

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
an der Universität Rostock

Schlussbericht

BMBF-Verbundvorhaben

Effizienzsteigerung der
Meeresforschungstechnik (VEM)

Teilprojekt 4:

„Katalysatoren für Unterwasseranwendungen“

Förderkennzeichen 03F0466D

August 2011

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Kennzeichen 03F0466D gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.



Zuwendungsempfänger: Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
A.-Einstein-Straße 29a
18059 Rostock

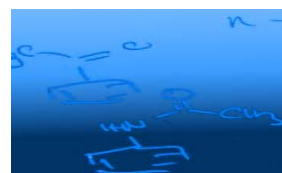
Förderkennzeichen: 03F0466D

Vorhabensbezeichnung: VEM – Verbundprojekt:
Effizienzsteigerung der Meeresforschungstechnik
Teilprojekt 4: „Katalysatoren für Unterwasseranwendungen“

Projektkoordinator: ATI Küste GmbH, Rostock

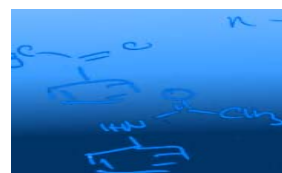
Projektpartner: ATI Küste GmbH, Rostock
AMT Analysenmesstechnik GmbH, Rostock
Enitech Energietechnik-Elektronik GmbH, Bentwisch
LIKAT Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock
INP Leibniz-Institut für Plasmaforschung und
Technologie e.V., Greifswald
MET Motoren- und Energietechnik GmbH, Rostock
TU Berlin Technologien der Mikroperipherik, Berlin

Laufzeit: 01.03.2008 – 28.02.2011



Inhaltsverzeichnis

I - 1	Aufgabenstellung	4
I - 1.1	Gesamtziel des Vorhabens.....	4
I - 1.2	Wissenschaftlich-technische Arbeitsziele des Teilprojektes.....	4
I - 2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde ...	5
I - 3	Planung und Ablauf des Vorhabens	6
I - 4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	11
I - 5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	16
	Anfang „Vertraulicher Teil“	
II - 1	Erzielte Ergebnisse	17
II - 1.1	Arbeitspaket 1.....	17
II - 1.2	Arbeitspaket 2.....	18
II - 1.3	Arbeitspaket 4.....	25
II - 1.4	Arbeitspaket 5.....	28
II - 1.5	Arbeitspaket 6.....	30
II - 1.6	Arbeitspaket 7.....	34
II - 1.7	Arbeitspaket 8.....	42
II - 1.8	Arbeitspaket 9.....	44
II - 1.9	Arbeitspaket 3.....	50
II - 1.9.1	Planung, Aufbau und Einfahren einer Testbrennstoffzelle für Katalysatorprüfung.....	50
II - 1.9.2	Katalysatorprüfungen in einer Testbrennstoffzelle.....	53
II - 1.9.3	Entwicklung, Aufbau und Einfahren einer vereinfachten elektrochemischen Methode für Schnelltests von Katalysatoren unter simulierten Brennstoffzellenbedingungen.....	56
II - 1.9.4	Katalysatorprüfungen mittels elektrochemischer Methoden.....	60
II - 1.10	Arbeitspaket 10.....	64
	Ende „Vertraulicher Teil“	
II - 2	Eingehende Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises (nicht enth.)	71
II - 3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	73
II - 4	Voraussichtlicher Nutzen	74
II - 5	Bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	75
II - 6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	75
III	Literaturangaben.....	76
IV	Tabellenverzeichnis.....	76
V	Abbildungsverzeichnis.....	76



I - 1 Aufgabenstellung

I - 1.1 Gesamtziel des Vorhabens

Ziel des Verbundprojektes „Effizienzsteigerung der Meeresforschungstechnik“ war die Entwicklung neuer Energieversorgungssysteme für maritime Messstationen sowie die Herstellung von Versuchsmustern von Brennstoffzellenanlagen für den Über- und Unterwassereinsatz. Diese Energieversorgungssysteme sollen lange Einsatzzeiten von mehreren Monaten ermöglichen.

Das Projekt ordnet sich in das Forschungsprogramm „Meeres- und Polarforschung, Geowissenschaften“ des BMBF ein und leistet im Speziellen einen Beitrag zur Forschung und Entwicklung in der Meeresforschungs- und Überwachungstechnik sowie zu den Frühwarnsystemen im Erdmanagement.

I - 1.2 Wissenschaftlich-technische Arbeitsziele des Teilprojektes

Das Teilprojekt des Leibniz-Institutes für Katalyse „Katalysatoren für Unterwasseranwendungen“ war zusammen mit den Teilprojekten des INP Greifswald und der AMT GmbH Rostock in der Gruppe zur Entwicklung der „Zelle“ angesiedelt und zielte auf die Entwicklung von effizienteren und stabilen Anodenkatalysatoren für den Wasserstoffbetrieb sowie Kathodenkatalysatoren für die Reduktion des Wasserstoffperoxids.

Dabei ging es vor allem um den Ersatz des Edelmetalls Platin, das bisher sowohl als Teil des Anodenkatalysators und als Kathodenkatalysator genutzt werden muss. Platin hat mehrere Nachteile; zum ersten sind es die Kosten, die sich in den nächsten Jahren aufgrund der steigenden Nachfrage bei abnehmenden Ressourcen noch rasant erhöhen werden, zum zweiten kann dieser Katalysator schnell vergiftet werden (z.B. durch CO) und hat damit nur eine verkürzte Lebensdauer und als dritter Schwachpunkt muss die auftretende Überspannung bei der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffperoxid-Reduktion erwähnt werden; dadurch erreicht Platin nicht das theoretische, optimale Potential, sondern dieses liegt ca. 200 mV zu niedrig.



Als Alternative zum Platin kommen für die Kathodenkatalyse metallorganische Makrozyklen in Frage, wobei die Synthese dieser Verbindungen nicht immer leicht und billig ist. Daher bestand auch grundsätzlicher Forschungsbedarf darin, die Katalysatoren aus leichter zugänglichen und preiswerteren Katalysatorprekursoren (Metallquelle und stickstoffhaltiger Ligand) nach vereinfachten Methoden darzustellen.

