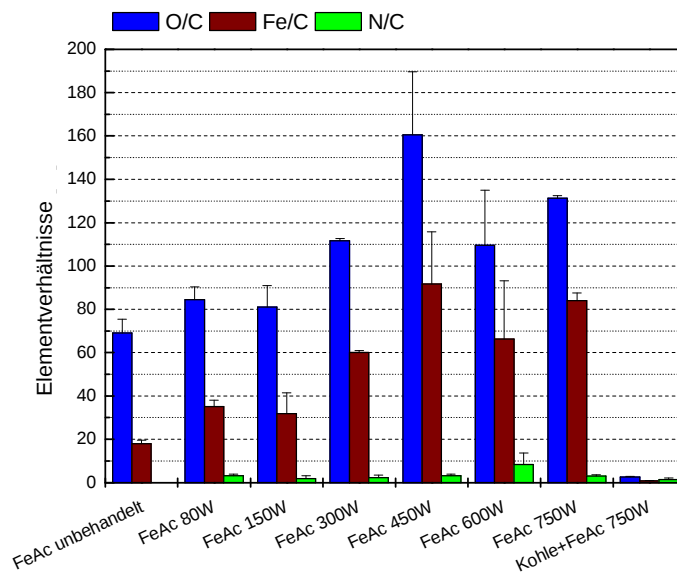
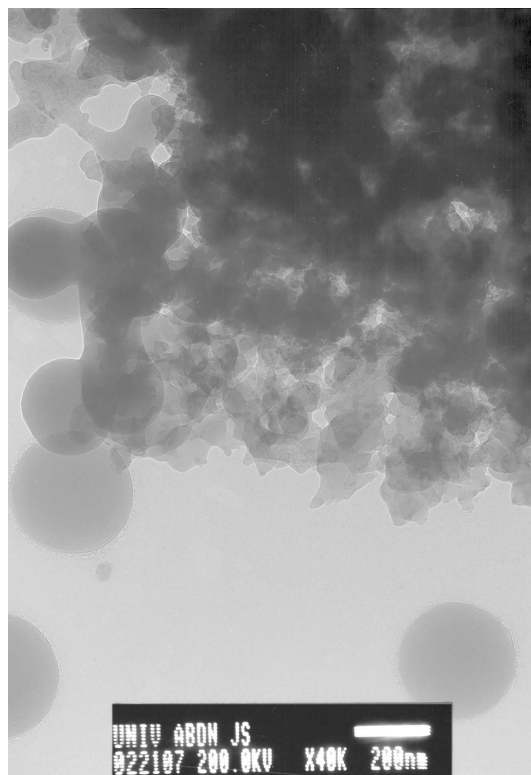


Abb. II.23 XPS Untersuchungen des im N₂-Plasma behandelten reinen Eisenacetates und zum Vergleich auch des mit Kohlenstoff gemischten FeAc

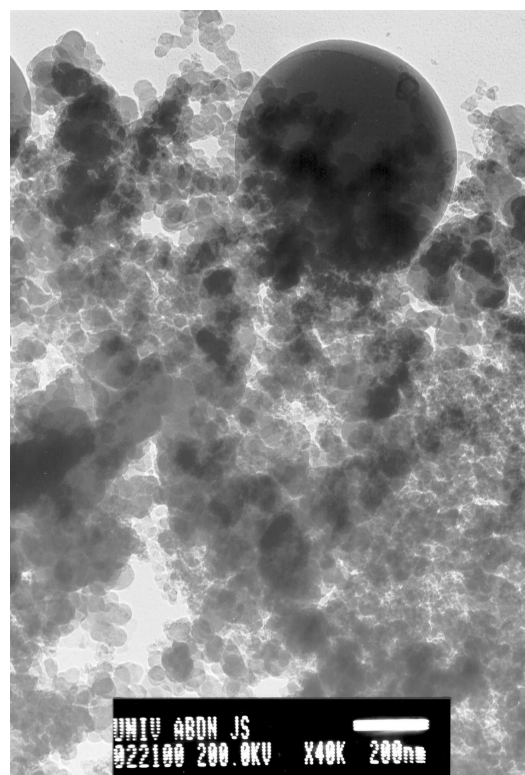
II.1.5.5 TEM-Untersuchungen an behandelten und unbehandelten Porphyrin- und FeAcetat-basierenden Proben

Die Abbildung II.24 zeigt TEM-Aufnahmen von unbehandelten (II.24a), N₂-plasmabehandelten (Beladungsweise 2) (II.24b), und N₂-plasmabehandelten (Beladungsweise 1) (II.24c) FeTFPPCl bei gleicher Auflösung.

