

ulm university universität ulm



Fakultät für Naturwissenschaften

Katalysatoren auf Basis von Platin-Legierungen für die Sauerstoffreduktion in wässrigen Magnesium-Luft Primärzellen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Fakultät Naturwissenschaften an der Universität Ulm

Fachbereich Chemie

vorgelegt von

Tobias Braun

Geb. in Ulm

Universität Ulm

- Februar 2021 -

Diese Arbeit wurde angefertigt im Helmholtz-Institut Ulm
unter der Leitung von Prof. Dr. Maximilian Fichtner

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Thorsten Bernhardt
Erstgutachter:	Prof. Dr. Maximilian Fichtner
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Carsten Streb

Tag der mündlichen Prüfung: 18.06.2021

Danksagung

… aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema:

„Katalysatoren auf Basis von Platin-Legierungen für die Sauerstoffreduktion in wässrigen Magnesium-Luft Primärzellen“

selbstständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Die Stellen, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, habe ich in jedem einzelnen Fall durch Angabe der Quelle kenntlich gemacht. Ich bin mir bewusst, dass eine unwahre Erklärung rechtliche Folgen haben wird.

Ulm, den 4. Februar 2021 _____

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Thorsten Bernhardt
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Maximilian Fichtner Helmholtz Institut Ulm - Materialien 1
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Carsten Streb Institut für Anorganische Chemie 1

Kurzzusammenfassung

Die wässrige Magnesium-Luft Primärbatterie ist ein Hybridsystem zwischen einer Batterie und einer Brennstoffzelle. Ziel der Arbeit ist es, einen Platin-basierten Katalysator für die Kathode der wässrigen Magnesium-Luft Primärzelle zu entwickeln, welche mit Salzwasser oder Industrieabwässern betrieben werden kann. Um eine möglichst hohe katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) zu erzielen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Partikelgröße minimiert (2-10 nm) und als Trägermaterial wurden mehrwandige Kohlestoffnanoröhren (MWCNTs) verwendet. Das Übergangsmetall Co wurde als Legierungselement eingesetzt, um den Pt-Gehalt zu reduzieren, da es in Kombination eine gute katalytische Aktivität zeigt. Das Verhältnis zwischen Pt und Co wurde optimiert, sowie die Möglichkeit einer Mehrkomponentenlegierung (zusätzlich Fe und Ni) geprüft. Als Benchmark wurde ein kommerziell erhältlicher Pt_3Co @ Vulcan XC 72 von Tanaka eingesetzt. In verschiedenen Elektrolyten (0,1 M KOH, 0,1 M NaOH und 0,1 NaCl) wurde die katalytische Aktivität der Katalysatoren mittels einer rotierenden Ring-Scheiben Elektrode (RRDE) bestimmt. Ergänzend wurden die elektrochemische Stabilität der Katalysatoren und der Einfluss von Mg-Ionen auf die Sauerstoffreduktion evaluiert. Um ein besseres Verständnis des Magnesium-Luft-Systems zu erhalten, wurden pH-Wert Untersuchungen an einer speziell für diese Experimente designten Zelle mit stationären Elektrolyten durchgeführt. Zusätzlich wurden in wässrigen Magnesium-Luft Durchflusszellen die synthetisierten Katalysatoren als Kathode eingesetzt und durch Entladen mit konstantem Strom untersucht.

Die Ergebnisse aus den RRDE-Experimenten zeigten, dass einige der hergestellten Katalysatoren (Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3, Pt_2Co_$NaBH_4$_#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 und Pt_3Co_5Gew.-%) eine vergleichbare oder bessere katalytische Aktivität besaßen, als ein kommerziell erhältlicher Pt_3Co-Katalysator. Die Untersuchungen zur elektrochemischen Stabilität zeigten, dass die beiden Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 eine sehr gute Stabilität und nur ein geringes Nachlassen ihrer Aktivität aufwiesen. Für die Katalysatoren mit höheren Übergangsmetallanteil wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie die Bildung von Kern-Schale Partikel bestätigt. Die Ergebnisse der Magnesium-Luft Batterie zeigten, dass der Verlauf des pH-Wertes mit dem Verlauf der Entladespannung und dem Mg^{2+}-Gehalt des Elektrolyten korrelierte. Die getesteten Kathoden in der Durchflusszelle zeigten, dass für Pt-basierte Katalysatoren erst bei höheren Entladestromdichten ein deutlicher Unterschied im Zellpotential entstand. Die Pt_3Co-Legierung zeigte die höchsten Zellpotentiale.

Abstract

The aqueous magnesium-air primary battery is a hybrid system between a battery and a fuel cell. The aim of this work is to develop a platinum-based catalyst for the cathode of the aqueous magnesium-air primary cell, which can be operated with salt water or industrial waste water. In order to achieve the highest possible catalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR), in this work the particle size was minimized (2-10 nm) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were used as support material. The transition metal Co was used as an alloying element in order to reduce the Pt content, by the fact that Co in combination with Pt shows good catalytic activity. The ratio between the elements Pt and Co was optimized and the possibility of a multi-component alloy (additionally Fe and Ni) was examined. A commercially available Pt_3Co @ Vulcan XC 72 from Tanaka was used as a benchmark. The catalytic activity of the catalysts was determined in various electrolytes (0.1 M KOH, 0.1 M NaOH and 0.1 NaCl) using a rotating ring-disk electrode (RRDE). In addition, the electrochemical stability of the catalysts and the influence of Mg ions on the oxygen reduction were evaluated. In order to gain a better understanding of the magnesium-air system, pH-value studies were carried out on a specially designed cell for these experiments with stationary electrolytes. In addition, the synthesized catalysts were used as cathodes in aqueous magnesium-air flow cells and were investigated by constant current discharge test.

The results from the RRDE experiments showed that some of the synthesized catalysts ($Pt_3Co_NaBH_4$_#2/#3, $Pt_2Co_NaBH_4$_#2, $PtCo_3_NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4_NaBH_4$#1_s300, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 und Pt_3Co_5Gew.-%) had a comparable or better catalytic activity than a commercial Pt3Co catalyst. The investigations for the electrochemical stability showed that the two catalysts $Pt_3Co_NaBH_4$_#2/#3 and PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 have very good stability and only a slight loss in performance. For the catalysts with a higher transition metal content, the formation of core-shell particles was confirmed by transmission electron microscopy. The results of the magnesium-air battery showed that the slope of the pH value correlates with the slope of the discharge voltage and the Mg^{2+} content of the electrolyte. The tested cathodes in the flow cell showed that, a clear difference in cell potential only occurs at higher discharge current densities for Pt-based catalysts. The Pt3Co alloy showed the highest cell potentials.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung V

Ehrenwörtliche Erklärung VII

Kurzzusammenfassung X

Abstract XI

Abkürzungsverzeichnis XVI

1. Einleitung 1

1.1. Motivation 1

1.2. Die wässrige Magnesium-Luft Primärbatterie 4

1.3. Die Sauerstoffreduktionsreaktion im alkalischen Elektrolyten 9

1.4. Platin-basierende Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion 14

1.5. Zielsetzung 20

2. Experimenteller Teil 22

2.1. Methoden zur Charakterisierung 23

2.1.1. Rotierende Ring-Scheiben Elektrode (RRDE) 23

2.1.2. Optische Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) 37

2.1.3. Röntgendiffraktometrie (XRD) 38

2.1.4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) 39

2.1.5. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) 40

2.1.6. Rasterelektronenmikroskopie (REM) 41

2.1.7. Transmissionselektronenmikroskop (TEM) 42

2.1.8. Infrarotspektroskopie 43

2.1.9. Spezifische Oberfläche (BET) 44

2.1.10. pH-Wert Messungen 45

2.1.11. Sauerstoffsättigung 45

2.1.12. Elektrochemische Analytik 45

2.2. Kathodenmaterialien 47

2.2.1. Synthese von *f*-MWCNT 47

2.2.2. Synthese von Pt_xCo_y-Legierungen mit der Polyol-Methode 48

2.2.3. Synthese von Pt_xCo_y-Legierungen mit $NaBH_4$-Reduktion 49

2.2.4. Synthese von Pt_xCo_y-Legierungen in der Mikrowelle 51
2.2.5. Kathodenherstellung für wässrige Magnesium-Luft Primärzellen 52
2.3. Wässrige Magnesium-Luft Primärzellen 55
2.3.1. pH-Abhängigkeit des Elektrolyten während des Entladens 55
2.3.2. Durchflusszelle 57
3. Ergebnisse und Diskussion 61
3.1. Pt_xCo_y-Legierungen als Katalysator 61
3.1.1. Charakterisierung 61
3.1.2. Elektrochemische Aktivität in der ORR 97
3.1.3. Diskussion und Fazit 143
3.2. Wässrige Magnesium-Luft Primärzellen 148
3.2.1. pH-Abhängigkeit des Elektrolyten während dem Entladen 148
3.2.2. Durchflusszelle 157
3.2.3. Diskussion und Fazit 168
4. Zusammenfassung und Ausblick 173
5. Literaturverzeichnis 178
6. Anhang 190
6.1. Lebenslauf 190
6.2. Liste aller Publikationen, wissenschaftlichen Vorträge und Poster 193
6.3. Abbildungsverzeichnis 194
6.4. Tabellenverzeichnis 214
6.5. Charakterisierung 217
6.5.1. Röntgenfluoreszenzanalyse 217
6.5.1.1. pRFA Bruker Tracer G5 217
6.5.1.2. µRFA Bruker M4 Tornado 224
6.5.2. Röntgendiffraktometrie 240
6.5.3. Elektronenmikroskopie REM & TEM 245
6.5.4. Thermogravimetrische Analyse TGA 274
6.5.5. Raman 285
6.6. Elektrochemische Aktivität in der ORR 300
6.6.1. Elektrochemische aktive Oberfläche von Platin 300
6.6.2. Rotierende Ring-/Scheiben- Elektrode 304

6.7. Wässrige Magnesium-Luft Primärzellen..... 328
6.7.1. pH-Abhängigkeit des Elektrolyten während dem Entladen 328

Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
Ag	Silber
AgCl	Silberchlorid
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CE	engl. counter electrode / Gegenelektrode
Co	Kobalt
$Co(NO_3)_2$	Kobaltnitrat
Cu	Kupfer
CV	Zyklovoltammetrie
d.h.	das heißt
ECSA	engl. electrochemical active surface area / elektrochemisch aktive Oberfläche
ED	energiedispersiven
EDX	engl. energy dispersive X-ray spectroscopy / energiedispersive Röntgenanalyse
EG	Ethylenglykol
F	Faradaykonstante
f	funktionalisiert
Fe	Eisen
$Fe(NO_3)_2$	Eisennitrat
FT	Fourier-Transformation
FWHM	engl. full width at half maximum /
G	Gramm
GDL	engl. gas diffusion layer / Gasdiffusionsschicht
Geo	geometrisch
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
H_2PtCl_6	Hexachloroplatinsäure
HER	engl. hydrogen evolution reaction / Wasserstoffentwicklungsreaktion
i.d.R.	in der Regel

ICP	engl. inductively coupled plasma / induktiv gekoppeltes Plasma
IR	Infrarot
K	Kelvin
K	Kilo / Faktor 1000
KCl	Kaliumchlorid
KOH	Kaliumhydroxid
Lim	limitierend
log	Logarithmus
Mg	Magnesium
MPL	engl. micro-porous layer / Micro-porösen Schicht
MW	Mikrowelle
MWCNT	engl. multi-walled carbon nano tubes / mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren
$NaBH_4$	Natriumborhydrid
NaCl	Natriumclorid
NaOH	Natriumhydroxid
NHE	engl. normal hydrogen electrode / Normalwasserstoffelektrode
Ni	Nickel
$Ni(NO_3)_2$	Nickelnitrat
NP	Nanopartikel
OCV	engl. open circuit voltage / Leerlaufspannung
OER	engl. oxygen evulution reaction / Sauerstoffentwicklungsreaktion
OES	engl. optical emission spectrometry / optische Emissionsspektrometrie
ORR	engl. oxygen reduction reaction / Sauerstoffreduktionsreaktion
PE	Primärelektronenstrahl
Pt	Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen
RDE	engl. rotating disk electrode / rotierende Scheiben Elektrode
RE	Referenzelektrode
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse

RRDE	engl. rotating ring disk electrode / rotierende Ring-Scheiben Elektrode
SE	Sekundärelektronen
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
V	Volt
V	Volumen
vgl.	Vergleich
vs.	Versus
WD	wellenlängendispersiven
WE	engl. working electrode / Arbeitselektrode
XPS	engl. X-ray photoelectron spectroscopy / Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	engl. X-Ray diffraction / Röntgendiffraktometrie

1.Einleitung

Dieses Kapitel behandelt die Motivation und die Zielsetzung dieser Arbeit sowie die Theorie i) der Sauerstoffreduktionsreaktion an Platinkatalysatoren, ii) die Entwicklung von Platin basierenden Katalysatoren und iii) der wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie.

1.1. Motivation

Das Prinzip der elektrischen Energiespeicherung ist seit dem 18ten Jahrhundert bekannt. Alessandro Volta entwickelte die erste funktionierende Batterie, die Volta´sche Säule (ein galvanisches Element aus Kupfer und Zink).[1] Seither wächst der Bedarf an mobilen Energiespeichern in unserem Alltag stetig an. Genauso ist die Nachfrage an stationären Energiespeichermöglichkeiten nicht zu vernachlässigen. Beide Arten sind ein wichtiger Bestandteil für eine erfolgreiche Energiewende, fort von fossilen Brennstoffen hin zu erneuerbaren Energiequellen, wie Solar- und Windenergie sowie Wasserkraft. Inzwischen ist die Forschung nach neuen möglichen Energiespeichern von drängender Bedeutung. In neuen Batterien (elektrochemische Primärzellen und Sekundärzellen) und Brennstoffzellen sollten keine Materialen verwendet werden, welche giftig, teuer und umweltschädlich sind.

Eine *Primärzelle* kann nur einmal entladen werden und wird im geladenen Zustand zusammengebaut. Sie ist nach der Verwendung verbraucht.[2]

Eine *Sekundärzelle* wird auch Akkumulator oder wieder aufladbare Batterie genannt. Durch wieder aufladen kann sie deshalb mehrmals verwendet werden. Auf Sekundärzellen wird im Weiteren nicht eingegangen.[2]

Der schematische Aufbau einer Primärzelle zeigt **Abbildung 1** a). Wesentliche Bestandteile sind die Elektroden (Anode und Kathode) mit dazugehörigem Stromableiter sowie ein Separator und der Elektrolyt. An der *Anode* (Minuspol) findet während dem Entladen die Oxidation statt. Die Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode. An der *Kathode* (Pluspol) findet während dem Entladen die Reduktion statt. Der *Elektrolyt* übernimmt den Ionentransport zwischen den Elektroden. Der *Separator* trennt die beiden Elektroden voneinander und verhindert einen Kurzschluss in der Batterie. Der Separator muss für Ionen durchlässig und chemisch inert sein, d.h. er darf nicht mit der Umgebung der Batterie wechselwirken.[2]

Eine weitere Möglichkeit, chemische Reaktionsenergie in elektrische Energie umzuwandeln ist die *Brennstoffzelle*. Das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle wurde 1838 von Christian Friedrich

Schönbein und Sir William Robert Grove entdeckt.[3] [4] Der schematische Aufbau einer Brennstoffzelle ist in **Abbildung 1** b) dargestellt. Die Elektroden werden dabei stetig mit einem Brennstoff, wie Wasserstoff, und einem Oxidationsmittel, wie Sauerstoff, versorgt. Die Bipolarplatten regeln die Zufuhr von Wasserstoff und Sauerstoff sowie den Abtransport von Reaktionsprodukten (Wasser). Zusätzlich wird Strom und Wärme weitergeführt. An der Anode wird der Wasserstoff oxidiert und an der Kathode der Sauerstoff reduziert. Der Elektrolyt muss ein Protonenleiter sein.

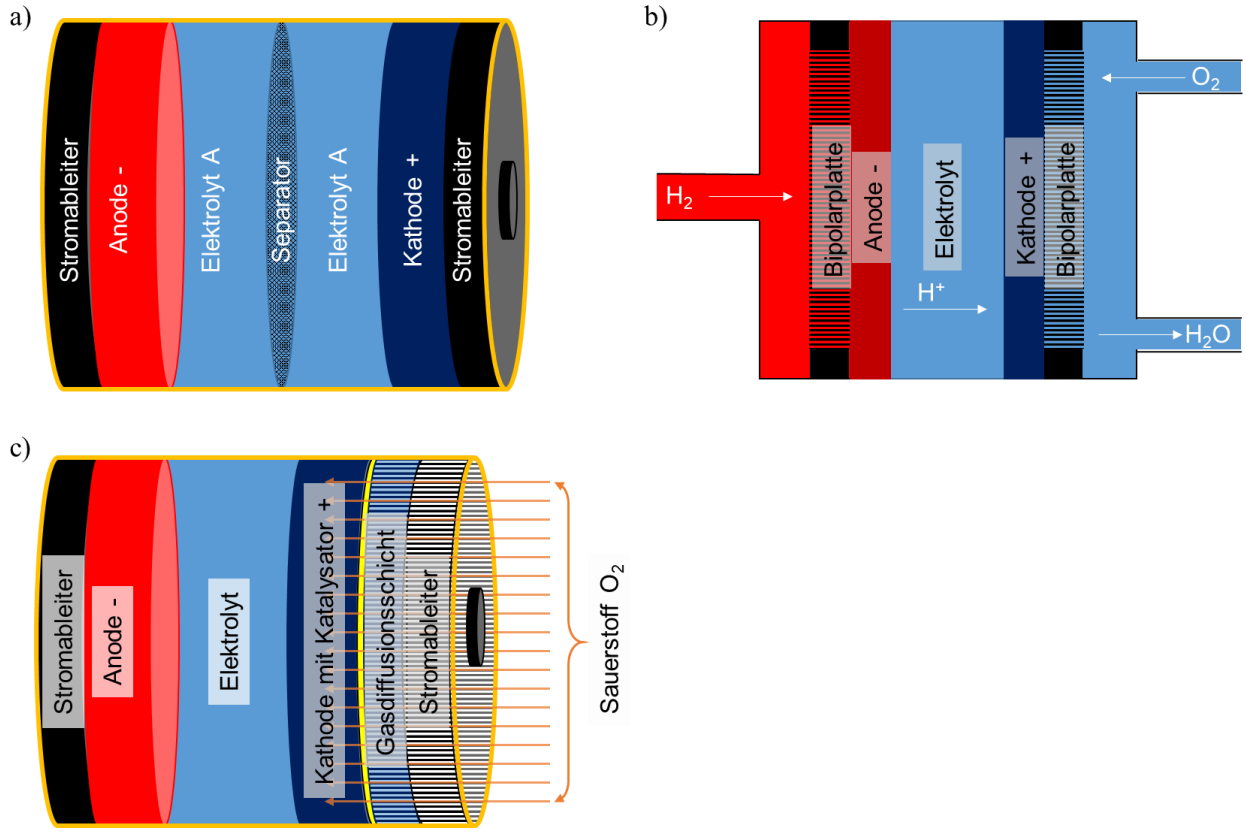


Abbildung 1: *Schematischer Aufbau a) einer Primärzelle (Batterie); b) einer Brennstoffzelle; c) einer Metall-Luft Batterie.*

Ein Hybridsystem zwischen elektrochemischer Zelle, d.h. Batterie und Brennstoffzelle stellt die *Metall-Luft Batterie* dar. Hierbei werden als Elektroden eine Metallanode und eine „Luftkathode“ eingesetzt. Der benötigte Sauerstoff wird von außen hinzugeführt und an der Kathode mit einem Katalysator reduziert. Die kathodische Halbzelle ähnelt dabei der Kathode einer Brennstoffzelle. Das Schema einer Metall-Luft Batterie ist in **Abbildung 1** c) abgebildet. Es können wässrige, aber auch nicht-wässrige Elektrolyte verwendet werden.[5] Der Vorteil dieser Batterie liegt darin, dass für die Zellreaktion der Sauerstoff aus der Umgebungsluft genutzt werden kann. George W. Heise und Erwin A. Schumacher bauten 1932 die erste kommerzielle Zink-Luft Primärbatterie.[6] [7]

Inzwischen wird die Zink-Luft Batterie als Knopfzelle kommerziell eingesetzt. Sie findet hauptsächlich Anwendung als Stromversorgung in Hörgeräten.

- Die Anoden der Zink-Luft Batterie besteht aus einem Gemisch von Zinkpulver, Kaliumhydroxid und einem Geliermittel. Ein Separator auf Basis von Cellulose trennt die Anode von der Kathode. Das Kathodenmaterial setzt sich aus Kohlenstoff und einem Katalysator für die Sauerstoffreduktion zusammen. Das Gemisch ist auf einem Nickelnetz, welches zur elektrischen Leitfähigkeit dient, aufgetragen. Die Leerlaufspannung der Zink-Luft Batterie liegt bei 1,4 V. Die Entladekurve ist flach und zeigt eine durchschnittliche Spannung zwischen 1,1 V und 1,3 V, abhängig von der Entladestromdichte.[8] [9] [10]
- Die wässrige Magnesium-Luft Batterie ist ein weiterer Vertreter der Metall-Luft Batterien und wird bisher nur in Nischenanwendungen, wie für die Stromversorgung von Bojen und Schifffahrtszeichen eingesetzt. An der Kathode wird der gelöste Sauerstoff im Meerwasser reduziert. Als Anode wird Magnesium oder eine Magnesium-Legierung verwendet. Der benötigte Strom in Bojen und Schifffahrtszeichen ist gering, wodurch mit dem Einsatz einer großen Magnesium-Anode eine sehr lange Betriebszeit erreicht wird.[11] Im Vergleich zu Zink zeigt Magnesium eine höhere spezifische Kapazität von 2,2 Ah g^{-1} (Zink: 0,82 Ah g^{-1}).[5] Die Leerlaufspannung der wässrigen Magnesium-Luft Batterie liegt bei 1,6 V [12] und die durchschnittliche Entladespannung liegt zwischen 1,2 V und 1,4 V, abhängig von der Entladestromdichte.[12] [13] Die Magnesium-Luft Batterie kann als eine Art Notfallbatterie für sicherheitsrelevanten Einrichtungen verwendet werden, da sie ohne Elektrolyt eine lange Zeit lagerbar ist. Sobald Strom benötigt wird, kann die Zelle mit Elektrolyt befüllt werden.[11] [14]

Für zukünftige Batterietechnologien ist es von zunehmender Bedeutung, dass Materialien verwendet werden, die kostengünstig, sicher und umweltschonend sind. Abhängig von der Wahl des Leitsalzes sind wässrige Elektrolyte kostengünstig, nicht brennbar, ungiftig und umweltfreundlich. Magnesium ist mit durchschnittlich $2{,}33 \cdot 10^4$ mg pro Kilogramm das siebthäufigste Element in der Erdkruste und mit durchschnittlich $1{,}29 \cdot 10^3$ mg pro Liter das fünfthäufigste Element im Meerwasser [15] und somit nachhaltig verfügbar. Magnesium selbst zeichnet sich durch eine geringe Toxizität aus. Diese Eigenschaften machen die wässrige Magnesium-Luft Primärbatterie attraktiv als zukünftiger Energiespeicher. Die vorliegende Dissertation zielt zu großen Teilen auf die Entwicklung neuer Kathodenmaterialien für das Magnesium-Luft System.

1.2. Die wässrige Magnesium-Luft Primärbatterie

Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau und das Funktionsprinzip einer wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie. Zusätzlich werden die einzelnen Herausforderungen des Systems aufgezeigt.

In der wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie besteht die Anode aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung. Da in einer Metall-Luft Batterie der Reaktionspartner Sauerstoff aus der Umgebungsluft frei zur Verfügung steht, besitzen diese Zellen ein vergleichsweise niedriges Gewicht. Die Batterie zeichnet sich durch niedrige Kosten, sowie durch umweltfreundliche und nicht-toxische Bestandteile aus. **Abbildung 2** zeigt den schematischen Aufbau einer Magnesium-Luft Primärzelle, sowie die an den Elektroden ablaufenden Teilreaktionen und ein vereinfachtes Schema des drei-Phasen-Bereichs an der Kathode. Die Luftkathode setz sich aus einer Katalysator-, einer Gasdiffusions- und einer wasserundurchlässigen Schicht zusammen (vgl. **Abbildung 2**).[5] [14] Der Elektrolyt besteht im Allgemeinen aus einer neutralen oder alkalischen Salzlösung [5] [14], meist Natriumchlorid.

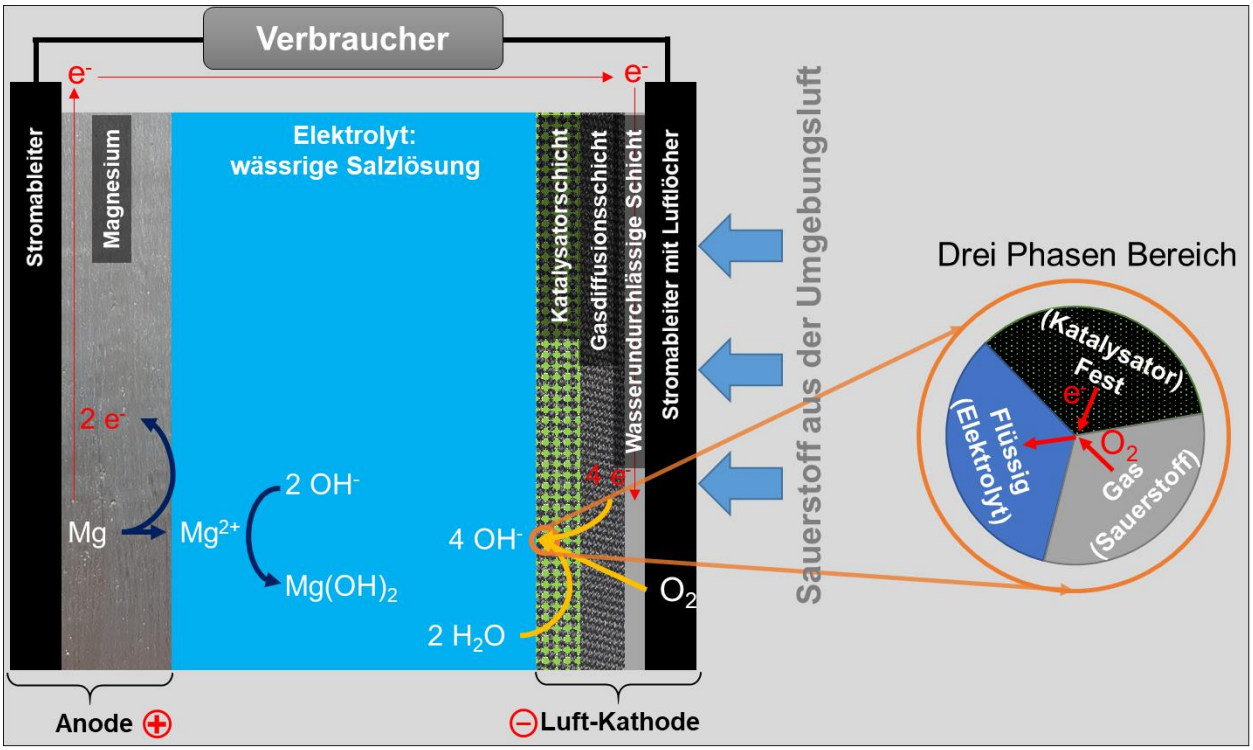


Abbildung 2: *Schematischer Aufbau einer wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie mit vereinfachter Darstellung des drei-Phasen-Bereichs an dem die Sauerstoffreduktion stattfindet.*

$$Anode: 2\,Mg \rightarrow 2\,Mg^{2+} + 4\,e^{-} \quad \text{(I.1)}$$

$$Kathode: O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^{-} \rightarrow 4\,OH^{-} \quad \text{(I.2)}$$

$$Gesamt: 2\,Mg + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Mg(OH)_2 \quad \text{(I.3)}$$

An der Anode (Oxidation, in Gleichung **I.1)** geht Magnesium beim Entladen von der Elektrode in Lösung und gibt zwei Elektronen ab. Die Kathodenreaktion (Reduktion) ist in Gleichung **I.2** dargestellt. Der Sauerstoff aus der Umgebung reagiert mit zwei Wassermolekülen des Elektrolyten (und vier Elektronen) zu vier Hydroxidionen (OH^-). Diese Reaktion läuft nur ab, wenn die drei Phasen Gas-Flüssig-Fest (Sauerstoff, Elektrolyt und Katalysator) gleichzeitig vorliegen (vgl. **Abbildung 2**) und wird Sauerstoffreduktionsreaktion (Eng. oxygen reduction reaction, kurz: ORR) genannt.[14] [16] Die Sauerstoffreduktionsreaktion wird in **Kapitel 1.3** ausführlich behandelt. Die Gesamtreaktion der Magnesium-Luft Primärbatterie ist in Gleichung **I.3** gezeigt. Für die wässrige Magnesium-Luft Zelle ergibt sich aus den einzelnen Elektrodenpotentialen eine theoretische Zellspannung von $E^0 = 3{,}1$ V (Anodenpotential: $E_{\text{Anode}} = -2{,}7$ V, Kathodenpotential: $E_{\text{Kathode}} = 0{,}4$ V).[17] In ihren theoretischen Berechnungen kommen L.D. Chen *et al.* zu dem Ergebnis, dass die Leerlaufspannung der Anode (mit vollständig unterdrückter Korrosion) nicht höher als 1,9 V (theoretisch 2,48 V) und während der Entladung nicht höher als 1,4 V sein kann.[18] Da der wässrige Elektrolyt mit der theoretischen Zersetzungsspannung von Wasser (bei $E_0 = 1{,}23$ V) das Potentialfenster begrenzt und damit die erreichbare Zellspannung. [19] [20] Zusätzlich können der Innenwiderstand der Zelle, der pH-Wert und die Wahl des Elektrodenmaterials die Höhe der Zersetzungsspannung beeinflussen.[21] [22] B. Vaghefinazari *et al.* zeigen in ihrer Arbeit, dass die Zellspannung während der Entladung höher ist, wenn organische Moleküle als Additive im Elektrolyten eingesetzt werden.[23]

Im Potential-pH-Diagramm (oder auch Pourbaix Diagramm) ist der Bereich der thermodynamischen Stabilität des Magnesiums zum wässrigen Elektrolyten dargestellt. **Abbildung 3** a) zeigt ein modifiziertes Pourbaix-Diagramm für Magnesium bei 25 °C. [24] Die gestrichelte Gerade ist der Potentialverlauf von Wasser, unterhalb der Geraden dissoziiert Wasser in Wasserstoff und Hydroxidionen (vgl. Gleichung **I.5**).[25] Bei einem Potential kleiner als – 2,5 V ist Magnesium inaktiv über den kompletten pH-Bereich. Bei einem Potential oberhalb – 2,5 V und einem pH im Bereich von 0 – 11 findet die Korrosion von Magnesium statt und es geht in Lösung (vgl. **Abbildung 3** a) gelber Bereich und Gleichung **I.4**). Ab einem pH-Wert von 11 bildet sich eine gleichmäßige Passivierungsschicht aus $Mg(OH)_2$.[24] Der blaue Bereich in **Abbildung 3** a) zeigt den Potential/pH-Bereich, in dem das Anodenpotential einer wässrigen Magnesium-Luft

Primärbatterie liegt, d.h. ihren Arbeitsbereich. Es wird deutlich, dass nahezu die ganze Fläche im Bereich der Magnesiumkorrosion liegt.

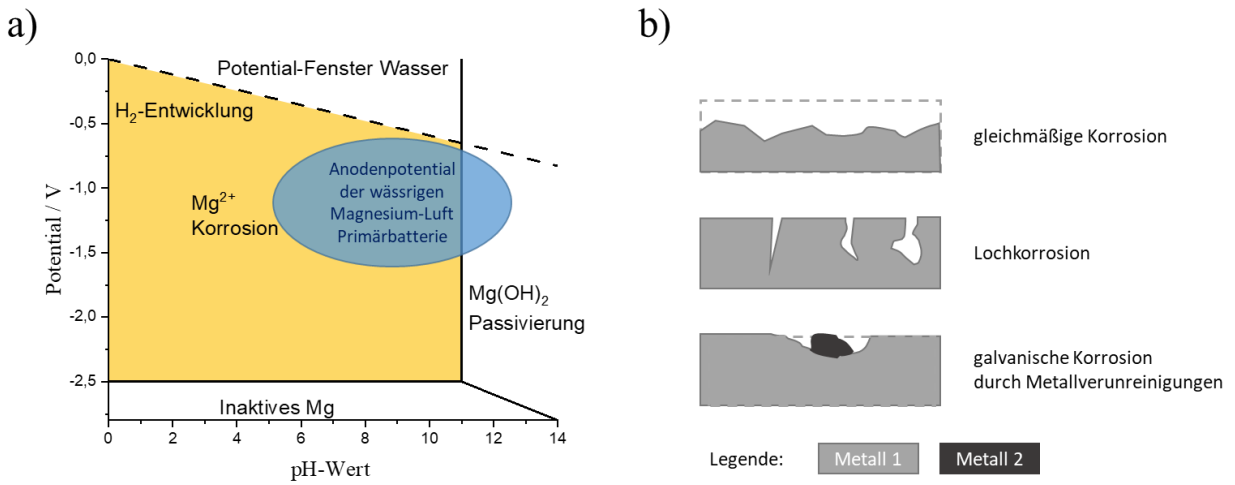


Abbildung 3: *a) modifiziertes Potential-pH (Pourbaix)- Diagramm von Magnesium/Wasser bei 25°C mit gekennzeichnetem Arbeitsbereich einer Anode in einer wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie.[24] b) typische Korrosionsformen an Metalloberflächen.[26]*

Bei der Magnesiumkorrosion handelt es sich um eine unerwünschte Nebenreaktion der Anode mit Wasser, welche einen Effizienzverlust zur Folge hat. Zur Korrosion tragen mehrere Faktoren bei. Zuerst läuft eine Wasserstoffentwicklungsreaktion (Engl. hydrogen evolution reaction, kurz HER) ab, bei der sich auf der Anodenoberfläche mikrogalvanische Zellen bilden, in denen Magnesium oxidiert (vgl. Gleichung **I.4**) und Wasser zu Hydroxidionen und elementarer Wasserstoff reduziert wird (vgl. Gleichung **I.5**). Als Produkt der Korrosion bildet sich in der Zelle Magnesiumhydroxid (vgl. Gleichung **1.6**). Gleichung **I.7** beschreibt die Gesamtkorrosion der HER.[14] Es handelt sich hierbei um eine gleichmäßige Korrosion (vgl. **Abbildung 3** b)).

$$anodische\ Korrosion:\ Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\,e^- \qquad \text{(I.4)}$$

$$kathodische\ Reaktion:\ 2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow\ H_2 + 2\,OH^- \qquad \text{(I.5)}$$

$$Produktbildung\ Korrosion:\ Mg^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow\ Mg(OH)_2 \qquad \text{(I.6)}$$

$$gesamte\ Korrosion:\ Mg + 2\,H_2O \rightarrow\ \ Mg(OH)_2 + H_2 \qquad \text{(I.7)}$$

Einen weiteren Beitrag liefert die galvanische Korrosion (vgl. **Abbildung 3** b)) durch Metallverunreinigungen wie Eisen, Nickel, Kupfer oder Kobalt. Die Stärke der Korrosion korreliert direkt mit der Menge an Verunreinigungen im Magnesium.[14] [27] [28] Einen zusätzlichen Beitrag zur Korrosion können Chlorid-Salze (im Elektrolyten) beisteuern, wenn das Chlorid-Ion die „Passivierungsschicht“ aus $Mg(OH)_2$ angreift. In Anwesenheit von Chlorid-Ionen wird häufig Lochkorrosion beobachtet (vgl. **Abbildung 3** b)).[29]

Verbunden mit der Korrosion zeigen Magnesium und Magnesiumlegierungen den sogenannten Negativdifferenzeffekt (Engl. negative difference effect, kurz NDE), bei dem mit steigenden Potentialen die Korrosion beschleunigt wird. In **Abbildung 4** ist eine schematische Erklärung für das Resultat des NDEs dargestellt.[27]

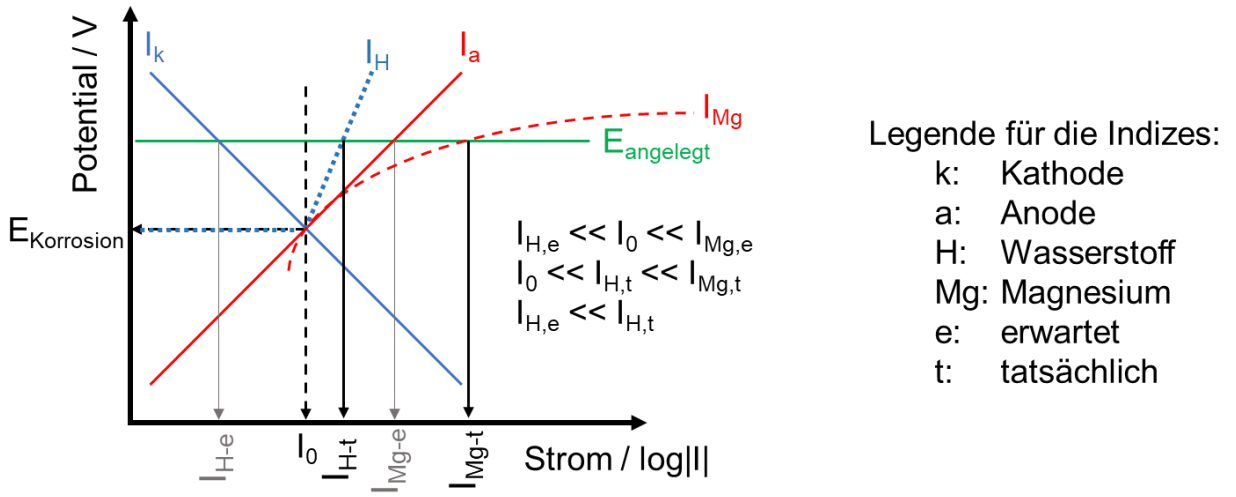


Abbildung 4: *Schematische Erklärung des Negativdifferenzeffektes (NDE). Adaptiert mit Erlaubnis von [27] Copyright © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.*

Die normale anodische bzw. kathodische Korrosion (vgl. Gleichung **I.4** bzw. **I.5**) verläuft als gerade Linie im Potential/Strom-Diagramm (**Abbildung 4**, rote bzw. blaue Linie). An dem Korrosionspotential $E_{Korrosion}$ sind beide Reaktionsgeschwindigkeiten identisch mit dem Gleichgewichtsstrom I_0. Wird das Potential zu einem positiveren Wert $E_{angelegt}$ verlagert, sollte entlang der Geraden der kathodische Strom sinken und der anodische Strom steigen. Der Wert $I_{H,erwartet}$ ist kleiner als I_0 und $I_{Mg,erwartet}$ ist größer als I_0. Dieses normale elektrochemische Polarisationsverhalten zeigen die meisten Metalle, z.B. auch Eisen. [27]

Allerdings zeigt Magnesium im Experiment, dass der kathodische Strom der HER (I_H) nicht sinkt, sondern mit steigendem Potential zunimmt (vgl. **Abbildung 4**, blaue gepunktete Linie). Der tatsächliche Wert für $I_{H,tatsächlich}$ ist sehr viel höher als $I_{H,erwartet}$. Das bedeutet, dass eine Erhöhung des Potentials zu einer größeren Menge an gebildetem elementaren Wasserstoff führt. Eine weitere experimentelle Beobachtung ist, dass die anodische Korrosion (I_{Mg}) viel schneller als erwartet abläuft (vgl. **Abbildung 4**, rote gestrichelte Linie). Der tatsächliche Wert für $I_{Mg,tatsächlich}$ ist viel höher als $I_{Mg,erwartet}$. Das bedeutet, dass eine Erhöhung des Potentials zu einer größeren Menge an gelösten Magnesium und damit zu einer erhöhten Korrosion führt.[27] Trotz zahlreicher Forschungsarbeiten ist der Mechanismus des NDE noch nicht vollständig entschlüsselt. Es wurden

für die Entstehung des Effektes einige Mechanismen vorgeschlagen, die in den Arbeiten von A. Atrens *et al.*[30], S. Bender *et al.*[31] und G. S. Frankel *et al.*[32] zusammengefasst werden.
In wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterien werden reines Magnesium und/oder Magnesiumlegierungen als Anodenmaterial verwendet. Legierungsmetalle wie Al, Mn und Zn reduzieren die unerwünschte Wasserstoffentwicklung.[14] [33] Die Mg-Al-Zn-Legierung AZ31 wird üblicherweise als Anode eingesetzt.[33] [34] Andere Zusammensetzungen von Mg-Legierungen mit Li[35] [36], Pb[37] [38] [39], Ce[35] [37], Ca[40] [41] [42], Sn[43] [44], In[45] [39], Y[46] [37] [36] und Bi[41] wurden ebenfalls hinsichtlich des Entladungs- und Korrosionsverhaltens untersucht.