Für die anodische Oxidation des Wasserstoffs ist bisher der Ersatz platinhaltiger Katalysatoren technisch nicht möglich. Ziel der Katalysatorentwicklung war hier die Reduzierung des Platin-Gehaltes durch Beimischung anderer Metalle.

Die zu entwickelnden Katalysatoren mussten für den Einsatz in der Brennstoffzelle auf einem geeigneten Trägermaterial (Kohlenstoff) fixiert werden. Dazu war nach einer chemischen Belegung eine thermische Behandlung notwendig, deren Parameter (Temperatur, Zeit, Schutzgas) so zu entwickeln waren, dass neben einer guten Stabilität auch eine möglichst gute katalytische Aktivität erzielt werden konnte.

Die Katalysatorrestung erforderte die Entwicklung geeigneter elektrochemischer Testmethoden, deren Ergebnisse dem Verhalten des Katalysators in einer Wasserstoff/ Wasserstoffperoxid-Brennstoffzelle möglichst gut entsprechen sollten. Zu Vergleichszwecken war daher auch die Testung ausgewählter Katalysatoren in einer Brennstoffzelle vorgesehen.

I - 2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT) verfügt über eine umfassende Kompetenz zu den verschiedensten homogenen und heterogenen katalytischen Prozessen und kann auf eine langjährige Erfahrung auf den Gebieten der Katalysatorpräparation und -prüfung verweisen. Dazu gehören ebenso das Studium von Struktur-Reaktivitätsbeziehungen sowie die verfahrenstechnische Umsetzung von Laborergebnissen in technische Reaktoren und Verfahrensstufen. Seit 2000 erfolgen zunehmend auch Katalyseanwendungen im Energiebereich.



Zur Entwicklung von Katalysatoren für den Einsatz in Brennstoffzellen standen eine umfangreiche elektrochemische Ausstattung sowie eine entsprechende Testbrennstoffzelle zur Verfügung. Die erforderliche Charakterisierung der Katalysatormaterialien konnte durch im Institut vorhandene Analytik (EA, XPS, TEM, BET) erfolgen.

Zusammenfassend kann das Know-how des LIKAT folgenden Schwerpunkten zugeordnet werden:

- Synthese
- Analytik der synthetisierten Verbindungen unter Nutzung vielfältiger physikalischer und chemischer Methoden
- Theoretische Betrachtungen
- Verfahrenstechnische Umsetzung
- Elektrochemie und Brennstoffzellentechnik

Im Bereich der Brennstoffzellentechnologie kann das Institut auf eine Reihe bereits erfolgter Kooperationen mit der Wasserstofftechnologie-Initiative (WTI) Mecklenburg-Vorpommern e.V. aufbauen. So wurden theoretische Untersuchungen zum Brennstoffzellensystem Wasserstoff/ Wasserstoffperoxid zusammen mit dem INP Greifswald im Rahmen der Erstellung einer Expertise im Auftrage der WTI-MV durchgeführt. Ein erster Erfolg des LIKAT in diesem Bereich ist der Einsatz eines am LIKAT ausgewählten sowie hergestellten und in Zusammenarbeit mit dem INP Greifswald modifizierten Katalysators in einem Brennstoffzellenprototypen mit flüssigen Brennstoffen und Oxidationsmitteln der AMT GmbH als Resultat eines gemeinsamen AIF-Projektes. Aus diesem Projekt resultieren zwei Patentanmeldungen.

I - 3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeitspakete des LIKAT im Teilprojekt „Katalysatoren für Unterwasseranwendungen“ beinhalteten Literaturstudien, Untersuchungen zu Katalysatoren, zur Fixierung der Katalysatoren auf Trägermaterialien mit thermischer Behandlung, Untersuchungen zur Möglichkeit einer vereinfachten Methodik der



Darstellung aktiver Katalysatoren direkt auf dem Träger sowie die Katalysatorprüfungen in einer Testbrennstoffzelle und mit einer zu entwickelnden vereinfachten elektrochemischen Testapparatur. Die Arbeitspakete gliederten sich zudem jeweils in Voruntersuchungen, Grundsatzuntersuchungen sowie Optimierungen. Daraus resultierte die Festlegung von 10 Arbeitspaketen, die im Folgenden kurz mit den entsprechenden Eckdaten aufgelistet werden:

AP 1: Literaturrecherche und theoretische Vorauswahl von Katalysatoren für die avisierten Brennstoffe/ Oxidationsmittel

Realisierungszeitraum: 01.03.2008 – 31.03.2008

Personalaufwand: 1,5 PM

- a) Literaturrecherche mittels verfügbarere Datenbanken (SciFinder, Beilstein...)
- b) Beschaffung und Sichtung der wissenschaftlich relevanten Artikel und Patente

AP 2: Vorversuche zu Katalysatoren

Realisierungszeitraum: 01.04.2008 – 31.08.2008

Personalaufwand: 2,5 PM

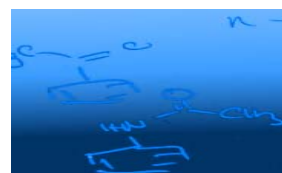
- a) Auswahl und Synthese erster Liganden und Modellkatalysatoren
- b) Chemische Charakterisierung der Katalysatoren

AP 3: Katalysatorprüfungen in einer Testbrennstoffzelle bzw. mit zu entwickelnder vereinfachter Testapparatur

Realisierungszeitraum: 01.04.2008 – 31.01.2011

Personalaufwand: 17 PM

- a) Planung, Aufbau und Einfahren einer Testbrennstoffzelle für Katalysatorprüfung
- b) MEA-Herstellung und Testung der Modellkatalysatoren in Brennstoffzelle
- c) Entwicklung, Aufbau und Einfahren einer vereinfachten elektrochemischen Methode für Schnelltests von Katalysatoren unter simulierten Brennstoffzellenbedingungen



- d) MEA-Herstellung und Testung der Modellkatalysatoren mit elektrochemischem Schnelltest; Vergleich mit Ergebnissen der Brennstoffzellentests
- e) Ständige Optimierung und Anpassung von Brennstoffzellentests und elektrochemischen Schnelltest

AP 4: Grundsatzuntersuchungen zu Katalysatoren

Realisierungszeitraum: 01.09.2008 – 30.04.2009

Personalaufwand: 4 PM

- a) Auswahl und Synthese weiterer Liganden und Modellkatalysatoren auf Grundlage der Erkenntnisse der Vorversuche
- b) Chemische Charakterisierung der Katalysatoren
- c) Darstellung der Modellkatalysatoren in ausreichender Menge und Qualität für Plasmabehandlungen bei INP, für Einsatz im Einzeller sowie im Brennstoffzellenstack (ausgewählte Katalysatoren)