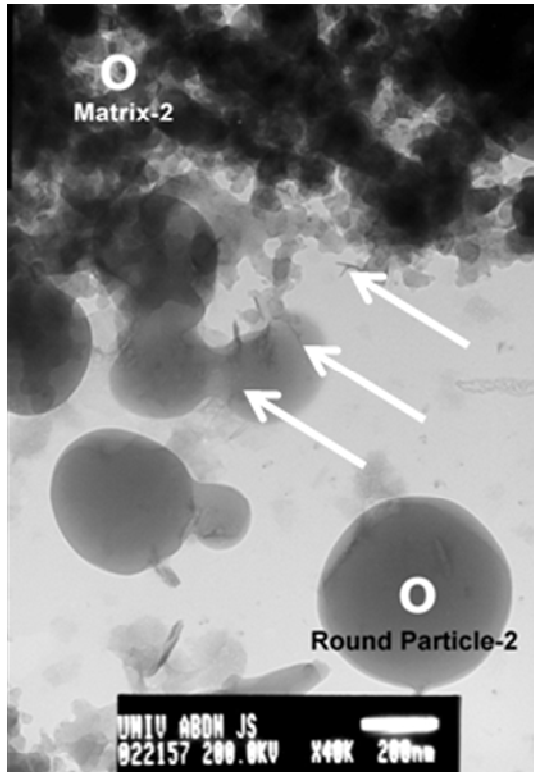
In der Abb. II.24a sieht man deutlich Nanopartikel vom Vulcan-Substrat in der Größe 20–50 nm. Es sind auch etwas größere Partikel von 200nm und mehr zu sehen. Vermutlich bestehen diese Partikel aus reinem FeTFPPCl. Obwohl die Proben, die in den Abbildungen II.24a und II.24b gezeigt werden, gemäß der Beladungsweise 2, d. h. rein mechanisch gemischt wurden, musste die Probe mittels Lösungsmittel (z. B. Ethanol) auf den TEM-Probeträger fixiert werden. Die großen runden Partikel sind auf jedem Bild, unabhängig von der jeweiligen Beladungsweise zu beobachten. Deswegen kann man annehmen, dass die großen Partikel erst nach der Probenvorbereitung für TEM-Untersuchungen entstehen. Auf der TEM-Aufnahme (Abb. II.24c) einer Probe, welche mittels Beladungsweise 1 hergestellt wurde, ist ein deutlich morphologischer Unterschied zur Probe die rein mechanisch gemischt wurde (Abb. II.24b) zu sehen. Man erkennt auf der Aufnahme auch relativ lange (bis 50 nm) kristalline Strukturen. Möglicherweise werden diese Strukturen nicht durch die Plasmabehandlung sondern durch Prozesse wie Porphyrins-selfassembly bei der Beladung des Kohlenstoffträgers mit dem Präkursor erzeugt.



(a) unbehandelt



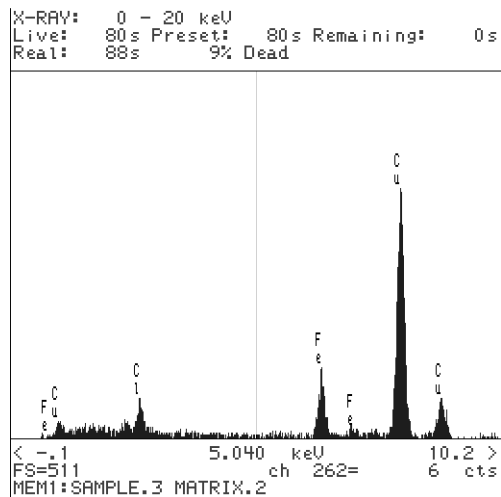
(b) N₂-plasmabehandelt, Beladungsweise 2



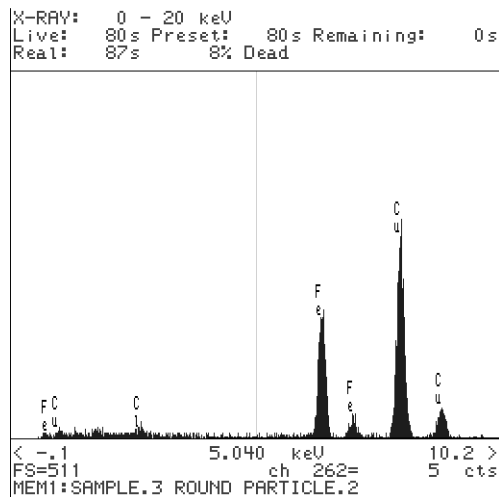
(c) N₂-plasmabehandelt, Beladungsweise 1

Abb. II.24 TEM-Aufnahmen von FeTFPPCl

Die im Stickstoffplasma behandelte und durch die Beladungsweise 1 hergestellte Probe wurde bei den TEM-Aufnahmen EDX-Untersuchungen unterzogen (Abb.II.25). Dazu wurden zwei verschiedene Messpunkte ausgewählt. In beiden Messpunkten wurden Signale der Elemente Kohlenstoff, Eisen und Kupfer detektiert. Das Kupfer stammt ausschließlich von der Netzunterlage und ist kein Bestandteil der Probe. Die Messung im „Matrix“-Bereich (siehe Abb.II.24 (c) und Abb.II.25a) ergibt gegenüber dem „Particle“-Bereich (siehe Abb.II.24 (c) und Abb.II.25(b)) ein größeres Kohlenstoff- und kleineres Eisensignal. Der höhere Kohlenstoffanteil ist auf das Substrat zurückzuführen. Das Eisen ist ein Bestandteil des umgesetzten oder noch vorhandenen Präkursors wovon die runden Partikel offenbar dominiert werden Abb.II.24(c).