Dieses Kapitel zeigte das Funktionsprinzip einer wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie und die mit der Anode verbundene Korrosionsproblematik. Mögliche Lösungsansätze wurden kurz aufgezeigt.

1.3. Die Sauerstoffreduktionsreaktion im alkalischen Elektrolyten

Dieses Kapitel beschreibt den Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktionsreaktion an einer Platinelektrode, in einer wässrigen Magnesium-Luft Primärzelle. Am Ende des Kapitels werden Katalysatoren in drei Kategorien eingeteilt und Beispiele aufgezählt.

Die Sauerstoffreduktionsreaktion ist die Reaktion an der Kathode für Metall-Luft Batterien und Brennstoffzellen. Allgemein gesagt wird der Sauerstoff verbraucht. Die ORR an der Kathode beinhaltet dabei einen Übertrag von vier Elektronen zu einem Sauerstoffmolekül (O_2). Diese Reaktion kann direkt oder über mehrere Stufen ablaufen und ist komplex. In **Abbildung 5** ist ein allgemeines Reaktionsschema der Sauerstoffreduktion für Platin-basierende Katalysatoroberflächen von N.A. Anastasijević *et. al.* dargestellt[47]. Die Indizes „Bulk“ steht für den Elektrolyten, „*“ steht für nahe an der Elektrodenoberfläche, „ads“ für adsorbiert und „s-ads“ für stark adsorbiert. Jeder Reaktionsschritt besitzt eine eigene Geschwindigkeitskonstante k_x (x: Nummerierung der Reaktionsschritte).

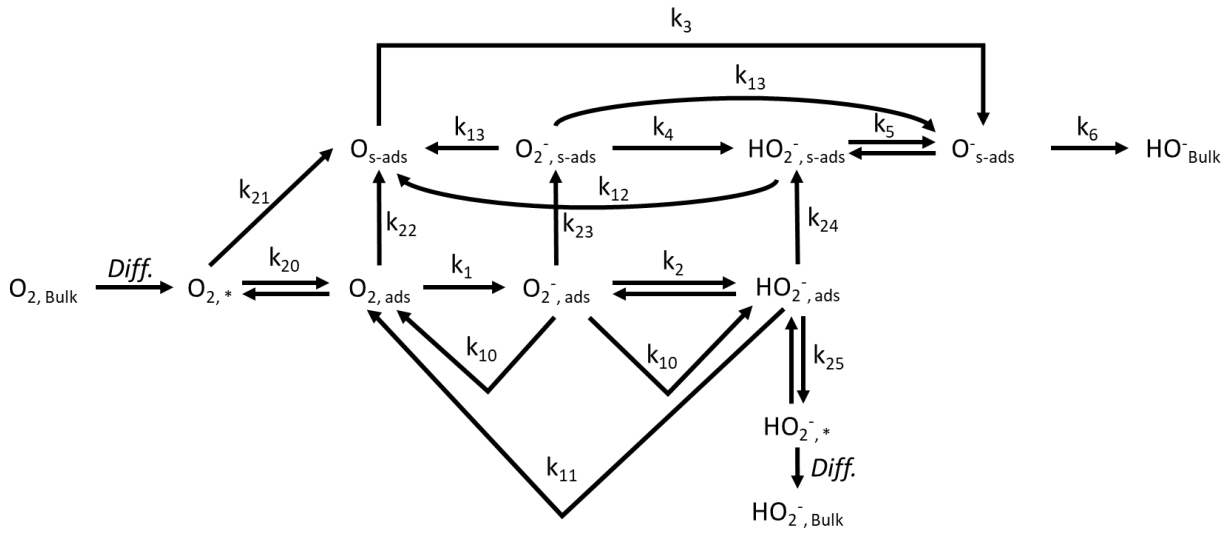


Abbildung 5: *Allgemeines Reaktionsschema der Sauerstoffreduktion (OOR) für Pt-basierte Katalysatoroberflächen. Adaptiert mit Erlaubnis von [47]. Copyright 1987 Elsevier.*

Dieses komplexe Reaktionsschema kann stark vereinfacht werden, wenn davon ausgegangen wird, dass nur die Reaktionsschritte über k_1 bis k_6; (vgl. **Abbildung 5**) als maßgebende Reaktionsschritte für die ORR betrachtet werden. Der vereinfachte Reaktionsmechanismus ist in **Abbildung 6** dargestellt[48]. Es wird unterschieden zwischen einem direkten Vier-Elektronentransfer (rot, k_1) und einem Zwei-Stufen Zwei-Elektronentransfer (blau, k_2 und k_3).

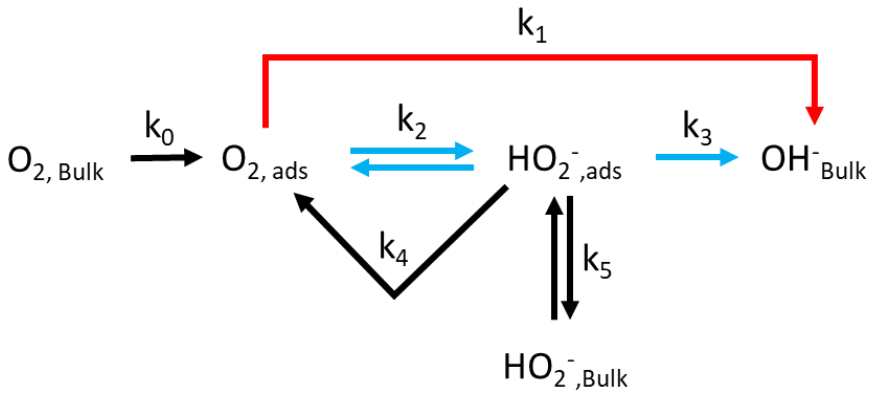


Abbildung 6: *Vereinfachter Reaktionsmechanismus der ORR in basischen Elektrolyten mit 4e⁻-Sauerstoffreduktion (rot, k_1) und 2-Schritt-2e⁻-Sauerstoffreduktion (blau, k_2 und k_3). Adaptiert mit Erlaubnis von [48]. Copyright 2015 The Electrochemical Society.*

In beiden Reaktionsmechanismen muss zunächst der Sauerstoff an der drei-Phasen-Grenze adsorbiert werden (k_0). Bei der Hauptreaktion einer Vier-Elektronentransferreaktion (vgl. **Abbildung 6**, rot k_1) wird das adsorbierte Sauerstoffmolekül mit Hilfe von zwei Wassermolekülen und vier Elektronen direkt zu vier Hydroxidionen reduziert (vgl. Gleichung **I.8**). Diese Reaktion hat ein Standardpotential von 0,401 V vs. NHE (d.h. Normalwasserstoffelektrode).[48] Bei der 2-Stufen-2-Elektronen-Sauerstoffreduktion (vgl. **Abbildung 6**, blau k_2 und k_3) wird im ersten Schritt das adsorbierte Sauerstoffmolekül mit Hilfe von einem Wassermolekül und zwei Elektronen zu einem Hydroxidion und einem Wasserstoffperoxidanion reduziert (vgl. Gleichung **I.9**). Das Standardpotential dieser Reaktion beträgt -0,065 V vs. NHE.[48] Im zweiten Schritt wird das Wasserstoffperoxidanion mit Hilfe von einem Wassermolekül und zwei Elektronen zu drei Hydroxidionen reduziert(vgl. Gleichung **I.10**). Das Standardpotential dieser Reaktion beträgt 0,867 V vs. NHE.[48] Das Wasserstoffperoxidanion kann mit einem weiteren Wasserstoffperoxidanion zu zwei Hydroxidionen und einem Sauerstoffmolekül zerfallen (vgl. Gleichung **I.11**).

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^- \qquad \text{(I.8)}$$

$$O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow HO_2^- + OH^- \qquad \text{(I.9)}$$

$$HO_2^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow 3\,OH^- \qquad \text{(I.10)}$$

$$2\,HO_2^- \rightarrow 2\,OH^- + O_2 \qquad \text{(I.11)}$$

Der Katalysator hat ebenfalls einen Effekt auf den Reaktionsmechanismus der ORR. Der elektrokatalytischer Elektronentransfermechanismus für die ORR auf Platin in alkalischem Medium unter der Annahme einer Endadsorption von O_2 an einem einzelnen aktiven Platin-

Zentrum innerhalb der inneren Helmholzschicht, ist in **Abbildung 7** a) dargestellt. Es handelt sich dabei um eine direkte Vier-Elektronentransferreaktion ohne Desorption von Zwischenstufen, wie z.B. über das Wasserstoffperoxidanion.

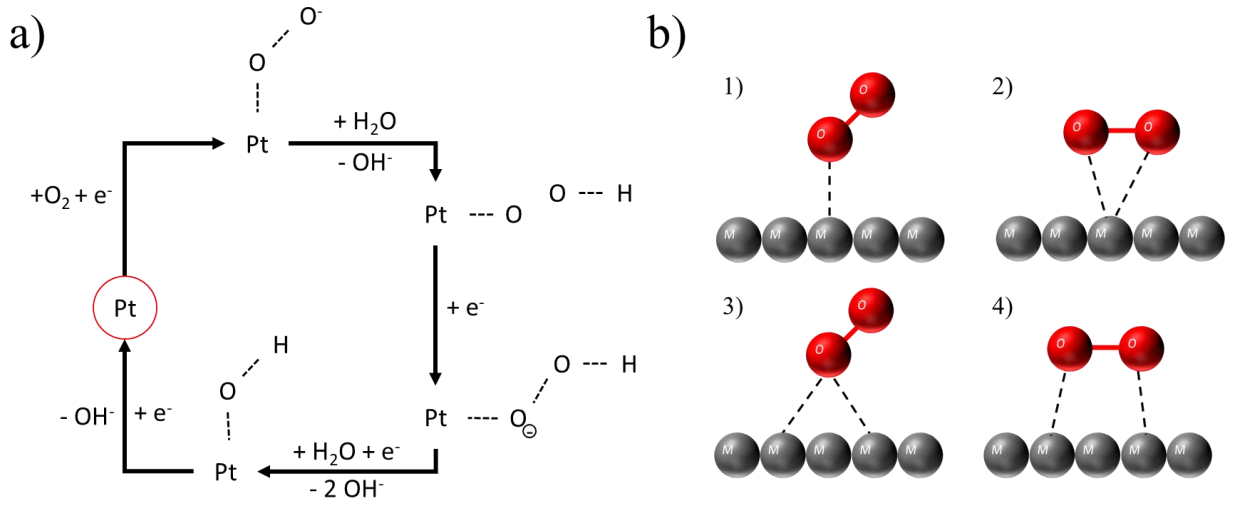


Abbildung 7: *a) : Elektrokatalytischer Elektronentransfermechanismus für die ORR auf Pt im alkalischen Medium unter der Annahme einer Endadsorption von O_2 an einem einzelnen aktiven Pt-Zentrum innerhalb der inneren Helmholzschicht. Adaptiert mit Erlaubnis von [49]. Copyright 2012 Hindawi Publishing Corporation. b) Adsorptionsmöglichkeiten für Sauerstoff (rot) auf Metalloberfläche (grau) 1) Endadsorption auf einem Metallatom, 2) Seitenadsorption auf einem Metallatom , 3) Brückenendadsorption auf zwei Metallatomen und 4) Brückenseitenadsorption auf zwei Metallatomen [5].*

Im ersten Schritt (Startpunkt ist das Pt im roten Kreis) adsorbiert molekularer Sauerstoff auf einem freien aktiven Platinzentrum (vgl. Gleichung **I.12)** und wird dann mit Hilfe von einem Wassermolekül und zwei Elektronen zu einem adsorbierten Wasserstoffperoxidanion und einem Hydroxidion reduziert (vgl. Gleichung **I.13**). Im letzten Schritt wird das adsorbierte Wasserstoffperoxidanion mit Hilfe von einem Wassermolekül und zwei Elektronen zu drei Hydroxidionen reduziert (vgl. Gleichung **I.14**). An dem freien aktiven Platinzentrum kann der katalytische Zyklus nun von neuem beginnen.[49]

In **Abbildung 7** b) sind die verschiedenen Adsorptionsmöglichkeiten für ein Sauerstoffmolekül (rot) auf einer Metalloberfläche (grau) gezeigt [5]. Es besteht die Möglichkeit einer Endadsorption auf einem Metallatom (1) oder auf zwei Metallatomen (3) sowie einer Seitenadsorption auf einem Metallatom (2) oder auf zwei Metallatomen (4). Bei der Endadsorption adsorbiert das Sauerstoffmolekül über ein Sauerstoffatom und bei der Seitenadsorption über beide Sauerstoffatome. Die verschiedenen Konfigurationen zeigen unterschiedliche Adsorptionsbindungsenergien, die Endadsorption auf zwei Metallatomen wird dabei favorisiert.[50]

$$O_2 \rightarrow O_{2,ads} \quad \text{(I.12)}$$

$$O_{2,ads} + H_2O + 2\,e^- \rightarrow (HO_2^-)_{ads} + OH^- \quad \text{(I.13)}$$

$$(HO_2^-)_{ads} + H_2O + 2\,e^- \rightarrow 3\,OH^- \quad \text{(I.14)}$$

$$Gesamt: O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^- \quad \text{(I.15)}$$

Die Kathode in einer wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie stellt einen kritischen Teil des Gesamtsystems dar. Um eine hohe Leistung der ORR und für die Zelle zu erreichen, muss die Aktivität der Kathode durch Katalysatoren optimiert werden, um so eine der wichtigsten kinetischen Barrieren für den Elektronenfluss im Stromkreis zu erniedrigen. Es können verschiedene Materialien als Katalysator eingesetzt werden, die sich in drei Kategorien unterteilen lassen.

Zur ersten Kategorie gehören metallfreie Materialien auf Basis von Kohlenstoff. Sie sind kostengünstig, zeigen aber eine geringe elektrochemische Aktivität gegenüber klassischen Edelmetallen, da der Zwei-Elektronenprozess bevorzugt wird. Es können Ruße, poröse Kohlenstoffe, aktivierte Kohlenstoffe, Kohlestofffasern, Graphit, Graphen oder Kohlenstoffnanoröhren verwendet werden, welche durch negative oder positive Dotierung modifiziert werden können. Für die Dotierung werden häufig Heteroatome wie Bor [51] [52] [53], Stickstoff[54] [55] [56] [57], Sauerstoff[58] [59], Fluor[60] [61] [62] [63], Phosphor[64] [65] [66] [67] [68] und Schwefel[69] [70] [71] verwendet, um die katalytischen Eigenschaften zu steigern. Es wird davon ausgegangen, dass die gleichzeitige Dotierung mit zwei oder mehr Elementen einen synergetischen Effekt erzeugt und die elektrochemische Aktivität verbessert.[72] [73] [74] [75] [76]

Die zweite Kategorie beinhaltet Materialien, die auf Übergangsmetallen (ÜM), wie z.B. Mangan oder Nickel, auf einem Trägermaterial basieren. Es können reine Metalle[77] aber auch Legierungen[78] sowie Oxide[79], Carbide[80] und Nitride[81] eingesetzt werden.[82] Diese Materialien sind kostengünstiger als Edelmetalle und können eine höhere chemische Stabilität aufweisen. Die katalytische Aktivität ist ähnlich der des Platins, allerdings zeigen die Materialen meist ein niedrigeres Anfangspotential in der ORR. Ein Nachteil der Metalloxide ist ihre schlechtere elektrische Leitfähigkeit.

Zur dritten Kategorie zählen Edelmetalle. Auf den Standardkatalysator Platin und seine Legierungen wird ausführlich in **Kapitel 1.4** eingegangen. Andere Edelmetalle wie Palladium[83] [84] [85] [86] [87], Gold[88] [89] [90] [91] [92] [93],Silber[87] [94] [95] [96] und die dazugehörigen Legierungen finden ebenfalls als Katalysator Verwendung. Der Vorteil der Edelmetalle ist die Begünstigung des idealen Vier-Elektronenprozesses und somit eine sehr gute katalytische Aktivität

in der ORR. Die hohen Kosten dieser Materialien und ihre geringe Verfügbarkeit sind bedeutende Nachteile.

Dieses Kapitel beschrieb Reaktionsmechanismen der Kathodenreaktion in einer wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Katalysatoren entwickelt, welche auf Platin basieren, da diese Katalysatoren wie zuvor gezeigt, die vier-Elektronentransferreaktion bevorzugen und eine sehr gute elektrochemische Aktivität bezüglich der ORR aufweisen. Im nächsten Kapitel werden Möglichkeiten aufgezeigt, wie die benötigte Katalysatormasse und vor allem der Pt-Anteil reduziert werden können.

1.4. Platin-basierende Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion

Dieses Kapitel zeigt einen Weg zur Weiterentwicklung von reinen Platin hin zu platinärmeren effizienten und langlebigen Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion. Dabei werden einige Beispiele aus der Literatur aufgezeigt, wie die Struktur und Zusammensetzung von modernen Pt-basierenden Katalysatoren modifiziert werden können.

Platin basierende Katalysatoren sind die am häufigsten eingesetzten Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion in Forschung und Industrie. Während zu Beginn ihrer Entwicklung Platindraht als Katalysator verwendet wurde[4], wurden in den ersten Brennstoffzellen bereits Platinpartikel als Elektrodenmaterial eingesetzt. Diese hatten allerdings den Nachteil, während des Betriebs der Zelle zu größeren Partikeln zu agglomerieren. Durch die damit einhergehende Oberflächenverkleinerung verringerte sich ihre katalytische Aktivität und damit insgesamt die ORR.[97] Eine Methode, die Agglomeration und gleichzeitig die eingesetzte Platinmenge zu reduzieren, ist die Verwendung von Kohlenstoffträgermaterialen mit großen Oberflächen. Dazu zählen Ruße (Engl. carbon black, kurz CB)[98], Kohlenstoffnanoröhren (Engl. carbon nanotubes, kurz CNT)[99] [100], Kohlenstoffnanofasern (Engl. carbon nanofibers, kurz CNF)[100] [101] [102] oder Graphen (G)[102] [103]. Die Verwendung von Kohlenstoffträgermaterialien bringt weitere Vorteile mit sich, durch ihre sehr gute elektrische Leitfähigkeit, ihre hohen spezifischen Oberflächen und eine bessere Stabilität des Katalysatormaterials bezüglich der Agglomeration von Platinpartikeln.[97] **Abbildung 8** zeigt schematisch, wie der Metallgehalt eines Katalysators durch den Einsatz von Trägermaterialien und Reduzierung der Metallpartikelgröße verringert werden kann. Bei der Verwendung von größeren Metallpartikeln bzw. einer Metallelektrode ist der Anteil an inaktivem Metall, welches keinen Kontakt zum Elektrolyten aufweist, (vgl. **Abbildung 8** a)) sehr hoch. Durch die Verwendung eines Trägermaterials können Metallpartikel homogen darauf verteilt und gleichmäßig vom Elektrolyten benetzt werden (vgl. **Abbildung 8** b)). Allerdings zeigen große Metallpartikel ein ungünstiges Verhältnis zwischen dem Volumen und den Metallatomen an der Oberfläche (vgl. **Abbildung 8** d)). Durch die Verwendung von Nanopartikeln kann dieses Verhältnis deutlich verbessert werden. Somit kann mit einer geringeren Masse an Metall eine größere Metalloberfläche im Katalysator erreicht werden (vgl. **Abbildung 8** c) und d)). Eine weitere Methode zu Reduzierung des Katalysatormetalls ist die Herstellung von Kern-Schale Partikeln (Engl.: core-shell, vgl. **Abbildung 8** d)). Der Kern wird dabei aus einem kostengünstigeren Metall (M1) gebildet und die Hülle besteht aus dem katalytisch aktiven

Metall (M2). Abhängig von der Dicke der Schale kann mit wenig Volumen eine große Oberfläche erzeugt werden.

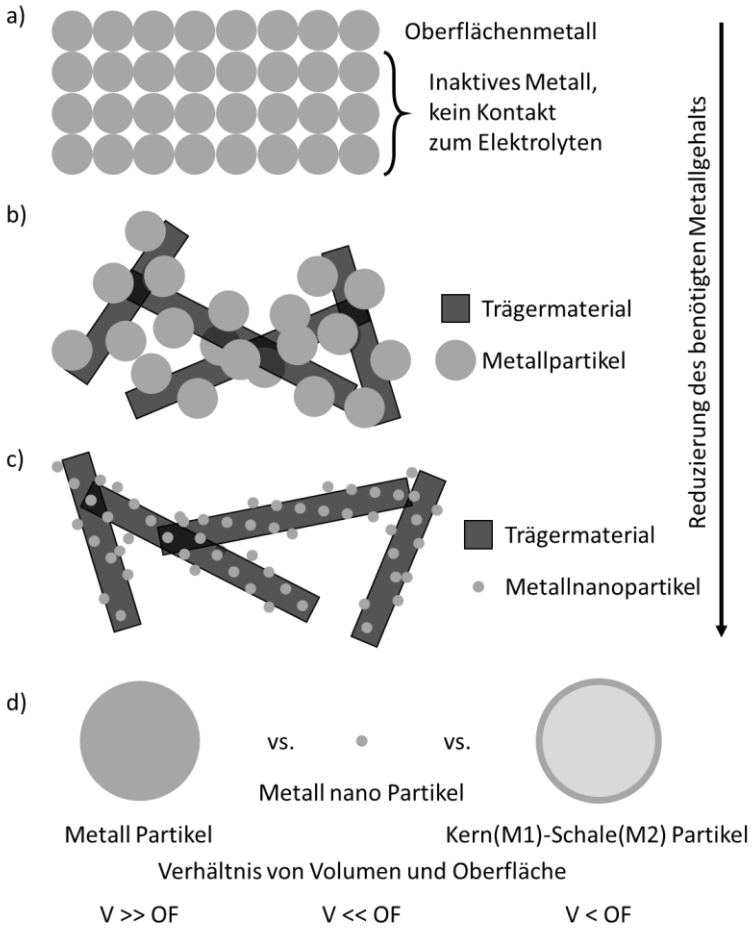


Abbildung 8: *a)-c) schematische Darstellung der Methode zur Reduzierung des Metallgehalts. d) schematische Darstellung des Verhältnisses von Volumen (V) und Oberfläche (OF) von Metallpartikeln.*

Ein stabiler Platinkatalysator muss seine Aktivität über einen längeren Zeitraum (Haltbarkeit) erhalten und einen Leistungsverlust während des Betriebs vermeiden. Makroskopisch verliert der Katalysator während des Betriebs an elektrochemisch aktiver Oberfläche (Engl. electrochemical active surface area, kurz ECSA), was seine Leistung reduziert.

In **Abbildung 9** sind verschiedene Mechanismen schematisch dargestellt, die den Verlust der katalytischen Aktivität zur Folge haben.[104] **Abbildung 9** a) stellt die Platinauflösung im Elektrolyten dar. Es wird davon ausgegangen, dass die Auflösung von sehr kleinen Platinpartikeln (Pt-Partikel) bevorzugt wird, da diese eine höhere Oberflächenenergie besitzen als Bulk-Pt (Gibbs-Thomson Effekt).[104] [105] [106] [107] Falls das gelöste Platin sich wieder auf einen größeren Pt-Partikel ablagert, ergibt sich ein deutliches Partikelwachstum. Dieser Prozess wird

Ostwald-Reifung genannt (vgl. **Abbildung 9** d)). Dabei kann zwischen einem 3 D Mechanismus über Diffusion durch den Elektrolyten oder einem 2 D Mechanismus über Diffusion auf dem Trägermaterial unterschieden werden.[104] [106] [107] Weitere Abbau-Phänomene beginnen mit der Kohlenstoffkorrosion in Anwesenheit von Sauerstoff (vgl. **Abbildung 9** e)).[104] [106] [107] Durch die Korrosion des Trägermaterials kann die Wechselwirkung zwischen Pt-Partikel und Kohlenstoff abgeschwächt werden und die Migration der Pt-Partikeln wird gefördert. Diese Partikel können zu größeren Pt-Partikel agglomerieren oder verschmelzen (vgl. **Abbildung 9** c)).[104] [106] [107] Ein weiterer Effekt der Kohlenstoffkorrosion ist eine Pt-Partikelablösung durch Kontaktverlust von Pt-Partikeln zum Trägermaterial (vgl. **Abbildung 9** b)).[104] [106] [107]

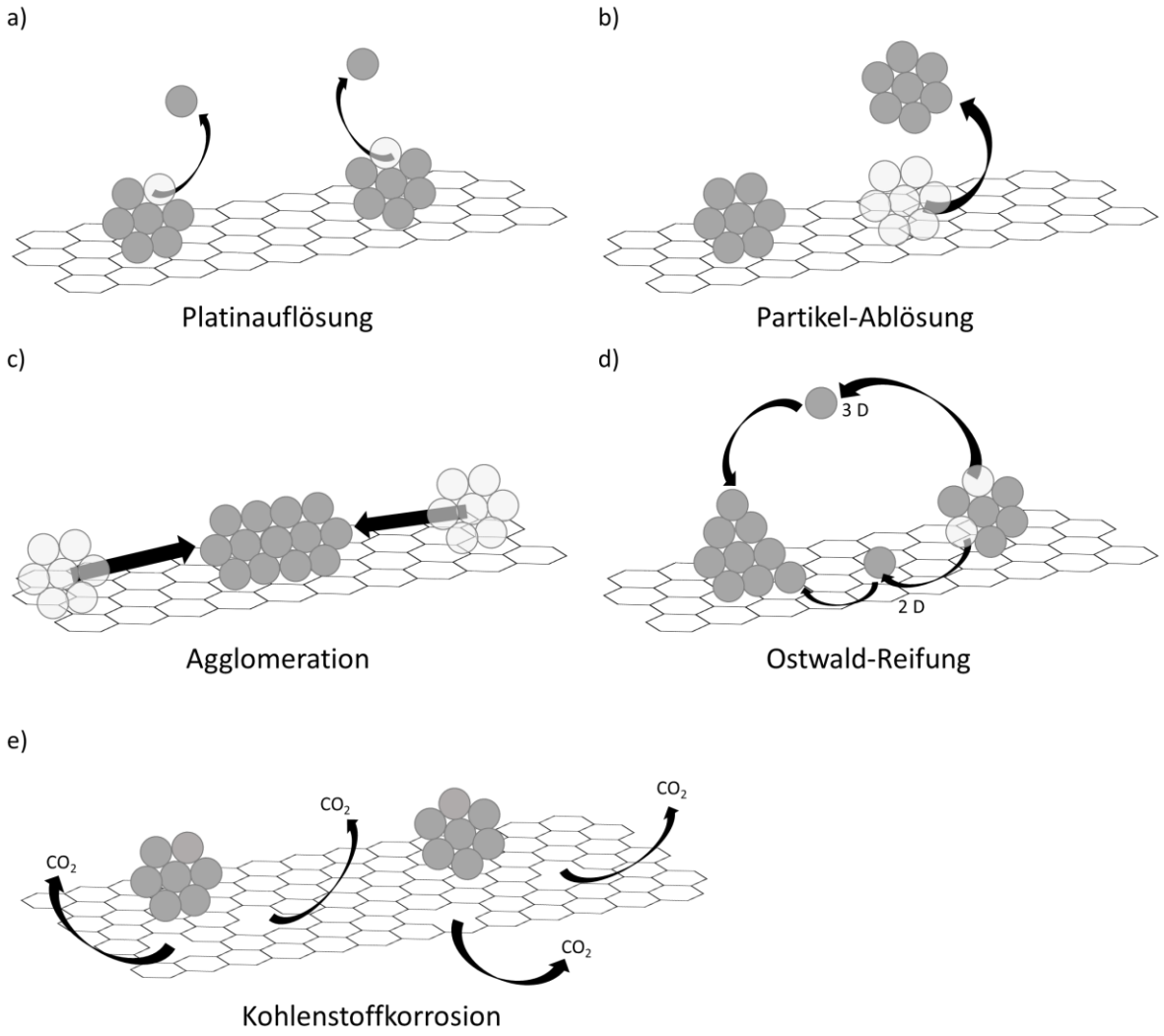


Abbildung 9: *Schematische Darstellung von a)-d) verschiedenen Abbau-Mechanismen von Platinpartikeln. und e) Kohlenstoffkorrosion. Adaptiert mit Erlaubnis von [104] Copyright 2014 Beilstein-Institut.*

Der Platingehalt kommerzieller Katalysatoren in der Kathode von Brennstoffzellen wurde inzwischen von anfänglichen 28 mg $_{Pt}$ cm^{-2} (1960)[108] auf weniger als 0,4 mg $_{Pt}$ cm^{-2} (2006)[109] um 98,6 % reduziert. Die Leistungsdichte konnte trotz sinkendem Platingehalt von 100 W L^{-1} (1989) auf 1,1 kW L^{-1} (1996) gesteigert werden.[108] Das US-amerikanische Energieministerium hat einen mehrjährigen Forschungs- und Entwicklungsplan für die Brennstofftechnologien erstellt, mit dem Ziel den Platingehalt bis 2020 auf unter 0,125 mg $_{Pt}$ cm^{-2} zu reduzieren, bei einer Leistungsdichte von 2,25 kW L^{-1}.[110]

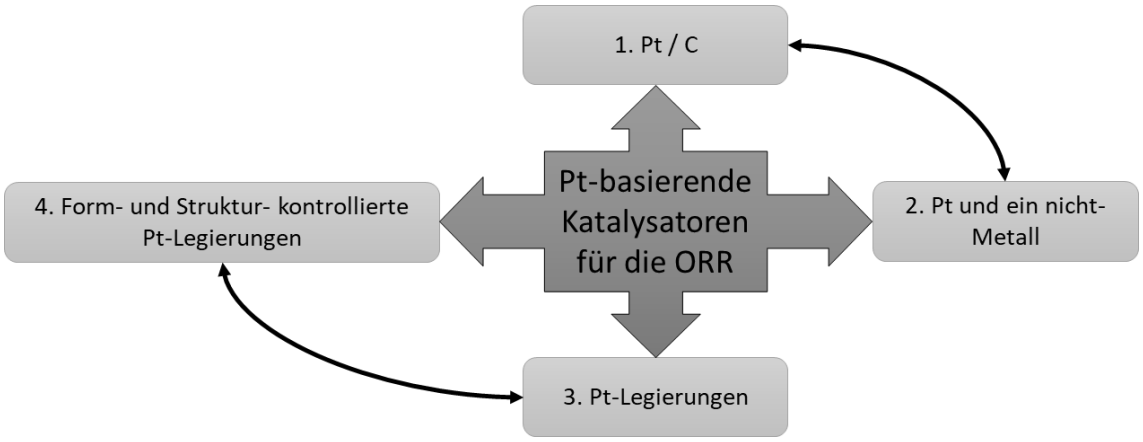


Abbildung 10: *Schematische Einteilung von Katalysatoren auf Basis von Platin.*

Platinkatalysatoren nach dem aktuellen Stand der Technik bestehen meist aus Nanopartikeln und können in vier Kategorien gegliedert werden (vgl. **Abbildung 10**). Bei der ersten Kategorie handelt es sich um reine Platinkatalysatoren auf verschiedenen Kohlenstoffträgermaterialien. Ein Beispiel von Yu *et al.* [111] hierfür sind Platin „Nanoblumen“ (Engl. nanoflowers) auf CB synthetisiert und charakterisiert mit einer Partikelgröße von 27 nm. Eine gleichmäßige Verteilung der Nanopartikel trägt zu einer guten flächen- und massenspezifischen Aktivität in der Sauerstoffreduktion bei. Watanabe *et al.* [112] untersuchten den Einfluss der Größe von Platin-Nanopartikeln (Pt-NP) auf CB bezüglich der katalytischen Aktivität und Haltbarkeit. Sie zeigten, dass fein dispergierte Nanopartikel mit einer kleineren Partikelgröße eine bessere Aktivität und Haltbarkeit aufwiesen. In der Zusammenfassung von Luo *et al.* [113] wurde der Effekt von unterschiedlichen Trägermaterialien auf die Haltbarkeit von Platin-Nanopartikeln untersucht. Sie zeigten, dass das Anfangspotential der Kohlenstoffkorrosion bei Kohlenstoffnanoröhren größer war, als bei CB. Dadurch zeigten CNTs und „mehrwandige“ (Engl. multi walled, kurz MW) CNTs eine geringere Agglomeration der Platinpartikel. Beispielsweise konnten Shao *et al.* [114] nachweisen, dass Platin-Nanopartikel auf CNTs 1,9-mal stabiler waren als auf CB. Ein weiteres vielversprechendes

Trägermaterial ist Graphen, welches durch eine sehr hohe spezifische Oberfläche, gute elektrische Leitfähigkeit und stabile physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu anderen sp^2 gebundenen Kohlenstoffmaterialien überzeugt.[115] Bertin *et al.* [116] verdeutlichen in Langzeitstabilitätstests, dass Pt-NP auf Graphen einen geringeren Verlust der katalytisch aktiven Oberfläche im Vergleich zu Pt-NP auf kommerziellem CB Vulcan C aufwiesen.

Die zweite Kategorie beinhaltet eine Kombination von Platin und einem metallfreien Material, wie zum Beispiel Carbide und Nitride oder dotierte Kohlenstoffmaterialien. Kuttiyiel *et al.* [117] synthetisierten Janus-Nanopartikel von Pt auf Fe-N-C. Die Nanopartikel zeigten eine Verbesserung der Massenaktivität mit zunehmender Zyklenzahl, im Gegensatz dazu nimmt die Massenaktivität von kommerziellen Pt/C Katalysatoren mit der Zeit ab. Xiong *et al.* [118] stellten Pt-NPs auf N-dotierten Graphennanoblättern (Engl. graphene nanoleafs) mit eingelagerten Kohlenstoffkugeln (Engl. carbon spheres) her. Die katalytische Aktivität in der ORR war höher als bei vergleichbaren kommerziellen Pt/C-Katalysatoren.

Zur dritten Kategorie der Pt-basierenden Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion gehören Platinlegierungen, welche weiter unterteilt werden in binäre Legierungen und Mehrkomponentenlegierungen. Die Verwendung von einem oder mehreren Metallen reduziert den benötigten Pt-Gehalt und kann so die Kosten des Katalysators senken. Zusätzlich können die elektronischen Eigenschaften sowie die Gitterabstände modifiziert werden, sodass die katalytische Aktivität erheblich gesteigert werden kann. Für binäre Legierungen können andere Edelmetalle, wie Gold, Palladium[119] [120] [121] [122], Ruthenium[123] [124] und Silber[125] [126] [127] [128] [129] oder Übergangsmetalle verwendet werden. Beispiele für PtAu-Legierungen sind in der zusammenfassenden Arbeit von Yin *et al.* [130] beschrieben. Die Übergangsmetalle Ni, Cu, Fe und Co zeigen in Legierungen mit Pt eine höhere katalytische Aktivität als andere d-Metalle.[97] [131] Henning *et al.* [132] synthetisierten ein Pt_3Ni Aerogel ohne Trägermaterial mit hoher Porosität, welches eine gute Haltbarkeit und eine 2,5 fache oberflächenspezifische ORR-Aktivität im Vergleich zu kommerziellen Pt/C aufwies. Park *et al.* [133] untersuchten die elektrochemische Aktivität in der ORR von verschiedenen durch elektrophoretische Abscheidung hergestellten PtCu-Legierungen. Legierungen mit einem Cu-Gehalt von 20-40 % zeigten eine nadelartige Struktur, wohingegen die anderen Zusammensetzungen nur runde Nanopartikel zeigten. Alle Legierungen hatten eine deutlich bessere katalytische Aktivität. In den Arbeiten von Vinayan *et al* [134] [135] wurden Pt_3Co auf MWCNTs und Pt_3Fe auf ein Gemisch aus N-dotierten Graphen und MWCNTs auf ihre elektrochemische Aktivität untersucht. Durch eine homogene

Verteilung der Nanopartikel (3-4 nm) konnte eine bis zu 5-mal höhere Leistung im Vergleich mit kommerziellen Pt-Katalysatoren erreicht werden. Eine Mehrkomponentenlegierung aus Pt_2NiCo wurde von Alfaro-López *et al.* [136] synthetisiert. Die Nanopartikel hatten eine Partikelgröße von 10 nm und waren gleichmäßig auf Vulcan XC72-R verteilt. Die Pt_2NiCo-NPs zeigten eine 6-fach höhere oberflächenspezifische- und eine 2-fach höhere massenspezifische-Aktivität als ein vergleichbarer kommerzieller Pt/C Katalysator.