AP 5: Vorversuche zur Fixierung der Katalysatoren auf Trägermaterialien mit thermischer Behandlung

Realisierungszeitraum: 01.04.2008 – 31.07.2008

Personalaufwand: 2 PM

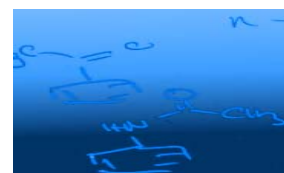
- a) Vorversuche zur Fixierung der Katalysatoren mittels konventioneller Methoden auf Kohlenstoff; Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter der Pyrolyse auf die Katalysatorleistung

AP 6: Voruntersuchungen für eine vereinfachte Methodik zur Darstellung aktiver Katalysatoren direkt auf dem Träger durch thermische Behandlung

Realisierungszeitraum: 01.08.2008 – 30.11.2008

Personalaufwand: 2 PM

- a) Voruntersuchungen zur Möglichkeit der Synthese von katalytisch aktiven Schichten auf dem Trägermaterial durch Verwendung stickstoffhaltiger Substrate und Metallprekursoren mittels thermischer Behandlung



**AP 7: Modifizierung von Katalysatoren zur Steigerung der Aktivität
(2. Generation)**

Realisierungszeitraum: 01.05.2009 – 30.04.2010

Personalaufwand: 6 PM

- a) Sichtung zwischenzeitlich erhaltener bzw. publizierter wissenschaftlich relevanter Artikel und Patente, begleitende Literaturrecherchen
- b) Modifizierung und Synthese neuer Katalysatoren auf der Grundlage der bisherigen Untersuchungsergebnisse
- c) Chemische Charakterisierung der Katalysatoren
- d) Optimierung der Darstellung des bis dato ausgewählten Katalysators, ggf. weitere Modifizierungen
- e) Herstellung der modifizierten Katalysatoren in entsprechender Quantität und Qualität für den Einsatz im Brennstoffzellenstack

AP 8: Grundsatzuntersuchungen zur Fixierung der Katalysatoren auf Trägermaterial

Realisierungszeitraum: 01.12.2008 – 30.09.2009

Personalaufwand: 5 PM

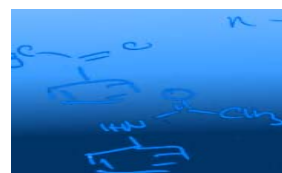
- a) Grundsatzuntersuchungen zur Fixierung, Aktivierung und Stabilisierung der Katalysatoren auf Trägermaterialien auf Grundlage der Ergebnisse der Voruntersuchungen
- b) Charakterisierung/ Analytische Untersuchungen geträgerter sowie der mit Pyrolyse behandelten Materialien

AP 9: Grundsatzuntersuchungen zur Möglichkeit einer vereinfachten Methodik zur Darstellung aktiver Katalysatoren direkt auf dem Träger durch thermische Behandlung

Realisierungszeitraum: 01.10.2009 – 31.07.2010

Personalaufwand: 5 PM

- a) Grundsatzuntersuchungen zur Methodik der Synthese von katalytisch aktiven Schichten direkt auf dem Trägermaterial unter Verwendung geeigneter Stickstoffverbindungen und Metallprekursoren mittels thermischer Behandlung



- b) Charakterisierung/ Analytische Untersuchungen der mit Pyrolyse hergestellten Katalysatorschichten

AP 10: Abschließende Untersuchungen zur Optimierung von Herstellungsmethoden sowie Verfahren zur Katalysatorfixierung

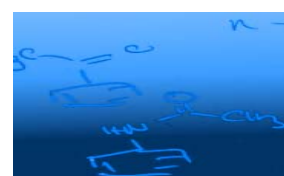
Realisierungszeitraum: 01.05.2010 – 28.02.2011

Personalaufwand: 9 PM

- a) Nachsynthese des ausgewählten Katalysators für Einsatz im Prototyp
b) Optimierung der Methode zur Fixierung der Katalysatoren auf Trägermaterialien mittels thermischer Behandlung
c) Optimierung der Darstellung des letztendlich ausgewählten Katalysators; Upscaling
d) Auswahl der am besten geeigneten Methoden zur Katalysatorherstellung/ -fixierung aufgrund der vorliegenden Ergebnisse (Kosten, Aufwand, Zuverlässigkeit...)
e) Charakterisierung/ Analytische Untersuchungen der thermisch behandelten Materialien (Pyrolyse)

Die im Projekt durchgeführten Arbeiten richteten sich nach den inhaltlichen und zeitlichen Vorgaben dieser zehn Arbeitspakete. Die Ergebnisse sowie der Vergleich mit den jeweiligen Zielsetzungen der einzelnen Arbeitspakete wurden unter II - 1 zusammengefasst.

Zur Bewertung und Kontrolle des Fortgangs der Arbeiten waren neben den drei im Gesamtprojekt vorgesehenen Meilensteinen drei zusätzliche Meilensteine für das Teilprojekt geplant. Diese waren notwendig, um eine erfolgreiche Zusammenarbeit mit den Projektpartnern zu gewährleisten (z.B. Bereitstellung von aktivem Katalysatormaterial). Diese drei zusätzlichen Meilensteine des Teilprojektes hatten folgenden Inhalt:



Meilenstein LIKAT 1: 31.08.2008

Bewertung der Leistung der in den Vorversuchen untersuchten Katalysatoren; Auswahl geeigneter Metalle und Ligandenklassen, bei denen weitere Untersuchungen sinnvoll erscheinen.

Meilenstein LIKAT 2: 30.04.2009

Bewertung des Standes der Katalysatorentwicklung der 1. Generation hinsichtlich Aktivität und Stabilität in elektrochemischen Tests; Auswahl geeigneter Kandidaten, bei denen eine weitere Entwicklung sinnvoll erscheint. Nötigenfalls Übergang zu anderen Katalysatorklassen.