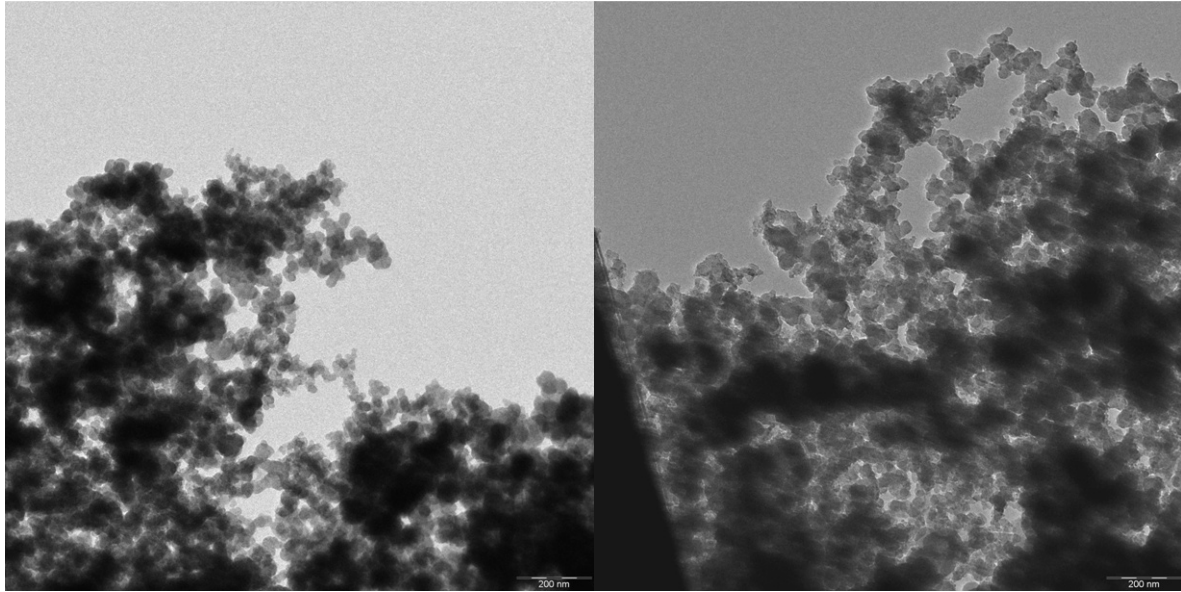
(a) Matrix-2



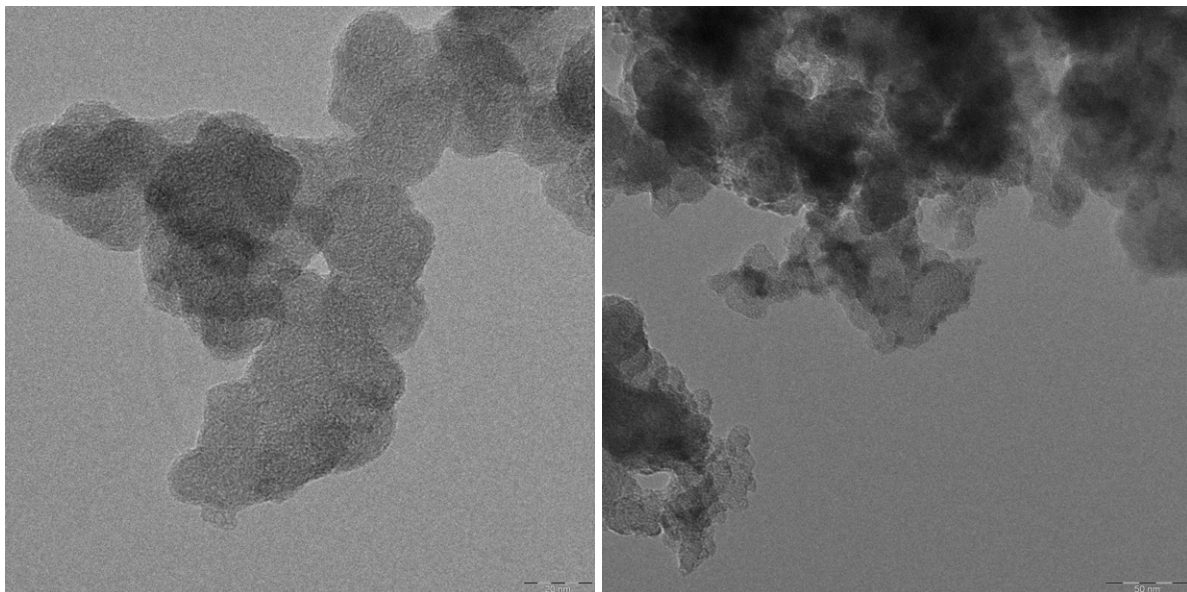
(b) Round Particle 2

Abb. II.25. Ergebnisse der EDX-Untersuchungen an der N_2 -plasmabehandeltem (Beladungsweise 1) FeTPFPPI-Katalysator (bezieht sich auf die Abb.II.23).

Die Abbildung II.26 zeigt TEM-Aufnahmen von unbehandeltem und plasmabehandeltem Eisenacetat/Kohlenstoffgemisch. Das Material wurde im N_2 -plasma bei 750 W für 15 min behandelt. Man erkennt die aus der Literatur bekannte Struktur des Kohlenstoffes. Er besteht aus Partikel in der Größe von einigen 10 nm, die sich zu Aggregaten vereinigen. In Abb.II.26 (d) ist zu sehen, dass nach der Plasmabehandlung kleine dunklere Partikel entstehen. Diese Partikeln sind vermutlich Eisenoxide. Dieser Sachverhalt wird auch durch die XRD-Messungen (Kap. II.1.5.2) unterstützt. Die Größe der hier zu sehenden Partikel mit 5 bis 6 nm entspricht in etwa auch der Größe, die durch die XRD-Analyse ermittelte wurde.



(a) unbehandeltes C-FeAc, 200nm Messbalken (b) 750W Stickstoffbehandeltes C-FeAc, 200nm Meßbalken



(c) unbehandeltes C-FeAc, 20nm Messbalken (d) 750W Stickstoffbehandeltes C-FeAc, 50nm Messbalken

Abb. II.26 TEM-Aufnahmen des unbehandelten Eisen(II)Acetates (a) und (c) sowie für die 750 W Stickstoffbehandlung (b) und (d) für verschiedene Auflösungen. Der Messbalken in (a) und (b) entspricht 200 nm, in (c) und (d) 20 nm. Die Behandlungszeit betrug 15 min, der Druck während der Behandlung 10 Pa.