In der vierten Kategorie befinden sich Pt-Legierungen mit definierter Morphologie. Kong *et al.* [137] synthetisierten $Pt_{1,5}Ni$ Oktaeder mit einer sehr dünnen Pt-reichen Hülle auf Vulcan XC72-R. Die gleichmäßig verteilten Nanooktaeder zeigten eine deutlich verbesserte Aktivität in der ORR und übertrafen kommerzielle Pt/C Katalysatoren in ihrer Massen- und Oberflächenaktivität um den Faktor 10 bzw. 20. Ebenfalls auf Vulcan XC72-R stellten Liu *et al.* [138] Pt_3Ni Polyeder mit einer Partikelgröße von 8,7 nm her. Die Polyeder wiesen eine hohe Haltbarkeit und eine hohe katalytische Aktivität in der ORR. Yang *et al.* [139] stellten PtFe Nanohohlpartikel durch Reduktion eines Gemisches aus Pt und Fe_3O_4 auf Ketjenblack mit Wasserstoff her. Die PtFe Nanohohlkugeln zeigten eine signifikant bessere Aktivität in der ORR als kommerzielle Pt/C Katalysatoren unter gleichen Bedingungen. Liu *et al.* [140] produzierten PtCo Nanodrähte (Engl. nanowires) mit einer Dicke von 2 nm und einer Länge von 30 nm mithilfe von Oleyamin als Lösungsmittel und $Cr(CO)_6$ als Reduktionsmittel. Die Nanodrähte zeigten eine 3-mal höhere Massenaktivität in der ORR und eine längere Haltbarkeit als vergleichbare kommerzielle Pt/C-Katalysatoren. Weitere Beispiele aller Kategorien können in den zusammenfassenden Arbeiten von Sui *et al.* [141], Zhang *et al.* [142] sowie Mahata *et al.* [143] und Ren *et al.* [97] gefunden werden.

Dieses Kapitel zeigte verschiedene Beispiele für Pt-ÜM-Legierungen mit verschiedener Morphologie, welche sehr gute katalytischen Eigenschaften aufwiesen. Die in dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Katalysatoren basieren auf den Metallen Pt und Co. In einer Weiterentwicklung wird in dieser Arbeit neben Pt auch der Anteil an Co reduziert und durch Fe und Ni ersetzt.

1.5. Zielsetzung

Der Überblick aus den vorangegangen Theorieabschnitten zeigt die Vielseitigkeit der Herausforderungen in der wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie und der Sauerstoffreduktion an der Kathode. Durch die hohe Anzahl an Forschungsarbeiten im Bereich der Brennstoffzelle können einige Erkenntnisse genutzt werden, um ein geeignetes Katalysatormaterial für die Magnesium-Luft Zelle herzustellen. Übergeordnetes Ziel der Arbeit ist es, einen platin-basierten Katalysator für die Kathode der wässrigen Magnesium-Luft Primärzelle zu entwickeln, welche mit Salzwasser oder Industrieabwässer betrieben werden kann. Um eine möglichst hohe katalytische Aktivität zu erzielen, soll im Rahmen dieser Arbeit die Partikelgröße minimiert (2-10 nm) und als Trägermaterial sollen mehrwandige Kohlestoffnanoröhren (MWCNTs) verwendet werden, da diese, wie in **Kapitel 1.4** bereits beschrieben, eine höhere Stabilität gegenüber Kohlenstoffkorrosion als andere Kohlenstoffe aufweisen. Das Übergangsmetall Co wird als Legierungselement eingesetzt, um den Pt-Gehalt zu reduzieren, da es in Kombination eine gute katalytische Aktivität zeigt. Obwohl Co zu den „kritischen“ Elementen gehört, kann es aus recycelten Quellen auch zukünftige Anwendungen eröffnen, insbesondere auch deshalb, weil nur geringe Mengen benötigt werden.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Synthese und Charakterisierung von verschiedenen Pt_xCo_y-Legierungen als Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion in wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterien. Zunächst werden Pt_3Co@MWCNTs mit drei verschiedene Methoden synthetisiert (vgl. **Kapitel 2.2**) und mit Hilfe der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode (RRDE) charakterisiert und evaluiert. Die Synthesemethode mit der besten elektrochemischen Aktivität und größten elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) soll dann für alle weiteren Synthesen verwendet werden. Das Verhältnis zwischen Pt und Co wird optimiert und die Möglichkeit einer Mehrkomponentenlegierung (zusätzlich Fe und Ni) wird geprüft. Als Benchmark wird ein kommerziell erhältlicher Pt_3Co @ Vulcan XC 72 von Tanaka eingesetzt. Die verschiedenen Katalysatoren (vgl. **Kapitel 3.1.1**) werden mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX) untersucht. Die durchschnittliche Partikelgröße und Verteilung in der Dispersion werden mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Messungen validiert. Elektrochemische Charakterisierung der PtCo-Legierungen erfolgt dann mittels RRDE zunächst in 0,1 M KOH-Lösung als Elektrolyt (vgl. **Kapitel 3.1.2.2**). Um den Einfluss des Elektrolyten auf die katalytische

Aktivität zu bestimmen (vgl. **Kapitel 3.1.2.3**), werden für eine Auswahl von synthetisierten Materialien weitere Messungen in 0,1 M NaOH-Lösung und 0,1 M NaCl-Lösung durchgeführt. Ergänzend dazu werden die Haltbarkeit (elektrochemische Stabilität) und der Einfluss von Mg-Ionen auf die katalytische Aktivität (vgl. **Kapitel 3.1.2.5** & **3.1.2.6**), sowie der Verlauf des pH-Wertes während des Entladens bei verschiedenen Entladestromdichten in einer wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie mit stationärem Elektrolyten evaluiert (vgl. **Kapitel 3.2.1**). Der Einsatz der Katalysatormaterialien wird in einer eigens entwickelten Durchflusszelle (vgl. **Kapitel 2.3.2.1.**) auf eine mögliche Anwendung in der wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie geprüft (vgl. **Kapitel 3.2.2.**).

2. Experimenteller Teil

Dieses Kapitel behandelt die verwendeten Analysemethoden sowie die Synthesen und Aufbau der Experimente. Die verschiedenen Pt_xCo_Y-Katalysatoren wurden mittels einer $NaBH_4$-Reduktion synthetisiert (vgl. **Kapitel 2.2.3**), da diese im Vergleich zu den Syntheserouten durch die Polyol-Methode (vgl. **Kapitel 2.2.2**) und via Mikrowelle (vgl. **Kapitel 2.2.4**) die beste Aktivität aufwies. Für eine bessere Verteilung der Katalysatorpartikel wurden die MWCNTs zuvor mit sauerstoffhaltigen Gruppen funktionalisiert (vgl. **Kapitel 2.2.1**). Die erfolgreiche Funktionalisierung wurde mittels Infrarotspektroskopie (vgl. **Kapitel 2.1.8**) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (vgl. **Kapitel 2.1.4**) überprüft. Die Katalysatorbeladung und Morphologie wurde mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (vgl. **Kapitel 2.1.6**) und thermogravimetrischen Analyse überprüft. Die Zusammensetzungen der verschieden Pt_xCo_Y-Katalysatoren wurden durch Röntgendiffraktometrie (vgl. **Kapitel 2.1.3**), Röntgenfluoreszenzanalyse (vgl. **Kapitel 2.1.5**), Röntgenphotoelektronenspektrokopie (vgl. **Kapitel 2.1.4**) und Transmissionselektronenmikroskopie (vgl. **Kapitel 2.1.7**) bestimmt. Die elektrochemische Aktivität und Stabilität in der Sauerstoffreduktion der hergestellten Katalysatoren wurden mittels rotierender Ring-Scheiben Elektrode (vgl. **Kapitel 2.1.1**) zunächst in 0,1 M KOH-Lösung und für eine Auswahl an Katalysatoren zusätzlich in 0,1 M NaOH-Lösung und 0,1 M NaCl-Lösung bewertet. Der Wechsel des Elektrolyten hin zu NaCl wurde durchgeführt, da in den späteren Vollzellenversuchen eine 0,5 M NaCl-Lösung eingesetzt wurde. In wässrigen Magnesium-Luft Primärzellen wurden die Entladeeigenschaften (vgl. **Kapitel 2.1.12**) der Katalysatoren als Kathode (vgl. **Kapitel 2.2.5**) und der Mg-Legierung AZ31 als Anode untersucht. Die Mg-Konzentration (vgl. **Kapitel 2.1.2**), der pH-Wert (vgl. **Kapitel 2.1.10**) und die Sauerstoffsättigung (vgl. **Kapitel 2.1.11**) des Elektrolyten wurden in einer Zelle mit stationären Elektrolyten (vgl. **Kapitel 2.3.1**) mittels optischer Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma, einer pH-Elektrode und einem Sauerstoffsensor für gelösten Sauerstoff charakterisiert. Um die Zellleistung zu steigern wurde eine Durchflusszelle (vgl. **Kapitel 2.3.2**) entwickelt.

2.1. Methoden zur Charakterisierung

2.1.1. Rotierende Ring-Scheiben Elektrode (RRDE)

Für Abschnitt wurden hauptsächlich, falls nicht anders deklariert, folgende Literaturquellen verwendet: Springer Handbook of Electrochemical Energy – Kapitel 14[144], Electrochemical methods Fundamentals and applications – Kapitel 9[145] und Elektrochemie – Kapitel 4 & 5[22]. Die rotierende Ring-Scheiben Elektrode wird für die Charakterisierung der elektrochemischen Aktivität der hergestellten Katalysatormaterialien in der Sauerstoffreduktionsreaktion verwendet.

2.1.1.1. Theorie der R(R)DE-Technik

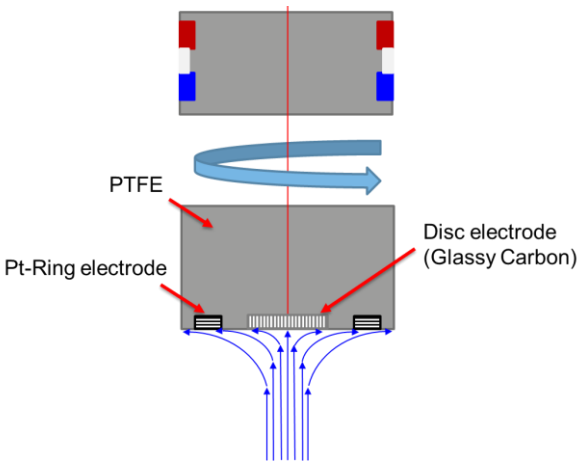


Abbildung 11: *Schematischer Aufbau einer rotierender Ring-Scheiben Elektrode sowie radiales Strömungsfeld*[22]

In **Abbildung 11** ist der schematische Aufbau einer rotierenden Ring-Scheiben Elektrode dargestellt. Der Aufbau einer RDE ist ähnlich der RRDE nur ohne die äußere Ringelektrode. Die Scheibenelektrode ist in einem nicht leitenden Material, wie PTFE eingebettet und hat eine sehr glatte Oberfläche. Die Ringelektrode aus Platin umgibt die Scheibenelektrode und an ihr können Zwischenstufen in der Reaktionskette bestimmt werden. Durch die Rotation der Elektrode im Elektrolyt wird eine erzwungene Strömung (Konvektion) erzeugt. Die Elektrolytlösung wird in Richtung der Drehachse angesaugt und an der Oberfläche der eingesetzten Ring-Scheiben Elektrode radial weggeschleudert. Dabei werden bei einer unvollständigen Reaktion die Zwischenstufen an den Ring transportiert, wo sie nachgewiesen werden können. Abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit bilden sich unterschiedliche Diffusionsschichtdicken vor der Elektrodenoberfläche. Die Dicke der Diffusionsschicht δ wird über Gleichung **II.1** berechnet.

$$\delta = \frac{1{,}61 \cdot \upsilon^{\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{1}{3}}}{\omega^{\frac{1}{2}}} \qquad \text{(II.1)}$$

Dabei ist υ die kinematische Viskosität des Elektrolyten, D der Diffusionskoeffizent des Reaktanten und ω die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode in rad s^{-1}. Die Gleichung zeigt, dass die Diffusionsschicht nur von der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode abhängt. Ausgehend von den Fick´schen Gesetzen kann die diffusionslimitierende Stromdichte j_{lim} an der Arbeitselektrode in Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke über Gleichung **II.2** bestimmt werden.

$$j_{\text{lim}} = n \cdot F \cdot C_0 \cdot \frac{D}{\delta} \qquad \text{(II.2)}$$

Dabei ist n die Anzahl der an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Elektronen, F die Faraday-Konstante und C_0 die Massenkonzentration (Engl. Bulk concentration) des Reaktanten. Wird Gleichung **II.1** in Gleichung **II.2** eingesetzt, ergibt sich ein neuer Term für die diffusionslimitierende Stromdichte j_{lim}, welcher als **Levich-Gleichung** (**II.3**) bezeichnet wird. Dabei ist B die sogenannte Levich-Konstante und fasst alle konstanten Werte zusammen (vgl. Gleichung **II.4**).

$$j_{\text{lim}} = 0{,}62 \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \upsilon^{-\frac{1}{6}} \cdot C_0 \cdot \omega^{\frac{1}{2}} = B \cdot C_0 \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(II.3)}$$

$$B = 0{,}62 \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \upsilon^{-\frac{1}{6}} \qquad \text{(II.4)}$$

Die diffusionslimitierende Stromdichte nimmt mit der Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit zu (vgl. **Abbildung 12** a)). Wird nun j_{lim} gegen $\sqrt{\omega}$ aufgetragen, erhält man den Levich-Graph (vgl. **Abbildung 12** b)). Die Steigung der Geraden entspricht $B \cdot C_0$ und sollte eine Ursprungsgerade sein, die sogenannte Levich-Linie. Eine Abweichung von einer geraden Linie, deutet auf eine kinetische Einschränkung der Elektronentransferreaktion hin. Anhand der Steigung können entweder die Anzahl der an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Elektronen n, der Diffusionskoeffizent D oder die Massenkonzentration C_0 bestimmt werden.

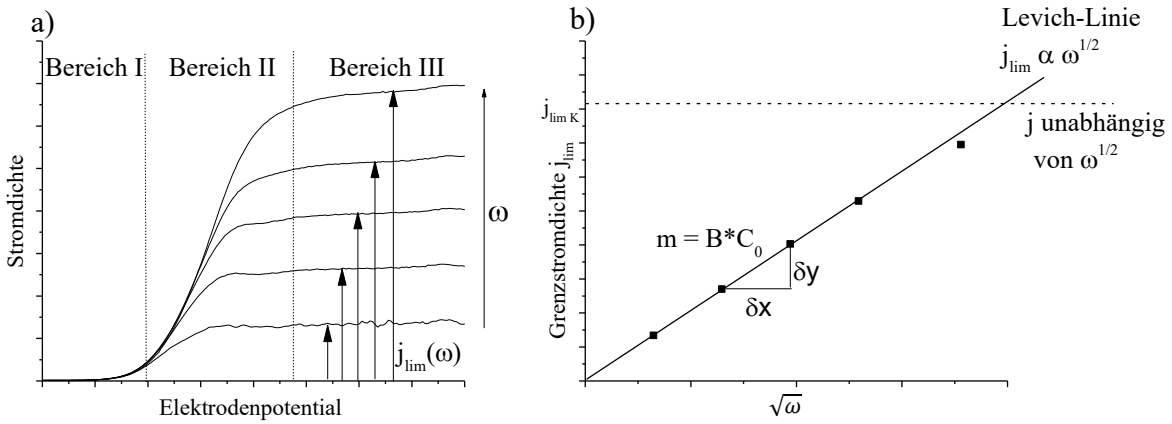


***Abbildung 12**:Schematische Darstellung zur Bestimmung von elektrochemischen Grenzströmen; a) Stromdichte in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential bei verschiedenen Winkelgeschwindigkeit ω unterteilt in drei Bereiche; b) Auftragung der Grenzstromdichte gegen $\sqrt{\omega}$.[22] [145]*

Variiert man das an der Scheibenelektrode angelegte Potential bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit, folgt die Stromdichte, ausgehend vom Ruhepotential der betrachteten Reaktion, der **Butler-Volmer-Gleichung** (vgl. **Kapitel 2.1.1.2**). Hierbei ist die Reaktion unbeeinflusst vom Stofftransport und nur die Kinetik der Reaktion limitiert den Strom (vgl. **Abbildung 12** a) Bereich I). Anschließend folgt der Übergangsbereich (vgl. **Abbildung 12** a) Bereich II), in dem die Größe der Stromdichte sowohl von der Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts als auch von der konvektiven Diffusion abhängt. Im Grenzstrombereich (vgl. **Abbildung 12** a) Bereich III) limitiert maßgeblich nur der Stofftransport. Der Zusammenhang zwischen der limitierenden Stromdichte, der Kinetik und der gemessenen Stromdichte ist in Gleichung **II.5** beschrieben und wird **Koutecky-Levich Gleichung** genannt.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{diff-lim}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B \cdot C_0 \cdot \omega^{\frac{1}{2}}} \qquad \text{(II.5)}$$

Dabei ist $j_k$die kinetische Stromdichte [mA cm^{-1}] aus der **Butler-Volmer Gleichung**. Wird nun $\frac{1}{j}$ gegen $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ aufgetragen, erhält man den Koutecky-Levich-Graph. Die Form des Graphen entspricht einer Geraden mit einem Schnittpunkt mit der Y-Achse. Der Y-Achsenabschnitt stimmt mit $\frac{1}{j_k}$ überein.

In Experimenten mit der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode ist es wichtig, das Übertragungsverhältnis N (Engl. collection efficiency) von der Scheibe zum Ring zu kennen. Das Übertragungsverhältnis lässt sich über zwei Methoden bestimmen. Die erste Methode ist

experimentell, es wird an der Ringelektrode Fe^{2+} (aus Hexacyanidoferrat(II), $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$) oxidiert, welches zuvor an der Scheibenelektrode von Fe^{3+} (aus Hexacyanidoferrat(III), $[Fe^{II}(CN)_6]^{3-}$) reduziert wurde. Das Verhältnis des Ringstroms I_R zu dem Scheibenstrom I_D ist als Übertragungsverhältnis definiert (vgl. Gleichung **II.6**).

$$N = \frac{-I_R}{I_D} \tag{II.6}$$

Die zweite Methode zur Bestimmung des Übertragungsverhältnisses ist theoretisch und kann mathematisch berechnet werden. Da das Übertragungsverhältnis N keine Funktion der Rotationsgeschwindigkeit ist, sondern nur von der geometrischen Dimensionen von Ring und Scheibe abhängt, kann dieses mittels den Gleichungen **II.7** a-c berechnet werden. Mit dem Scheibenaußendurchmesser d_1, dem Ringinnendurchmesser d_2, den Ringaußendurchmesser d_3 und einer komplexen Funktion $G(x)$. Die Lösung der Gleichung beträgt $N_{theoretisch} = 25{,}6\ \%$.

$$N_{theoretisch} = 1 - \sigma_{OD}^2 + \sigma_B^{\frac{2}{3}} - G(\sigma_C) - \sigma_B^{\frac{2}{3}} \cdot G(\sigma_A) + \sigma_{OD}^2 \cdot G(\sigma_C \cdot \sigma_{OD}^3) \tag{II.7a}$$

$$\sigma_{OD} = \frac{d_3}{d_1};\ \sigma_{ID} = \frac{d_2}{d_1};\ \sigma_A = \sigma_{ID}^3 - 1;\ \sigma_B = \sigma_{OD}^3 - \sigma_{ID}^3;\ \sigma_C = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \tag{II.7b}$$

$$G(x) = \frac{1}{4} + \left(\frac{\sqrt{3}}{4 \cdot \pi}\right) \cdot ln\left[\frac{\left(x^{\frac{1}{3}} + 1\right)^3}{x + 1}\right] + \left(\frac{3}{2 \cdot \pi}\right) \cdot arctan\left[\frac{2x^{\frac{1}{3}} - 1}{\sqrt{3}}\right] \tag{II.7c}$$

Mittels des Übertragungsverhältnisses in Kombination mit dem Ringstrom und den Scheibenstrom kann für die Sauerstoffreduktionsreaktion die Ausbeute an Wasserstoffperoxid (saurer Bereich) oder Dioxidanid bzw. Wasserstoffperoxidanion (alkalischer Bereich) quantitativ bestimmt werden. Dies erfolgt über Gleichung **II.8** und anhand der errechneten Ausbeute χ in % kann die Qualität eines Katalysators bestimmt werden.

$$\chi_{H_2O_2} = \chi_{HO_2^-} = \left(\frac{\frac{200 \cdot I_R}{N}}{I_D + \frac{I_R}{N}}\right) \tag{II.8}$$

Des Weiteren kann durch das Übertragungsverhältnisses mit dem Ring- und Scheibenstrom die durchschnittliche Anzahl an Elektronen n_e–, die an der Sauerstoffreduktionsreaktion beteiligt sind, über den gesamten Potentialbereich berechnet werden (vgl. Gleichung **II.9**).

$$n_{e^-} = \left(\frac{4 \cdot I_D}{I_D + \frac{I_R}{N}} \right) \qquad \text{(II.9)}$$

2.1.1.2. Die Butler-Volmer Gleichung

Die **Butler-Volmer Gleichung** (vgl. Gleichung **II.10**) bzw. Durchtritts-Strom-Spannungs-Beziehung beschreibt die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion in der Nähe des Gleichgewichtspotentials in Bezug auf die Überspannung η an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt. Die kinetische Stromdichte j_k ist die Summe der Teilstromdichten für Hin- (anodische Durchtrittsstromdichte j_k^+) und Rückreaktion (kathodische Durchtrittsstromdichte j_k^-) (vgl. **Abbildung 13** a)).

$$j_k = j_k^+ + j_k^- = j_0 \cdot \left[exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) - exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) \right] \qquad \text{(II.10)}$$

Dabei ist $\eta = E - E^0$ die Überspannung, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, F die Faraday-Konstante, n die Anzahl der in der Reaktion übertragenen Elektronen, α der Ladungstransferkoeffizient und j_0 die Austauschstromdichte bezogen auf die Elektrode.

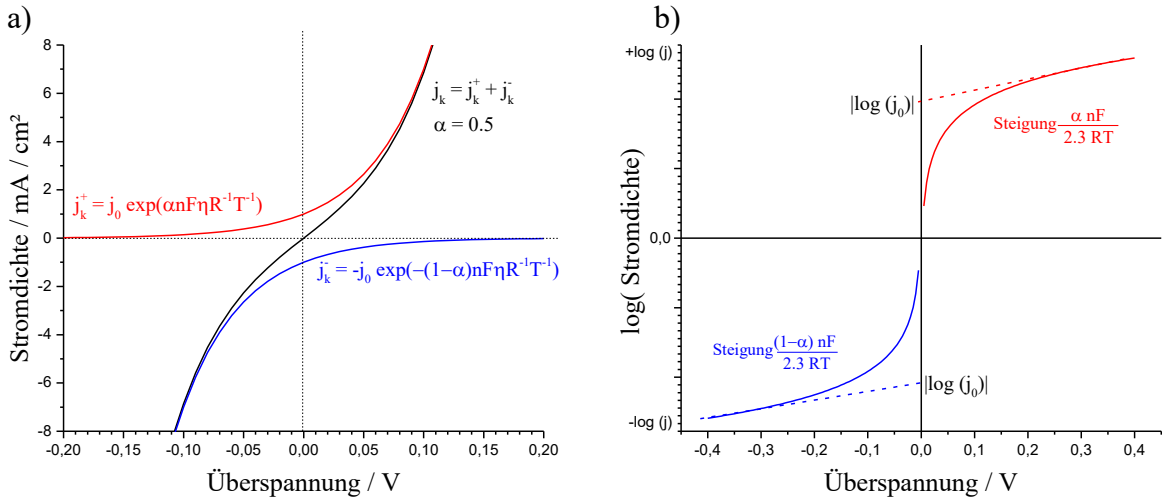


Abbildung 13: *Schematische Darstellung von a) der Butler-Volmer Gleichung mit anodischen (rot) und kathodischen (blau) Anteil b)Tafel-Geraden mit α = 0,5*[22]

Für $|\eta| \gg \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$ kann in Gleichung **II.10** jeweils die Gegenreaktion vernachlässigt werden. Durch Logarithmieren und Umformen erhält man Gleichung **II.11a** (Rückreaktion) & **b** (Hinreaktion). Diese Gleichungen werden **Tafel-Gleichung** genannt.

$$\log|j_k| = \log j_0 + \frac{(1-\alpha)\cdot n\cdot F}{2{,}3\cdot R\cdot T}\cdot|\eta| \qquad \text{(II.11a)}$$

$$\log|j_k| = \log j_0 + \frac{\alpha\cdot n\cdot F}{2{,}3\cdot R\cdot T}\cdot|\eta| \qquad \text{(II.11b)}$$

Wird $\log|j_k|$ gegen η aufgetragen, erhält man die Tafel-Geraden (vgl. **Abbildung 13** b)). Der Schnittpunkt mit der Y-Achse entspricht bei dieser Auftragung dem Logarithmus der Austauschstromdichte.

2.1.1.3. Zyklovoltammetrie an der R(R)DE

In der Zyklovoltammetrie (Engl. cyclo voltammetry, kurz CV) wird an einer Arbeitselektrode ein dreieckförmiger Potential-Zeit-Verlauf angelegt und man erhält resultierend ein Strom-Potential Diagramm. Bei wässrigen Elektrolyten werden positives und negatives Umkehrpotential so gewählt, dass das Potential der Arbeitselektrode etwa zwischen Wasserstoffentwicklung (φ_U^n) und Sauerstoffentwicklung (φ_U^p) hin- und herläuft, wie in **Abbildung 14** a) dargestellt. Befinden sich während der Aufnahme eines Zyklovoltagramms keine Stoffe in der Lösung, welche in dem Potentialbereich umgesetzt werden könnten, so erhält man ein **Deckschichtdiagramm**. Die beobachteten Stromdichten entsprechen dem Auf- und Abbau (Adsorption und Desorption) von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorptionsschichten. In **Abbildung 14** b) ist ein Deckschichtdiagramm von Pt_3Co auf mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT) in einer entlüfteten 0,1 M Kaliumhydroxid-Lösung mit Kennzeichnung der Bereiche I (Wasserstoffbereich), II (Doppelschichtbereich) und III (Sauerstoffbereich) dargestellt. Im Wasserstoffbereich (Bereich I, **Abbildung 14** b)) bilden sich bei einem Elektrodenpotential zwischen -0,55 bis -0,85 V vs. Ag/AgCl Pt-H Bindungen (Adsorption) an der Elektrodenoberfläche. Ab einem Potential von -0,9 V vs. Ag/AgCl beginnt die Wasserstoffentwicklung. Beim Beginn des Spannungshinlaufs wird nacheinander der Wasserstoff oxidiert, zuerst der elementare Wasserstoff (-0,9 V vs. Ag/AgCl), dann die Pt-H Bindungen (Desorption, -0,80 – -0,51 V vs. Ag/AgCl). Der Doppelschichtbereich (Bereich II, **Abbildung 14** b)) ist in alkalischen Elektrolyten schwierig zu bestimmen und liegt bei einem Potential von -0,50 – -0,42 V vs. Ag/AgCl beim Spannungshinlauf. Für den Spannungsrücklauf liegt der Doppelschichtbereich bei einem Potential von -0,50 – -0,55 V vs. Ag/AgCl. Im Sauerstoffbereich (Bereich III, **Abbildung 14** b)) werden beim Spannungshinlauf ab einem Potential von -0,41 bis 0,35 V vs. Ag/AgCl Pt-OH -bzw. ab 0 V vs. Ag/AgCl Pt-O -Bindungen (Adsorption) gebildet. Der Bereich in dem die Sauerstoffentwicklung (>0,50 V vs. Ag/AgCl)

stattfindet wurde hier nicht gemessen. Beim Spannungsrücklauf wird die Sauerstoffbelegung ab einem Potential von 0,35 bis -0,50 V vs. Ag/AgCl wieder reduziert (Desorption).

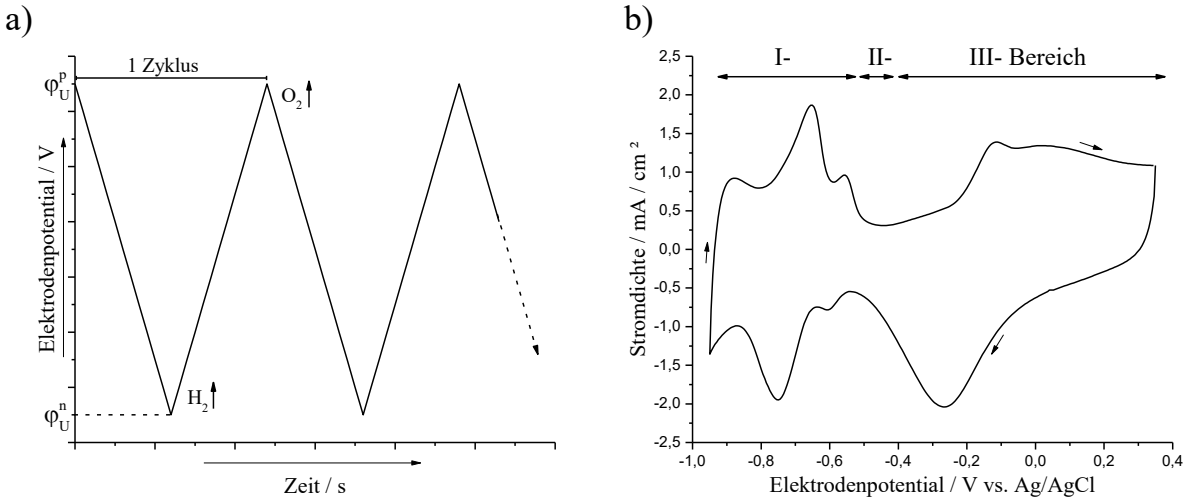


***Abbildung 14**: a) Schematische Darstellung des Potential-Zeit-Verlaufs an der Arbeitselektrode bei der Zyklovoltammetrie. b) Deckschichtdiagramm von Pt_3Co @ MWCNTs in 0,1 M Kaliumhydroxid-Lösung unter Spülung mit Stickstoff mit einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1}.[22]*

Anhand des Deckschichtdiagramms kann für Pt-basierende Katalysatoren die elektrochemisch aktive Oberfläche $ECSA_{Pt,cat}\ \left[\frac{m^2}{g_{pt}}\right]$ (Engl. electrochemical active surface area, kurz ECSA) analog zu sauren Elektrolyten bestimmt werden. Dies ist in Gleichung **II.15** dargestellt.

$$ECSA_{Pt,cat} = \left(\frac{Q_H}{1{,}50 \cdot 10^{-4} \frac{C}{cm_{Pt}^2} \cdot L_{Pt}} \right) \cdot 10^2 \qquad \text{(II.15)}$$

Mit der Ladung $Q\ [C]$ bestimmt durch das Integral des Wasserstoffadsorptionsbereichs (-0,55 bis -0,95 V vs. Ag/AgCl) abzüglich der Doppelschicht (vgl. **Abbildung 15** a)) und der Platinbeladung $L_{Pt}\left[\frac{\mu g_{pt}}{cm^2}\right]$. Die Ladung von $1{,}50 \cdot 10^{-4}\ \frac{C}{cm_{Pt}^2}$ ist die angenommene Ladung, die benötigt wird, um eine Monoschicht von atomarem Wasserstoff in alkalischem Elektrolyten auszubilden. Die Methode liefert jedoch meist niedrigere Werte für die ECSA im Vergleich zu sauren Elektrolyten. Ein weiterer Ansatz zu Berechnung der ECSA von Platin in alkalischen Elektrolyten ist die Methode nach Vidal-Iglesias *et al.* [146]. Hierbei wird das Integral zur Bestimmung der Ladung im Bereich von -0,95 bis 0,5 V vs. Ag/AgCl ohne Doppelschichtkorrektur

verwendet (vgl. **Abbildung 15** b)). Dafür wird eine Ladung von $3{,}90 \cdot 10^{-4} \frac{C}{cm^2_{Pt}}$ verwendet (vgl. Gleichung **II.16**).

$$ECSA_{Pt,cat} = \left(\frac{Q_H}{3{,}90 \cdot 10^{-4} \frac{C}{cm^2_{Pt}} \cdot L_{Pt}} \right) \cdot 10^2 \qquad \text{(II.16)}$$

Für die Berechnung der Ladung $Q_H \left[\frac{C}{cm^2}\right]$ gilt Gleichung **II.17**.

$$Q_H = \frac{(Area)}{v \cdot 1000} \qquad \text{(II.17)}$$

Dabei ist $(Area)$ die Fläche des Integrals in $\left[\frac{mA}{cm^2} V\right]$ und v die Potentialanstiegsgeschwindigkeit in $\left[\frac{V}{S}\right]$.

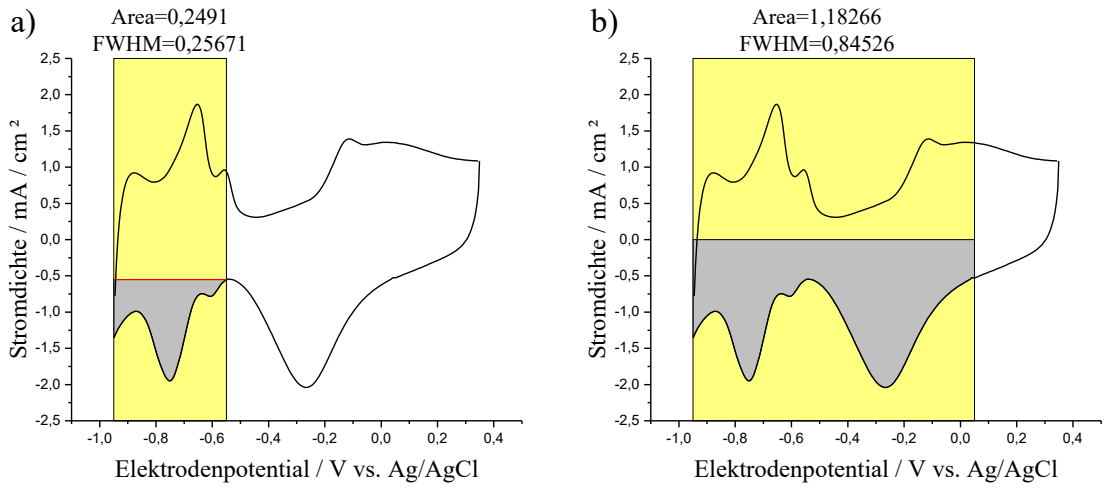


***Abbildung 15**: Bestimmung des Integral zur Berechnung der Ladung für die ECSA der Beispielprobe Pt_3Co @ MWCNTs in 0,1 M Kaliumhydroxid-Lösung a) Methode adaptiert von sauren Elektrolyten mit Doppelschichtkorrektur b) Methode nach Vidal-Iglesias ohne Doppelschichtkorrektur.*

Werden CVs bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten in sauerstoffgespülten Elektrolyten aufgenommen, so erhält man abhängig von der Rotation verschiedene diffusionslimitierende Stromdichten (vgl. Gleichung **II.3**). Werden als Rotationsgeschwindigkeiten Vielfache von $\sqrt{\omega}$ gewählt, z.B. 400, 900, 1600 und 2500 rpm, so sollten die Grenzstromdichten äquidistant zueinander sein (vgl. **Abbildung 16)**.

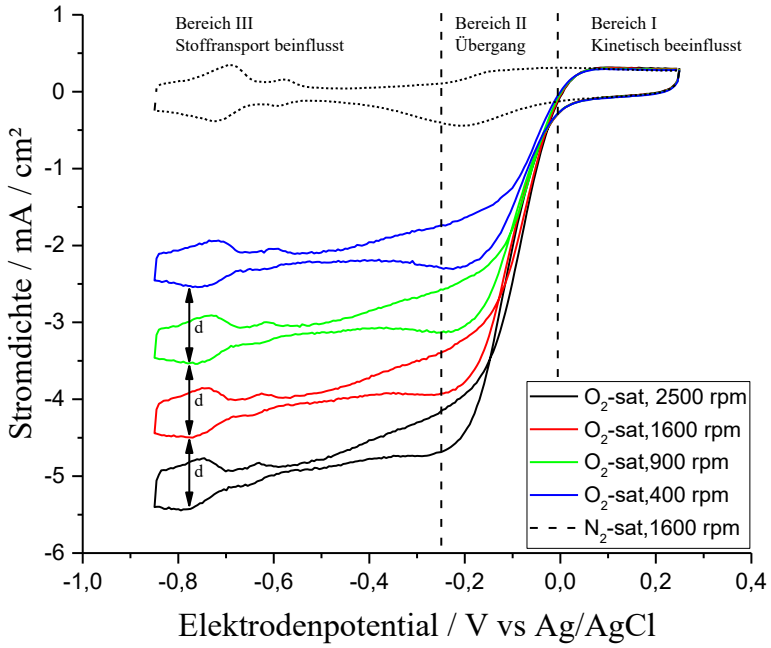


Abbildung 16: *CV Messungen der Beispielprobe Pt_3Co @ MWCNTs in 0,1 M Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} bei vier Rotationsgeschwindigkeiten.*

2.1.1.4. Experimentelle Durchführung der Messungen

Folgende Chemikalien wurden für die Herstellung der Elektrolyte verwendet; KOH Merck Suprapur 99,995 % (1.05002.0500), NaOH Merck Emsure 99,0 % (1.06498.1000), NaCl Merck Suprapur 99,99 % (1.06406.0050). Aus dem jeweiligen Salz wurde mittels gereinigten Milipore Wasser (Widerstand 18 MΩ) eine 0,1 molare Lösung hergestellt. Ein 99,9999 % reiner Sauerstoff (ALPHAGAZ^{Tm}2 O_2) von Air Liquide wurde zur Sauerstoffsättigung des Elektrolyten verwendet. Stickstoff mit der Reinheit von 99,99 % wurde zum Spülen des Elektrolyten verwendet um Messungen ohne Anwesenheit von Sauerstoff durchzuführen. Der Bipotentiostat (Wavedriver 20) sowie der Rotator (MSR) waren von der Firma Pine Research Instrumentation Inc. Der Potentiostat und der Rotator wurden über die Software AfterMath gesteuert. Der schematische Aufbau des Experiments ist in **Abbildung 17** dargestellt. Es wurden für die Durchführung der Messungen eine Messzelle für den Elektrolyten (Konzentration 0,1 M) sowie eine Platingegenelektrode und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode verwendet. Auf die Spitze der RRDE wurde das Aktivmaterial dünn auf die Scheibenelektrode (Glaskohlenstoff) aufgetragen. Alle Elektroden wurden mit dem Bipotentiostat (Wavedriver 20) verbunden.