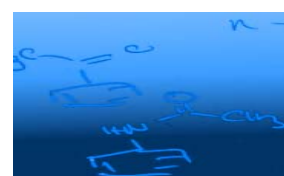
Meilenstein LIKAT 3: 30.04.2010

Bewertung des Standes der Katalysatorentwicklung der 2. Generation hinsichtlich Aktivität und Stabilität in elektrochemischen Tests sowie der Möglichkeit der vereinfachten Darstellung aktiver Katalysatoren direkt auf dem Träger durch thermische Behandlung; Auswahl geeigneter Kandidaten, bei denen eine weitere Entwicklung sinnvoll erscheint.

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

Zum Zeitpunkt des Projektantrages lagen bereits erste Erfahrungen zur Nutzung der Brennstoffzellentechnik zur Energieversorgung vor, die zugleich den damaligen Stand der Technik wiedergeben.

So wurde im Projekt DeepC (u.a. mit ATI Küste GmbH Rostock und Enitech Energietechnik-Elektronik GmbH Bentwisch) auf den Gebieten der Wasserstoffspeicherung, dem Einsatz von wasserreaktiven Stoffen, dem Einsatz von Wasserstoffperoxid als Sauerstoffträger sowie den Analysen von Brennstoffzellensystemen hinsichtlich ihrer Energiedichten gearbeitet. Da die im Projekt DeepC gewählte Druckspeicherung von Wasserstoff hinsichtlich der geringen Energiedichten für viele Anwendungen nicht relevant ist, wurden andere Speicherverfahren analysiert, wobei die wasserreaktiven Stoffe besonders hohe



Speicherdichten aufweisen. Da auch das Handling von Drucksauerstoff nicht unproblematisch ist und der Einsatz einen außendruckbeständigen Behälter erfordert, wurde als Alternative zum Sauerstoff der Sauerstoffträger Wasserstoffperoxid analysiert. Die Bereitstellung des Sauerstoffs erfolgt dann durch chemische Zersetzung mittels Katalysatoren.

In der Expertise „Brennstoffzellensystem Wasserstoff/ Wasserstoffperoxid“ vom November 2004 (INP Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. Greifswald) konnte in Zusammenarbeit von ATI Küste GmbH Rostock, AMT Analysenmesstechnik GmbH Rostock, LIKAT Leibniz-Institut für Katalyse e.V. Rostock und INP Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. Greifswald nachgewiesen werden, dass Wasserstoffperoxid auch direkt als Oxidationsmittel mit hoher Effektivität verwendet werden kann. Eine solche Brennstoffzelle ist sogar der mit Sauerstoff weit überlegen.

Im Rahmen eines FuE-Themas entwickelten Enitech Energietechnik-Elektronik GmbH Bentwisch, AMT Analysenmesstechnik GmbH Rostock, LIKAT Leibniz-Institut für Katalyse e.V. Rostock und INP Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. Greifswald ein Brennstoffzellensystem mit Ameisensäure und Wasserstoffperoxid. Dieses Brennstoffzellensystem ist ein Experimentalmuster, mit dem die prinzipielle Funktion nachgewiesen werden konnte.

Als Resultat eines gemeinsamen AIF-Projektes wurde bereits ein am LIKAT ausgewählter sowie hergestellter und in Zusammenarbeit mit dem INP Greifswald modifizierter Katalysator in einem Brennstoffzellenprototypen mit flüssigen Brennstoffen und Oxidationsmittel der AMT GmbH Rostock erfolgreich eingesetzt. Aus diesem Projekt resultieren zwei Patentanmeldungen.

Die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle wird in entscheidender Weise von der Aktivität und der Langzeitstabilität des verwendeten Katalysators für die Anoden- und Kathodenseite bestimmt. Aufgabe des LIKAT Leibniz-Institut für Katalyse e.V. Rostock im Verbundprojekt war daher die Entwicklung von langzeitstabilen, industrietauglichen Katalysatoren für die zu entwickelnde Brennstoffzelle. Der zum



Zeitpunkt des Projektantrages bekannte Stand der Technik bezüglich der Katalysatorentwicklung für das Brennstoffzellensystem Wasserstoff/ Wasserstoffperoxid soll im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Für ausführliche Informationen bzw. Literaturangaben verweisen wir auf den Projektantrag zum Teilprojekt 4 „Katalysatoren für Unterwasseranwendungen“.

Kathodenreaktion: Reduktion von Wasserstoffperoxid (H₂O₂)

Aus der Literatur wurden vor allem drei Verbindungsklassen ermittelt, die in der kathodischen Reduktion von H₂O₂ bzw. O₂ katalytisch aktiv sind:

- Metalle, Metalllegierungen, Metalloxide, Metalloxidmischungen
- Organische Katalysatoren
- Metallkomplexe mit Stickstoffliganden

Obwohl die Metalle, Metalllegierungen, Metalloxide und Metalloxidmischungen die Reduktion von Sauerstoff katalysieren, bewirken sie auch eine Beschleunigung der chemischen Zersetzung des H₂O₂. Das bedeutet für eine Anwendung in der Brennstoffzelle ein Verlust des Oxidanz sowie mögliche schädliche Nebeneffekte. Zudem konnte für die genannte Verbindungsklasse zwar eine Aktivität nachgewiesen werden, aber eine weitere Beeinflussung bzw. Erhöhung der katalytischen Aktivität ist jedoch nur bedingt möglich.

Die zweite Substanzklasse, die nachweislich in der kathodischen Reduktion von H₂O₂ katalytische Aktivität zeigt, sind reversibel reduzierbare organische Verbindungen (Bsp.: *p*-Chloranil).

Ansatzpunkt für die Arbeiten im Teilprojekt 4 „Katalysatoren für Unterwasseranwendungen“ sollten aber die Katalysatoren der dritten Substanzklasse sein. Metallkomplexe mit Stickstoffliganden, wie z.B. Pt-, Cr-, Mn-, Co-, Fe-, Cu- und Ru-Porphyrin- und -Phthalocyaninverbindungen stellen eine viel versprechende Alternative zu Edelmetallen bzw. Metalloxiden und organischen Katalysatoren dar. Bereits vor über 40 Jahren entdeckten Jasinski und Mitarbeiter, dass z.B. Co-Phthalocyanine effektive Katalysatoren für die Reduktion von Sauerstoff sind. Seitdem wurde N₄-Makrocyclen hinsichtlich einer Anwendung in Brennstoffzellen



großes Interesse entgegen gebracht, ein technischer Einsatz erfolgte jedoch nicht. Ein wesentlicher Grund dafür ist die Instabilität der Komplexverbindungen unter Testbedingungen. Die Lebensdauer der Katalysatoren betrug höchstens 150 Stunden.