II.1.5.6 Brennstoffzellentest

Die Abbildung II.27 gibt die Ergebnisse des Brennstoffzellentests (17,5% H_2O_2 / 10% HCOOH), die beim Projektpartner AMT GmbH durchgeführt wurden, wieder. Untersucht wurden der unbehandelte und im Stickstoffplasma behandelte auf FeTFPPCl basierende sowie der im N_2/Ar -Plasma behandelte auf CoAc basierende Katalysator. Die Ergebnisse platinfreier Katalysatoren wurden mit den Ergebnissen einer Standard-MEA (Pt/Ru; 20:10 anodenseitig, Pt (30 Gew.-%) katodenseitig, in der Grafik als Pt bezeichnet) verglichen.

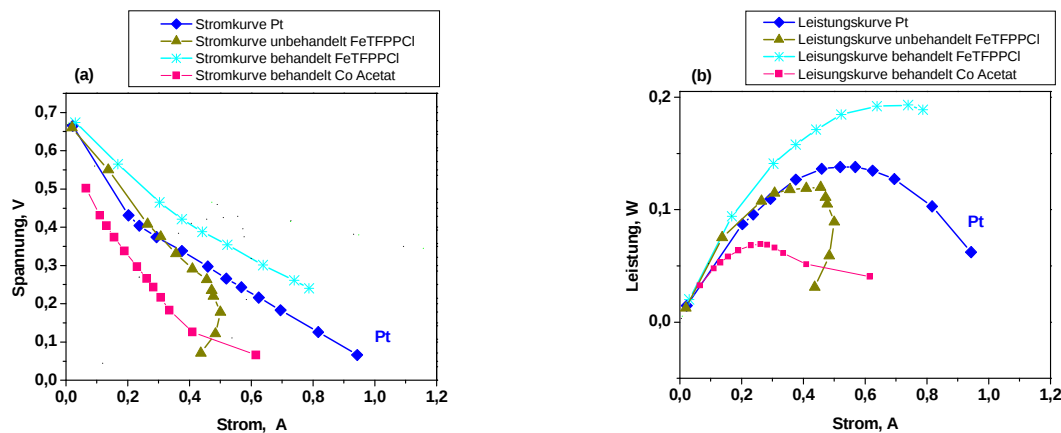


Abb. II.27 Brennstoffzellentest. Vergleich unbehandelte, plasmabehandelte FeTFPPCl- und Co Acetat-basierte und Pt-basierte Katalysatoren.

a) unbehandeltes FeTFPPCl:

Die Leistung mit dem unbehandeltem Eisenkatalysator entsprach 86,7% gegenüber derjenigen mit Standardbelegung. Die Leerlaufspannung lag bei Verwendung des FeTFPPCl-Katalysators 49 mV niedriger als bei der PtRu-Pt-MEA. Auch beim Maximalstrom, der durch die Zelle floß, gab es deutliche Unterschiede. Bei der PtRu-Pt-MEA wurden 1,067 A erzielt, bei der FeTFPPCl-MEA dagegen nur 0,458 A. Die gemessenen Widerstände über die MEA (Wechselstrom, 1 kHz) lagen bei beiden Systemen anfänglich im gleichen Bereich und immer deutlich unter 1 Ohm (0,7-0,9 Ohm).

Nach ca. 3 Stunden konnte auf der Kathodenseite (H_2O_2 -Seite) der Austritt einer rötlich-braunen Flüssigkeit beobachtet werden. Danach fiel die Leistung der Brennstoffzelle sofort deutlich ab. Innerhalb von 30 Minuten sank die Leistung um 81% Prozent auf 19% der Ausgangsleistung ab. Der gemessene Widerstand über die MEA betrug nun 4,2 Ohm - ein Anstieg auf das ca. Fünffache des Ausgangswertes. Wenn man den Leistungsabfall auf ca. 1/5 berücksichtigt, scheint hier möglicherweise ein Zusammenhang zu bestehen.

Es kann angenommen werden, dass das unbehandelte FeTMFPpCl durch den Kontakt mit 17,5%-igem H_2O_2 nach einigen Stunden angegriffen wird. Ein Teil davon wird direkt herausgespült (erkennbar an der Farbe der Lösung) und ein weiterer Teil oder dessen Abbauprodukte werden möglicherweise in die MEA eingelagert und erhöhen dort den Widerstand bzw. verringern die Ionenleitfähigkeit der Nafion-Folie.

Tabelle II.1 Zusammenfassung der Messergebnisse der Brennstoffzellentests

Parameter	Standard	FeTFPPCl unbehandelt	FeTFPPCl behandelt
Leistungsmaximum in mW	138	120	193
Leerlaufspannung in mV	870	821	893
Maximalstrom in A	1,067	0,458	0,796
Zellwiderstand (bei 1 kHz) über die Membran in W	1,9	0,3	0,443

b) N_2 -behandeltes FeTFPPCl:

Aus dem Leistungsmaximum und der Leerlaufspannung (Abb.II.27) lässt sich entnehmen, dass der plasmabehandelte FeTFPPCl-Katalysator die mit Abstand beste Leistung bringt, gefolgt von der Standard-MEA mit PtRu-Pt und der unbehandelten FeTFPPCl-Probe.