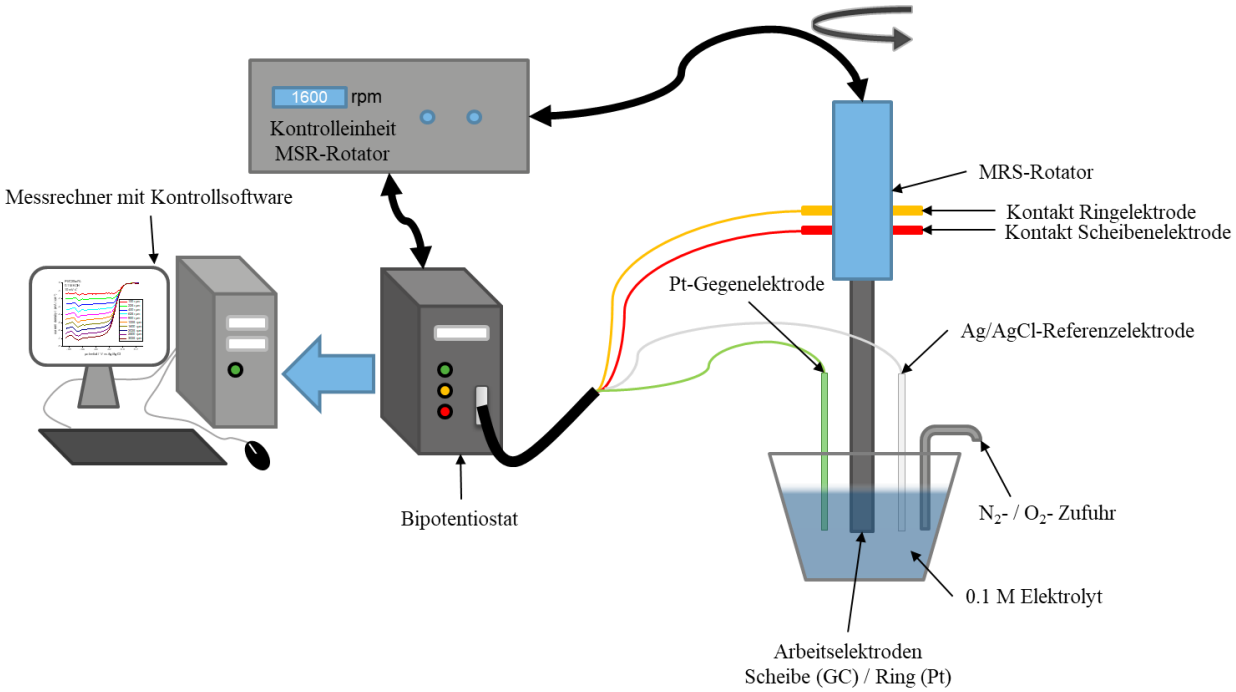


Abbildung 17: *Schematischer experimenteller Aufbau für die Messungen mit der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode.*

In **Abbildung 18** ist schematisch das Durchführungsprotokoll für RRDE Messungen dargestellt. Zunächst wurde bei jeder Messung der 0,1 molare Elektrolyt mit Stickstoff gespült und die Oberfläche von möglichen Verunreinigungen gereinigt. Dies war die sogenannte Konditionierungsphase. Dabei wurden folgende Einstellungen verwendet: Die Scangeschwindigkeit betrug 200 mV s^{-1} mit einem Potentialfenster von 600 – -1000 mV vs. Ag/AgCl. Es wurden 100 Zyklen gemessen bei einer Drehgeschwindigkeit des Rotors von 2500 rpm. Es war darauf zu achten, dass zu Beginn mögliche Luftblasen auf der Elektrodenoberfläche entfernt wurden. Im zweiten Schritt wurden Zyklovoltagramme aufgezeichnet, die für die Berechnung der elektrochemisch aktiven Oberfläche von Pt (kurz: ECSA) dienten. Hierfür betrug die Scangeschwindigkeit 50 mV s^{-1} in einem Potentialfenster von 350 – -950 mV vs. Ag/AgCl. Es wurden 5 Zyklen ohne Rotation aufgezeichnet. Im dritten Schritt wurde ein Hintergrund Zyklovoltagramm für die Ring- und Scheiben-Elektroden aufgezeichnet. Die Scangeschwindigkeit betrug 10 mV s^{-1} in einem Potentialfenster von 250 – -850 mV vs. Ag/AgCl. Der Ringstrom wurde auf 400 mV vs. Ag/AgCl festgelegt. Es wurden 10 Zyklen gemessen, bei einer Drehgeschwindigkeit des Rotors von 1600 rpm.

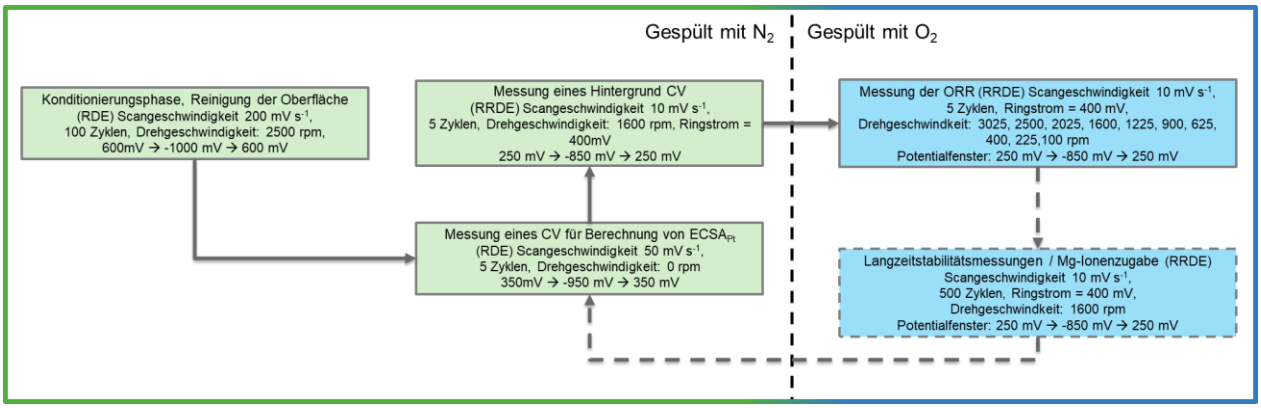


Abbildung 18: *Durchführungsprotokoll für elektrochemische Aktivitätsmessungen in der ORR mittels R(R)DE Methode. Alle Spannungen sind gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode angegeben. Der gestrichelte Abschnitt wurde nur bei Bedarf durchgeführt.*

Nun wurde von Stickstoff zu Sauerstoff gewechselt. Der Elektrolyt wurde mindestens für 10 Minuten gespült, bevor weitere Messungen durchgeführt wurden. Die elektrochemische Aktivität wurde mit Hilfe von Zyklovoltagramm-Messungen bestimmt. Die Scangeschwindigkeit betrug 10 mV s^{-1} mit einem Potentialfenster von 250 – -850 mV vs. Ag/AgCl. Der Ringstrom wurde auf 400 mV vs. Ag/AgCl festgelegt. Es wurden jeweils 10 Zyklen bei verschiedenen Drehgeschwindigkeiten aufgezeichnet (3025, 2500, 2025, 1600, 1225, 900, 625, 400, 225 und 100 rpm).

Zusätzlich wurden für einige Katalysatoren Langzeitstabilitätsmessungen durchgeführt. Die Scangeschwindigkeit betrug 10 mV s^{-1} mit einem Potentialfenster von 250 – -850 mV vs. Ag/AgCl. Der Ringstrom wurde auf 400 mV vs. Ag/AgCl festgelegt. Es wurden jeweils 500 – 1000 Zyklen bei einer Drehgeschwindigkeiten von 1600 rpm aufgezeichnet. Um den Einfluss von Magnesium-Ionen zu bestimmen, wurde bei separaten Messungen nach 200 Zyklen Mg^{2+} zugegeben, sodass der Elektrolyt eine Magnesiumkonzentration von 20 mg L^{-1} aufwies. Nach weiteren 100 Zyklen wurde eine zweite Magnesiumaddition durchgeführt, sodass der Elektrolyt eine Magnesiumkonzentration von 40 mg L^{-1} aufwies. Die Messung wurde für weitere 300 – 700 Zyklen fortgesetzt.

Im letzten Schritt wurden nochmals Zyklovoltagramme (aus Schritt 2) aufgezeichnet, die für die Berechnung der elektrochemisch aktiven Oberfläche von Pt (kurz: ECSA) dienten. Mit dem Vergleich der ESCA vor und nach den Tests wurden mögliche Veränderungen des Katalysators und dem Trägermaterial ermittelt.

2.1.1.5. Probenpräperation

Die hier verwendeten Ring-Scheiben Elektroden bestand aus einer Glaskohlenstoff (Engl. glassy carbon, kurz GC) Scheibenelektrode und einer Platin Ringelektrode. Die GC-Elektrode hatte einen Durchmesser von 5 mm mit einer geometrischen Fläche von 0,19635 cm^2 und war in einen Teflonzylinder integriert. Die hier verwendeten RRDE-Spitzen (E6R1 ChangeDisk) waren von Pine Research Instrumentation Inc. Die GC-Elektrode musste nach jeder Messung gereinigt werden, dafür wurde die empfohlene Reinigungsprozedur von Pine Research Instrumentation durchgeführt. In größeren Abständen musste eine aufwendigere Reinigung durchgeführt werden. Die regelmäßige Reinigung bestand aus vier Schritten. Zunächst wurde das Mikrofaser-Poliertuch auf einer Glasplatte befestigt (1). Ein kleines Volumen der 0,05 µm Aluminiumoxid Polierpaste wurde auf die Mikrofasern aufgetragen (2). Die GC-Elektrode wurde mit der Oberfläche parallel zu der Oberfläche des Poliertuches in die Polierpaste gedrückt und in Form einer 8 über die Oberfläche bewegt (3). Zum Schluss wurden die Aluminiumoxidpartikel mit demineralisierten Wasser von der Elektrode gespült (4).

Für die Beschichtung der Scheibenelektrode wurde eine so genannte „Tinte“ hergestellt. Dazu wurden 20 mg Aktivmaterial zu einem Gemisch aus 50 µL Nafion-Suspension (20 Gew.-% Nafion) und 1950 µL Ethanol hinzugegeben. Die Tinte wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und vor der Verwendung für 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt.

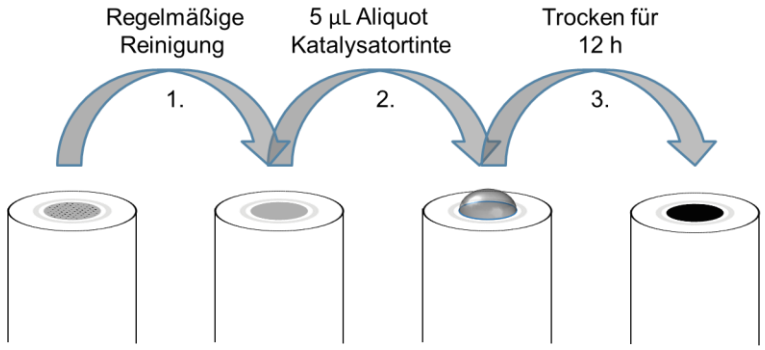


Abbildung 19: *Schematische Darstellung des Beschichtungsprozesses einer Scheibenelektrode mit Aktivmaterial.*

In **Abbildung 19** ist der Ablauf der Beschichtung der Scheibenelektrode mit Aktivmaterial schematisch dargestellt. Im ersten Schritt wurde die Elektrodenoberfläche gereinigt, wie zuvor beschrieben. Im zweiten Schritt wurde ein Aliquot von 5 µL der Tinte vorsichtig und gleichmäßig auf der Scheibenelektrode der RRDE aufgetragen. Die Beschichtung wurde im letzten Schritt unter einer Stickstoffatmosphäre getrocknet. Die Beschichtung der Elektrode entsprach eine

Katalysatorbeladung von 0,25 mg cm^{-2}. Je nach Platingehalt im Aktivmaterial ergaben sich unterschiedliche Platinbeladungen (μg_{Pt} cm^{-2}).

2.1.1.6. Bestimmung von Vergleichsparameter

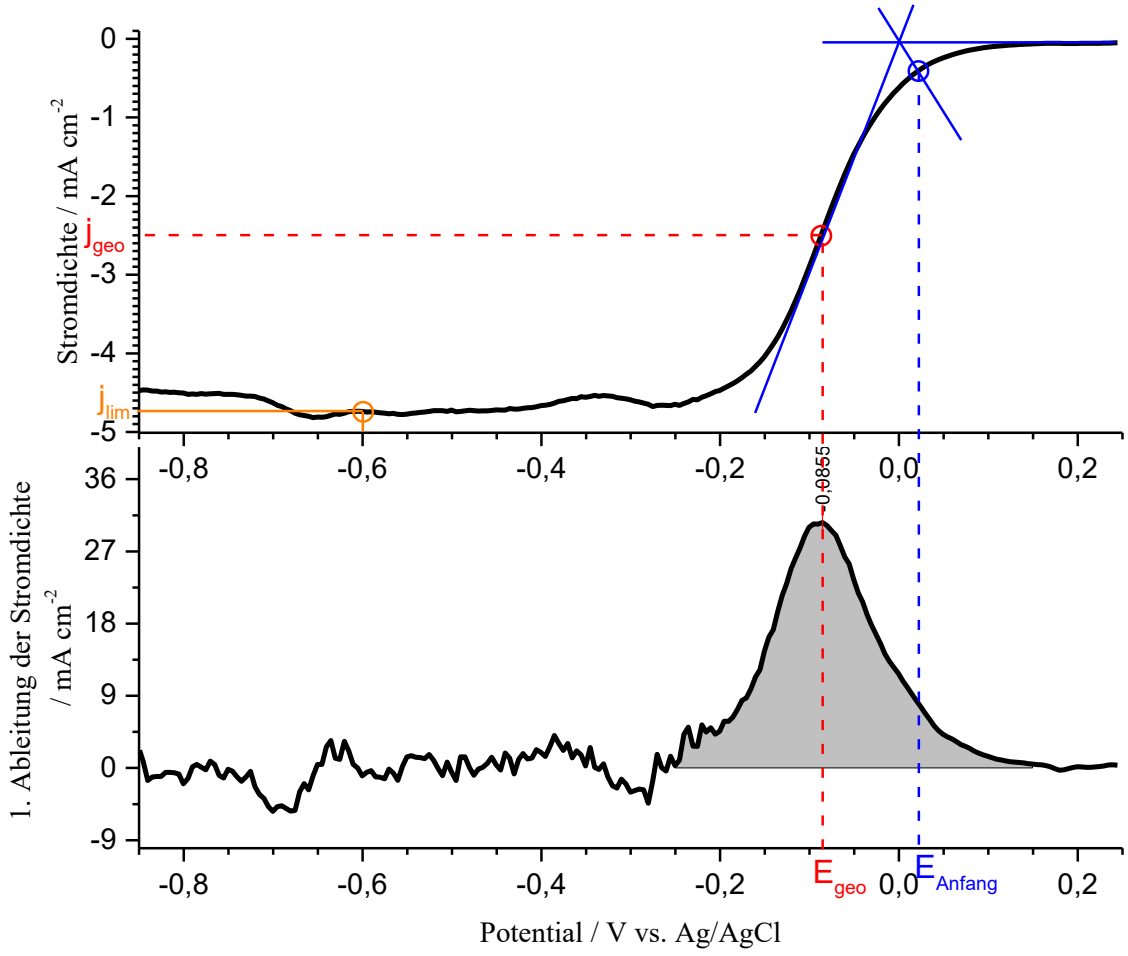


Abbildung 20: *Grafische Bestimmung der Vergleichsparameter Anfangspotential der ORR (blau) geometrische ORR-Aktivität (rot) und limitierende Stromdichte bei -600 mV vs. Ag/AgCl (orange).*

Anhand der CV-Messung bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm wurden weitere Parameter bestimmt.

Das ***Anfangspotential*** der Sauerstoffreduktion wurde über den Schnittpunkt der Winkelhalbierenden mit der Messkurve bestimmt (vgl. **Abbildung 20** oben, blaue Geraden).

Die ***geometrische ORR-Aktivität*** wurde mit Hilfe des Maximums in der ersten Ableitung der Messkurve bestimmt. Dabei entsprach die Position des Maximums dem Potential E_{geo}, an dem Potential die geometrischen Stromdichte bestimmt wurde (vgl. **Abbildung 20** rote gestrichelte Geraden).

Die ***limitierende Stromdichte*** wurde bei einem Potential von -600 mV vs. Ag/AgCl ermittelt (vgl. **Abbildung 20** oben, orangene Geraden).

Die ***spezifische Massenaktivität von Platin (MA_{Pt})*** wurde über Gleichung **II.18** bestimmt. Es wurde das Produkt aus limitierender Stromdichte (mA cm^{-2}) und geometrischer Elektrodenfläche (cm^2) durch die Masse (mg) von Platin auf der Elektrode dividiert. Die spezifische Massenaktivität wurde mit der Einheit A g^{-1}_{Pt} angegeben.

Die ***spezifische Flächenaktivität von Platin (SA_{Pt})*** wurde über Gleichung **II.19** bestimmt. Dabei wurde die spezifische Massenaktivität von Platin durch die elektrochemisch aktive Oberfläche $ECSA_{(Pt,cat)}$ (m^2 g^{-1}_{Pt}) dividiert. Die spezifische Flächenaktivität wurde mit der Einheit A m^{-2}_{Pt} angegeben.

$$MA_{Pt} = \frac{j_{lim} \cdot A_{Elektrode}}{Masse_{Pt}} \qquad \text{(II.18)}$$

$$SA_{Pt} = \frac{MA_{Pt}}{ECSA_{Pt}} \qquad \text{(II.19)}$$

2.1.2. Optische Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Bei der optischen Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma erfolgt die Atomisierung der Elemente in einem sehr heißen Plasma (6000 bis 10000 K). Dabei werden die Elektronen der Atome aus dem Grundenergiezustand durch das Plasma (ΔT) in höhere Energiezustände angeregt. Beim Zurückfallen der Elektronen in den Grundzustand wird Licht einer definierten Wellenlänge emittiert (vgl. **Abbildung 21** a)). Dabei besitzt jedes Element charakteristische Emissionslinien, die sogenannten Spektrallinien. Die detektierten Atomemissionslinien sind i.d.R. sehr schmal (10^{-3} bis 10^{-2} nm). Dies ermöglicht eine gleichzeitige Registrierung von Spektrallinien mehrerer Elemente. Eine quantitative Analyse ist durch die Intensität der emittierten Atomlinien möglich. Dazu werden Messungen mit Standardlösungen bestimmter Elementkonzentration und eine Kalibrierung benötigt.[147]

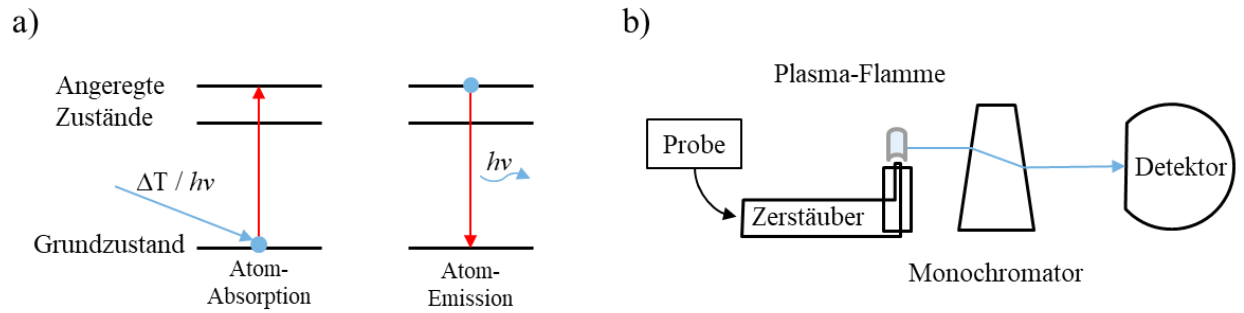


Abbildung 21: *Schematische Darstellung von a) dem Funktionsprinzip der Atomemission, b) dem Aufbau eines ICP-OES-Gerätes.*[147]

Abbildung 21 b) zeigt den schematischen Aufbau eines ICP-OES-Gerätes. Die flüssige Probe wird über einen Zerstäuber in das Plasma überführt. Die emittierten Spektrallinien werden über einen Monochromator aufgespalten und anschließend detektiert.

Mit dieser Methode wurden in dieser Arbeit die Konzentration von Magnesium (Mg), Platin (Pt) und Kobalt (Co) bestimmt. In festen Proben wurden die Elemente über einen Säureaufschluss in Lösung gebracht. Wässrige Proben konnten direkt vermessen werden. Im Falle einer zu hohen Konzentration musste eine Verdünnung hergestellt werden.

Das hier verwendete Instrument war ein ARCOS SOP von Spectro Analytical Instruments GmbH. Die Parameter für den Messbetrieb wurden wie folgt eingestellt. Die Plasmaleistung betrug 1400 W, der Kühlgasstrom 12 L min^{-1}, der Hilfsgasstrom 1 L min^{-1} und der Zerstäubergasstrom 0,75 L min^{-1}. Als Gas wurde Argon verwendet. Das Plasma und der Detektor waren Radial angebracht. Für die Bestimmung der Konzentration wurde folgende Atomemissionslinien der

Elemente Mg 279,553 nm, Pt 214,423 nm und Co 238,892 nm verwendet. Die Nachweisgrenze für das jeweilige Element liegt bei 0,001 mg L^{-1} für Mg, 0,006 mg L^{-1} für Pt und 0,003 mg L^{-1} für Co.

2.1.3. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Das Funktionsprinzip der Röntgendiffraktometrie (Engl. X-ray diffraction, kurz XRD) beruht auf der Beugung von elektromagnetischer Strahlung an den Elektronen eines Atoms in einem Kristall. Es wird zwischen Einkristalldiffraktometrie und Pulverdiffraktometrie unterschieden. Beide Methoden beruhen auf demselben Prinzip. Es kann nur etwas detektiert werden, wenn konstruktive Interferenz an den gebeugten Strahlen entsteht. In **Abbildung 22** ist die Beugung von Röntgenstrahlen an Gitterebenen eines Kristalls dargestellt. Konstruktive Interferenz entsteht nur, wenn der zusätzliche Weg (vgl. gelber Weg) des zweiten einfallenden Teilstrahls ein ganzes vielfaches der Wellenlänge ist. Die gebeugte Strahlung weicht um den Winkel 2θ von der Originalrichtung ab und setzt sich aus dem Einfallswinkel und Ausfallswinkel zusammen. D.h. solche Beugung an einem Kristall erfolgt immer dann, wenn die sogenannte **Bragg-Gleichung** erfüllt ist (vgl. Gleichung **II.20**).[148]

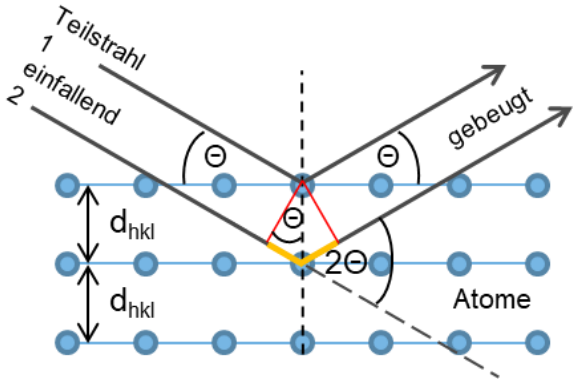


Abbildung 22: Beugung von Röntgenstrahlung an Gitterebenen eines Kristalls.[148]

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \qquad \text{(II.20)}$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung, d_{hkl} der Abstand zwischen zwei parallelen Gitterebenen und θ der Einfallswinkel bzw. Bragg-Winkel. Ein Röntgendiffraktogramm kann zur Identifizierung von kristallinen Proben (Element oder Verbindung) herangezogen werden. Werden Einkristalle oder Pulverproben gemessen, so werden die Reflexe breiter mit Abnahme der Einkristall- oder Partikelgröße. Anhand des Beugungsbildes kann die durchschnittliche Kristallitgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (vgl. Gleichung **II.21**) ermittelt werden.[149]

$$\tau = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \sin\theta} \qquad \text{(II.21)}$$

Dabei ist τ die mittlere Kristallitgröße, κ ein dimensionsloser Formfaktor mit einem Wert zwischen 0,9 und 1 (Hängt von der tatsächlichen Form des Kristallits ab) und β ist die Linienverbreiterung um die Hälfte der maximalen Intensität (FWHM) nach Subtraktion der instrumentellen Linienverbreitung im Bogenmaß.

Das hier verwendete Instrument war ein Pulverdiffraktometer STOE STADI P von der Firma STOE & Cie GmbH. Bei diesem Aufbau standen zwei Röntgenquellen zur Verfügung (Cu $\lambda = 0{,}154\,nm$, und Mo $\lambda = 0{,}0709\,nm$). Die Proben wurden in Transmission in einer Bragg-Brentano-Anordnung gemessen. Die Auswertung und Analyse der Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe der Software HighScore

2.1.4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Oberflächenanalytik mittels XPS (Engl. X-ray photoelectron spectroscopy, kurz XPS) erfolgt durch Bestrahlung einer Probe mit monoenergetischen weichen Röntgenstrahlen und der Analyse der kinetischen Energie (E_K) der detektierten Elektronen aus der Probe. Diese Photonen haben in einem Festkörper eine begrenzte Durchdringungskraft in dem Größenbereich von 1 bis 10 Mikrometer. Die Photonen wechselwirken mit den Atomen im Oberflächenbereich der Probe, wodurch Photoelektronen (vgl. **Abbildung 23** a)) aus einer maximalen Probentiefe von 10 nm emittiert werden, da die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Festkörpern von der Elektronenenergie abhängig ist.[150] Die kinetische Energie der emittierten Elektronen ist durch Gleichung **II.22** gegeben.[151]

$$E_K = h \cdot v - BE - \phi_S \qquad \text{(II.22)}$$

Dabei ist $h \cdot v$ die Energie der Photonen, BE die Bindungsenergie des Energieniveaus aus dem das Photoelektron stammt und ϕ_S die Arbeitsfunktion des Spektrometers. Da jedes Element eine spezifische Elektronenkonfiguration mit spezifischen Bindungsenergien besitzt, kann mit Hilfe von XPS das jeweilige Element identifiziert und die Oberflächenkonzentration bestimmt werden. Unterschiede in den Bindungsenergien eines Elementes (chemische Verschiebung) entstehen durch Unterschiede im chemischen Potential und der Polarisierbarkeit von Verbindungen. Die chemische Verschiebung kann für die Identifizierung des chemischen Zustands des zu analysierenden Materials genutzt werden. Zusätzlich zu den Photoelektronen können Augerelektronen emittiert werden. Dabei fällt während des Relaxationsprozesses ein Elektron aus einer höheren Schale, z.B. $L_{2,3}$ zurück in die K-Schale, um das entstandene Loch wieder aufzufüllen, durch die freiwerdende

Energie wird ein zweites schwach gebundenes Elektron emittiert (vgl. **Abbildung 23** b) Augerelektron).[151]

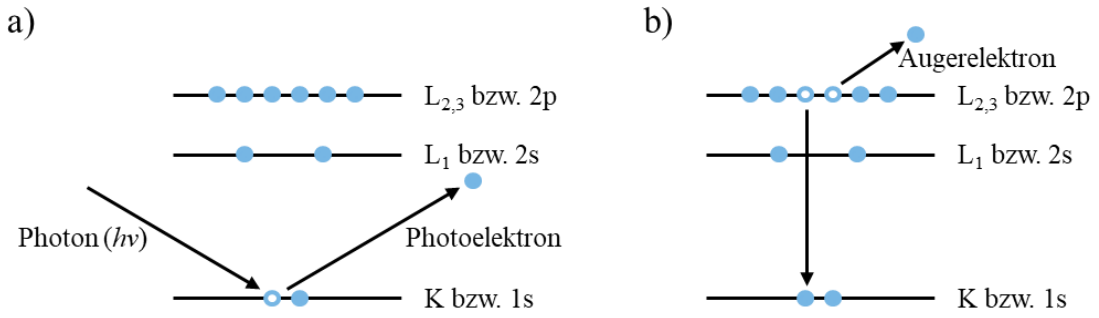


Abbildung 23: *Schematische Darstellung von a) Erzeugung eines Photoelektrons, b) Relaxationsprozess mit Emission eines Augerelektrons.*[151]

Die Auswertung und Analyse der XPS-Signale wurde mit der Software CASA XPS durchgeführt. Für die Elemente C, O, N, S, F, Pt, Co, Fe und Ni wurden folgende relative Empfindlichkeitsfaktoren (engl. relative sensitivity factor, kurz RSF)[152] für die Berechnung der elementaren Zusammensetzung verwendet: C 1s (0,314), O 1s (0,733), N 1s (0,499), S 2p (0,717), F 1s (1,000), Pt 4f (6,080), Co 2p (3,529), Fe 2p (2,946) und Ni 2p (3,702).

2.1.5. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Eine zerstörungsfreie Methode, um die chemische Zusammensetzung von Werkstoffproben zu bestimmen, ist die Röntgenfluoreszenzanalyse (kurz RFA, Engl. X-ray fluorescence spectroscopy, kurz XRF). Das Funktionsprinzip der RFA beruht auf der Anregung der für die jeweiligen chemischen Elemente spezifischen Röntgenfluoreszenzstrahlung. Die Proben werden durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlung mit kleiner Wellenlänge und höher Intensität angeregt. Dieser Prozess wird Kaltanregung des Röntgenspektrums genannt und die auftretende Strahlung wird als Röntgenfluoreszenz bezeichnet. Um Röntgenfluoreszenz der K-Schale (vgl. **Abbildung 24** a)) ($E_{n=1}$) zu erhalten, muss die anregende Röntgenstrahlung (h·ν) ausreichend energiereich sein und die Bedingung aus Gleichung **II.23** erfüllen.[153]

$$E_{n=1} < h \cdot \nu \qquad \text{(II.23)}$$

Bei der Elementanalyse durch RFA wird die erzeugte charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung bezüglich Wellenlänge und Intensität analysiert. Es wird zwischen zwei Methoden zur Analyse der spektralen Auflösung der Röntgenspektren unterschieden (vgl. **Abbildung 24** b)). Bei der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) misst der Detektor die Energie einzelner eintreffender Röntgenphotonen und erzeugt pro absorbierten

Röntgenphoton Elektron-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zur Energie des Photons ist. Man erhält ein Intensitäts-Energie-Diagramm. Bei der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) werden die verschiedenen Wellenlängen an einem Einkristall durch Beugung separiert. Für jede Spektrallinie wird nach einander (oder simultan) die Intensität detektiert. Man erhält ein Intensitäts-Wellenlängen-Diagramm.[153]

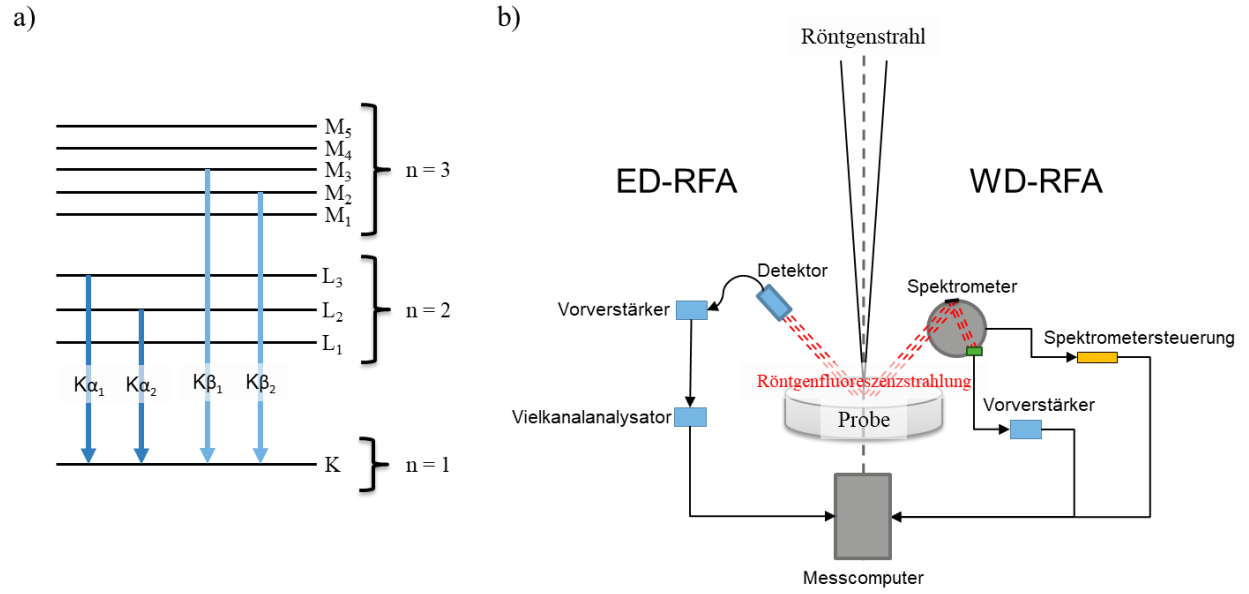


Abbildung 24: Schematische Darstellung von a) Erzeugung von Röntgenfluoreszenz der K-Schale und b) Messaufbau der Röntgenstrahlung mit energiedispersiven (ED) oder wellenlängendispersiven(WD) XRF. [153]

2.1.6. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Im Rasterelektronenmikroskop wird das Bild nacheinander Zeile für Zeile zusammengesetzt, d.h. der Primärelektronenstrahl (PE) wird auf die Oberfläche der Probe fokussiert und rastert dabei einen definierten Bereich ab. Durch elastische und unelastische Streuprozesse mit den Atomen der Probenoberfläche entstehen beim Auftreffen des PE-Strahls mehrere Wechselwirkungsprodukte (vgl. **Abbildung 25** a)). Rückstreuelektronen (RE) und Sekundärelektronen (SE) werden zur Bildentstehung genutzt. Die Anzahl an Rückstreuelektronen steigt mit der Ordnungszahl (Dichte) und daher zeigt der Detektor (Oberhalb der Probe) einen guten Materialkontrast. Die Kontrastentstehung bei Sekundärelektronen ergibt sich hauptsächlich aus dem Neigungswinkel der gemessenen Probenstelle. Der Detektor (SE-Detektor, seitlich der Probe) bildet dabei schräge Stellen und Kanten heller ab und erzeugt so einen Topographiekontrast (Kanteneffekt). Die entstehende Röntgenstrahlung ist charakteristisch für die in der Probe enthaltene Elemente und kann anhand ihrer Energie (energie-dispersive Analyse von Röntgenstrahlung, EDX) analysiert werden. Die Röntgenstrahlung entsteht, wenn ein Elektron des Primärelektronenstrahls im Atom

der Probe ein Elektron aus einer kernnahe Schale schlägt. Das Elektronenloch wird durch ein Elektron aus einer energiereicheren Schale aufgefüllt, dabei wird eine charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Die Größe des Wechselwirkungsbereichs (Volumen) von Elektronenstrahl und Probe ist abhängig von der Energie der Primärelektronen (Beschleunigungsspannung) und der Ordnungszahl des Probenmaterials (vgl. **Abbildung 25** b)). Je kleiner die mittlere Ordnungszahl der Probenstelle und je höher die Beschleunigungsspannung, desto größer ist das Wechselwirkungsvolumen.[154]

Das hier verwendete Instrument war ein ZEISS Gemini Feldemission mit einem BSE-Detektor (BSE = Back scattering electron = RE) und einem SE-Detektor. Für EDX-analysen wurde ein OXFORD X-MAX 50 Detektor verwendet.

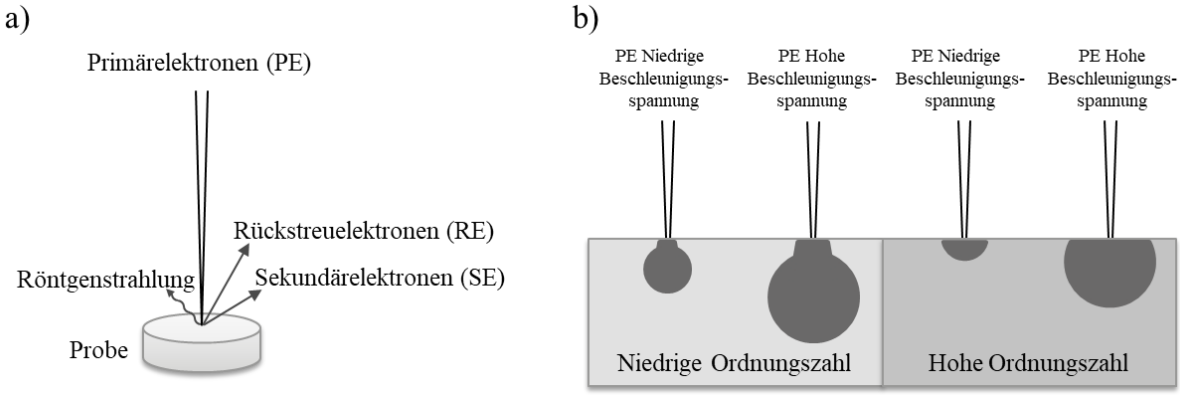


Abbildung 25:*Schematische Darstellung von a) der Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls (PE) mit der Probenoberfläche, b) der Größe des Wechselwirkungsvolumen in Abhängigkeit der der Beschleunigungsspannung und Ordnungszahl des Probenmaterials.*[154]

2.1.7. Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Im Transmissionselektronenmikroskop wird eine dünne Probe mit einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Elektronen werden abhängig von der Dichte und lokalen Dicke der Probe zum Teil beim Durchgang absorbiert und gestreut. Je höhere die Probendicke und die Dichte, desto größer ist der Anteil der gestreuten Elektronen. Diese Elektronen fehlen bei der Bildentstehung auf einem Leuchtschirm und führen zu einem dunkleren Bildbereich (vgl. **Abbildung 26**, Streuabsorptionskontrast).[154]

Das Auflösungsvermögen des TEMs ist von der Wellenlänge (λ) der verwendeten Elektronen abhängig. Diese kann über die Broglie-Beziehung wie in Gleichung **II.24** berechnet werden.

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} = \frac{h}{m_e} \cdot \sqrt{\frac{m_e}{2 \cdot e \cdot U}} \qquad \text{(II.24)}$$

Mit dem Planck´schen Wirkungsquantum h, der Ruhemasse der Elektronen m_e, die Geschwindigkeit der Elektronen v, die Elementarladung e und die Beschleunigungsspannung U.

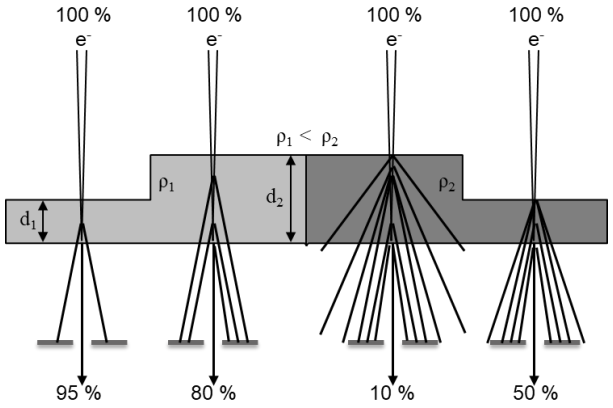


Abbildung 26: *Schematische Darstellung des Streuabsorptionskontrastes im TEM.*[154]

Die Wellenlänge der Elektronen ist nur von der verwendeten Beschleunigungsspannung abhängig. Diese liegt bei einem TEM in einem Bereich von 20 bis 1000 kV. Die erreichbare Auflösung im TEM liegt in einem Größenbereich von 0,1 nm. Eine bessere Auflösung von maximal 0,05 nm zeigen Höchstauflösungsgeräte. [154]

TEM-Aufnahmen können verwendet werden, um eine Partikelgrößenverteilung von Nanopartiklen zu erstellen und um die elementare Zusammensetzung von Nanopartikeln zu bestimmen.