Weiterführende Arbeiten zeigten, dass eine Wärmebehandlung von metallhaltigen Makrozyklen zu einer Verbesserung der katalytischen Aktivität und Stabilität führen kann. Neben der thermischen Behandlung geträgerter reiner Metall-Chelate wird zunehmend versucht, die Aktivität und Stabilität durch geeignete Additiva bei der Pyrolyse zu erhöhen. Erfolgreich wurden vor allem als Zusätze weitere Metall-Chelatkomplexe sowie organische Verbindungen mit potentiellen Donoratomen für den Aufbau neuer Komplexstrukturen eingesetzt.

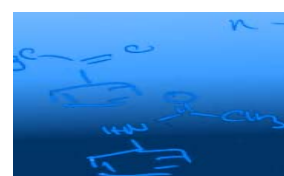
Bereits zum Zeitpunkt des Projektantrages war eine neue Tendenz der Synthese katalytisch aktiver Oberflächen direkt auf Trägermaterialien zu verzeichnen. Dabei werden geeignete relativ einfache, gasförmige oder flüssige chemische Verbindungen und Übergangsmetallprekursoren durch geeignete Behandlungsmethoden (thermisch, Plasma) zu organometallartigen Spezies zusammengefügt.

Mit Ausnahme der in den Patenten beschriebenen wurden alle bis dato bekannten Katalysatoren nur in elektrochemischen Modellversuchen und nicht unter dem Aspekt eines technischen Einsatzes, wie z.B. in Brennstoffzellen, getestet.

Das Ziel der Forschungsarbeit des LIKAT bestand deshalb darin, durch geeignete Modifikation der Katalysatoren deren Leistungsfähigkeit zu erhöhen und die Lebensdauer entscheidend zu verlängern, da beides Grundbedingungen für die erfolgreiche Entwicklung der Brennstoffzelle darstellen. Besondere Aufmerksamkeit sollte daneben den Möglichkeiten der Schaffung aktiver Katalysatoren aus einfachen und preiswerten chemischen Verbindungen durch Plasma (INP) bzw. thermische Verfahren direkt auf der Trägeroberfläche geschenkt werden.

Anodenreaktion: Oxidation von Wasserstoff (H₂)

Zum Zeitpunkt des Projektantrages waren neben Edelmetallen (Platin als gebräuchlichster Katalysator) und -legierungen vier weitere Verbindungsklassen



bekannt, die in der elektrochemischen Oxidation von Wasserstoff katalytische Aktivität zeigten, eine verbesserte Resistenz gegen CO oder geringere Kosten ermöglichen sollen:

- Edel- und Übergangsmetalle, auch eingebettet in leitfähige Polymere
- Wolframkarbide
- Metallkomplexe mit organischen Makrozyklen als Ligand (Einsatz als Katalysator oder als Co-Katalysator neben Platin)
- Enzyme als Katalysatoren

Gebräuchlichstes Elektrodenmaterial mit einer begrenzten Resistenz gegenüber CO ist Pt/Ru. Bisher wurden vor allem 1:1 Ru-Pt-Legierungen verwendet. Es wird angenommen, dass das Ruthenium zur Oxidation des CO zum CO₂ beiträgt und damit eine Vergiftung der Pt-Oberfläche weitgehend verhindert. Daneben wurden Untersuchungen zu einer Reihe von Variationen verschiedener Metalle in Legierungen oder Gemischen durchgeführt.

Ein weiterer Schwerpunkt stellen Edelmetalle dar, die in ein elektronenleitendes Polymer (z.B. Polythiophen, Polyanilin, Polypyrol, Nafion) eingebettet sind. Grundsätzlich stellen leitfähige Polymere gute Matrizen für das Erreichen einer hohen dreidimensionalen Verteilung der Elektrokatalysatoren dar. Damit sind sie eine Alternative zu den bisher überwiegend eingesetzten Kohlepulvern. Ein Nachteil war zum Zeitpunkt der Antragstellung noch die geringe Stabilität bei erhöhten Temperaturen. So ist oberhalb von 80-90°C die thermische Stabilität noch nicht gegeben.

Bereits um 1970 wurde eine katalytische Aktivität von Wolframkarbiden in der anodischen Oxidation von Wasserstoff aufgezeigt. Seitdem ist diese Substratklasse intensiv untersucht worden. Zwar ist die katalytische Aktivität von Wolframkarbiden zunächst niedriger als die des Platins, doch lässt sich dieses durch Erhöhung der aktiven Oberfläche nahezu ausgleichen. Außerdem ist die Aktivität sehr stark von der Präparationsmethode, wie z.B. der Art der Prekursoren, der thermischen Behandlung und der reduktiven Reinigung mit Wasserstoff abhängig. Wolframkarbide (WC) sind



deutlich preiswerter als Edelmetalle und sowohl gegenüber sauren Medien sowie Kohlenmonoxid (nahezu) resistent.

Metallkomplexe mit Makrozyklen als Liganden fanden bisher nur in sehr begrenztem Umfang in der elektrochemischen Oxidation von Wasserstoff Anwendung. Diskutiert wurde aber die Möglichkeit, Metallkomplexe mit makrozyklischen Chelatliganden zur Erhöhung der CO-Toleranz von Platin zu nutzen. Dabei haben diese Makrozyklus-Metall-Komplexe einen den Pt-Ru-Legierungen ähnlich positiven Effekt, indem sie als Redoxmediatoren für die Oxidation von CO agieren.

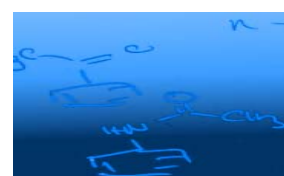
Auch Enzyme könnten als Katalysatoren für die Oxidation des Wasserstoffs eingesetzt werden. Zum Zeitpunkt der Antragstellung war zwar das Allochromatium Vinosum [NiFe]-Hydrogenase untersucht worden, doch dieses zeigte ähnliche Aktivität wie Platin. In Gegenwart von CO wird die Hydrogenase jedoch nicht deaktiviert.