Die oben genannten Werte wurden erzielt, nachdem die Brennstoffzelle mit der plasmabehandelten MEA für 4 Tage im Brennstoff/ Oxidanz belassen wurde. Eine halbe Stunde nach Inbetriebnahme der Brennstoffzelle konnten die, in der Tabelle II.1 gelisteten Werte, ermittelt werden. Danach sind die Leistung, die Leerlaufspannung und auch der maximal mögliche Stromfluss kleiner geworden. Der Widerstand über der MEA hat sich vergrößert. Nur 60 min nach den Höchstwerten wurden folgende Daten erzielt:

Leistungsmaximum:	89mW
Leerlaufspannung:	618mV
Maximalstrom:	0,426A
Zellwiderstand (bei 1 kHz) über die Membran:	72W

Unabhängig von den Messergebnissen konnte bei dieser MEA keine Verfärbung der Lösungen festgestellt werden. Aufgrund des Anstiegs des Widerstandes ist es leicht vorstellbar, dass das Eisen aus dem Porphyringerüst herausgelöst wurde und sich in die Ionenaustauschermembran einlagerte. Die beim unbehandelten FeTFPPCl auftretende Verfärbung und der damit verbundene geringe Anstieg des Widerstandes sprechen eher für einen Angriff auf die Ringstruktur des Porphyrins, wonach diese nicht fest genug am Kohlenstoffsubstrat gebunden war.

c) N₂/Ar- behandeltes CoAc:

In der Abb. II.28 sind weiterhin die Ergebnisse für den auf Kobaltacetat basierenden Katalysator zu sehen. Bei dieser Probe konnte in der Brennstoffzelle nur eine vergleichsweise geringe Leistung erzielt werden. Polt man diese Zelle um, kommt es kurzzeitig zu einer Verbesserung der Leistung. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die elektrochemische Reduktion von H₂O₂ am Vulcan-CoAc-Gemisch wenig katalysiert wird.

d) Einfluss des Waschvorganges mit verdünnter H₂SO₄-Lösung auf die Leistungsfähigkeit und die Stabilität der MEA

Um die Stabilität der Porphyrinkatalysatoren zu erhöhen wurde das plasmabehandelte FeTFPPCl in verdünnter H₂SO₄-Lösung gewaschen. Die Abbildung II.28 zeigt die dazugehörigen Brennstoffzellentests. Die plasmabehandelten FeTFPPCl-Katalysatoren zeigen noch bessere Ergebnisse als die nicht gewaschenen Proben. Aber die hohen Werte für die Probe sind nur kurz nach Inbetriebnahme der Brennstoffzellen gemessen worden.

Alle Porphyrinkatalysatoren hatten eine Lebensdauer von bis zu 3 Wochen. Diese Ergebnisse zeigen, dass das FeTFPPCl zwar höhere Leistungen erreicht, aber weitere Untersuchungen zur Stabilitätserhöhung notwendig sind.

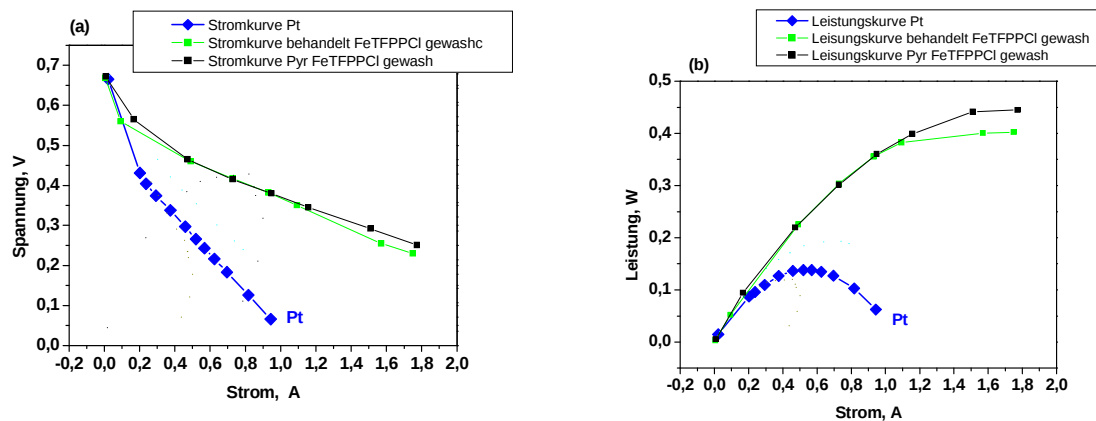


Abb. II.28 Brennstoffzellentest. Vergleich der plasmabehandelten und pyrolysierten FeTFPPCl-MEA mit einer gängigen Pt-MEA nach Waschen in verdünnter H₂SO₄-Lösung.

II.1.6 Zusammenfassung

Es war das Ziel des Projektes, eine Leistungssteigerung der Brennstoffzelle durch plasmachemische Erzeugung und/oder Modifizierung von Katalysatoren zu erreichen. Um dies zu realisieren, wurden unter Verwendung von Porphyrin-, Eisenacetat- und Kobaltacetat-Präkursoren platinfreie Katalysatoren mit Hilfe der Plasmatechnik hergestellt. Durch Niedertemperaturplasmabehandlungen sollen katalytisch aktive Zentren direkt auf dem Kohlenstoffträger erzeugt werden. Aufgrund des nichtthermischen Charakters der verwendeten Plasmen sind die eingesetzten Materialien einer deutlich geringeren thermischen Beanspruchung ausgesetzt als bei der vielfach angewendeten Pyrolyse. Das bedeutet, dass thermisch hervorgerufene Effekte wie Sublimation oder Kornwachstum unterdrückt werden können.