2.1.8. Infrarotspektroskopie

Das Funktionsprinzip der Infrarotspektroskopie basiert auf der Wechselwirkung zwischen infraroter Strahlung ($\lambda = 1\ mm - 800\ nm$) und Molekülen bzw. Materie. Die IR-Strahlung wird absorbiert und regt Molekülschwingungen und Molekülrotationen an. Die Energie der Strahlung wird als Wellenzahl $\tilde{\nu}$ mit der Einheit cm^{-1} angeben. Der Messbereich eines „normalen“ IR-Spektrums liegt zwischen den Wellenzahlen $4000 – 400\ cm^{-1}$. Die funktionellen Gruppen in Molekülen, z.B. Aldehyde (C=O), Hydroxyl (OH), Amine (NH), Alkene (C=C) usw., zeigen eine oder mehrere charakteristische Schwingungen, welche einer definierten Absorptionsbande im IR-Spektrum entsprechen und somit eindeutig identifiziert werden können. Im Spektrum werden die Bandenintensitäten mit s (stark), m (mittel) und w (wenig) abgekürzt.[147] [155]

In der Fourier-Transformation-IR-Spektroskopie werden alle Frequenzen im IR-Spektrum simultan erfasst und die detektierten Rohdaten (zeitabhängig) werden mittels Fourier-Transformation in ein Spektrum umgewandelt (frequenzabhängig).

Das hier verwendete FTIR-Instrument war ein PerkinElmer Spectrum 2 mit einer spektralen Auflösung von 0,5 cm^{-1}. Für eine Messung wurden die Proben auf einen Diamant-Kristall verteilt und über eine Presse angedrückt (Universal-ATR-Zubehör von PerkinElmer).

2.1.9. Spezifische Oberfläche (BET)

Die spezifische Oberfläche wird anhand der Adsorption von einem Adsorptiv (Stickstoff) auf einem Adsorbens (Probe) bestimmt (vgl. **Abbildung 27** b)). Mittels der Brunauer-Emmett-Teller (BET) Methode (Multischichtadsorption) kann durch den Verlauf der Adsorptionsisotherme die spezifische Oberfläche [m^2 g^{-1}], Porendurchmesser [nm] und Porenvolumen [cm^3 g^{-1}] bestimmt werden. Nach IUPAC kann die Form von Adsorptionsisothermen in sechs Klassen unterteilt (vgl. **Abbildung 27** a)).[156] In Gleichung **II.25** ist die BET-Gleichung in der linearen Form dargestellt.

$$\frac{p/p^0}{n \cdot (1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m \cdot C} \cdot p/p^0 \qquad \text{(II.25)}$$

Mit der spezifischen Menge n an Adsorbat bei dem relativen Druck p/p^0 und der Monoschichtkapazität n_m. Der Parameter C hängt mit der Energie der Monoschichtadsorption zusammen.[156] Die BET-Gleichung ist nur bei einem Relativen Druck p/p^0 im Bereich zwischen 0,05 und 0,3 gültig.

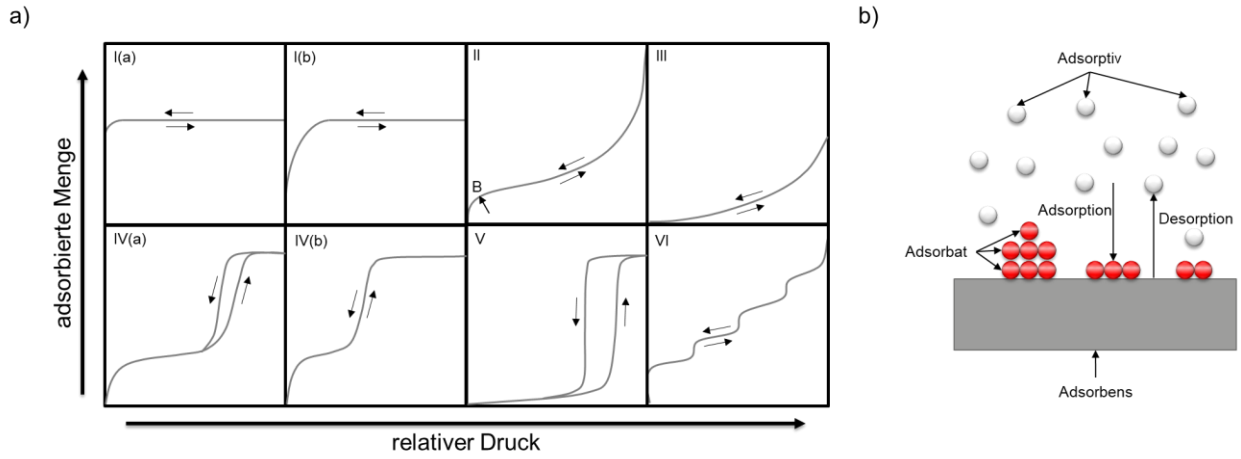


Abbildung 27: *a)Klassifikation von Adsorptionsisothermen nach IUPAC b)schematische Darstellung von Adsorption und Begriffserklärung.*[156]

Abhängig von der Porengröße werden die Poren folgendermaßen bezeichnet:

I. Makroporen: Poren größer 50 nm
II. Mesoporen: Porengröße zwischen 2 und 50 nm
III. Mikroporen: Poren kleiner 2 nm

2.1.10. pH-Wert Messungen

Der pH-Wert des Elektrolyten wurde mit dem pH-Meter GMH 5550 und der pH-Elektrode GE 117 BNC von GHM Messtechnik GmbH Standort Greisinger gemessen. Das pH-Meter hat einen internen Speicher und die Möglichkeit, eine Messserie (Datenlogger) zu starten. Bei einer Messserie wurde alle 30 Sekunden ein Datenpunkt erstellt. Die Daten konnten über die Software GSOFT 3050 ausgelesen und Exportiert werden. Die pH-Elektrode wurde regelmäßig in einer 3-Punkt-Methode kalibriert. Dafür wurden Pufferlösungen (Aus Pufferkapseln) mit den pH-Werten 4,01, 7,00 und 10,01 verwendet.

2.1.11. Sauerstoffsättigung

Die Sauerstoffsättigung des Elektrolyten wurde mit dem Sauerstoffsensor GWO und dem Sauerstoffmessgerät GMH 3651 von GHM Messtechnik GmbH Standort Greisinger bestimmt. Das Sauerstoffmessgerät hat einen internen Speicher und die Möglichkeit, eine Messserie (Datenlogger) zu starten. Bei einer Messserie wurde alle 30 Sekunden ein Datenpunkt erstellt und die Aufzeichnungen konnten über die Software GSOFT 3050 ausgelesen und exportiert werden. Die Sauerstoffsättigung konnte in Prozent oder als Konzentration ausgeben werden. Bei Messungen in salzhaltigen Lösungen wurde eine Salinitätskorrektur durchgeführt, diese konnte direkt am Sauerstoffmessgerät eingestellt werden. Es war zu beachten, dass bei Messungen der Sauerstoffsättigung die zu untersuchende Flüssigkeit gerührt wurde. Der Sauerstoffsensor wurde mittels einer 1-Punkt-Methode kalibriert, dabei wurde der Sauerstoffgehalt der Luft verwendet.

2.1.12. Elektrochemische Analytik

Die elektrochemische Analytik der pH-Testzelle und der Durchflusszelle wurde mittels eines Potentiostaten VMP-3 der Firma Bio-Logic SAS durchgeführt. Es wurde die Methode Galvanostatische Zyklierung mit Potentiallimitierungen2 (GCPL2) verwendet, dabei blieb der Strom konstant und die Potentialänderung wurde über die Zeit aufgezeichnet. Diese Methode war für einen drei-Elektrodenaufbau geeignet (vgl. **Abbildung 28** a)). Es wurden das Potential zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode sowie Referenzelektrode und Gegenelektrode aufgezeichnet. Das Zellpotential wurde durch die Differenz von E_{WE} und E_{CE} ermittelt.

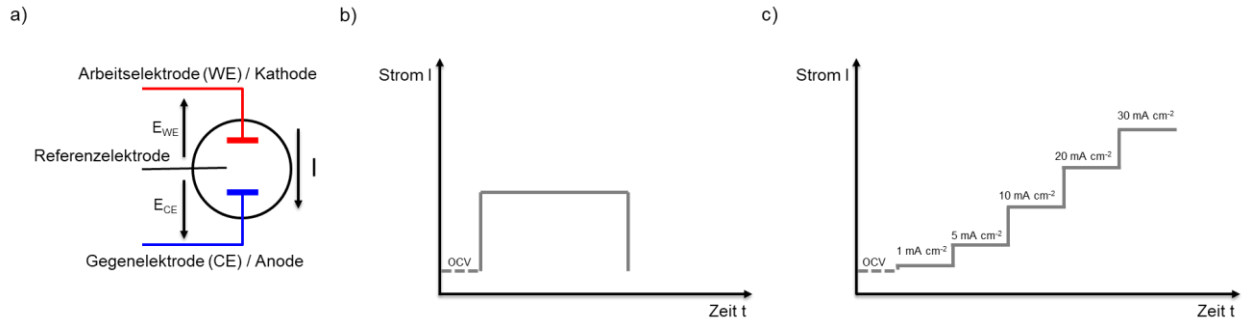


Abbildung 28: a) schematische Darstellung des drei-Elektrodenaufbaus b) konstant-Strom-Verlauf für einen Entladetest c) konstant Strom-Verlauf für den Sequenztest bei verschiedenen Entladestromdichten.

Für die Untersuchung der **pH-Abhängigkeit** des Elektrolyten während dem Entladen, wurde die Entladestromdichte für 18000 Sekunden konstant gehalten (vgl. **Abbildung 28** b)) und das Potential aufgezeichnet. Es wurden folgende Entladestromdichten verwendet: 0 mA cm^{-2}, 1 mA cm^{-2}, 2,5 mA cm^{-2} und 5 mA cm^{-2}. Datenpunkte wurden entweder alle 30 Sekunden oder bei einer Potentialänderung von 50 mV aufgenommen.

Die Kathoden mit verschiedenen Katalysatoren wurden mit zwei Verfahren in einer **Durchflusszelle** untersucht. Für einen Überblick der Zellleistung wurde ein sogenannter „Sequenztest“ durchgeführt. Dabei wurden nacheinander verschiedene Entladestromdichten (1, 5, 10, 20 und 30 mA cm^{-2}) für jeweils 5400 Sekunden konstant gehalten und das Potential aufgezeichnet (vgl. **Abbildung 28** c)). Anschließend wurden Entladetests für die Entladestromdichte von 10 und 20 mA cm^{-2} für 24 Stunden, bzw. bis die Zellspannung auf 0 V fiel, durchgeführt (vgl. **Abbildung 28** b)). Datenpunkte wurden entweder alle 30 Sekunden oder bei einer Potentialänderung von 50 mV aufgenommen.

2.2. Kathodenmaterialien

Die hier hergestellten Aktivmaterialien wurden, wenn nicht anders deklariert, auf mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT Sigma Aldrich 755133-5G) als Trägermaterial synthetisiert. In **Abbildung 29** ist das Reaktionsschema zur Herstellung der Pt_xCo_y-Legierungen auf MWCNT dargestellt. Im ersten Schritt wurden die MWCNT mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen funktionalisiert und in einem zweiten Schritt wurden die PtCo-Nanopartikel auf die *f*-MWCNT aufgebracht. Details der einzelnen Syntheseschritte werden in den nachfolgenden Kapiteln wiedergegeben.

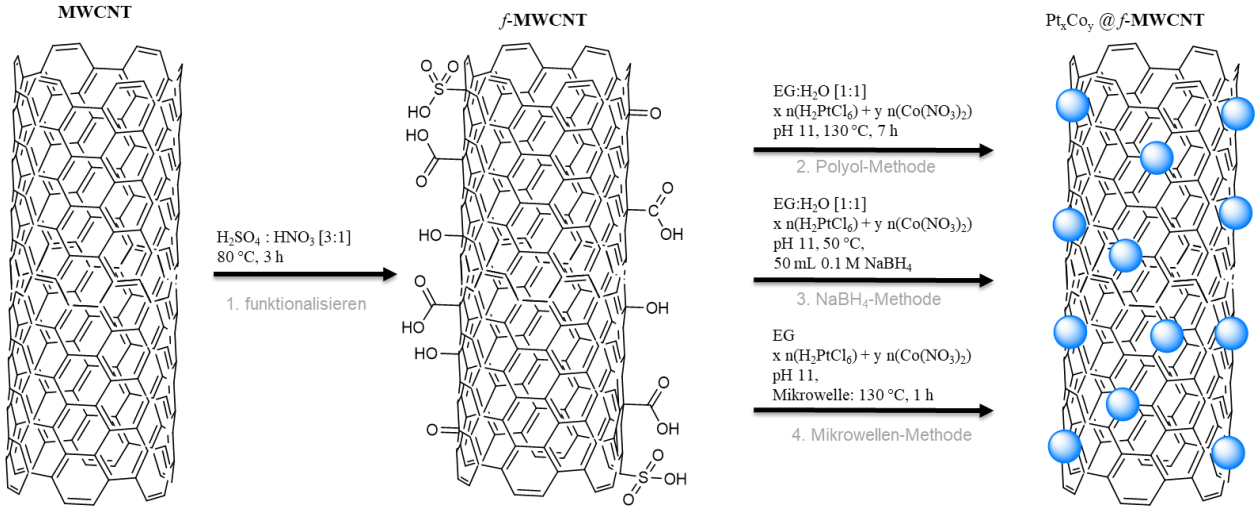


***Abbildung 29**: Reaktionsschema für die Herstellung von PtCo-Legierungen (blaue Kugeln) auf MWCNTs auf verschiedenen Syntheserouten.*

2.2.1. Synthese von *f*-MWCNT

Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren können durch Erhitzen in konzentrierter Salpetersäure oder in einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure (1:3) funktionalisiert werden[157]. Dabei entstehen je nach Methode unterschiedliche Funktionalisierungen. Bei der Verwendung von konzentrierter Salpetersäure entstehen sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen wie Carboxyl-, Aldehyde- und Hydroxid-gruppen[158] [159]. Bei der Verwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure können zusätzlich Sulfonate entstehen[160].

Für diese Reaktion wurden zwei Sicherheitsvorkehrungen getroffen. Ein Eisbad zum Kühlen der Schwefelsäure und Salpetersäure und eine Waschflasche gefüllt mit einer Ammoniumbicarbonatlösung wurde zum Neutralisieren der während der Reaktion entstehenden nitrosen Gase verwendet.

In einem 500 mL Schlenkkolben wurden 4 g MWCNT vorgelegt. 75 mL gekühlte Schwefelsäure wurde hinzugeben. Über den Rückflusskühler wurden 25 mL gekühlte Salpetersäure langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80 °C erwärmt und für 3 Stunden refluxiert. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit Eiswasser verdünnt und abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde in einer Glassfritte filtriert und die *f*-MWCNT wurden mit demineralisiertem Wasser gewaschen und anschließend gesammelt und bei 80 °C für 24 Stunden getrocknet.

2.2.2. Synthese von Pt_xCo_y-Legierungen mit der Polyol-Methode

Die Polyol-Methode ist eine einfache Methode, um metallische Nanopartikel zu erhalten. Erstmals erwähnt wurde sie 1989 von Fiévet *et al.*[161] und wurde seitdem weiterentwickelt. Der Reaktionsmechanismus der Polyol-Reduktion ändert sich mit der Reaktionstemperatur und ist in Gleichung **II.26** – **II.30** dargestellt.[162]

$$HOCH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2O \quad \text{(II.26)}$$

$$2nCH_3CHO + 2M^{n+} \rightarrow 2M^0 + nCH_3COCOCH_3 + 2nH^+ \quad \text{(II.27)}$$

$$2HOCH_2CH_2OH + O_2 \rightarrow 2HOCH_2CHO + 2H_2O \quad \text{(II.28)}$$

$$nHOCH_2CHO + 2M^{n+} \rightarrow 2M^0 + nHOCCHO + 2nH^+ \quad \text{(II.29)}$$

$$HOCH_2CH_2OH + 2M^{n+} \rightarrow 2M^0 + nHOCH_2CHO + 2nH^+ \quad \text{(II.30)}$$

Bei Temperaturen über 160 °C wird Ethylenglykol dehydriert zu Acetaldehyd (Gleichung **II.26**), welches als Reduktionsmittel die Metallionen zu Metallatomen reduziert (Gleichung **II.27**). Im Temperaturbereich zwischen 140 °C und 160 °C reagiert Ethylenglykol mit Sauerstoff und erzeugt Glykolaldehyd und Wasser (Gleichung **II.28**). Der Glykolaldehyd ist verantwortlich für die Reduktion des Metalls (Gleichung **II.29**). Bei Temperaturen unter 140 °C wirkt das Ethylenglykol direkt als Reduktionsmittel für das Metall (Gleichung **II.30**). Ethylenglykol dient neben Reduktionsmittel zusätzlich als Stabilisator und Dispergiermittel.

Die Synthesen wurden analog, wie in den Arbeiten von Vinayan *et. al.* durchgeführt. [134] In einer typischen Synthese wurden 100 mg *f*-MWCNT in 200 mL Ethylenglykol:Wasser (3:1) in einen 500 mL Schlenkkolben vorgelegt und für eine Stunde im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurde das Gemisch für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. 0,05 molare Lösungen von $Co(NO_3)_2$

und H_2PtCl_6 wurden als Co- bzw. Pt-Quelle eingesetzt. Die benötigten Volumina der Co- und Pt-Lösungen wurden langsam hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wurde weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. In **Tabelle 1** sind die Reaktionsparameter dargestellt. Der pH-Wert wurde mittels einer 2,5 M NaOH-Lösung auf 11 eingestellt und das Reaktionsgemisch wurde für 7 h bei 130 °C refluxiert. Nach abkühlen der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in einer Glasfritte mit Polymerfilter filtriert. Dabei bleibt Pt_xCo_y / *f*-MWCNT auf dem Polymerfilter zurück. Der Feststoff wurde mit demineralisiertem Wasser gewaschen und anschließend bei 85 °C für 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Die Proben wurden dem Verhältnis entsprechend wie folgt deklariert, Pt_xCo_y / *f*-MWCNT_syn.

Tabelle 1: *Reaktionsparameter für die Polyol-Methode für eine theoretische Beladung von 40 Gew.-% Pt_xCo_y auf f-MWCNT.*

Name	m(*f*-MWCNT) / mg	V(H_2PtCl_6) / mL	V($Co(NO_3)_2$) / mL	V(NaOH) / mL	pH-Wert
Pt_3Co/f-MWCNT_syn#1	104,0	6,46	2,15	1,1	11,57

2.2.3. Synthese von Pt_xCo_y-Legierungen mit $NaBH_4$-Reduktion

Natriumborhydrid ist ein Reduktionsmittel, welches in der organischen Synthese sowie für die Reduktion von Metallionen verwendet wird. Das Natriumborhydrid zersetzt sich langsam in Anwesenheit von Wasser unter Wasserstoffentwicklung (Gleichung **II.31**). Aus diesem Grund wird ein deutlicher Überschuss an $NaBH_4$-Lösung in der Reaktion hinzugegeben. In Gleichung **II.32** ist eine mögliche Reduktion von Metallionen zum Metall dargestellt. Während der Reduktion wird Borsäure gebildet.[162]

$$NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow NaB(OH)_4 + 4H_2 \qquad \text{(II.31)}$$

$$nBH_4^- + 8M^{n+} + 3nH_2O \rightarrow 8M^0 + 7nH^+ + nB(OH)_3 \qquad \text{(II.32)}$$

Ethylenglykol dient in dieser Reaktion als Stabilisator und Dispergiermittel.

Die Synthesen wurden analog, wie in den Arbeiten von Vinayan *et. al.* durchgeführt.[135] Anschließend wurde das Gemisch für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. 0,05 molare Lösungen von $Co(NO_3)_2$ und H_2PtCl_6 wurden als Co- bzw. Pt-Quelle eingesetzt. Die benötigten Volumina der Co- und Pt-Lösungen wurden langsam hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wurde weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. In **Tabelle 2** sind die Reaktionsparameter dargestellt. Der pH-Wert wurde mittels einer 2,5 M NaOH-Lösung auf 11 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C erwärmt, gerührt und 50 mL einer 0,1 M $NaBH_4$-Lösung (EG:H_2O = 1:1) wurde tropfenweise zugegeben (ca. 1 Tropfen alle 3 Sekunden). Das Natriumborhydrid wurde im

Überschuss hinzugefügt um eine vollständige Reduktion zu gewährleisten. Nach vollständiger Zugabe der $NaBH_4$-Lösung wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für weitere 12 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in einer Glasfritte mit Polymerfilter filtriert. Dabei blieb PtxCoy / f-MWCNT auf dem Polymerfilter zurück. Der Feststoff wurde mit demineralisiertem Wasser gewaschen und anschließend bei 85 °C für 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Die Proben wurden dem Verhältnis entsprechend wie folgt deklariert, PtxCoy / f-MWCNT_$NaBH_4$.

Tabelle 2: *Reaktionsparameter für die Synthese mit $NaBH_4$ für eine theoretische Beladung von 40 Gew.-% Pt_xCo_y auf f-MWCNT*

Name	m(*f*-MWCNT) / mg	V(H_2PtCl_6) / mL	V($Co(NO_3)_2$) / mL	V(NaOH) / mL	pH-Wert
Pt/f-MWCNT_$NaBH_4$#2	100,6	20,6 (3-x)	0	1,8	11,84
Pt_3Co/f-MWCNT_$NaBH_4$#2	105,5	6,55	2,18	1,1	11,10
Pt_3Co/f-MWCNT_$NaBH_4$#3	115,8	7,2	2,4	1,5	11,29
Pt_2Co/f-MWCNT_$NaBH_4$#2	103,4	6,14	3,07	0,85	11,17
PtCo/f-MWCNT_$NaBH_4$#2	101,5	5,33	5,33	1,0	11,01
$PtCo_2$/f-MWCNT_$NaBH_4$#1	102,3	4,36	8,72	1,0	11,45
Pt_2Co_5/f-MWCNT_$NaBH_4$#1	105,0	4,09	10,22	1,1	11,47
$PtCo_3$/f-MWCNT_$NaBH_4$#1	107,6	3,86	11,57	0,9	11,09
Pt_2Co_7/f-MWCNT_$NaBH_4$#1	101,0	3,36	11,74	1,0	11,33
$PtCo_4$/f-MWCNT_$NaBH_4$#1	108,0	3,34	13,36	1,05	11,14
Co/f-MWCNT_$NaBH_4$#1	108,5	0	24,55	1,4	12,07
Pt_3Co/f-MWCNT(30 Gew.-%) _$NaBH_4$#1	113,9	4,55	1,52	0,7	11,17
Pt_3Co/f-MWCNT(20 Gew.-%) _$NaBH_4$#1	148,0	3,45	1,15	0,6	11,07
Pt_3Co/f-MWCNT(10 Gew.-%) _$NaBH_4$#1	103,9	1,07	0,36	0,5	11,54
Pt_3Co/f-MWCNT(5 Gew.-%) _$NaBH_4$#1	116,0	0,568	0,19	0,45	11,48

50 mg des getrockneten Katalysators wurden anschließend bei 300 °C in einer Argon Atmosphäre für 2 Stunden gesintert, um mögliche Inhomogenität zu verhindern. Die gesinterten Proben wurden dem Verhältnis entsprechend wie folgt deklariert, Pt_xCo_y / *f*-MWCNT_$NaBH_4$#1_s300.

Bei der Synthese von PtFeNiCo@MWCNTs wurden 104,6 mg *f*-MWCNT in einem 500 mL Rundkolben vorgelegt. Es wurden jeweils 3,8 mL einer 0,05 molaren H_2PtCl_6-, $Fe(NO_3)_2$–, $Ni(NO_3)_2$– und $Co(NO_3)_2$–Lösung hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde weitere 24 h bei

Raumtemperatur gerührt. Mit 1,4 mL einer 2,5 molaren NaOH-Lösung wurde der pH auf 11,49 eingestellt. Die weiteren Schritte waren analog zu der zuvor beschriebenen Synthese.

2.2.4. Synthese von Pt_xCo_y-Legierungen in der Mikrowelle

Die Synthese von Pt_xCo_y Nanopartikeln auf Kohlenstoff wurde ähnlich der Polyolreduktionsmethode (vgl. **Kapitel 2.2.2**) durchgeführt. Ethylenglykol wurde als Lösungsmittel verwendet welches zusätzlich als Reduktionsmittel, Stabilisator und Dispergiermittel dient. 0,05 molare Lösungen von $Co(NO_3)_2$ und H_2PtCl_6 wurden als Co- bzw. Pt-Quelle eingesetzt. Synthesen in der Mikrowelle benötigen in der Regel eine kürzere Reaktionszeit als vergleichbare Reaktionen. In den Mikrowellenreaktoren kann sich ein Druck von bis zu 60 bar aufbauen. Die hier verwendetet Mikrowelle ist eine MARS 6 der Firma CEM mit easyPrep Gefäßen mit einem Fassungsvolumen von 100 mL.

In einer typischen Synthese wurden 100 mg *f*-MWCNT in 50 mL Ethylenglykol in einen 100 mL Rundkolben vorgelegt und für eine Stunde im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurde das Gemisch für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die benötigten Volumina der Co- und Pt-Lösungen wurden hinzugefügt und der pH-Wert mittels einer 2,5 M NaOH-Lösung auf 11 eingestellt. In **Tabelle 3** sind die genauen Werte dargestellt. Das Reaktionsgemisch wurde in das Mikrowellengefäß umgefüllt und in der Mikrowelle wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 5 Minuten auf 130 °C für 1 Stunde erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in einer Glasfritte mit Polymerfilter filtriert. Dabei bleibt Pt_xCo_y / *f*-MWCNT auf dem Polymerfilter zurück. Der Feststoff wurde mit demineralisiertem Wasser gewaschen und anschließend bei 85 °C für 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Die Proben wurden dem Verhältnis entsprechend wie folgt deklariert, Pt_xCo_y / *f*-MWCNT_MW.

Tabelle 3: *Reaktionsparameter für die Mikrowellensynthese für eine theoretische Beladung von 40 Gew.-% Pt_xCo_y auf f-MWCNT.*

Name	m(*f*-MWCNT) / mg	V(H_2PtCl_6) / mL	V($Co(NO_3)_2$) / mL	V(NaOH) / mL	pH-Wert
Pt_3Co/f-MWCNT_MW#1	103	6,4	2,1	1,0	11,33

2.2.5. Kathodenherstellung für wässrige Magnesium-Luft Primärzellen

Als Trägermaterial wurde eine Gasdiffusionsschicht (Engl. gas diffusion layer, kurz GDL) mit einer mikroporösen Schicht (Engl. micro-porous layer, kurz MPL) von Freudenberg verwendet. Das Aktivmaterial wurde als Tinte mit Hilfe einer Spritzpistole (Argondruck 1 Bar) gleichmäßig auf die MPL aufgetragen. Die GDL wurde anschließend bei 100 °C für 12 h getrocknet. Die Tintenherstellung und Beschichtung der GDL wurde ähnlich wie in der Arbeit von Jhong *et. al.* durchgeführt.[163]

2.2.5.1. Kathoden für die pH-Abhängigkeit des Elektrolyten während dem Entladen

Für die Herstellung der Tinte wurden 500 mg **Pt/C (5 Gew.-%)** (FuelCellStore, Art.Nr. 591077) in 5 mL demineralisierten Wasser und 5 mL Ethanol dispergiert. 0,5 mL Nafion-Suspension (20 Gew.-% Nafion) wurden hinzugegeben und die Tinte für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Vor der Beschichtung der MPL (10 x 10 cm) wurde die Mischung für 2 h im Ultraschallbad behandelt. 4 mL Tinte wurde gleichmäßig auf eine Fläche von 100 cm² gesprüht. Die GDL mit MPL wurde für 1 h bei 100 °C getrocknet. Die so hergestellten Kathoden haben eine Beladung von ca. 2 mg cm^{-2} Aktivmaterial, was einer Platinbeladung von 0,1 mg cm^{-2} entspricht. Die GDL wurde in 3 x 1,5 cm große Stücke zugeschnitten.

2.2.5.2. Kathoden für die Durchflusszelle

Co @ MWCNT $NaBH_4$#1

Für die Herstellung der Tinte wurden 50 mg **Co @ MWCNT $NaBH_4$#1** in 1,0 mL absolut Ethanol und 0,5 mL Isopropanol dispergiert. 0,25 mL Nafion-Suspension (20 Gew.-% Nafion) wurden hinzugegeben und die Tinte für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Vor der Beschichtung der MPL (10 x 5 cm) wurde die Mischung für 5 Min im Ultraschallbad behandelt. Die Tinte wurde gleichmäßig auf eine Fläche von 50 cm² gesprüht. Die GDL mit MPL und Aktivmaterial wurde für 24 h bei RT getrocknet. Die so hergestellten Kathoden haben eine Beladung von ca. 1,0 mg cm^{-2} Aktivmaterial, was einer Kobaltbeladung von 0,4 mg cm^{-2} entspricht. Die GDL wurde zu runden Elektroden mit einem Durchmesser von 16 mm zugeschnitten.

Pt_3Co @ MWCNT (5 Gew.-%) $NaBH_4$#1

Für die Herstellung der Tinte wurden 50 mg **Pt_3Co @ MWCNT (5 Gew-%) $NaBH_4$#1** in 1,0 mL Ethanol und 0,5 mL Isopropanol dispergiert. 0,25 mL Nafion-Suspension (20 Gew.-% Nafion) wurden hinzugegeben und die Tinte für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Vor der Beschichtung der MPL (10 x 5 cm) wurde die Mischung für 5 Min im Ultraschallbad behandelt. Die Tinte wurde gleichmäßig auf eine Fläche von 50 cm² gesprüht. Die GDL mit MPL und Aktivmaterial wurde für 24 h bei RT getrocknet. Die so hergestellten Kathoden haben eine Beladung von ca. 1,0 mg cm^{-2} Aktivmaterial, was einer Metallbeladung von 0,02 mg cm^{-2} entspricht. Die GDL wurde zu runden Elektroden mit einem Durchmesser von 16 mm zugeschnitten.

PtFeNiCo @ MWCNT $NaBH_4$#1 s300

Für die Herstellung der Tinte wurden 50 mg **PtFeNiCo @ MWCNT $NaBH_4$#1** in 1,0 mL Ethanol und 0,5 mL Isopropanol dispergiert. 0,25 mL Nafion-Suspension (20 Gew.-% Nafion) wurden hinzugegeben und die Tinte für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Vor der Beschichtung der MPL (10 x 5 cm) wurde die Mischung für 5 Min im Ultraschallbad behandelt. Die Tinte wurde gleichmäßig auf eine Fläche von 50 cm² gesprüht. Die GDL mit MPL und Aktivmaterial wurde für 24 h bei RT getrocknet. Die so hergestellten Kathoden haben eine Beladung von ca. 1,0 mg cm^{-2} Aktivmaterial, was einer Metallbeladung von 0,4 mg cm^{-2} entspricht. Die GDL wurde zu runden Elektroden mit einem Durchmesser von 16 mm zugeschnitten.

Pt_3Co @ MWCNT $NaBH_4$#3

Für die Herstellung der Tinte wurden 50 mg **Pt_3Co @ MWCNT $NaBH_4$#3** in 1,0 mL Ethanol und 0,5 mL Isopropanol dispergiert. 0,25 mL Nafion-Suspension (20 Gew.-% Nafion) wurden hinzugegeben und die Tinte für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Vor der Beschichtung der MPL (10 x 5 cm) wurde die Mischung für 5 Min im Ultraschallbad behandelt. Die Tinte wurde gleichmäßig auf eine Fläche von 50 cm² gesprüht. Die GDL mit MPL und Aktivmaterial wurde für 24 h bei RT getrocknet. Die so hergestellten Kathoden haben eine Beladung von ca. 1,0 mg cm^{-2} Aktivmaterial, was einer Metallbeladung von 0,4 mg cm^{-2} entspricht. Die GDL wurde zu runden Elektroden mit einem Durchmesser von 16 mm zugeschnitten.

$PtCo_3$ @ MWCNT $NaBH_4$#1 s300

Für die Herstellung der Tinte wurden 50 mg **$PtCo_3$ @ MWCNT $NaBH_4$#1** in 1,0 mL Ethanol und 0,5 mL Isopropanol dispergiert. 0,25 mL Nafion-Suspension (20 Gew.-% Nafion) wurden hinzugegeben und die Tinte für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Vor der Beschichtung der MPL (10 x 5 cm) wurde die Mischung für 5 Min im Ultraschallbad behandelt. Die Tinte wurde

gleichmäßig auf eine Fläche von 50 cm² gesprüht. Die GDL mit MPL und Aktivmaterial wurde für 24 h bei RT getrocknet. Die so hergestellten Kathoden haben eine Beladung von ca. 1,0 mg cm^{-2} Aktivmaterial, was einer Metallbeladung von 0,4 mg cm^{-2} entspricht. Die GDL wurde zu runden Elektroden mit einem Durchmesser von 16 mm zugeschnitten.

Pt_3Co @ Vulcan (Tanaka 30 Gew.-%)

Für die Herstellung der Tinte wurden 50 mg **Pt_3Co @ Vulcan (Tanaka)** in 1,0 mL Ethanol und 0,5 mL Isopropanol dispergiert. 0,25 mL Nafion-Suspension (20 Gew.-% Nafion) wurden hinzugegeben und die Tinte für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Vor der Beschichtung der MPL (10 x 5 cm) wurde die Mischung für 5 Min im Ultraschallbad behandelt. Die Tinte wurde gleichmäßig auf eine Fläche von 50 cm² gesprüht. Die GDL mit MPL und Aktivmaterial wurde für 24 h bei RT getrocknet. Die so hergestellten Kathoden haben eine Beladung von ca. 1,0 mg cm^{-2} Aktivmaterial, was einer Metallbeladung von 0,3 mg cm^{-2} entspricht. Die GDL wurde zu runden Elektroden mit einem Durchmesser von 16 mm zugeschnitten.

2.3. Wässrige Magnesium-Luft Primärzellen

2.3.1. pH-Abhängigkeit des Elektrolyten während des Entladens

Für die Untersuchung der pH-Abhängigkeit wurde eine Versuchszelle entwickelt, die eine schnelle Reinigung und Montage ermöglicht. Dazu wurde ein 400 mL Laborbecherglas als Gehäuse mit einem Deckel aus PTFE versehen. Der Deckel weist 4 Bohrungen mit einem Durchmesser von 12 mm sowie zwei Spaltöffnungen (10 x 30 mm) auf. In die Bohrungen konnten die Referenzelektrode, die pH-Elektrode, der Sauerstoffsensor und die Gaszufuhr befestigt werden. In die Spaltöffnungen wurden die Elektroden angebracht. Eine technische Zeichnung der pH-Testzelle ist in **Abbildung 30** dargestellt. Die Gaszufuhr sowie die Elektrodenhalterungen wurden aus rostfreiem Stahl gefertigt.

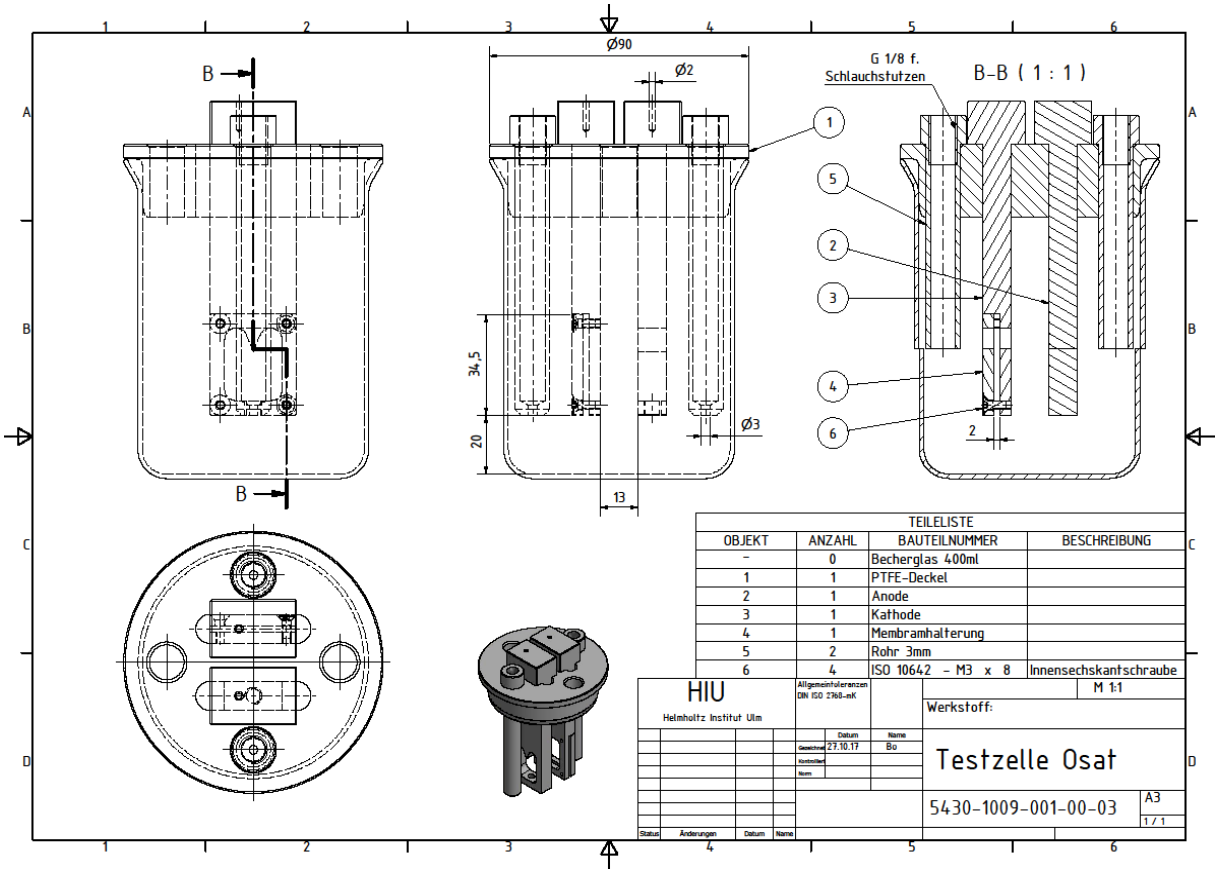


Abbildung 30: *Technische Zeichnung der pH-Testzelle bestehend aus einem 500 mL Becherglas und sechs weiteren Bauteilen.*

Abbildung 31 zeigt in a) eine schematische Darstellung und in b) eine Fotographie des Versuchsaufbaus. In einem typischen Versuch wurden 300 mL einer 0,5 molaren NaCl-Lösung als Elektrolyt eingesetzt. Der Elektrolyt wurde mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt und mit

purem Sauerstoff gespült um eine O_2-gesättigte Lösung zu erhalten. Der pH-Wert wurde mit dem pH-Meter GMH 5550 und der pH-Elektrode GE 117 BNC von GHM Messtechnik GmbH Standort Greisinger gemessen. Die Sauerstoffsättigung des Elektrolyten wurde mit dem Sauerstoffsensor GWO und dem Sauerstoffmessgerät GMH 3651 von GHM Messtechnik GmbH Standort Greisinger bestimmt. Als Anode wurde ein Metallstück der Legierung AZ31 mit der Dimension 25 x 15 mm eingesetzt. Vor der Verwendung wurden die Anoden mit Schleifpapier poliert, sodass eine frische Elektrodenoberfläche gewährleistet war. Als Kathode wurden die nach **Kapitel 2.2.5.1** hergestellten Elektroden eingesetzt. Die Kontaktfläche zum Elektrolyten betrug 25 x 15 mm. Als Referenzelektrode wurde die Normalwasserstoffelektrode (Engl. normal hydrogen electrode, kurz NHE) HydroFlex von der Gesellschaft für Gassysteme durch Katalyse und Elektrochemie mbH eingesetzt. Die Testzelle wurde an den Potentiostat (VMP-3 Bio-Logic SAS) angeschlossen und bei verschiedenen Entladestromdichten (OCV, 1, 2,5, 5 mA cm^{-2}) entladen. Der pH-Wert und die Sauerstoffsättigung wurden alle 30 Sekunden aufgezeichnet. Bei jeweils zwei Messungen jeder Entladestromdichte wurden 1 mL Aliquote nach definierten Zeitpunkten (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 60, 120, 180, 240 und 300 Minuten) entnommen und der Mg^{2+}-Gehalt mittels ICP-OES bestimmt. Der gemessene Mg^{2+}-Gehalt wurde mit den theoretisch ermittelten Werten, bestimmt durch die Faraday-Gleichung (vgl. Gleichung **II.33** und **II.34**), verglichen.

$$Q = I \cdot t = m \cdot z \cdot F \cdot M^{-1} \qquad \text{(II.33)}$$

$$m_{Mg} = \left(I \cdot t \cdot M_{Mg} \right) \cdot (z \cdot F)^{-1} \qquad \text{(II.34)}$$

Mit der Ladung Q, dem Strom I, der Zeit t, der molaren Masse M, Faraday-Konstante F, die Anzahl an Elektronen z und die Masse m.