I - 5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Durch den Systemführer ATI Küste GmbH Rostock wurde das Projektcontrollingsystem installiert, das speziell der Überwachung der gesamten Terminkette diene. Die Zusammenarbeit der einzelnen Partner geht aus dem Leitantrag, insbesondere aus dem Balkenplan, hervor.

Im Rahmen seines Teilprojektes arbeitete das Leibniz-Institut für Katalyse e.V. Rostock mit folgenden Partnern zusammen: ATI Küste GmbH Rostock, AMT GmbH Rostock, Enitech GmbH Bentwisch, INP Greifswald, MET GmbH Rostock und TU Berlin Technologien der Mikroperipherik. Die Zusammenarbeit der einzelnen Partner im Verbundprojekt wurde im Leitantrag bzw. im Gesamtbalkenplan dargestellt.

Die einzelnen Arbeitsschwerpunkte der Projektpartner sowie deren Kernkompetenzen ergaben sich aus dem Leitantrag sowie den Einzelanträgen und waren im Gesamtarbeitsplan aufgeführt. Das LIKAT bildete zusammen mit der AMT



GmbH, dem INP Greifswald und der MET GmbH die Gruppe „Zelle“, die sich für den Brennstoffzellenstack verantwortlich zeigte. Besonders eng verzahnt und aneinander angepasst waren daher die Arbeitspakete von MET, AMT, INP und LIKAT. Weitere Verknüpfungen bestanden insbesondere mit der Peripherie (Enitech GmbH, MET GmbH) sowie der Versorgung mit Wasserstoff (ATI Küste GmbH, TU Berlin Technologien der Mikroperipherik).



II - 3 **Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die Arbeiten im Teilprojekt waren notwendig, um den Nachteilen der platinhaltigen Brennstoffzellenkatalysatoren (Preis, Verfügbarkeit, Vergiftungsgefahr, elektrochemische Überspannung) durch die Entwicklung neuer edelmetallfreier, billiger, aber katalytisch aktiver und effizienter Katalysatoren entgegenzutreten. Gerade die Platinvorkommen werden sich in den nächsten Jahrzehnten erschöpfen und damit den Preis jeder mit Platin arbeitenden Brennstoffzelle ins Unerschwingliche steigen lassen. Daher muss jede Entwicklung von effizient arbeitenden Brennstoffzellen dem Trend folgen und nach einem Ersatz oder einer drastischen Reduzierung von Platin suchen. Im Rahmen des Gesamtprojektes wurden durch dieses Teilprojekt nicht nur neuartige Katalysatormaterialien zur Verfügung gestellt sondern das Wissen über die Vorgänge in einer PEM-Brennstoffzelle vertieft und das Know-how erweitert.



Die geleisteten Arbeiten waren sowohl vom Inhalt, vom zeitlichen Rahmen und den Kosten angemessen. Ausgehend von den bei Projektbeginn vorliegenden Wissen und Erfahrungen konnte die Umsetzung des Projektziels zügig und wissenschaftlich begonnen werden. Die Arbeiten entwickelten sich entsprechend der angedachten Zeitachse und den Arbeitspaketinhalten. Auftretende Probleme in der technischen Basis oder bei den Entwicklungsarbeiten konnten ohne Nachteile für das Projekt gelöst werden. Zusätzliche Arbeiten waren im zeitlichen und finanziellen Rahmen nicht möglich.

II - 4 Voraussichtlicher Nutzen

Primär ist die Verwertung der Projektergebnisse in den Marktsegmenten Meeresforschungstechnik sowie für den maritimen und Binnengewässerbereich in folgenden Überwasseranwendungen Erfolg versprechend:

- küstennahe Überwachungsstationen (Bojen, Messpfähle)
- küstenferne Stationen (Bojen)
- driftende Überwasserbojen
- Unterwasserbojen
- visuelle Schifffahrtskennzeichen
- autarke geologische Messstationen

Daneben wird ein zusätzliches Marktsegment im Bereich der Energieversorgung von autarken geologischen Messstationen in unwegsamem Gebieten erwartet, wie z.B. Messstationen in Vulkangebieten und Polarregionen.

Die vorliegenden Ergebnisse werden vorrangig zusammen mit den Kooperationspartnern über eine Produktentwicklung zur Herstellung und den Vertrieb als Brennstoffzellen-Energieversorgung für autonome Messsysteme genutzt.

Das Leibniz-Institut für Katalyse kann als gemeinnützige Einrichtung die Ergebnisse der Forschungsarbeiten nicht am Markt umsetzen. Eine wirtschaftliche Verwertung scheidet deshalb aus. Die Ergebnisse sollen in Publikationen veröffentlicht werden



bzw. evt. auch in nachfolgende wissenschaftliche Arbeiten und die Ausbildung von Studenten einfließen. Die in diesem Projekt entwickelten Kathodenkatalysatoren können dann auch auf ihren möglichen Einsatz in weiteren PEM-Brennstoffzellensystemen, wie z.B. in der $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -Brennstoffzelle, getestet werden.

II - 5 Bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit ist uns durch die wissenschaftlichen Veröffentlichungen der Fortschritt auf dem Gebiet der Katalysatorentwicklung bekannt geworden. Für unser Vorhaben relevante Publikationen wurden stets ausgewertet und die Schlussfolgerungen in die laufende Arbeit eingebracht. Diese Literaturstellen wurden unter II.1 an entsprechender Stelle erwähnt. Zu den Trends in der Katalysatorentwicklung kann folgendes zusammengefasst werden:

- Suche nach edelmetallfreien Katalysatoren hält stetig an,
- im Fokus dabei vor allem Eisen-Stickstoff-Systeme,
- verstärkte Bemühungen weltweit, katalytisch aktive Zentren ausgehend von einfachen Prekursoren herzustellen,
- Suche nach anderen Trägern mit höherer Leitfähigkeit oder nach Additiven

II - 6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Dieser Schlussbericht wird an die Technische Informationsbibliothek Hannover (TIB) übersendet und dort veröffentlicht (ohne vertraulichen Teil). Bisher sind noch keine weiteren Veröffentlichungen erfolgt, da die wissenschaftliche Auswertung eine umfangreiche Datensammlung an Ergebnissen der Elementaranalysen, der XPS- und TEM-Messungen sowie der elektrochemischen und Brennstoffzellen-Untersuchungen erforderte. Erst durch Vergleich der Resultate kann auf den Einfluss bestimmter Parameter geschlussfolgert werden.