Die erzeugten Katalysatoren wurden sowohl in chemischer als auch in elektrochemischer Hinsicht charakterisiert. Die elektrochemischen Versuche zeigen eine deutliche Verbesserung der katalytischen Aktivität nach erfolgter Behandlung im Plasma. Parameter wie Prozessgas, Behandlungsdauer, Leistung und Druck wurden optimiert und auf den jeweiligen Präkursor angepasst.

Für die Steigerung der katalytischen Aktivität erwiesen sich vor allem stickstoffhaltige Plasmen als vorteilhaft. Der Stickstoff wird während der Behandlung in die Kohlenstoffoberfläche eingebaut und spielt bei der Ausbildung der katalytisch aktiven Zentren eine wesentliche Rolle. Die XPS-Untersuchungen bestätigen die Vermutung, dass durch die Einbindung von stickstoffhaltigen Gruppen die elektrokatalytische Wirksamkeit erhöht wird. Bei allen Katalysatoren, die mit N₂-Plasmen behandelt wurden, steigt die elektrokatalytische Aktivität auch mit steigender Konzentration an N-haltigen funktionellen Gruppen (z.B. N-metallisch oder N-pyrrolisch). AFM-Untersuchungen bestätigen, dass eine Plasmabehandlung zu starken morphologischen Veränderungen der Porphyrinoberfläche führt. Nach der Plasmabehandlung sind die von FeTPFPFPPCl auf Vulcan gebildete Strukturen (self-Assemblies) restrukturiert. Die self-Assemblies werden teilweise zerstört bzw. abgebaut, es werden aber auch neue Partikel gebildet. Weiterhin zeigte sich vor allem bei der Verwendung der Acetate, dass die Stickstoffplasmen gegenüber Argonplasmen bei gleichen Plasmaleistungen zu größeren chemischen Umsätzen bei der Katalysatorsynthese führen. Bei dem Einsatz von Porphyrinen erwiesen sich deutlich kleinere Plasmaleistungen als bei Acetaten als optimal.

Die Brennstoffzellentests (H₂O₂/HCOOH) mit FeTPFPFPPCl-basiertem Katalysator lieferten dreimal höhere Leistungen im Vergleich zum gängigen Platinkatalysator. Allerdings zeigte sich die Stabilität des Katalysators als nicht ausreichend, da Eisenionen die protonenleitende Funktion der Nafionmembran blockieren. Daher wurde im Laufe des Projektes kobalthaltige Präkursoren eingesetzt, deren Aktivität in Brennstoffzellen jedoch unter denen der Porphyrine lag. Bei den elektrochemischen Tests wie RDE führte die Verwendung der Acetate zu deutlich höheren Stromdichten als der Einsatz von Porphyrinen.

II.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises betreffen die Finanzierung des Personals für die Bearbeitung des Projektes. Im Projekt wurden folgende Personalstellen eingebunden:

- 1) Wissenschaftler E13: für die Projektplanung, Organisation des Projektablaufes, wissenschaftliche Auswertung der Analysen- und sonstigen Projektergebnisse, Kommunikation mit den anderen Projektpartnern, Verfassen von Zwischen- und Abschlussberichten, Präsentation und Darstellung der Ergebnisse.
- 2) Wissenschaftler E13: Durchführung und Auswertung spezieller Analysemethoden wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, IR-Spektroskopie und Energieeintragsmessungen.
- 3) Techniker E 9: Konstruktion und Aufbau von Plasmaentladungsvorrichtungen zur Modifizierung von Katalysatoren und Substraten; Beladung von Substraten mit Katalysatoren; Vorbereitung der Analysen; Konstruktion und Aufbau einer Flüssigkeitsbrennstoffzelle, Präparation der Elektroden für die elektrochemische Charakterisierung.
- 4) Techniker E 5: Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen.

Weiterhin wurden Dienstreisen durchgeführt. Dabei handelte es sich um Reisen zu Projekttreffen sowie Tagungsbesuche zur Präsentation von Ergebnissen auf nationalen und internationalen Tagungen zu den Fachgebieten Plasmatechnik, Brennstoffzellentechnik und Katalyse.

Als Verbrauchsmaterialien wurden vor allem Präkursoren, Kohlenstoffsubstrat, Lösungsmittel, Elektroden für die elektrochemischen Analysen und kleinere Vakuumbauteile angeschafft.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Experimente waren notwendig, um im Ergebnis einen plasmachemischen Syntheseweg aufzuzeichnen, der zu leistungsstarken Katalysatoren für die H_2O_2 -Reduktionsreaktion in Brennstoffzellen führt. Als Katalysatormaterialien wurden platinfreie Verbindungen eingesetzt, die die Zersetzung des H_2O_2 weit weniger beschleunigen als Edelmetalle. Dafür galt es Synthesewege zu finden.

Die Arbeiten wurden systematisch durchgeführt und die einzelnen Arbeitspakete bauten aufeinander auf. Es wurde bei der plasmachemischen Synthese zwei prinzipiell unterschiedliche Gruppen von Verbindungen für die Präkursoren zugrunde gelegt, um die Erfolgswahrscheinlichkeit zu erhöhen.

Alle Arbeiten orientierten sich am im Projektantrag festgelegten Arbeitsplan.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen

Durch das BMBF-Projekt wurden neue Lösungen für Energieversorgungssysteme für maritime Messstationen (Über- und Unterwasser) mit langen Einsatzzeiten realisiert. Als Systeme wurden $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ -Brennstoffzellen favorisiert, die Energieträgern mit hoher Speicherdichte darstellen. Die Vorteile gegenüber herkömmlichen Energieversorgungssystemen sind große Energiedichten (größte Energiedichte im Vergleich zu allen anderen elektrochemischen Energieerzeugern möglich), keine Selbstentladung und eine konstante Leistungsentnahme bis zum Ende des zur Verfügung stehenden Brennstoffes.