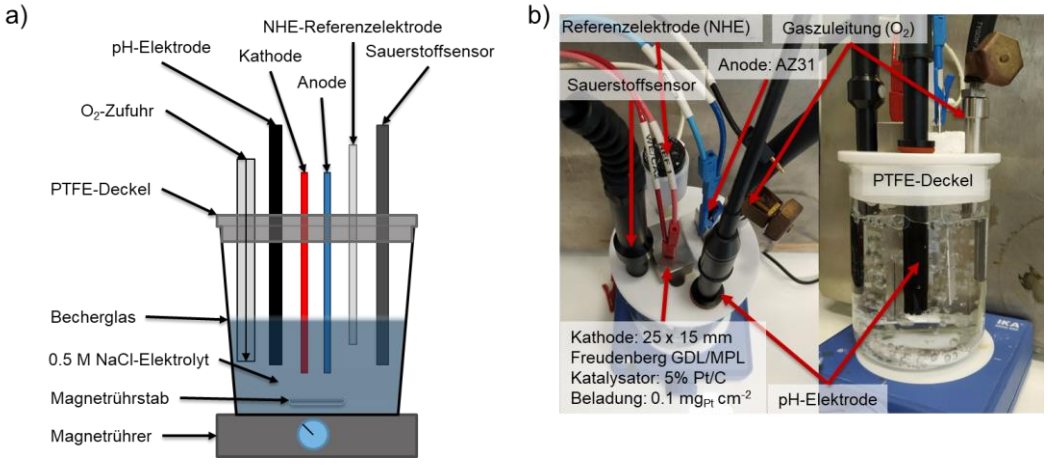


Abbildung 31: *a) schematischer Versuchsaufbau der pH-Testzelle b) Foto des Versuchsaufbau von oben und vorne.*

2.3.2. Durchflusszelle

2.3.2.1. Entwicklung der Durchflusszelle

Die Entwicklung der Durchflusszelle verlief in mehreren Stufen. Ziel der verschiedenen Designs war eine einfache Elektrodenmontage und eine Möglichkeit zur zügigen Reinigung der Bauteile. Zusätzlich war ein 3-Elektrodenaufbau wichtig, um die einzelnen Potentiale der Anode und Kathode zu erhalten. Als Zellgehäuse wurde eine Quader mit den Dimensionen 70x40x30 mm aus PTFE gewählt. In **Abbildung 32** ist eine technische Zeichnung der montierten Durchflusszelle dargestellt. Die Testzelle bestand aus vier verschiedenen Bauteilen.

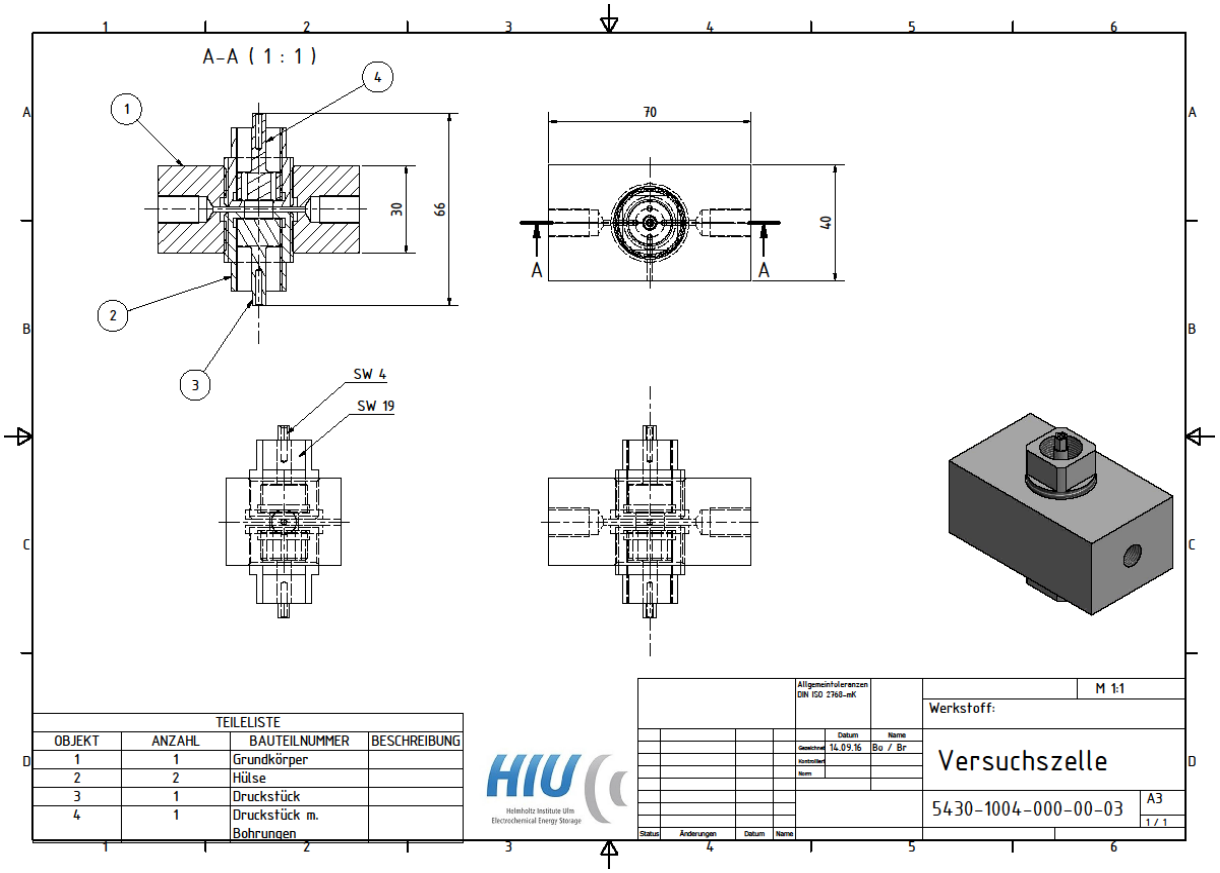


Abbildung 32: *Technische Zeichnung der Durchflusszelle bestehend aus 4 verschiedenen Bauteilen.*

Das erste Bauteil war das Zellgehäuse (vgl. **Abbildung 33** 1), Grundkörper) mit einem Zu- und Ablauf für den Elektrolyten. Innerhalb des Gehäuses verjüngte sich der Zufluss von 8 mm auf 2 mm. Der Elektrolytraum wies einen Durchmesser von 10 mm auf. Die Elektroden wurden über Bohrungen mit Gewinde mit einem Durchmesser von 27 mm montiert. Die äußere Elektrodenhalterung (vgl. **Abbildung 33** 2), Hülse) war für Anode und Kathode identisch. Die Hülse verfügte ein Außengewinde passend für das Zellgehäuse und ein Innengewinde passend für das Druckstück. Die Hülse hatte eine Begrenzung, um die Elektroden einfacher zu fixieren und

eine Öffnung zum Elektrolytraum mit einem Durchmesser von 10 mm (vgl. **Abbildung 34** b), Querschnitt).

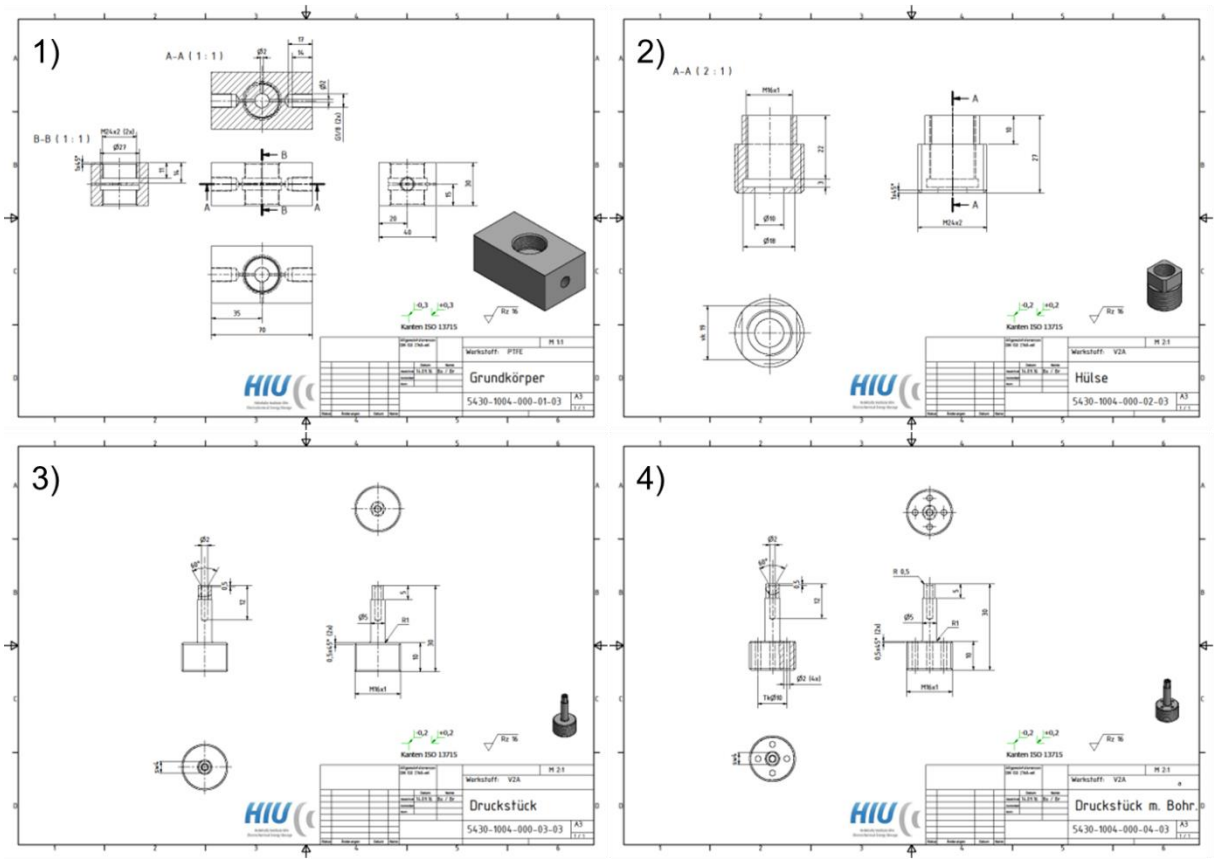


Abbildung 33: *Technische Zeichnungen von 1) Gehäuse aus PTFE 2) Hülse für Anode und Kathode 3) Druckstück für die Anode 4) Druckstück mit Bohrungen für die Kathode. Bauteile 2),3) und 4) sind aus rostfreien Stahl.*

Der Abstand der Elektroden war fest bei 6 mm und das Elektrolytvolumen beträgt 0,47 mL. Das Druckstück (vgl. **Abbildung 33** 3), Druckstück) der Anode wurde mittels einem Gewinde in die Hülse geschraubt, ähnlich eines „Stempels“. Das Druckstück der Kathode (vgl. **Abbildung 33** 4), Druckstück mit Bohrungen) besaß zusätzlich vier Bohrungen mit einem Durchmesser von jeweils 2 mm für den Transport von Sauerstoff aus der Umgebungsluft zur Kathode.

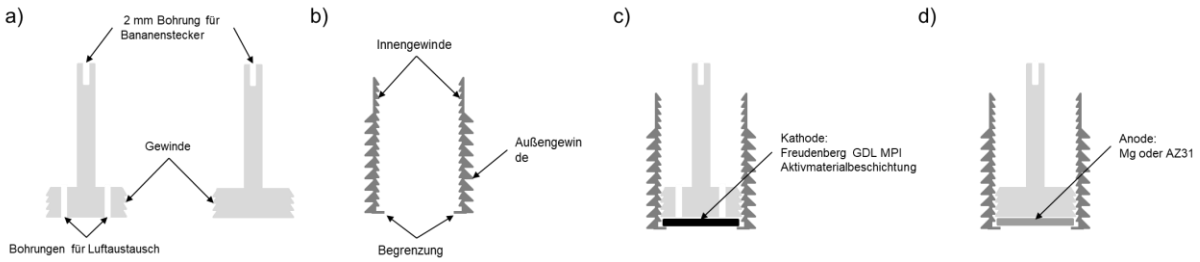


Abbildung 34: *Schematische Darstellung der Elektrodenbauteile a) Druckstück für Kathode und Anode, b) Hülse, c) Kathodenaufbau und d) Anodenaufbau in der Durchflusszelle.*

Beide Druckstücke sind im Querschnitt schematisch in **Abbildung 34** a) dargestellt. Ein Schema des Kathodenaufbaus und Anodenaufbaus sind in **Abbildung 34** c) und d) dargestellt. Die Bauteile 2), 3) und 4) wurden aus rostfreiem Stahl gefertigt, um Korrosion der Bauteile während der Zellreaktion zu vermeiden. Die Elektroden können unabhängig voneinander montiert oder auch ersetzt werden. Es ist möglich, eine Elektrode auszutauschen, falls die Entladespannung einbricht. Sobald beispielsweise die Mg-Anode verbraucht ist, kann diese ersetzt werden und mit der „alten" Kathode weiter betrieben werden.

2.3.2.2. Experimenteller Aufbau

In **Abbildung 35** sind der schematische Messaufbau (a) der Durchflusszelle und eine Fotographie des experimentellen Aufbaus (b) dargestellt. Der Elektrolyt (0,5 M Natriumchlorid Lösung) wurde mit Hilfe einer Zahnradpumpe (MCP-Z, Cole-Parmer GmbH) aus dem Elektrolytvorrat durch die Testzelle gepumpt und in dem Elektrolytauffangbehälter gesammelt. Die Testzelle wurde an den Potentiostat (VMP-3 Bio-Logic SAS) angeschlossen und bei verschiedenen Entladestromdichten entladen. Eine Ag/AgCl (3,5 molare KCl-Lösung) Referenzelektrode wurde in der Durchflusszelle verwendet. Als Anode wurden kreisförmige Magnesium bzw. AZ31-Legierung Elektroden mit einem Durchmesser von 14 mm und einer Dicke von 0,8 mm verbaut. Als Kathode wurden verschiedene PtCo-Katalysatoren auf einer mikroporösen Schicht von Freudenberg verwendet, wie in **Kapitel 2.2.5.2** beschrieben.

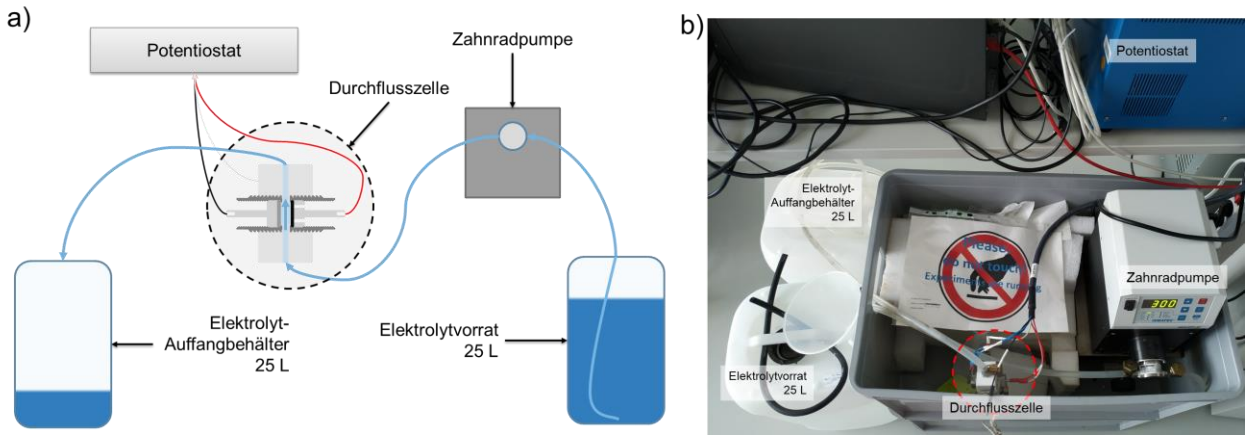


Abbildung 35: *a) Schematischer Messaufbau von Zelltests mit der Durchflusszelle b) Fotographie des experimentellen Aufbaus.*

Abbildung 36 zeigt eine schematische Darstellung der vollständig montieren Durchflusszelle im drei-Elektrodenaufbau im Querschnitt von oben (a) und der Seite (b).

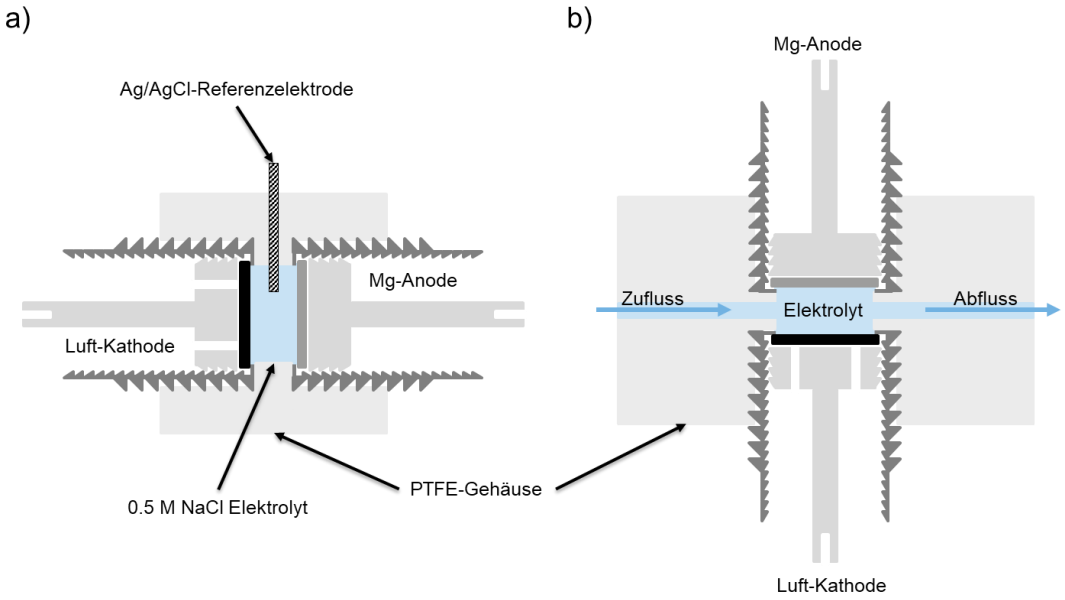


Abbildung 36: *Schematische Darstellung der montierten Durchflusszelle im drei-Elektrodenaufbau a) Querschnitt von Oben b) Querschnitt der Seite.*

3. Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel behandelt die Ergebnisse dieser Arbeit und deren Diskussion. In **Kapitel 3.1.1** wurden die mittels Natriumborhydrid-Reduktion synthetisierten Pt_xCo_y-Katalysatoren @ MWCNTs mit verschiedenen Analysemethoden auf ihre elementare Zusammensetzung und Morphologie untersucht. Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen der Katalysatoren sind in **Kaplitel 3.1.2** dargestellt. Es wurde die elektrochemische Aktivität aller Katalysatoren in 0,5 M KOH-Lösung bestimmt (vgl. **Kapitel 3.1.2.2**). Fünf Materialien mit der höchsten elektrochemische Aktivität wurden ausgewählt, um weiterführende Untersuchungen durchzuführen. Dabei wurde die elektrochemische Aktivität in 0,5 molare Lösungen von NaOH und NaCl ermittelt (vgl. **Kapitel 3.1.2.3**). Zusätzlich wurden von diesen fünf Katalysatoren Langzeitmessungen auf elektrochemische Stabilität (vgl. **Kapitel 3.1.2.5**) und Experimente zur Bestimmung des Einflusses von Mg-Ionen auf die elektrochemische Aktivität (vgl. **Kapitel 3.1.2.6**) durchgeführt. In einer weiteren Testreihe wurde die Katalysatorbeladung reduziert (vgl. **Kapitel 3.1.2.4**) und die damit veränderte elektrochemische Aktivität bestimmt. Die Ergebnisse wurden kurz zusammengefast und diskutiert (vgl. **Kapitel 3.1.3**).

In weiteren Arbeiten wurden mit einigen Katalysatoren Kathoden hergestellt, welche in Untersuchungen an wässrigen Magnesium-Luft Primärzellen verwendet wurden (vgl. **Kapitel 3.2**). Der Fokus lag hierbei auf der pH-Abhängigkeit eines stationären Elektrolyten während dem Entladen (vgl. **Kapitel 3.2.1**). Hierfür wurde mit verschiedenen Entladestromdichten (1, 2,5 und 5 mA cm^{-2}) entladen und ein kommerziell erhältlicher Pt/C (5 gew.-%) als Katalysator verwendet. Die Magnesiumkonzentration des Elektrolyten wurde bestimmt und die Elektroden wurden auf chemische Veränderungen untersucht. Durch den Wechsel von einen stationären Elektrolyten hin zu einer Durchflusszelle wurde eine deutliche gesteigerte Zellperformance erreicht (vgl. **Kapitel 3.2.2.2**). Die Ergebnisse wurden kurz zusammengefast und diskutiert (vgl. **Kapitel 3.2.3**).

3.1. Pt_xCo_y-Legierungen als Katalysator

3.1.1. Charakterisierung

3.1.1.1. Röntgenfluoreszenzanalyse

In **Tabelle 4** sind die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse aller synthetisierten Katalysatoren, gemessen mit einem pRFA dargestellt. In Klammern stehen die Werte für die gesinterten Materialien.

Tabelle 4: *Zusammensetzung der synthetisierten PtCo-Katalysatoren durch Röntgenfluoreszenzanalyse in Klammern stehen die Werte für die gesinterten Proben bei 300 °C gemessen an einem pRFA.*

Name	Platin / Atom-%	Kobalt / Atom-%	Verhältnis
Pt @ MWCNT_NaBH$_4$ #2	100 (100)	0 (0)	1:0 (1:0)
Pt$_3$Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #2	80,6 (79,7)	19,4 (20,3)	4,2:1 (3,9:1)
Pt$_3$Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #3	-	-	-
Pt$_2$Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #2	81,3 (81,5)	18,3 (18,5)	4,3:1 (4,4:1)
PtCo @ MWCNT_NaBH$_4$ #2	74,2 (73,8)	25,8 (26,2)	2,9:1 (2,8:1)
PtCo$_2$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1	46,8 (46,6)	53,2 (53,4)	1:1,1 (1:1,1)
Pt$_2$Co$_5$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1	55,1 (56,3)	44,9 (43,7)	1,2:1 (1,3:1)
PtCo$_3$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1	39,4 (37,3)	60,6 (62,7)	1:1,5 (1:1,7)
Pt$_2$Co$_7$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1	41,0 (41,5)	59,0 (58,5)	1:1,4 (1:1,4)
PtCo$_4$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1	36,2 (36,4)	63,8 (63,6)	1:1,8 (1:1,8)
Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #1	0 (0)	100 (100)	0:1 (0:1)
Pt$_3$Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 30Gew.-%	82,2	17,8	4,6:1
Pt$_3$Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 20Gew.-%	81,3	18,7	4,3:1
Pt$_3$Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 10Gew.-%	81,8	18,2	4,5:1
Pt$_3$Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 5Gew.-%	79,3	20,7	3,8:1
Pt$_3$Co @ Vulcan Tanaka (kommerziell)	77,8	22,2	3,5:1
PtFeNiCo @ MWCNT_NaBH$_4$ #1	39,2 (39,0)	Fe 20,2 (20,7) Ni 23,5 (23,6) Co 17,1 (16,7)	2,3:1,2:1,4:1 (2,3:1,2:1,4:1)

Die Werte weichen von den stöchiometrischen Verhältnissen ab, jedoch ist ein Trend erkennbar. Mit Abnahme des theoretischen Platingehaltes sinkt auch der gemessene Platingehalt. Für die Pt$_3$Co-Proben mit verschiedenen Beladungen sind die Werte nahezu konstant. Alle synthetisierten Materialien haben eine Partikelgröße zwischen 2 und 8 nm (vgl. **Kapitel 3.1.1.2**), jedoch ist das verwendete pRFA für Bulk-Materialen (Edelmetalle) kalibriert und somit sind größere Abweichungen möglich. Das Instrument führt eine automatische Untergrundkorrektur durch und passt die Kurven automatisch an, dabei können wichtige Informationen verloren gehen. Die aufgenommen pRFA-Spektren befinden sich in **Kapitel 6.5.1.1.**. im Anhang. Aus diesem Grund wurden für einige Materialien Messungen an einem leistungsfähigere µRFA (Bruker M4 Tornado, Kalibrierung auf Zirkoniumoxid) durchgeführt. Es wurden an verschiedene Stellen Messungen durchgeführt und ein Mittelwert ermittelt, sowie eine Standardabweichung σ bestimmt. Die

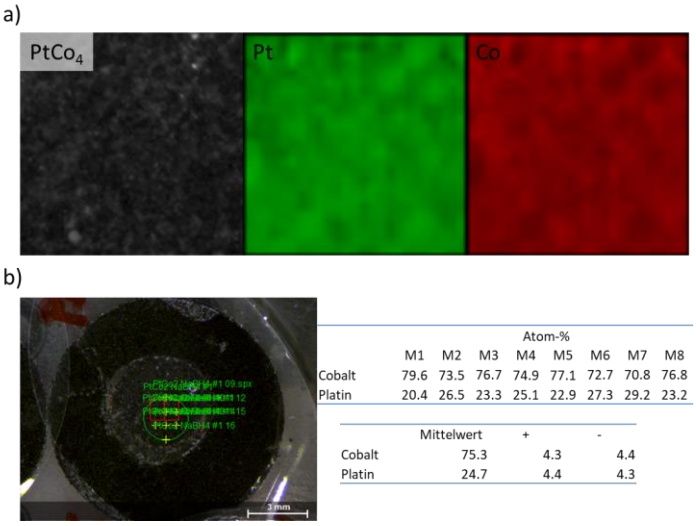
Ergebnisse sind in **Tabelle 5** zusammengefasst. Die aufgenommen µ-RFA-Spektren befinden sich in **Kapitel 6.5.1.2.**. Die gemessene Metallgehalte und die Verhältnisse liegen deutlich näher an den theoretischen Werten.

Tabelle 5: *Metallzusammensetzung der synthetisierten PtCo-Katalysatoren gemessen an einem µRFA.*

Name	Platin / Atom-%	Kobalt / Atom-%	Verhältnis
Pt @ MWCNT $NaBH_4$ #2	99,3 ± 0,4	0,1 ± 0,01	1:0
Pt_3Co @ Vulcan Tanaka (kommerziell)	72,72 ± 0,8	27,28 ± 0,8	2,7:1
PtFeNiCo @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	30,8 ± 1,7	Fe 23,9 ± 0,4 Ni 23,7 ± 1,0 Co 21,5 ± 0,7	1,4:1,1:1,1:1
Pt_2Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	76,5 ± 1,9	23,5 ± 1,9	3,3:1
PtCo @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	69,5 ± 3,3	30,5 ± 3,3	2,3:1
$PtCo_2$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	42,3 ± 10,1	57,7 ± 10,1	1:1,4
Pt_2Co_5 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	41,8 ± 4,6	58,2 ± 4,6	1:1,4
$PtCo_3$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	32,6 ± 5,7	67,4 ± 5,7	1:2,1
Pt_2Co_7 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	28,9 ± 1,7	71,1 ± 1,7	1:2,5
$PtCo_4$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	24,7 ± 2,8	75,3 ± 2,8	1:3
Co @ MWCNT $NaBH_4$ #1	0,02 ± 0,03	99,98 ± 0,03	0:1
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #3	69,0 ± 1,5	31,0 ± 1,5	2,2:1
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 30Gew.-%	68,9 ± 2,4	31,1 ± 2,4	2,2:1
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 20Gew.-%	68,3 ± 4,0	31,7 ± 4,0	2,2:1
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 10Gew.-%	72,4 ± 0,8	27,6 ± 0,8	2,6:1
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 5Gew.-%	62,7 ± 1,6	37,3 ± 1,6	1,7:1

In **Abbildung 37** a) ist die Kartierung der Elementverteilung für $PtCo_4$ dargestellt. Die Verteilung von Co und Pt sind weitestgehend deckungsgleich, allerdings sind lokale Unterschiede erkennbar. Diese Unterschiede zeigen auch die an 8 unterschiedlichen Positionen durchgeführte µ-RFA Messungen (vgl. **Abbildung 37** b)). Weitere Kartierungen befinden sich in **Kapitel 6.3.1.2.** im Anhang. In **Abbildung 38** ist ein Vergleich der RFA-Messung von PtFeNiCo für beiden Messgeräte dargestellt. Die Messung mit dem µRFA-Gerät zeigt eine bis zu 10-fach besseres Signal/Rauschverhältnis im Vergleich mit dem pRFA-Gerät. Dies führt unmittelbar zu einer genaueren Bestimmung der Metallzusammensetzung. Die Auflösung der

Röntgenfluoreszenzlinien ist für beide Messgeräte ähnlich (vgl. **Abbildung 38**, vergrößerter Ausschnitt von 5,5 bis 10,5 keV).



Atom-%

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Cobalt	79.6	73.5	76.7	74.9	77.1	72.7	70.8	76.8
Platin	20.4	26.5	23.3	25.1	22.9	27.3	29.2	23.2

	Mittelwert	+	-
Cobalt	75.3	4.3	4.4
Platin	24.7	4.4	4.3

***Abbildung 37**:a) 1,5 mm x 1,5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem $PtCo_4$-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500;b) Messausschnitt für die 8 Punktmessungen mit Ergebnis.*

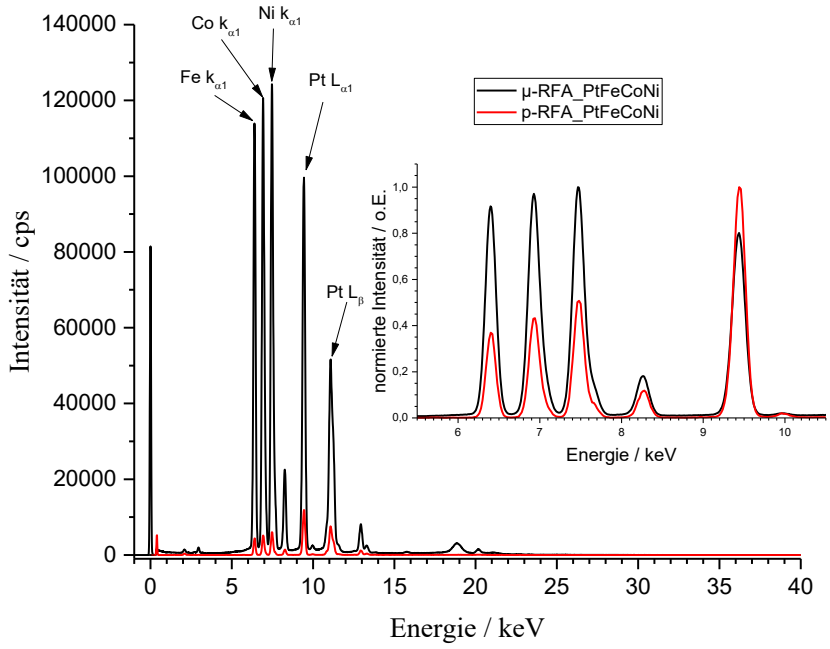


***Abbildung 38:** Vergleich der RFA-Messung von PtFeNiCo@MWCNTs für beide Messgeräte (rot: pRFa, schwarz:μRFA).*

3.1.1.2. Röntgendiffraktometrie

In **Abbildung 39** sind die Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Pt_xCo_y-Katalysatoren vor (rechts) und nach (links) dem Sintern dargestellt. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Proben erkennbar. Die Reflexe werden nach dem Sintern schmaler, da die Nanopartikel zusammenschmelzen und die mittlere Kristallitgröße größer wird (vgl. **Tabelle 6**). Zusätzlich können amorphe Bestandteile während dem Sintern kristallin werden. Werden Pt-Atome im Kristallgitter durch ein kleineres Atom wie Co ersetzt, verschiebt sich der Beugungsreflex (z.B. zu höheren Winkeln, dieser Trend ist vor allem in den gesinterten Materialien deutlich sichtbar (vgl. **Abbildung 40**, Pt 110 Ebene).

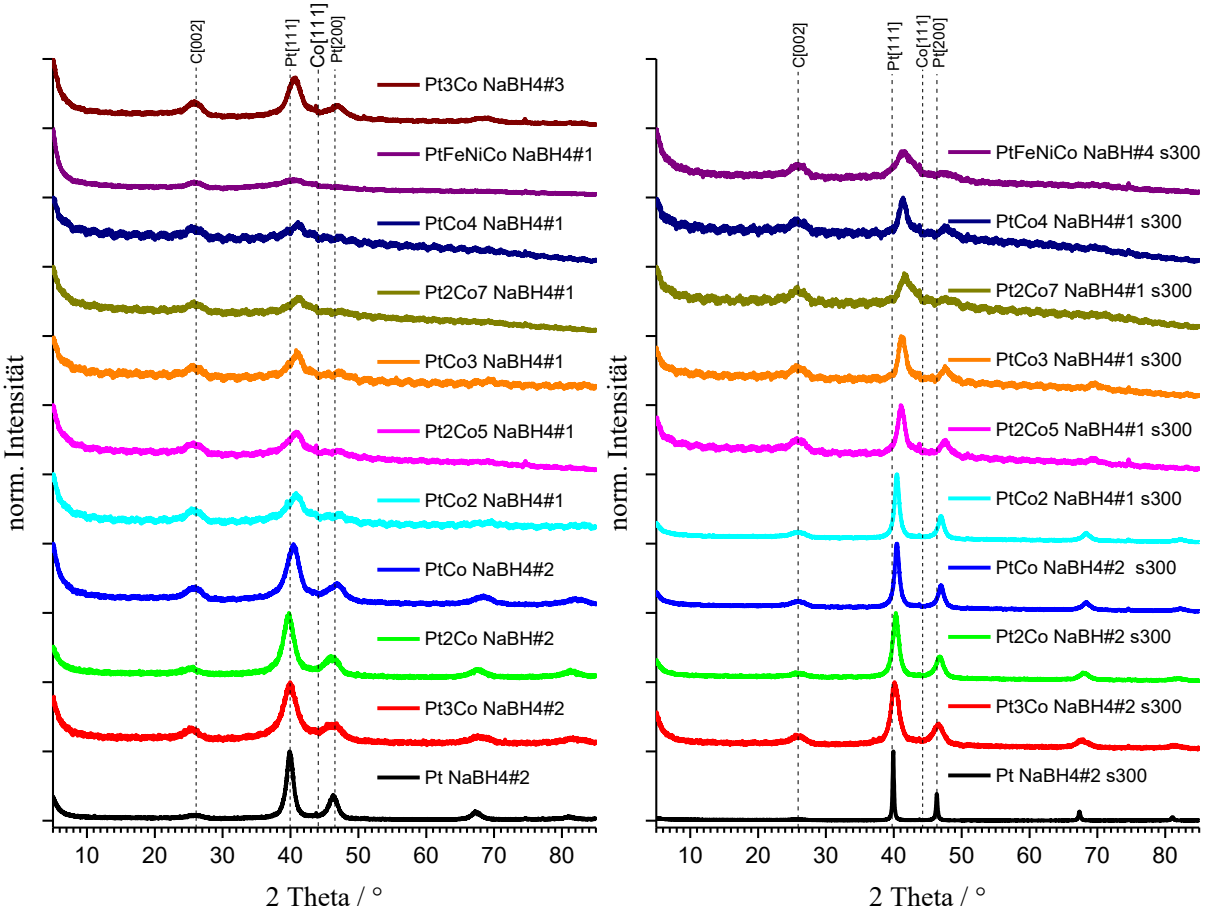


Abbildung 39: *Röntgendiffraktogramme der synthetisierten PtCo-Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) dem Sintern.*

Platin mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ zeigt sowohl für vor und nach dem Sintern jeweils einen Beugungsreflex der 111 und 200 Ebene bei einem Winkel von 39,9 ° und 46,3 °. Diese stimmen mit den theoretisch berechneten Werten des Lawrence Berkeley National Laboratory [164] (eine Verschiebung von ca. 0,7 ° ist vorhanden, aber diese kann auf die theoretische Berechnung

zurückgeführt werden. Ist in der Literaturquelle angemerkt) und mit den Reflexen aus dem PDF(00-004-0802) der ICDD-Datenbank[165] für Pt überein. Bei einem Winkel von 25,9 ° und 42,9 ° zeigen alle synthetisierten Materialien die Beugungsreflexe der 002 und 100 Ebene von C (MWCNT) und diese stimmen mit den Reflexen aus dem PDF(00-058-1638) der ICDD-Datenbank überein[166]. Diese Reflexe dürfen keine Verschiebung aufzeigen, da das Trägermaterial (MWCNT) bei allen Proben identisch ist. Dies belegen die schwarzen Datenpunkte in **Abbildung 40**.