In den nächsten 6 Monaten ist aber die Veröffentlichung von mindestens einer Publikation geplant. Weiterhin sollen die Ergebnisse auf Fachtagungen dem interessierten Publikum vorgestellt werden. Details zum Titel, Erscheinungs- oder Vortragsort sind momentan noch unbekannt, können später aber nachgemeldet werden.

III Literaturangaben

- [1] Kothandaraman, R., Nallathambi, V., Artyushkova, K., Barton, S.C.; *Applied Catalysis B: Environmental* **92** (2009) 209-216.....44
- [2] M.Lefevre, E.Proietti, F.Jaouen, J.-P.Dodelet, *Science* **324** (2009) 71-74..... 46
- [3] H.Li, K.Tsay, H.Wang, J.Shen, S.Wu, J.Zhang, N.Jia, S.Wessel, R.Abouatallah, N.Joos, J.Schrooten; *Journal of Power Sources* **195** (2010) 8089-8093..... .54

IV Tabellenverzeichnis

Tab.1:	EA- und XPS-Daten (Atom%) für verschieden plasmabehandelte FeTPPCI-Proben.....	20
Tab.2:	EA- und XPS-Daten (Atom%) für verschieden behandelte Ru(tpy)(pydic)-Proben.....	22

V Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Vergleich der Elementanteile insgesamt (ohne Schraffur) und nur an der Oberfläche (mit Schraffur) für verschieden behandelte FeTPPCI-Proben (A - Argon-Plasma, N - NH ₃ -Plasma, S - gewaschen mit 0,1M H ₂ SO ₄ , 80 - 80W, 30min, 150 - 150W, 30min).....	20
Abb. 2:	Untersuchungen zur katalysierten chemischen Zersetzung von H ₂ O ₂ für verschieden plasmabehandelten FeTPPCI-Proben.....	21
Abb. 3:	Untersuchungen zur katalysierten chemischen Zersetzung von H ₂ O ₂ für verschieden behandelte Ru(tpy)(pydic)-Proben.....	23
Abb. 4:	Vergleich der Elementanteile insgesamt (ohne Schraffur) und nur an der Oberfläche (mit Schraffur) für verschieden behandelte Ru(tpy)(pydic)-Proben (A - Argon-Plasma, N - NH ₃ -Plasma, 80 - 80W, 30min, 150 - 150W, 30min, Pyrolyse: 800°C, 2h, Ar).....	27

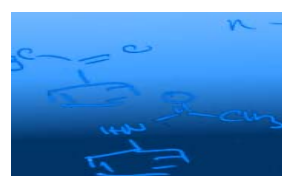
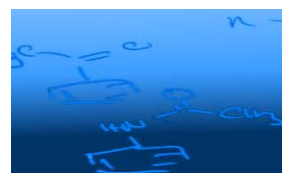


Abb. 20:	<i>Erweiterter Brennstoffzellenversuchstand am LIKAT</i>	52
Abb. 21:	<i>Brennstoffzellenversuchstand im Komplexlabor an der FH Stralsund</i>	53
Abb.22:	<i>Stabilitätsversuche von rutheniumhaltigen (obere Reihe) und eisenhaltigen (untere Reihe) Katalysatoren mit destilliertem Wasser (links) bzw. 17,5% Wasserstoffperoxid (rechts)</i>	55
Abb. 23:	<i>Systematischer Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle (links) und der ersten Testapparatur mit Stromschlüssel (rechts)</i>	56
Abb. 24:	<i>Detaillierter Aufbau der ersten Testapparatur mit Stromschlüssel</i>	57
Abb. 25:	<i>Weiterentwicklung der ersten Testapparatur (links) zur H-Zelle (rechts)</i>	58
Abb. 26:	<i>Weiterentwicklung zur dritten Testapparatur (Durchströmungszelle)</i>	59
Abb. 27:	<i>Cyclovoltammetrische Untersuchungen mit verschieden behandelten Ru(tpy)(pydic)-Substraten</i>	60
Abb. 28:	<i>Cyclovoltammogramm für einen CoTMMP-Katalysator mit eingezeichnetem Beginn der O₂- und H₂O₂-Reduktion</i>	61
Abb. 29:	<i>TAFEL-Plots für die H₂O₂-Reduktion (Parameter: RDE ω=1500rpm, in 0,5M H₂SO₄, Konzentration(H₂O₂) 3mM)</i>	62
Abb. 30:	<i>Vergleich der Austauschstromdichten j_0 für verschiedene Katalysatoren (A) – Vergrößerter Ausschnitt aus (B) für die ersten 11 aufgetragenen Katalysatoren (B) – Gesamtansicht aller untersuchten eisenhaltigen Katalysatoren in Abhängigkeit von ihrer Behandlungsform sowie im Vergleich mit dem 30 Masse% Platin-Katalysator</i>	
Legende:	<i>A-Argon-Plasma; N-NH₃-Plasma; S- gewaschen mit 0,1M H₂SO₄; P-Pyrolyse, 800°C, 2h; 80-80W, 5min; 150-150W, 5min</i>	63
Abb. 31:	<i>Spannung/Stromdichte bzw. Leistungsdichte/Stromdichte-Kurven in einer 10%HCOOH/17,5%H₂O₂-Brennstoffzelle (25 cm²) von verschiedenen pyrolysierten Co- (gefüllte Kreise) und Ru- (gefüllte Sterne)-Katalysatoren (Pyrolyse: 800°C, 2h, Ar)</i>	66
Abb. 32:	<i>Spannung/Stromdichte (kompakte Linien) bzw. Leistungsdichte/Stromdichte (gepunktete Linien) -Kurven in einer H₂/Luft-Brennstoffzelle (25 cm²) von verschiedenen pyrolysierten Co- (gefüllte Kreise) und Ru- (gefüllte Sterne)-Katalysatoren (Pyrolyse: 800°C, 2h, Ar)</i> ..	66
Abb. 33:	<i>Elektrochemisch ermittelte Stromdichten für die in der Brennstoffzelle zum Einsatz gekommenen Co-(rot)und Ru-(blau)-Katalysatoren und im Vergleich zum Platin (schwarz)</i>	68
Abb. 34:	<i>Vergleich der elektrochemisch ermittelten Stromdichten für verschiedene Co-, Fe- und Ru-Katalysatoren (rot: + Phenanthrolin; blau: + 2,6-Bis(2-Benzimidazolyl)pyridin); schraffiert: Raumtemperatur; unschraffiert: 55°C)</i>	69



Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN:	geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung):	Schlussbericht
3. Titel: Schlussbericht BMBF-Verbundvorhaben „Effizienzsteigerung der Meeresforschungstechnik (VEM)“ Teilprojekt 4: „Katalysatoren für Unterwasseranwendungen“ Förderkennzeichen 03F0466D			
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Surkus, Annette-Enrica Dr. Junge, Henrik		5. Abschlussdatum des Vorhabens 28.02.2011	
		6. Veröffentlichungsdatum geplant	
		7. Form der Publikation Bericht	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT) A.-Einstein-Straße 29a 18059 Rostock		9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
		10. Förderkennzeichen 03F0466D	
		11. Seitenzahl	78
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		13. Literaturangaben	
		14. Tabellen	
		15. Abbildungen	
16. Zusätzliche Angaben			
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		geplant	
18. Kurzfassung Das Teilprojekt des Leibniz-Institutes für Katalyse „Katalysatoren für Unterwasseranwendungen“ zielte auf die Entwicklung von effizienteren und stabilen Katalysatoren für die H ₂ /H ₂ O ₂ -Brennstoffzelle. Als Alternative zum herkömmlich genutzten, aber teuren Platin wurden metallorganische Makrozyklen getestet sowie eine vereinfachte Methode zur Darstellung der aktiven katalytischen Zentren direkt auf dem Kohleträger ausgehend von preiswerteren Prekursoren (Metallquelle und stickstoffhaltiger Ligand) durch thermische Methoden entwickelt. Die Pyrolyse erwies sich dabei als die momentan beste Methode zur Fixierung der Katalysatormaterialien sowie zur Bildung katalytisch aktiver Zentren im Trägermaterial. Neben einer guten Stabilität wiesen die so erzeugten Materialien auch eine gute katalytische Aktivität auf. Die Bestimmung dieser katalytischen Aktivität erfolgte durch eine geeignete elektrochemische Testmethode (Messung von Stromaustauschdichten an der rotierenden Scheibenelektrode), die speziell so entwickelt wurde, dass deren Ergebnis dem Verhalten des Katalysators in einer sauren PEM-Brennstoffzelle möglichst gut entsprechen sollte. Mittels dieser Methode wurden die Fortschritte bei der Optimierung bzw. die Reproduzierbarkeit kontrolliert. Für die aussichtsreichsten Kandidaten wurden Brennstoffzellenversuche in H ₂ /Luft- und HCOOH/H ₂ O ₂ -Arbeitsweise durchgeführt. Erfolgreich erwies sich der Einsatz von vor allem Cobalt(II) als zentrales Metall. Auf einen Einsatz von Fe-Katalysatoren wurde aufgrund der Blockierung der protonenleitenden Funktionen in der Nafion-Membran durch freie Eisenionen im Laufe des Projektes verzichtet. Rutheniumhaltige Katalysatoren zeigten sich zwar im elektrochemischen Test als aussichtsreiche Kandidaten, können aber in der Brennstoffzelle aufgrund hoher Widerstände nicht erfolgreich eingesetzt werden. Sowohl für die cobalthaltigen Makrozyklen als auch für den Aufbau katalytisch aktiver Zentren aus getrennten Cobalt- und Stickstoffprekursoren konnten gute katalytische Aktivitäten erreicht werden, die bereits ca. 50% der Aktivität eines herkömmlichen Platinkatalysators erreichen. Zum Projektende können wir mehrere Kathodenkatalysatoren vorweisen, die nach pyrolytischer Behandlung das Potential für einen Einsatz im Brennstoffzellenstack haben.			
19. Schlagwörter PEM Brennstoffzelle, Wasserstoffperoxid, Katalysator, edelmetallfrei, RDE, Cobalt, Pyrolyse, Prekursoren			
20. Verlag		21. Preis	

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	intended	2. type of document (e.g. report, publication)	final report
3. title			
Schlussbericht BMBF-Verbundvorhaben „Effizienzsteigerung der Meeresforschungstechnik (VEM)“ Teilprojekt 4: „Katalysatoren für Unterwasseranwendungen“ Förderkennzeichen 03F0466D			
4. author(s) (family name, first name(s))		5. end of project	
		28.02.2011	
		6. publication date	
		intended	
		7. form of publication	
		report	
8. performing organization(s) (name, address)		9. originator's report no.	
		10. reference no.	
		03F0466D	
		11. no. of pages	78
12. sponsoring agency (name, address)		13. no. of references	
		3	
		14. no. of tables	
		2	
		15. no. of figures	
		34	
16. supplementary notes			
17. presented at (title, place, date)		intended	
18. abstract			
<p>The aim of the project of the Leibniz-Institutes for catalysis "catalysts for underwater applications" was the development of more efficient and stable catalysts for the H₂/H₂O₂- fuel cell.</p> <p>As an alternative to the commonly used expensive platinum catalyst we have tested organometallic macrocycles as well as a simplified method to synthesize the active catalytic centers directly on a coal carrier by using cheaper precursors (metal salt and nitrogen ligand) and thermal methods.</p> <p>The pyrolysis is the best method for fixation of the catalytic materials and for the formation of catalytic active centers. Thus produced materials have a good stability and a good catalytic activity.</p> <p>The catalytic activities were estimated by a developed electrochemical test method (RDE measurements).</p> <p>Using this method the optimization and the reproducibility could be controlled. For the most promising candidates fuel cell tests in H₂/air- and HCOOH/H₂O₂- operation mode were carried out.</p> <p>It was shown that cobalt has the greatest potential for fuel cell applications. Ruthenium catalysts, promising candidates in the electrochemical test, couldn't work successfully in a fuel cell due to their high resistance.</p> <p>For cobalt containing macrocycles as well as for the formation of catalytic active centers from separate cobalt and nitrogen precursors good catalytic activities could be achieved. We observed already about 50% of the activity of a commonly used platinum catalyst.</p>			
19. keywords			
PEM fuel cell, hydrogen peroxide, catalyst, non-precious, RDE, cobalt, pyrolysis, precursors			
20. publisher		21. price	