Die im Teilprojekt des INP geleisteten Arbeiten führten zu einem plasmachemischen Syntheseweg zur Erzeugung von Katalysatoren für platinfreie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ -Brennstoffzellen. Der Ersatz von Platin ist eine Voraussetzung für den Langzeitbetrieb dieses Brennstoffzellentyps, da H_2O_2 die Neigung in Gegenwart von Edelmetallen zu chemischer Eigenzersetzung neigt.

Weiterhin haben diese Katalysatoren ein hohes Marktpotential auf Grund der Kombination eines günstigen Preises und der elektrochemischen Aktivität.

Die erhaltenen Ergebnisse eröffnen auch Möglichkeiten zur Synthese anderer katalytisch aktiver Materialien, so dass sich für das INP auch neuen Kooperationsmöglichkeiten eröffnen.

II.5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Laufzeit des Projektes sind zum Thema Pt-frei Katalysatoren für die Verwendung in Brennstoffzelle von anderen Stellen eine Reihe verschiedener Publikationen erschienen (Bezerra, Zhang et al. 2008; Barazzouk, Lefevre et al. 2009; Jaouen, Herranz et al. 2009; Jia, Guo et al. 2009; Kothandaraman, Nallathambi et al. 2009; Lefevre, Proietti et al. 2009; Zhang, Lee et al. 2009; Boennemann and Khelashvili 2010; Jaouen, Proietti et al. 2010; Li, Zhang et al. 2010; Meng, Larouche et al. 2010). Hier geht es jedoch konventionelle thermische Behandlungsverfahren.

II.6. Erfolge oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

In referierten Zeitschriften:

1. Harnish F., Savastenko N., Zhao F., Steffen H., Brüser V., Schröder U
Comparative study on the performance of pyrolyzed and plasma - treated iron(II) phthalocyanine - based catalysts for oxygen reduction in pH neutral electrolyte solutions.
J. Power Sources, 2009, **193**, 86-92.
2. Savastenko N.A., Brüser V.

Plasma modification of self-assembled structures of CoTMPP.

Appl. Surf. Sci., 2011 **257**, 3480-3488.

3. Savastenko N.A., Müller S., Anklam K., Brüser M., Quade A., Walter C., Brüser V.
Effect of plasma treatment on the properties of Fe-Based electrocatalysts.
Surf. Coat. Techn., in press.
4. Savastenko N.A., Anklam K., Quade A., Brüser M., Brüser V.
Comparative study of plasma treated non-precious catalysts for oxygen and hydrogen peroxide reduction reactions
Energy and Environmental Science, submitted
5. Wirth S., Harnisch F., Quade A., Brüser M., Brüser V., Schröder U., Savastenko N.A.
Enhanced activity of non-noble metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction using low temperature plasma treatment.
Plasma Process. Polym., submitted

In Tagungsbänden:

1. Harnisch F., Savastenko N., Zhao F., Steffen H., Brüser V., Schröder U.
Comparative study on the performance of pyrolyzed and plasma - treated iron(II) phthalocyanine - based catalysts for oxygen reduction in pH neutral electrolyte solutions.
Fuel Cells Science and Technology 2008, Copenhagen, Denmark, 2008, P.2.2
2. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K.
Plasma-assisted synthesis of porphyrin-based catalyst.
3. *ISPC, 19th International Symposium on Plasma Chemistry, Proceedings, Bochum, Germany, 2009, O10.02 P.1-4.*
4. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K.
Plasma-assisted synthesis of porphyrin-based catalyst.
ISPC, 19th International Symposium on Plasma Chemistry, Abstracts, Bochum, Germany, 2009, P. 76
5. Savastenko, N.A.; Brüser, V.; Anklam, K.; Schmuhl, A.; Junge H.:
Plasma-assisted synthesis of electrocatalysts.
PPPT, 6th International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology, Minsk, Belarus, 2009.
6. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K., Schmuhl A., Junge H.
Modifizierung platinfreier metallorganischer Katalysatoren mittels Niedertemperaturplasmen.
16. Energie-Symposium „Nutzung regenerativer Energiequellen“, Stralsund, Germany, 2009, 168-172.
7. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K.
Plasmatechnische Synthese edelmetallfreier metallorganischer Katalysatoren.
42 Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Germany, 2009, P. 413-414.
8. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K., Schmuhl A., Junge H.
Modifizierung edelmetallfreier metallorganischer Katalysatoren mittels Niedertemperaturplasmen.
DPG-Frühjahrstagung (Deutsche Physikalische Gesellschaft Frühjahrstagung), Greifswald, Germany, 2009, P. 49.
9. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K., Müller S., Schmuhl A., Junge H.
Effect of plasma treatment on the properties of Fe- and Co-based electrocatalysts.
12th International Conference „Plasma Surface Engineering“. Abstarct. Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2010, P. 240.
10. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K., Schmuhl A., Junge H.
Plasmatechnische Synthese Fe-N/C-basierter Brennstoffzellenkatalysatoren.
43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Germany, 2010, P. 422-423.

11. Savastenko, N.A.; Brüser, Müller S.; V.; Anklam K.; Schmuhl, A.; Junge H.:
Modifizierung Fe-N/C-basierter Brennstoffzellenkatalysatoren mittels Niedertemperaturplasmen.
 16. Energie-Symposium „Nutzung regenerativer Energiequellen“, Stralsund, Germany, 2010.