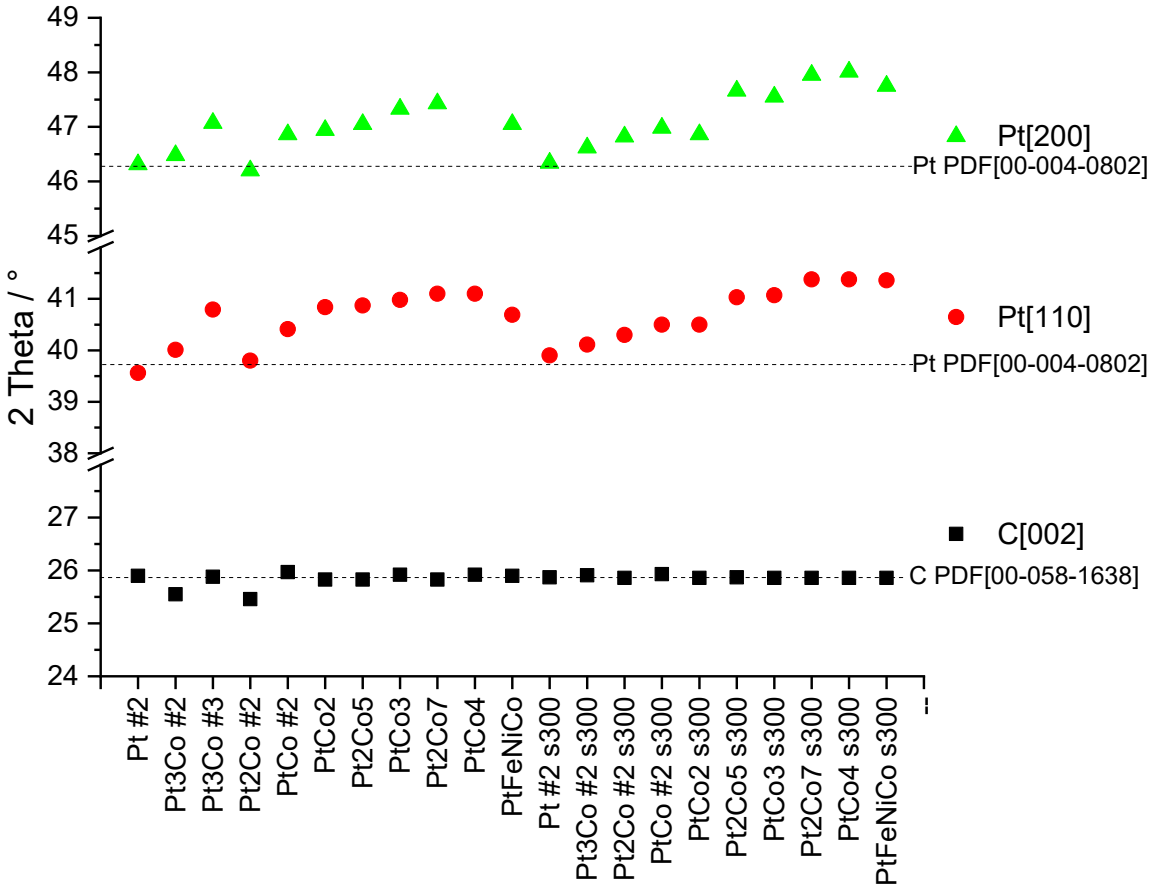


Abbildung 40: *Graphische Darstellung der Verschiebung der Beugungsreflexe für alle synthetisierte Materialien vor und nach dem Sintern.*

In **Abbildung 41** sind die Röntgendiffraktogramme des Co-Katalysators vor und nach dem Sintern dargestellt. Die Proben wurden an einer Molybdän-Röntgenquelle gemessen. In beiden Beugungsbildern sind die Beugungsreflexe der MWCNT bei 11,9 ° und 19,4 ° erkennbar. Das gesinterte Material konnte eindeutig als CoO mit den Reflexen aus dem PDF(00-042-1300) der ICDD-Datenbank[167] identifiziert werden. Co-Nanopartikel können in Anwesenheit von Sauerstoff und/oder Wasser leicht oxidieren.[168] [169] [170] Schon während der Synthese ist Wasser aus dem Lösungsmittelgemisch und Sauerstoff aus der Umgebungsluft im Kontakt mit den Nanopartikeln

und es können sich Hydroxide oder Oxide bilden. Das Beugungsbild des Co-Katalysators vor dem Sintern zeigt dabei keine eindeutig identifizierbaren Reflexe. Aber einige Reflexe von CoO[167], $Co(OH)_2$[171] und $CoCo_2O_4$[172] könnten möglicherweise in den Reflexen von 14 ° – 18 ° und 25 ° – 29 ° überlagern.

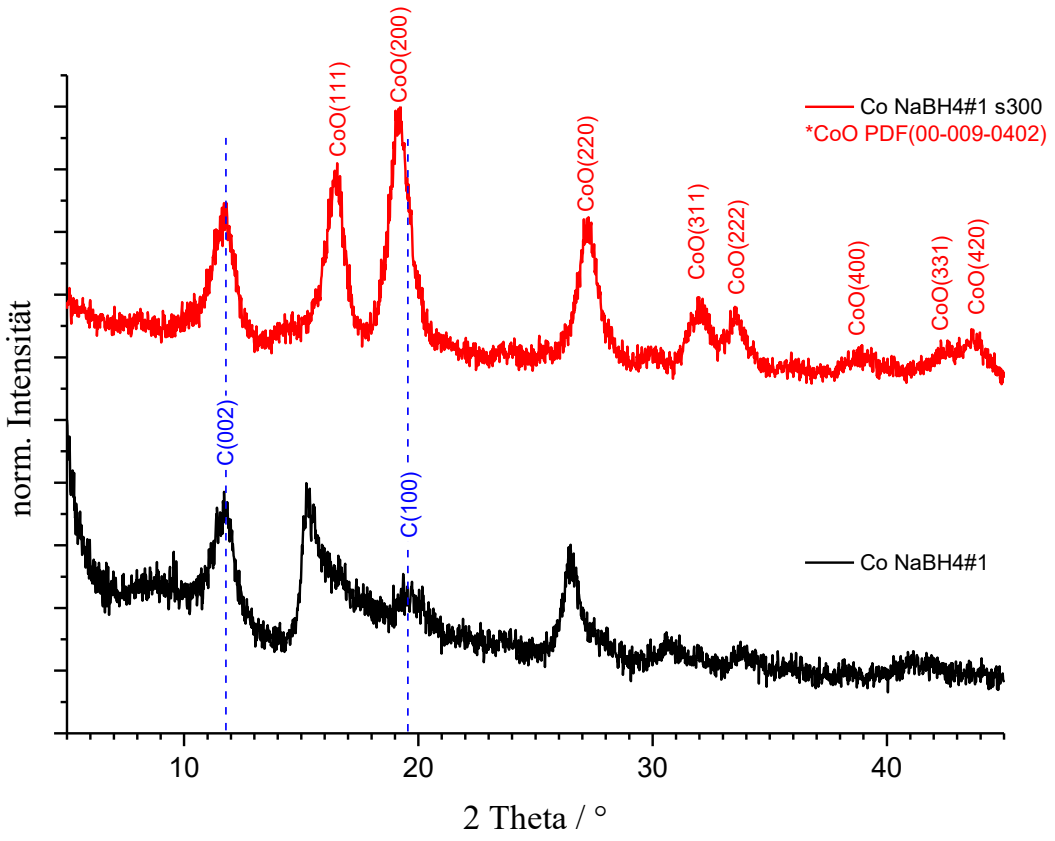


Abbildung 41: *Röntgendiffraktogramme von Co vor und nach dem Sintern gemessen mit einer Molybdän-Röntgenquelle.*

Abbildung 42 zeigt die Röntgendiffraktogramme der verschiedenen Pt_3Co-Beladungen. Die Intensität des Reflexes bei 25,7 ° der C 002 Ebene steigt mit abnehmender Beladung an. Die Intensität des Pt-Reflexes bei 40,8 ° sinkt mit abnehmender Beladung. In allen Beugungsbildern sind drei Reflexe vorhanden, welche auf die verwendete Acetat-Folie bei der Probenvorbereitung zurückzuführen sind (vgl. Blindmessung, **Kapitel 6.5.2**, **Abbildung A 45**).

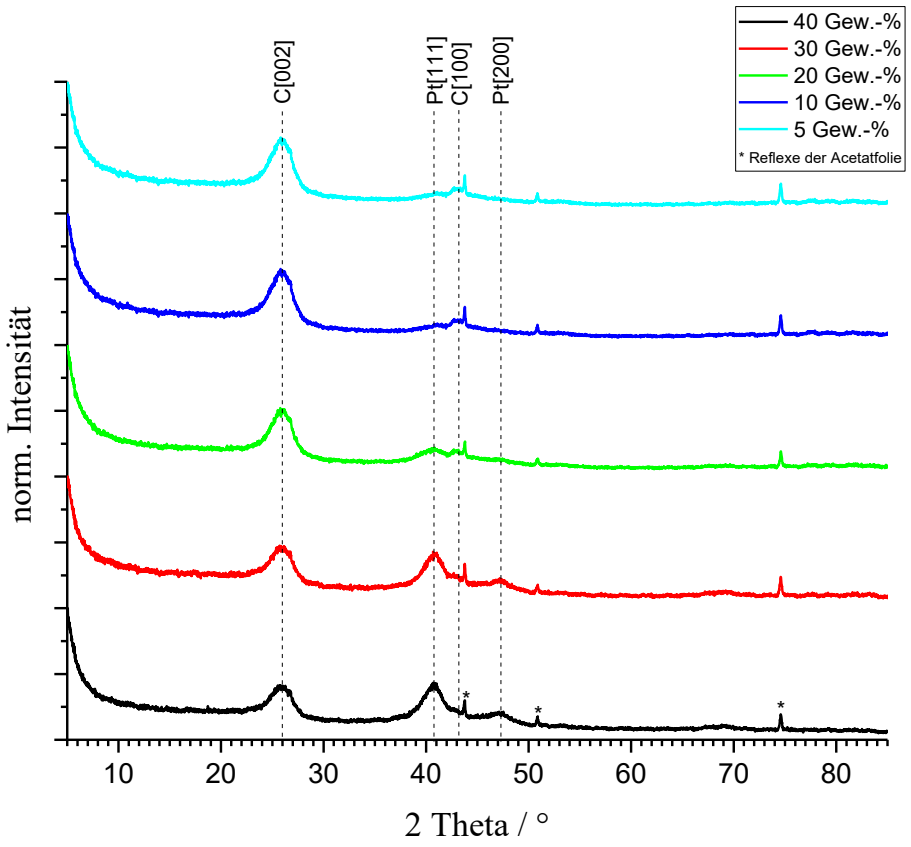


Abbildung 42: *Röntgendiffraktogramme von Pt_3Co@MWCNTs mit verschiedenen Katalysatorbeladungen.*

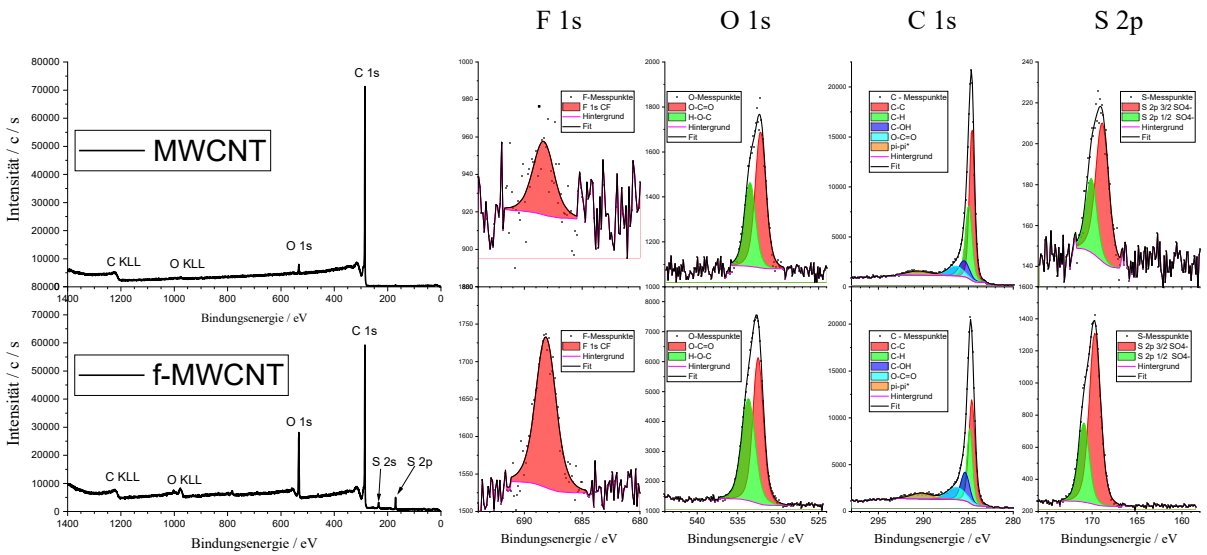
Es wurde mit Hilfe der Scherrer-Gleichung die mittlere Kristallitgröße der synthetisierten Metallpartikeln bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 6** zusammengefasst. Alle Materialien mit einer Beladung von 40 Gew.-% zeigen eine mittlere Kristallitgröße zwischen 3 und 5 nm, außer reines Pt (7,48 nm), reines Co (1,48 nm) und die PtFeNiCo-Legierung (2,36 nm). Nach dem Sintern stieg bei allen Nanopartikeln die mittlere Kristallitgröße. Einen deutlichen Anstieg um das Fünffache zeigt das gesinterte Pt (37,7 nm). Bei dem Pt_3Co-Katalysator mit unterschiedlichen Beladungen fällt auf, dass mit abnehmender Beladung die mittlere Kristallitgröße der Metallpartikel kleiner wird (von 3,93 nm auf 1,74 nm). Dies kann auf die Synthese zurückgeführt werden. Da das Reaktionsvolumen identisch blieb, wurde die Ionenkonzentration an Pt und Co mit Reduzierung der Beladung geringer. Durch die geringe Löslichkeit der gebildeten Nanopartikel wird die Keimbildung dem Kristallwachstum bevorzugt.[173] Dadurch konnten kleiner Partikel durch das Ethylenglykol stabilisiert werden (vgl. **Kapitel 2.2.2**). Der kommerzielle Pt_3Co-Katalysator von Tanaka mit einer Beladung von 30 Gew.-% zeigt eine mittlere Kristallitgröße von 6,11 nm.

Tabelle 6: *Vergleich der mittleren Kristallitgröße der synthetisierten PtCo-Nanopartikel als Katalysator mittels XRD.*

Name	Mittlere Kristallitgröße (XRD) / nm	
	Wie Synthetisiert	Gesintert 300 °C
Pt @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	7,48	37,7
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	3,93	6,38
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #3	3,79	-
Pt_2Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	5	8,11
PtCo @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	4,21	10,98
$PtCo_2$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	3,52	7,6
Pt_2Co_5 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	3,5	6,85
$PtCo_3$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	3,87	6,84
Pt_2Co_7 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	3,15	5,24
$PtCo_4$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	3,25	6,69
Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	1,48	3,85
PtFeNiCo @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	2,36	4
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 30Gew.-%	3,49	
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 20Gew.-%	3,57	
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 10Gew.-%	2,64	
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 5Gew.-%	1,74	
Pt_3Co @ Vulcan Tanaka (kommerziell)	6,11	

3.1.1.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Wenn nicht anderes beschrieben, wurde eine Shirley-Form als Untergrund und als Linienform LF(1,1,25,280) für die Signal-Anpassungen verwendet. Die Energiekorrektur der XP-Spektren erfolgte mit Hilfe des C(sp^2)-Signals bei 284,6 eV der C-C-Bindung. Zunächst wurde das reine Trägermaterial (MWCNTs) vor und nach der Säure-funktionalisierung untersucht (vgl. **Abbildung 43**).



Atomare Zusammensetzung in Atom-%

Probe	C (1s)	O (1s)	S (2p)	F (1s)
MWCNT	96,84	2,69	0,39	0,07
f-MWCNT	77,60	18,06	3,84	0,37

Abbildung 43: *XP-Spektren von MWCNT (oben) und funktionalisierten MWCNT (unten) sowie atomare Zusammensetzung.*

Die MWCNT zeigen fünf Signale im Kohlenstoffbereich (1s) bei einer Bindungsenergie von 284,6 eV (C-C), 285 eV (C-H), 286 eV (C-OH), 288 eV (O-C=O) und 290,9 eV (π- π^*). [174] [175] Der Sauerstoffbereich (1s) in den XP-Spektren zeigt zwei Signale bei 531 – 532,5 eV (Carbonat: O-C=O) und 532,5 – 533,5 eV (Hydroxid: C-OH).[176] [177] Der Sauerstoffanteil steigt nach der Funktionalisierung von 2,7 Atom-% auf 18,1 Atom-% an, was ein deutlicher Indikator für eine erfolgreiche Funktionalisierung (zusätzliche Carboxyl- Aldehyde und Hydroxid-Gruppen) ist. Der Schwefelbereich (2p) zeigt zwei Signale bei 169,7 eV (S $2p_{3/2}$) und 170,9 eV (S $2p_{1/2}$) mit einer Spin-Bahn Aufspaltung von 1,16 eV. Dabei liegt der Schwefel als Sulfonat (-SO_3-H) vor.[178] [179] Der Schwefelanteil steigt nach der Funktionalisierung von 0,4 Atom-% auf 3,8 Atom-% an. Vor

der Funktionalisierung sind in den MWCNT Verunreinigungen von S und Metall, bedingt durch den Herstellungsprozess. Nach dem Funktionalisieren entstehen, bei der Verwendung von Schwefelsäure, Sulfonate an den MWCNT.[160] Der Fluorbereich (1s) zeigt ein schwaches Signal zwischen 688 – 689 eV, welches einer Oberflächenverunreinigung von C-F entspricht, allerdings war unklar woher diese Verunreinigung stammt. [180] [181]

In **Abbildung 44** sind die C 1s-Spektren der synthetisierten Pt_xCo_y-Katalysatoren vor und nach dem Sintern dargestellt. Der C-Bereich ist nahezu identisch für alle Proben, nur der kommerzielle Katalysator von Tanaka zeigt ein anderes Spektrum, allerdings ist hier, dass Trägermaterial ein anderer Kohlenstoff (Vulcan C) ohne π- π^* Wechselwirkung.

Der Platinbereich (4f) in den XP-Spektren zeigt zwei Signale für metallisches Platin bei 71,2 eV (Pt $4f_{7/2}$) und 74,5 eV (Pt $4f_{5/2}$) mit einer Spin-Bahn Aufspaltung von 3,33 eV (Verhältnis 7/2:5/2 = 4:3). Zusätzlich können zwei Signale für Platin in der Oxidationsstufe +2 bei 74 eV (Pt(II) $4f_{7/2}$) und 77,5 eV (Pt(II) $4f_{5/2}$) auftreten. Hierbei kann es sich um Oberflächenatome handeln, welche oxidiert sind. Bei der Anpassung der Pt-Peaks wurde eine asymmetrische Linienform LA(1.2,85,70) verwendet.[182]

Tabelle 7: *Positionen der metallischen Pt 4f Signale sowie die berechnete Spin-Bahn Aufspaltung.*

Name	Signal-Position		Δ / eV
	Pt $4f_{7/2}$ /eV	Pt $4f_{5/2}$ / eV	
Pt @ MWCNT_NaBH₄ #2 /(-s300)	71,14 / (71,11)	74,52 / (74,44)	3,38 / (3,33)
Pt₃Co @ MWCNT_NaBH₄ #2 /(-s300)	71,19 / (71,17)	74,53/ (74,45)	3,34 / (3,28)
Pt₂Co @ MWCNT_NaBH₄ #2 /(-s300)	71,19 / (71,19)	74,53 / (74,53)	3,34 / (3,34)
PtCo @ MWCNT_NaBH₄ #2 /(-s300)	71,19 / (71,19)	74,51 / (74,53)	3,32 / (3,34)
PtCo₂ @ MWCNT_NaBH₄ #1 /(-s300)	71,27 / (71,30)	74,61 / (74,60)	3,34 / (3,30)
Pt₂Co₅ @ MWCNT_NaBH₄ #1 /(-s300)	71,30 / (71,34)	74,68/ (74,72)	3,38 / (3,38)
PtCo₃ @ MWCNT_NaBH₄ #1 /(-s300)	71,31 / (71,28)	74,60 / (74,60)	3,29 / (3,32)
Pt₂Co₇ @ MWCNT_NaBH₄ #1 /(-s300)	71,33 / (71,38)	74,70 / (74,72)	3,37 / (3,34)
PtCo₄ @ MWCNT_NaBH₄ #1 /(-s300)	71,35 / (71,32)	74,64 / (74,64)	3,29 / (3,32)
Pt₃Co @ MWCNT_NaBH₄ #3	71,22	74,56	3,34
Pt₃Co @ MWCNT_NaBH₄ #1 30Gew.-%	71,24	74,60	3,36
Pt₃Co @ MWCNT_NaBH₄ #1 20Gew.-%	71,26	74,57	3,31
Pt₃Co @ MWCNT_NaBH₄ #1 10Gew.-%	71,29	74,60	3,31
Pt₃Co @ MWCNT_NaBH₄ #1 5Gew.-%	71,36	74,66	3,3
PtFeCoNi @ MWCNT_NaBH₄ #1 /(-s300)	71,29 / (71,29)	74,61 / (74,62)	3,32 / (3,36)
Pt₃Co @ Vulcan Tanaka (kommerziell)	71,39	74,70	3,31

In **Abbildung 45** sind die Pt 4f-Spektren vor und nach dem Sintern dargestellt. Alle Proben zeigen die zwei typischen Pt 4f Signale für metallisches Platin. Mit zunehmenden Co-Anteil verschiebt sich die Position zu höheren Bindungsenergien (von 71,14 eV bis zu 71,35 eV), was auf die Veränderung der chemischen Umgebung durch das Co und einer damit einhergehenden Zunahme der Defekten/Fehlstellen des Pt 5d Valenzbandes zurückzufuhren ist (vgl. **Tabelle 7**).[135] [183] Dies indiziert die erfolgreiche Bildung der bimetallischen PtCo-Legierungen. Zusätzlich ist bei einigen Proben ein geringer Anteil der oxidierten (Pt^{2+}) Form vorhanden. Dieser verschwindet teilweise nach dem Sintern (z.B. Pt_3Co $NaBH_4$#2 und Pt_3Co $NaBH_4$#2_s300). Dabei handelt es sich um oxidierte Atome an der Oberfläche der Nanopartikel.

Die Analyse des Kobaltbereichs (2P) in den XP-Spektren ist kompliziert, da verschiedene Kobalthydroxide sowie Kobaltoxide in den Bindungsenergien überlagern und Kobalt Satelliten-Signale (shake-up) aufweist. Das XP-Spektrum zeigt zwei Signale für metallisches Kobalt bei 778,1 eV (Co $2p_{3/2}$) und 793 eV (Co $2p_{1/2}$) mit einer Spin-Bahn Aufspaltung von 14,99 eV und Signale für Co(II) $2p_{3/2}$ zwischen 780,0 – 785,0 eV (CoO, $Co(OH)_2$, CoOOH oder Co_3O_4) sowie Satelliten-Signale zwischen 783 – 790 eV. [184] [185] In **Abbildung 46** sind die Co 2p-Spektren vor und nach dem Sintern dargestellt. Der kommerzielle Pt_3Co-Katalysator von Tanaka und das eigens hergestellte Pt_3Co $NaBH_4$#3 zeigen jeweils ein Signal für metallisches Kobalt, in den anderen Spektren ist kein metallisches Kobalt vorhanden. Die Pt_xCo_y-Legierungen zeigen vor dem Sintern Anteile an Co(II) und Co(III) in Form von CoO, $Co(OH)_2$ und COOH. Dabei kann es sich um Oberflächenhydroxide handeln, da nach dem Sintern alle Spektren sehr ähnlich sind und nur noch ein Signal für Co(II) (CoO) und ein Satelliten-Signal zeigen. Es ist bekannt aus der Literatur, dass in einer Pt-Legierung mit einem Übergangsmetall (ÜM), wie Co, Fe oder Ni das ÜM in der oxidierten Form vorliegen kann.[135] [183] [186] [187] Eine mögliche Erklärung liegt in den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Pt und den ÜM, welche im Fall von Co (Fe und Ni) einen bedeutenden ionischen Bindungsanteil aufweist.[188] Allerdings gibt es in der Literatur Fälle, in denen das Signal bei ca. 780 eV als metallisches Co interpretiert wird.[189]

Der Sauerstoffbereich (1s) in den XP-Spektren zeigt ein Signal für die Metall-Sauerstoff-Bindung zwischen 529 – 530 eV (O-Metall). Zusätzlich liegen zwei deutliche Signale bei 531 – 532 eV (Carbonat: O-C=O) und 532,5 – 534 eV (Hydroxid: C-OH) vor.[176] [177] In **Abbildung 47** sind die O 1s-Spektren vor und nach dem Sintern dargestellt. Die Probe $PtCo_3$ $NaBH_4$#1 zeigt sowohl vor dem Sintern als auch danach ein Signal bei 535 eV, welches dem Auger-Signal von Natrium (Na_{KLL}) zugeordnet werden kann.[176] Diese Verunreinigung kann während der Synthese entstehen,

da die Metallprecursoren mit Natriumborhydrid reduziert werden. Die Probe Co @ MWCNT_$NaBH_4$#1 zeigt ein breites Signal bei 538 eV, was auf Wassereinlagerungen hindeutet. Alle Proben zeigen nach dem Sintern ein Signal für die Metall-Sauerstoff-Bindung bei ca. 530 eV.

In **Abbildung 48** sind die XP-Spektren der Bereiche von Co 2p, O 1s, C 1s und Pt4f (von links nach rechts) von Pt_3Co mit unterschiedlichen Beladungen (von oben nach unten: 5, 10, 20 und 30 Gew.-%) dargestellt. Für die Pt_3Co Proben mit einer Beladung von 5, 10 und 20 Gew.-% zeigt das Co 2P Spektrum einen metallischen Co $2p_{3/2}$ Signal bei 778 eV (wie die Probe Pt_3Co $NaBH_4$#3, vgl. **Abbildung 46** unten links) sowie ein Co(II) $2p_{3/2}$ Signal bei 780,5 eV. Die Beladung mit 30 Gew.-% zeigt nur das oxidierte Co Signal. Das O 1s Spektrum zeigt bei 531,5 eV (O-C=O, rot) und ein Signal bei 533,5 eV (C-OH, grün) für alle Beladungen. Das C 1s Spektrum zeigt die typischen fünf Signale für MWCNTs, bei 284,6 eV (C-C), 285 eV (C-H), 286 eV (C-OH), 288 eV (O-C=O) und 290,9 eV (π- π^*). Der Pt 4f Bereich zeigt zwei Signale für metallisches Platin bei 71,28 eV (Pt $4f_{7/2}$) und 74,6 eV (Pt $4f_{5/2}$) welche um 0,15 eV im Vergleich zu reinem Pt verschoben sind (vgl. **Tabelle 7**). Die Beladung von 30 Gew.-% Pt_3Co zeigt zusätzlich Signale von Pt(II).

In **Abbildung 49** sind die XP-Spektren von Ni 2p, Co 2p, Fe 2p, O 1s, C 1s und Pt 4f (von links nach rechts) von PtFeCoNi $NaBH_4$#1 vor (oben) und nach (unten) dem Sintern dargestellt. Für die XP-Spektren von Ni[190] und Fe[191] gilt ähnliches wie für Co, die Interpretation der Spektren ist schwierig. Analog zu den Pt_xCo_y-Legierungen zeigen hier Ni, Co und Fe kein Signal einer metallischen Spezies, sondern nur von oxidierten Spezies. Das O 1s Spektrum zeigt vor und nach dem Sintern jeweils Signale bei 530,0 eV (O-Metall), 531,4 eV (O-C=O) und 532,8 eV (C-OH). Allerdings ändern sich die Intensitäten, nach dem Sintern steigt der Anteil von O-Metall von 5 % auf 24,1 % und der Anteil von C-OH und Carbonat-Signals sinkt jeweils von 32,2 % auf 29,8 % bzw. von 54,2 % auf 46,2 %. Das C 1s Spektrum zeigt die typischen fünf Signale für funktionalisierte MWCNTs, bei 284,6 eV (C-C), 285 eV (C-H), 286 eV (C-OH), 288 eV (O-C=O) und 290,9 eV (π- π^*). Der Pt 4f Bereich zeigt vor und nach dem Sintern zwei Signale für metallisches Platin bei 71,29 eV (Pt $4f_{7/2}$) und 74,61 eV (Pt $4f_{5/2}$) welche um 0,15 eV im Vergleich zu reinem Pt verschoben sind (vgl. **Tabelle 7**).

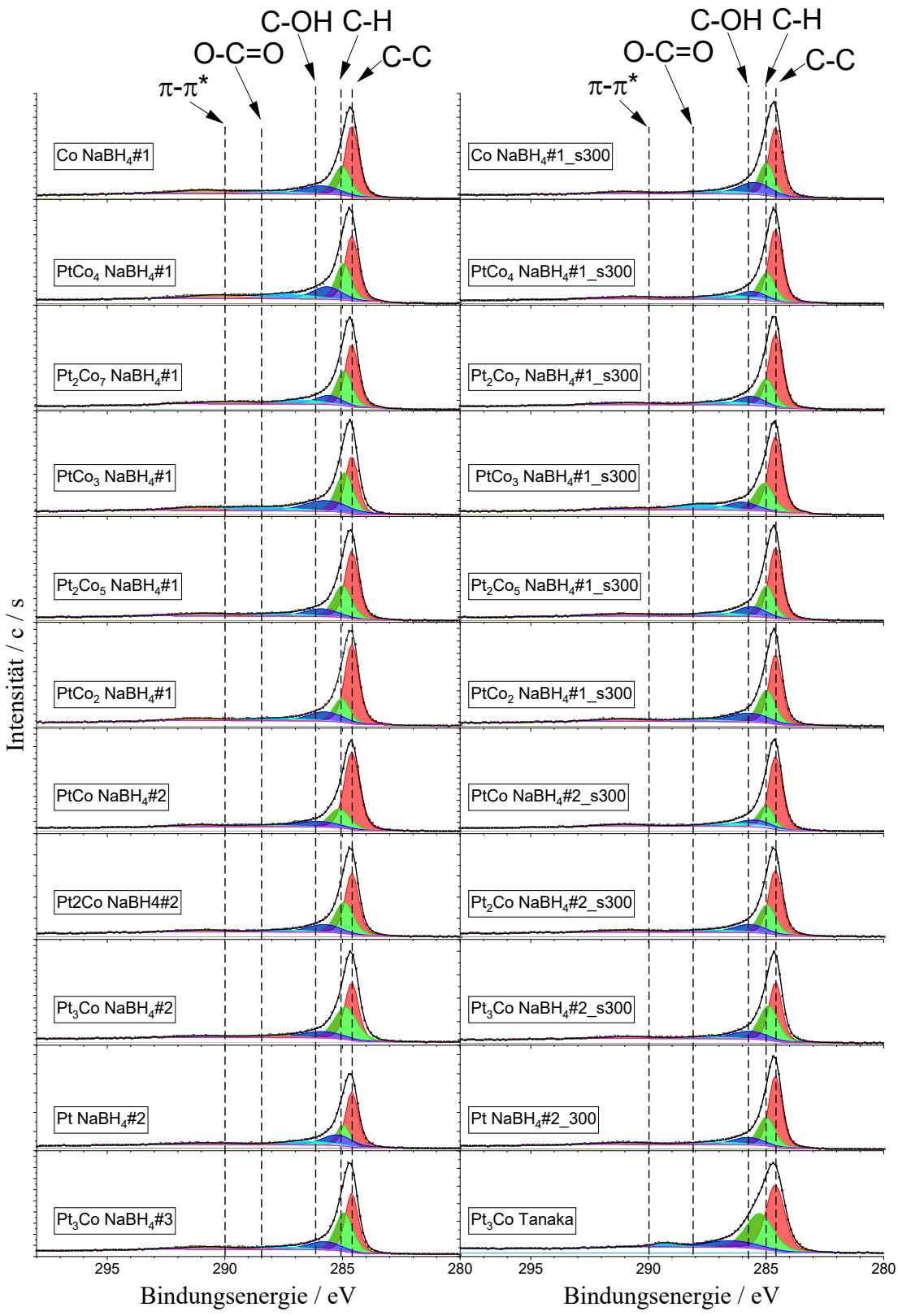


Abbildung 44: *C 1s-Spektren verschiedener PtCo-Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) dem Sintern.*

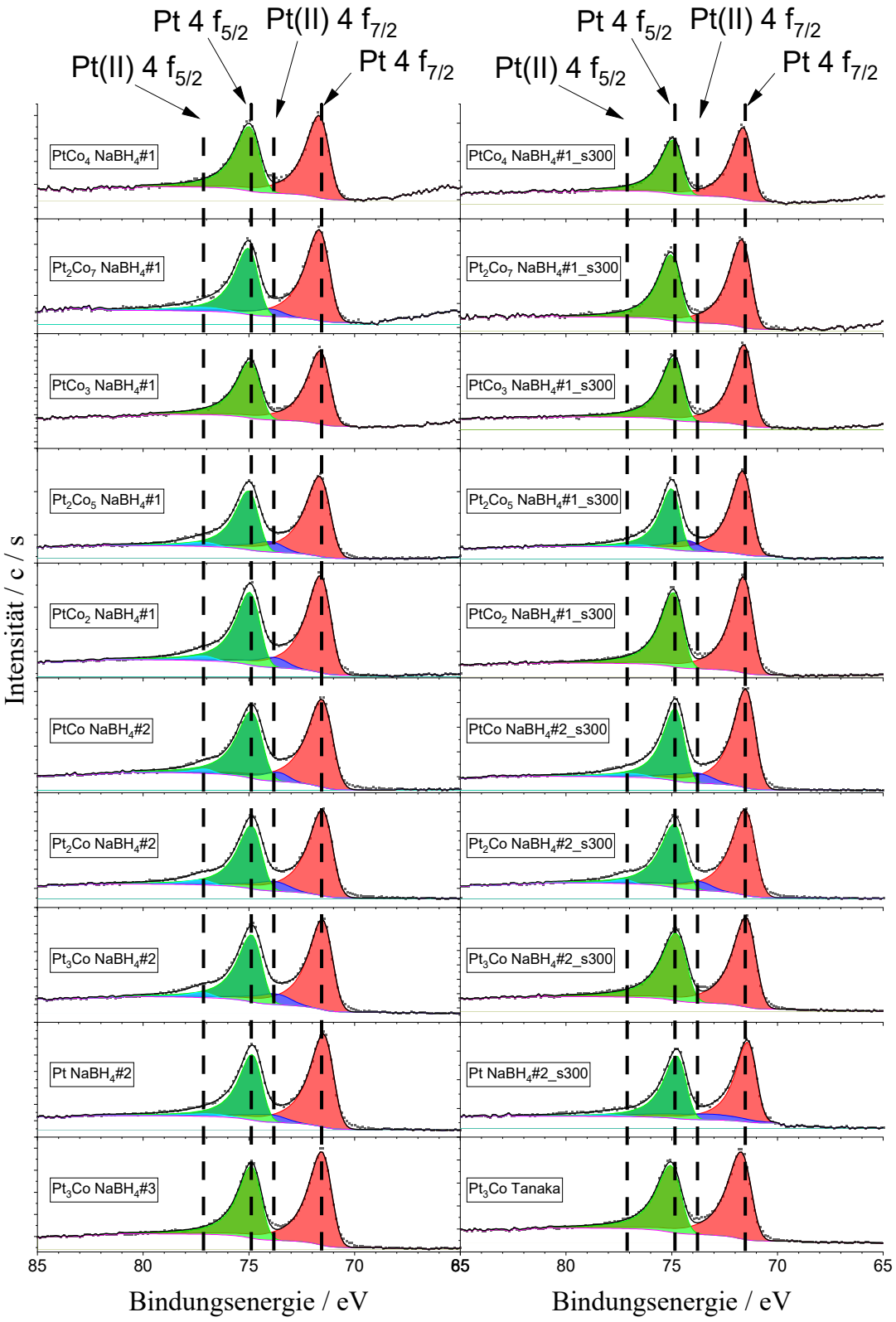


Abbildung 45: *Pt 4f-Spektren verschiedener PtCo-Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) dem Sintern.*

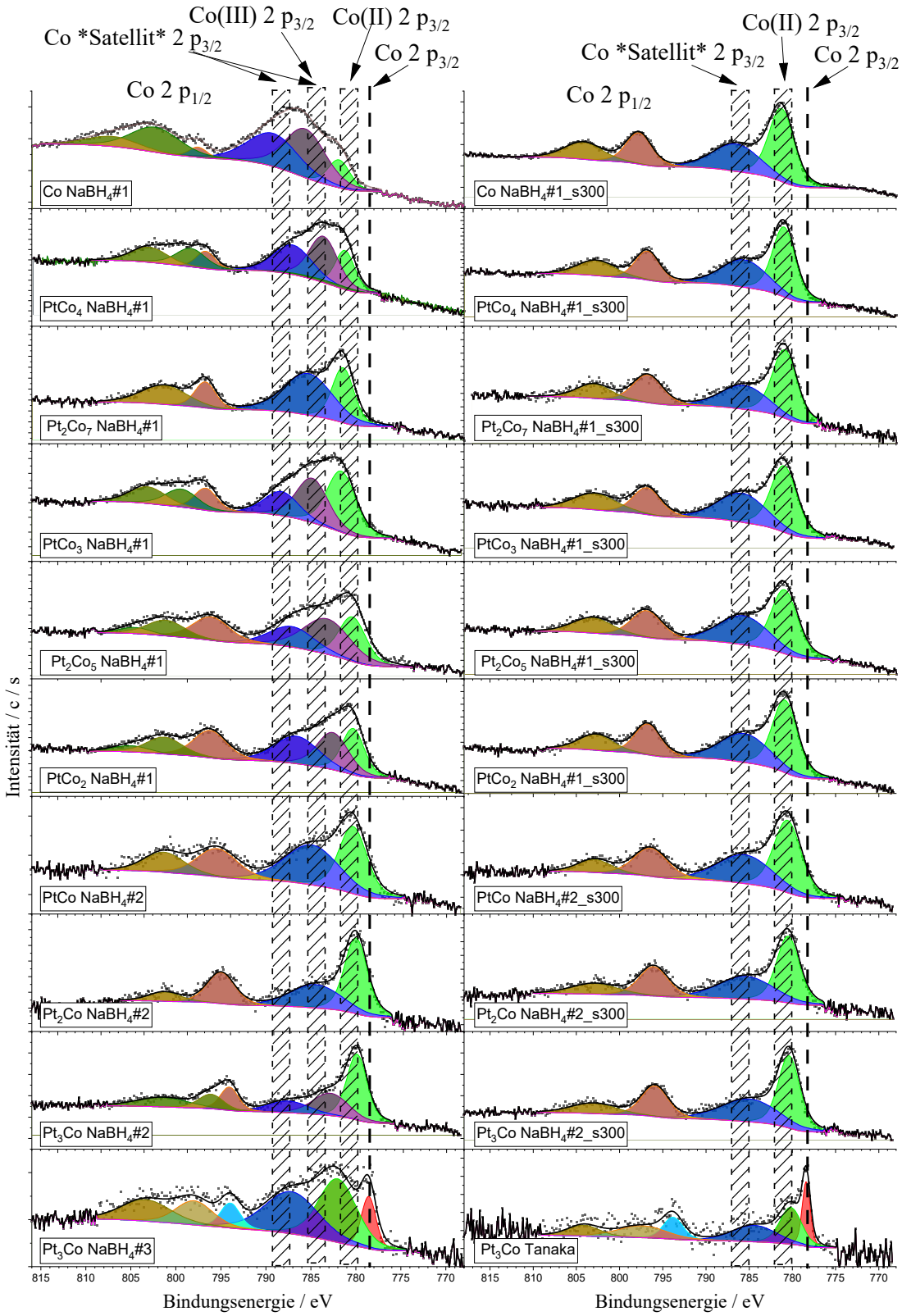


Abbildung 46: *Co 2p-Spektren verschiedener PtCo-Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) dem Sintern.*