Vorträge:

1. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K.
Plasma-assisted synthesis of porphyrin-based catalyst.
ISPC, 19th International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum, Germany, 2009.
2. Savastenko, N.A.; Brüser, V.; Anklam, K.; Schmuhl, A.; Junge H.:
Plasma-assisted synthesis of electrocatalysts.
PPPT, 6th International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology, Minsk, Belarus, 2009.

Poster:

1. Harnish F., Savastenko N., Zhao F., Steffen H., Brüser V., Schröder U.
Comparative study on the performance of pyrolyzed and plasma - treated iron(II) phthalocyanine - based catalysts for oxygen reduction in pH neutral electrolyte solutions.
Fuel Cells Science and Technology 2008, Kopenhagen, Denmark, 2008, P.2.2
2. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K.
Plasmatechnische Synthese edelmetallfreier metallorganischer Katalysatoren.
42 Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Germany, 2009, P. 413-414.
3. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K., Schmuhl A., Junge H.
4. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K., Schmuhl A., Junge H.
Modifizierung platinfreier metallorganischer Katalysatoren mittels Niedertemperaturplasmen.
 16. Energie-Symposium „Nutzung regenerativer Energiequellen“, Stralsund, Germany, 2009, 168-172.
Modifizierung edelmetallfreier metallorganischer Katalysatoren mittels Niedertemperaturplasmen.
DPG-Frühjahrstagung (Deutsche Physikalische Gesellschaft Frühjahrstagung), Greifswald, Germany, 2009, P. 49.
5. Savastenko N.A., Brüser V., Tarasenko N.V., Burakov V.S., Butsen A.V., May F.
Plasma-assisted synthesis and modification of CuFS₂ nanoparticles for the development of froth flotation techniques.
17th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology", Minsk, Belarus, 2009.
6. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K., Müller S., Schmuhl A., Junge H.
Effect of plasma treatment on the properties of Fe- and Co-based electrocatalysts.
12th International Conference „Plasma Surface Engineering". Abstarct. Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2010, P. 240.
7. Savastenko N.A., Brüser V., Anklam K., Schmuhl A., Junge H.
Plasmatechnische Synthese Fe-N/C-basierter Brennstoffzellenkatalysatoren.
43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Germany, 2010, P. 422-423.
8. Savastenko, N.A.; Brüser, Müller S.; V.; Anklam K.; Schmuhl, A.; Junge H.:
Modifizierung Fe-N/C-basierter Brennstoffzellenkatalysatoren mittels Niedertemperaturplasmen.
 17. Energie-Symposium „Nutzung regenerativer Energiequellen“, Stralsund, Germany, 2010.

Literaturverzeichnis

- Barazzouk, S., M. Lefevre, et al. (2009). "Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells: Fe-Based Electrocatalysts Made with High Surface Area Activated Carbon Supports." Journal of the Electrochemical Society **156**(12): B1466-B1474.
- Bezerra, C. W. B., L. Zhang, et al. (2008). "Novel carbon-supported Fe-N electrocatalysts synthesized through heat treatment of iron tripyridyl triazine complexes for the PEM fuel cell oxygen reduction reaction." Electrochimica Acta **53**(26): 7703-7710.
- Boennemann, H. and G. Khelashvili (2010). "Efficient fuel cell catalysts emerging from organometallic chemistry." Applied Organometallic Chemistry **24**(4): 257-268.
- Jaouen, F., J. Herranz, et al. (2009). "Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction." ACS Appl. Mater. Interfaces **1**(8): 1623-1639.
- Jaouen, F., E. Proietti, et al. (2010). "Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells." Energy & Environmental Science doi:10.1039/C0EE00011F.
- Jia, W. Z., M. Guo, et al. (2009). "Electrocatalytic oxidation and reduction of H₂O₂ on vertically aligned Co₃O₄ nanowalls electrode: Toward H₂O₂ detection." J. Electroanal. Chem. **625**(1): 27-32.
- Joyner, R. W., J. A. R. Vanveen, et al. (1982). "Extended X-Ray Absorption Fine-Structure (Exafs) Study of Cobalt-Porphyrin Catalysts Supported on Active-Carbon." Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I **78**: 1021-1028.
- Kjeang, E., A. G. Brolo, et al. (2007). "Hydrogen peroxide as an oxidant for microfluidic fuel cells." J. Electrochem. Soc. **154**(12): B1220-B1226.
- Kothandaraman, R., V. Nallathambi, et al. (2009). "Non-precious oxygen reduction catalysts prepared by high-pressure pyrolysis for low-temperature fuel cells." Applied Catalysis B **92**: 209-216.
- Lefevre, M., E. Proietti, et al. (2009). "Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells." Science **324**(5923): 71-74.
- Li, S., L. Zhang, et al. (2010). "Synthesis of carbon-supported binary FeCo-N non-noble metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction." Electrochim. Acta **55**(24): 7346-7353.
- Lyubovskaya, R. N., D. V. Konarev, et al. (2002). "Synthesis and structure of multicomponent crystals of fullerenes and metal tetraarylporphyrins." Inorganic Chemistry **41**(14): 3638-3646.
- Meng, H., N. Larouche, et al. (2010). "Iron porphyrin-based cathode catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of NH₃ and Ar mixtures as pyrolysis gases on catalytic activity and stability." Electrochimica Acta **55**(22): 6450-6461.
- Vizener, K. et al. (1982) Élektrokhimiya, Vol. 18, No. 6: 758-765
- Zhang, L., K. Lee, et al. (2009). "Fe loading of a carbon-supported Fe-N electrocatalyst and its effect on the oxygen reduction reaction " Electrochim. Acta **54**(26): 6631-6636.