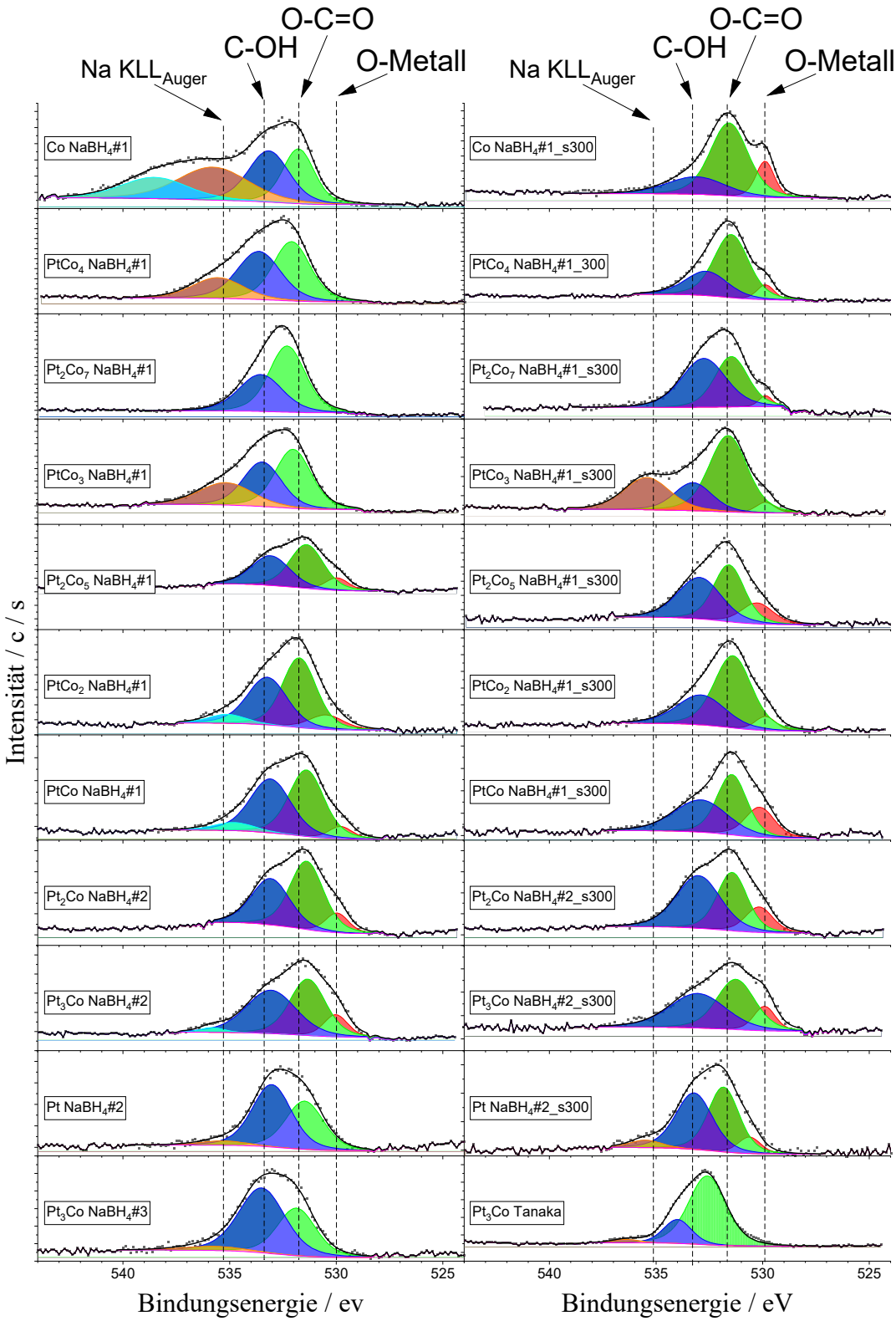


Abbildung 47: *O 1s -Spektren verschiedener PtCo-Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) dem Sintern.*

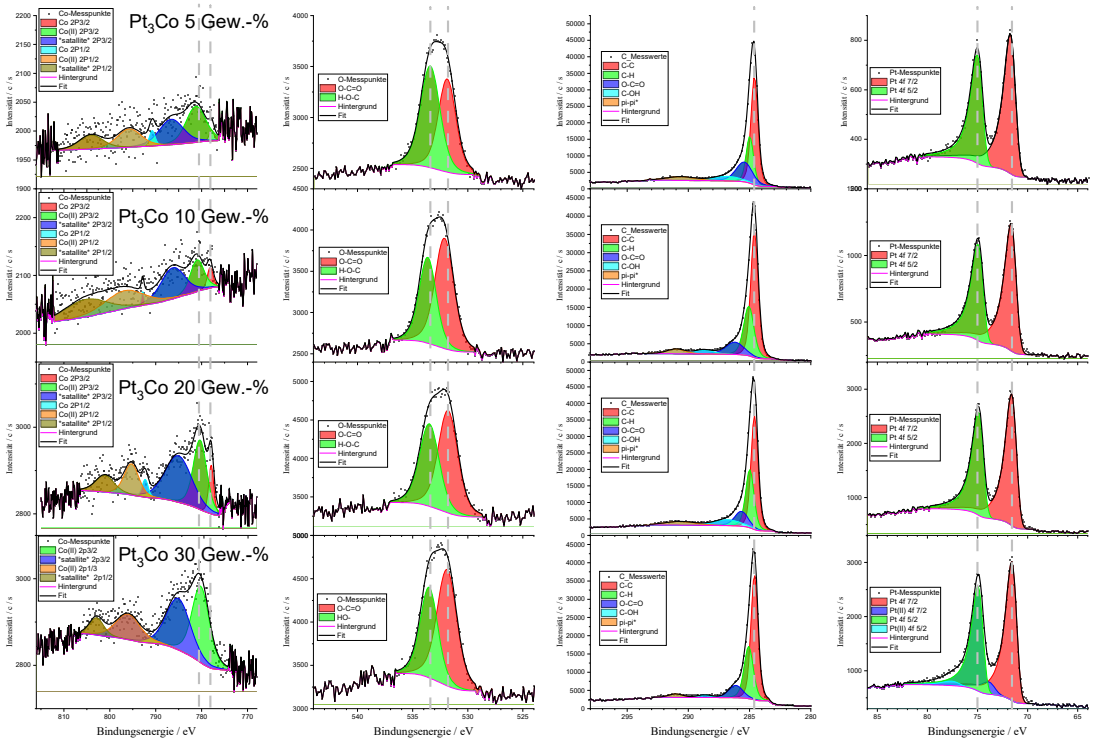


Abbildung 48: *XP-Spektren (von links nach rechts: Co 2p, O 1s, C 1s und Pt 4f) von Pt_3Co-Katalysator mit verschiedenen Beladungen (von oben nach unten: 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-% und 30 Gew.-%).*

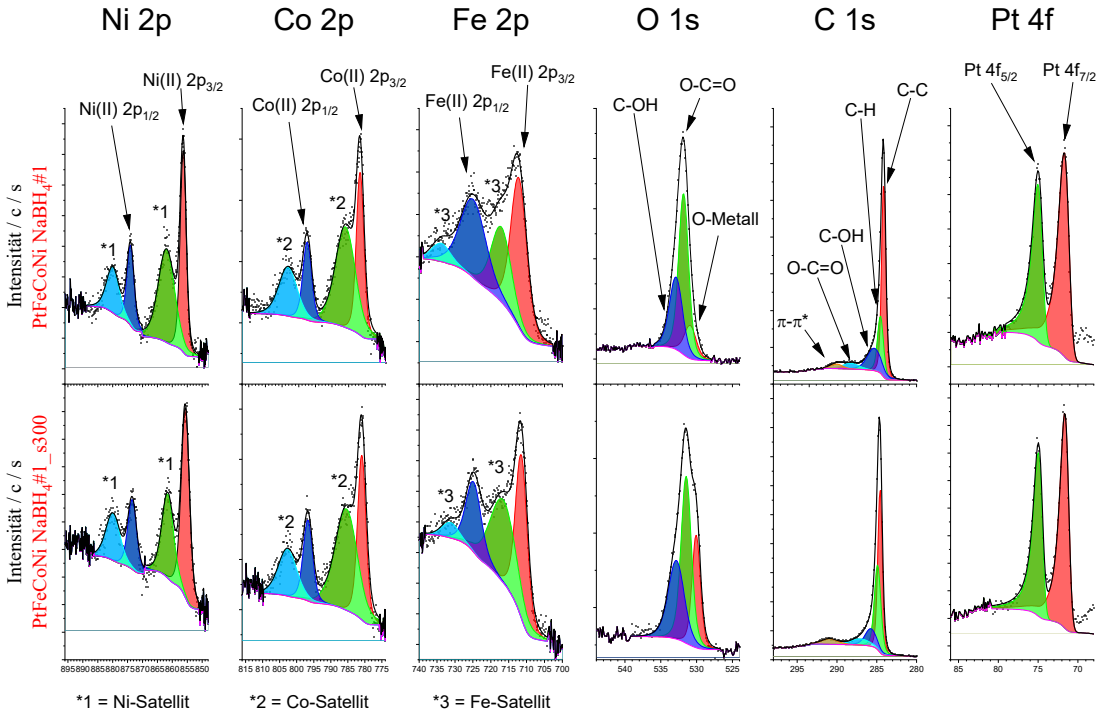


Abbildung 49: *XP-Spektren von PtFeCoNi $NaBH_4$#1 vor (oben) und nach (unten) dem Sintern.*

Tabelle 8 zeigt die atomare Zusammensetzung der synthetisierten Pt_xCo_y-Katalysatoren bestimmt mit Hilfe von XPS sowie das aus der Messung berechnete elementare Verhältnis zwischen Platin und Kobalt. Die Werte für die gesinterten Materialien stehen in runden Klammern, dabei bleibt die Oberflächenzusammensetzung vor und nach dem Sintern nahezu gleich, außer bei den Proben Pt_3Co $NaBH_4$#2, PtCo $NaBH_4$#2 und $PtCo_2$ $NaBH_4$#1.

Tabelle 8: *Oberflächenzusammensetzung der synthetisierten PtCo-Katalysatoren durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Werte in Klammer stehen für die gesinterten Materialien.*

Name	Platin / Atom-%	Kobalt / Atom-%	Verhältnis
Pt @ MWCNT_$NaBH_4$ #2 /(-s300)	100 / (100)	0 / (0)	1:0 / (1:0)
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2 /(-s300)	68,0 / (54,1)	32,0 / (45,9)	2,1:1 / (1,2:1)
Pt_2Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2 /(-s300)	69,6 / (69,0)	30,4 / (31,0)	2,3:1 / (2,2:1)
PtCo @ MWCNT_$NaBH_4$ #2 /(-s300)	62,3 / (54,6)	37,7 / (45,4)	1,7:1 / (1,2:1)
$PtCo_2$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 /(-s300)	30,3 / (24,9)	69,7 / (75,1)	1:2,3 / (1:3)
Pt_2Co_5 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 /(-s300)	25,4 / (25,1)	74,6 / (74,9)	1:2,9 / (1:3)
$PtCo_3$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 /(-s300)	14,9 / (15,5)	85,1 / (84,5)	1:5,7 / (1:5,5)
Pt_2Co_7 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 /(-s300)	9,8 / (10,8)	90,2 / (89,2)	1:9,2 / (1:8,3)
$PtCo_4$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 /(-s300)	8,5 / (8,7)	91,5 / (91,3)	1:10,8 / (1:10,4)
Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 /(-s300)	0 / (0)	100 / (100)	0:1 / (0:1)
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #3	66,4	33,6	2:1
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 30Gew.-%	72,2	27,8	2,6:1
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 20Gew.-%	71,1	28,9	2,5:1
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 10Gew.-%	72,2	27,8	2,6:1
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 5Gew.-%	71,0	29,0	2,4:1
PtFeCoNi @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 /(-s300)	8,0 / (6,5)	**Fe** 29,4 / (32,9) **Co** 32,8 / (34,6) **Ni** 29,7 / (26,1)	1:3,7:4,1:3,7 (1:5,1:5,3:4)
Pt_3Co @ Vulcan Tanaka (kommerziell)	83,9	16,1	5,2:1

Die Daten zeigen den richtigen Trend, aber weichen deutlich von den theoretischen Werten ab. Ein möglicher Grund kann die Partikelgröße sein. Die anregende Röntgenstrahlung hat, abhängig von der Dichte des Probenmaterials, eine Eindringtiefe von einigen hundert µm, die emittierten Elektronen, abhängig von der kinetischen Energie eine Austrittstiefe von bis zu 0,5 – 5 nm.[192] [193] Bei Nanopartikeln mit einer Größe um 3 nm, kann ein höherer Informationsanteil von der Oberfläche bzw. aber auch von der Mitte von weiteren Partikeln beitragen und so die tatsächliche

Oberflächenzusammensetzung verfälschen. Betrachtet man die Oberflächenzusammensetzung Pt_3Co@MWCNT, so zeigen diese Materialien (Synthese #2 und #3 sowie die verschiedenen Beladungen) eine sehr ähnliche Zusammensetzung, was die Reproduzierbarkeit der Synthese bestätigt.

3.1.1.4. Elektronenmikroskopie

In **Tabelle 9** sind die Zusammensetzung der Pt_xCo_y-Nanopartikel in Atomprozent sowie das resultierende Atomverhältnis zwischen Pt und Co und Katalysatorbeladung in Gewichtsprozent ermittelt durch REM-EDX Messungen angeben.

Tabelle 9: *Zusammensetzung der synthetisierten PtCo-Katalysatoren und die Katalysatorbeladung durch REM-EDX in Klammern stehen die Werte für die gesinterten Katalysatoren.*

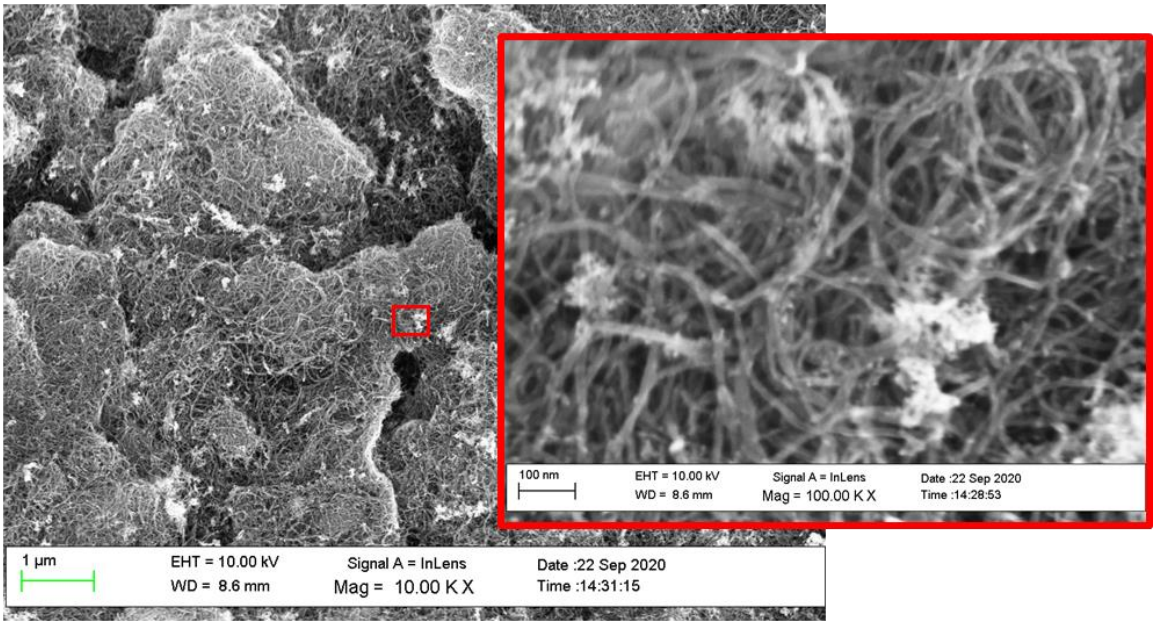
Name	Platin / Atom-%	Kobalt / Atom-%	Verhältnis	Beladung / Gew.-%
Pt @ MWCNT_NaBH$_4$ #2 /(-s300)	99,9 / (100)	0,1 / (0)	1:0 / (1:0)	45,0 / (35,1)
Pt_3Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #2 /(-s300)	64,3 / (66,3)	35,7 / (33,7)	1,8:1 / (2:1)	27,3 / (31,5)
Pt_2Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #2 /(-s300)	75,7 / (67,9)	24,3 / (32,1)	3,1:1 / (2,1:1)	22,3 / (41,0)
PtCo @ MWCNT_NaBH$_4$ #2 /(-s300)	61,8 / (71,5)	38,2 / (28,5)	1,6:1 / (2,5:1)	39,0 / (36,2)
$PtCo_2$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 /(-s300)	43,8 / (48,7)	56,2 / (51,3)	1:1,3 / (1:1,1)	27,0 / (22,9)
Pt_2Co_5 @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 /(-s300)	49,2 / (43,2)	50,8 / (56,8)	1:1 / (1:1,3)	23,9 / (28,5)
$PtCo_3$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 /(-s300)	28,2 / (34,9)	71,8 / (65,1)	1:2,6 / (1:1,9)	31,2 / (28,6)
Pt_2Co_7 @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 /(-s300)	35,2 / (22,3)	64,8 / (77,7)	1:1,8 / (1:3,5)	32,9 / (31,2)
$PtCo_4$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 /(-s300)	44,1 / (39,4)	55,9 / (60,6)	1:1,3 / (1:1,5)	22,9 / (24,9)
Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 /(-s300)	0 / (0)	40,8 / (50,1) **O** 59,2 / (49,8)	0:1 / (0:1)	27,5 / (29,5)
Pt_3Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #3	73,1	26,9	2,7:1	27,1
Pt_3Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 30Gew.-%	74,0	26,0	2,9:1	15,5
Pt_3Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 20Gew.-%	73,8	26,2	2,8:1	11,3
Pt_3Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 10Gew.-%	80,7	19,3	4,1:1	8,2
Pt_3Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 5Gew.-%	64,3	35,7	1,8:1	5,8
PtFeCoNi @ MWCNT_NaBH$_4$ #1/(-s300)	28,0 / (41,7)	**Fe** 24,7/(19,0) **Co** 24,1/(16,7) **Ni** 24,2/(22,6)	1,2:1:1:1 (2,5:1,1:1:1,4)	33,9 / (24,8)
Pt_3Co @ Vulcan Tanaka (kommerziell)	71,4	28,6	2,5:1	36,7

Bei der Katalysatorbeladung wurde die Beladung nur mit den Elementen Pt, Co und C durchgeführt, vorhandener O wurde in der Bestimmung vernachlässigt. Die gemessene

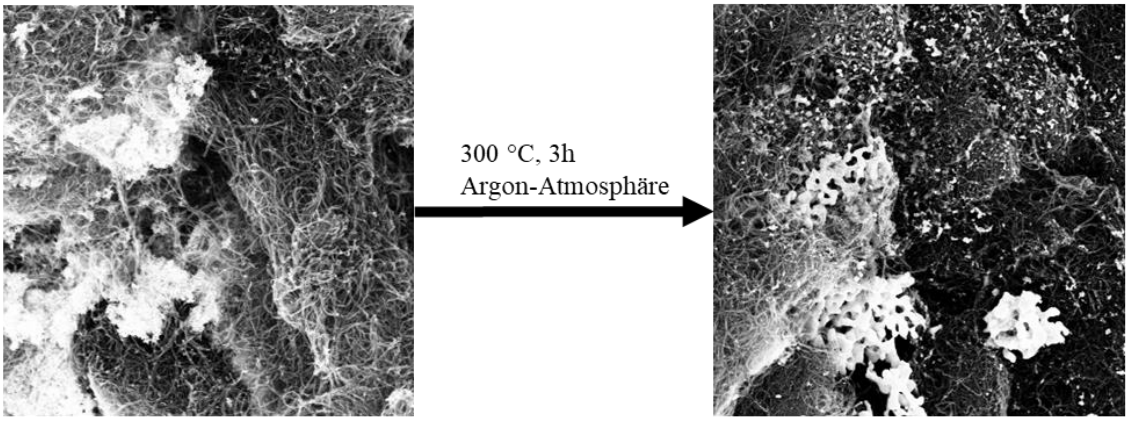
Metallgehalte und die Verhältnisse liegen deutlich näher an den theoretischen Werten. Die theoretische Katalysatorbeladung von 40 Gew.-% fällt bei fast allen Katalysatoren geringer aus, dies wird in **Kapitel 3.1.3** diskutiert. In **Kapitel 6.5.3** befinden sich die EDX-Spektren und REM-Aufnahmen. Die EDX-Analyse der MWCNT zeigt eine atomare Zusammensetzung von 99,2 Atom-% C und 0,8 Atom-% O. Nach der Funktionalisierung (*f*-MWCNT) zeigt die EDX-Analyse eine atomare Zusammensetzung von 88,5 Atom-% C, 9,8 Atom-% O und 1,7 Atom-% S was eine erfolgreiche Funktionalisierung indiziert. Die Morphologie zeigt nach der Funktionalisierung keine Veränderung.

Die Morphologie der MWCNT bleibt nach dem Aufbringen der Katalysatornanopartikel erhalten und zeigt im REM keine Veränderung. Die Unterschiede entstehen durch die Nanopartikel. Die meisten der synthetisierten Katalysatoren zeigen zusätzlich zu den gleichmäßig auf den MWCNT verteilten Nanopartikel lokale Agglomerationen wie es **Abbildung 50** a) zeigt. Ausnahmen hiervon sind die Pt_3Co Katalysatoren mit einer Beladung von 10 Gew.-% und 5 Gew.-%. Diese Agglomerationen könnten möglicherweise unterbunden werden, wenn die Reaktion in einer verdünnteren Lösung durchgeführt würde. Eine weitere Veränderung in der Morphologie zeigt sich nach dem Sintern bei 300 °C. Die Agglomerate von Nanopartikeln können dann weiter sintern und einen großen Verbund erzeugen, wie es **Abbildung 50** b) zeigt. Der Katalysator Pt @ MWCNT_$NaBH_4$#2 zeigt diesen Effekt deutlich und ist auch bei weiteren Katalysatoren vorhanden, jedoch zeigt der Trend, dass Pt-reiche Nanopartikel stärker zusammenschmelzen als Co-reiche. In den beiden Katalysatoren Pt_2Co_5 und $PtCo_3$ wurden CoO-Verunreinigungen beobachtet (vgl. **Abbildung 50** c)). Diese stechen durch eine sehr viel größere Partikelgröße heraus. Die Zusammensetzung, bestimmt mittels EDX, zeigt keinen Anteil an Pt, dafür einen deutlich erhöhten Anteil an O.

a) Beispiel für Partikelagglomeration (Pt_3Co $NaBH_4$#2)



b) Beispiel für Zusammenschmelzen der Partikel (Pt $NaBH_4$#2)



c) Beispiel CoO-Verunreinigung (Pt_2Co_5 $NaBH_4$#1)

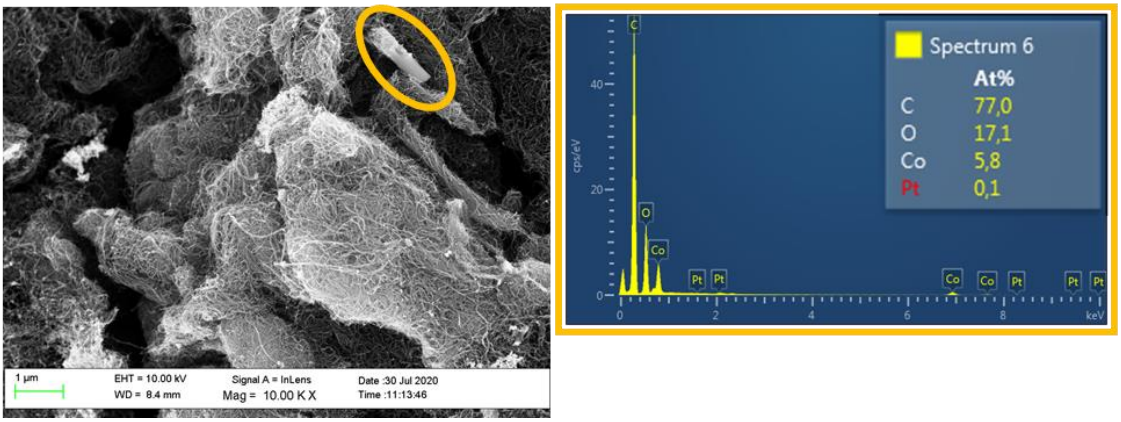


Abbildung 50: *Beispielhafte Darstellung der Unterschiede in der Morphologie durch a) Agglomeration und b) zusammenschmelzen während dem Sintern der Nanopartikel sowie c) mögliche CoO Verunreinigung.*

Von den Proben Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$#3, $PtCo_3$ @ MWCNT_$NaBH_4$#1(_s300) und PtFeCoNi @ MWCNT_$NaBH_4$#1(_s300) wurden zusätzlich STEM-HAADF-Messungen (Engl. scanning transmission electron microscope - high-angle annular dark field) durchgeführt.

Der **Pt_3Co**-Katalysator zeigt vor dem Sintern Agglomerate von kleineren Nanopartikeln sowie einzelne Nanopartikel (vgl. **Abbildung 51** a)) mit einem Kern-Schale-Aufbau. Dabei bildet Co den Kern und Pt die Schale (vgl. **Abbildung 51** b)) Die Elementverteilung zeigt neben Pt und Co noch einen geringen Anteil an Sauerstoff (vgl. **Abbildung 51** c)). In **Kapitel 6.5.3** sind in **Abbildung A 69** zusätzliche Kartierungen der Elementverteilung für weitere Nanopartikel von dem Pt_3Co-Katalysator dargestellt.

Der **$PtCo_3$**-Katalysator zeigt vor dem Sintern Agglomerate von kleineren Nanopartikeln sowie einzelne Nanopartikel (vgl. **Abbildung 52** a)), welche eine gleichmäßige Elementverteilung von Pt und Co ausweisen. Im Gegensatz dazu bilden sich nach dem Sintern größere Nanopartikeln mit einem Kern-Schale-Aufbau. Dabei bildet Pt den Kern und Co als oxidierte Form die Schale (vgl. **Abbildung 54**). Zusätzlich zeigt Pt in der Kartierung der Elementverteilung Anteile an der Oberfläche des Nanopartikels (vgl. **Abbildung 54** c)) rotes Signal außerhalb des Kerns). Diese „Pt-Inseln“ an der Oberfläche können einen signifikanten Beitrag zu der katalytischen Aktivität beitragen.[137] [194] In **Kapitel 6.7.3** sind in **Abbildung A 70** und **Abbildung A 71** zusätzliche Kartierungen der Elementverteilung für weitere Nanopartikel von dem $PtCo_3$-Katalysator vor und nach dem Sintern dargestellt.

Der **PtFeCoNi**-Katalysator zeigt vor dem Sintern ähnlich zu dem $PtCo_3$-Katalysator kleine Nanopartikel und Agglomerate (vgl. **Abbildung 53** a)). Die Elementverteilung zeigt neben Pt, Fe, Co und Ni ebenfalls O (vgl. **Abbildung 53** b)), was eine Oxidation der Oberfläche indiziert und ferner durch die XPS-Analyse gezeigt wurde. Die Nanopartikel zersetzen sich im Elektronenstrahl wodurch eine exakte Evaluierung erschwert wird (vgl. **Abbildung 53** c)). Nach dem Sintern zeigt auch der PtFeCoNi-Katalysator, analog zu dem gesinterten $PtCo_3$-Katalysator, eine Kern-Schale Struktur und größere Nanopartikel (vgl. **Abbildung 55** a) und b)). Im Kern des Partikels sind Pt sowie die Übergangsmetalle und in der Schale die Elemente Fe, Co und Ni sowie O. Dies konnte durch eine Hauptkomponentenanalyse[195] (Engl. principal component analysis, kurz PCA, vgl. **Abbildung 55** c)) und eine Unabhängigkeitsanalyse[196] (Engl. Independent component analysis, kurz ICA, vgl. **Abbildung 56**) bestätigt werden. Die PCA zeigt für die gelbe Linie einen hohen Anteil an Pt innerhalb des Partikels, an den Rändern sinkt der Pt-Anteil deutlich. Für die ÜM Fe, Co und Ni sinkt der Anteil nur gering an den Rändern ab.

Die ICA-Zerlegung zeigt, dass alle Elemente innerhalb des Kernes der gleichen räumlichen Verteilung folgen, was ein Hinweis auf eine relativ homogene Elementverteilung ist. Die Schale setzt sich dabei aus zwei verschiedenen Komponenten zusammen, welche nur von Fe, Co und Ni bzw. Co und Ni gebildet werden. In **Kapitel 6.5.3** sind weitere Elementverteilungen für den PtFeCoNi-Katalysator vor (vgl. **Abbildung A 72**) und nach (vgl. **Abbildung A 73**) dem Sintern dargestellt.

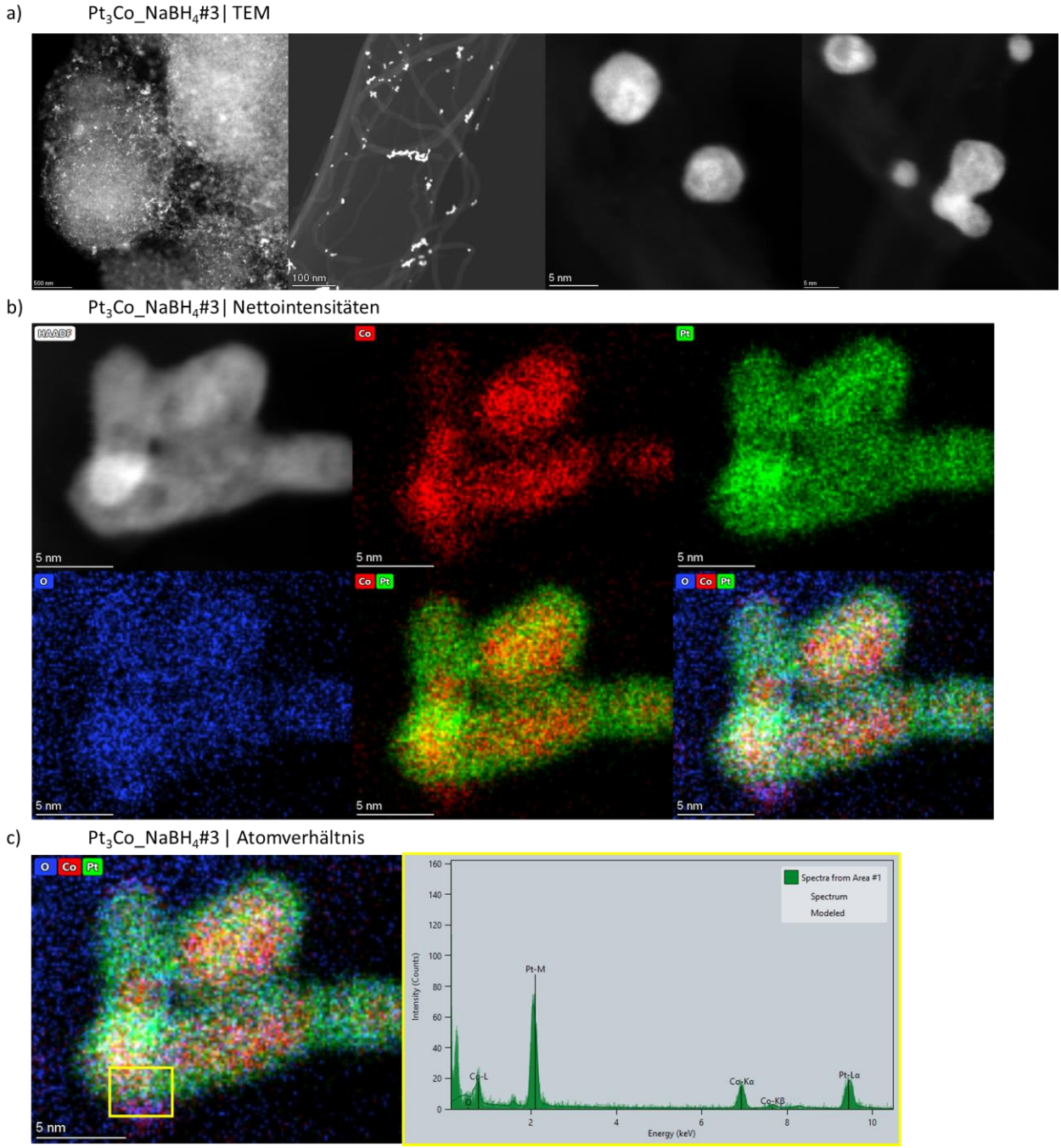


Abbildung 51: *a) STEM-Aufnahme des $Pt_3Co_NaBH_4$#3 Katalysators, b) HAADF-Aufnahmen mit Elementverteilung eines Nanopartikels mit Pt, Co und O und c) HAADF-Aufnahmen mit EDX-Spektren des Partikels.*

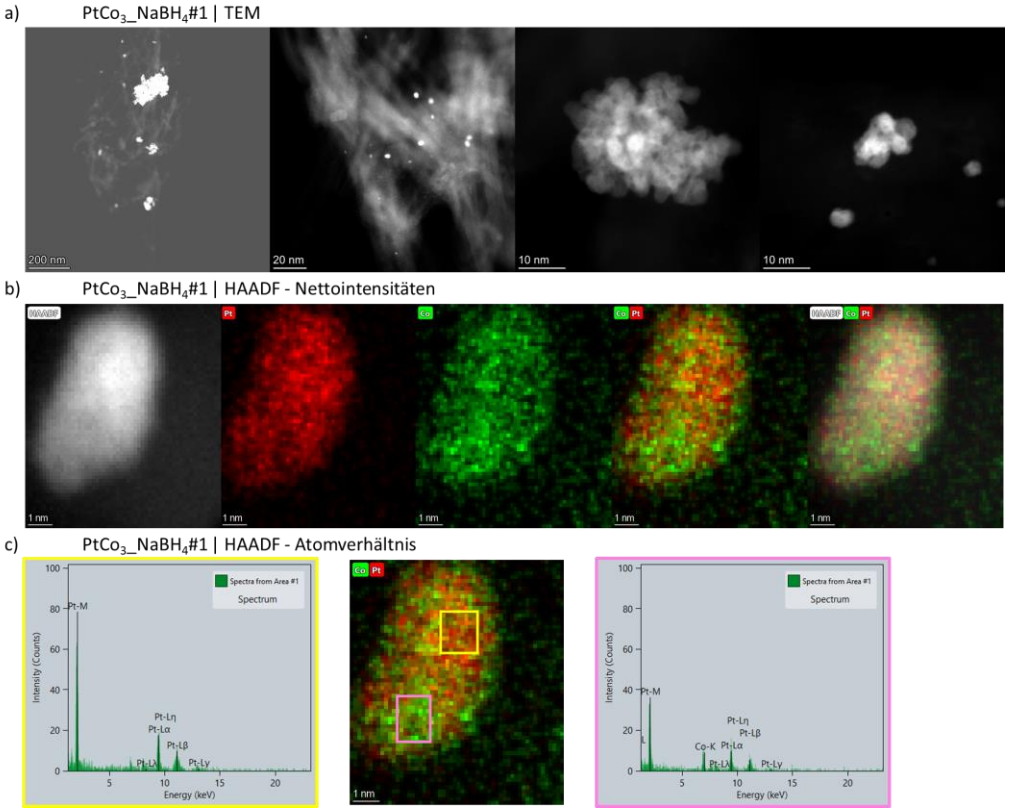


Abbildung 52: *a) STEM-Aufnahme des $PtCo_3$_$NaBH_4$#1 Katalysators, b) HAADF-Aufnahmen mit Elementverteilung eines Nanopartikels mit Pt und Co und c) HAADF-Aufnahmen mit EDX-Spektren des Partikels.*

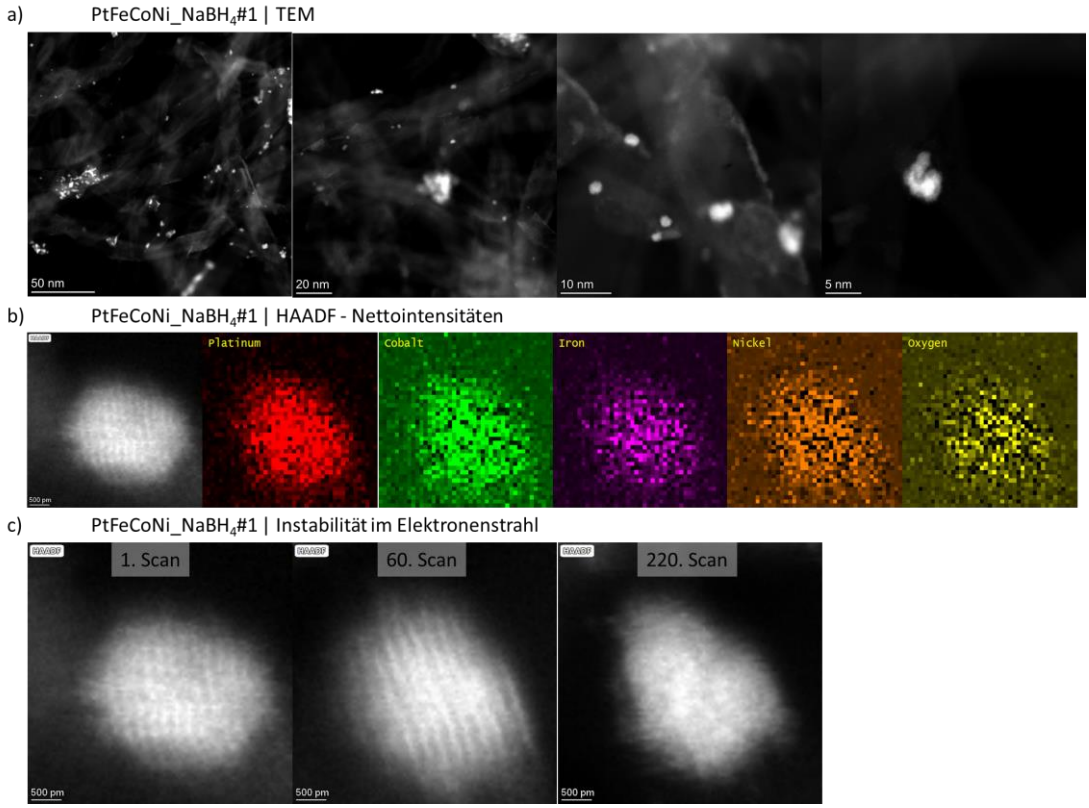


Abbildung 53: *a) STEM-Aufnahme des PtFeCoNi_$NaBH_4$#1 Katalysators, b) HAADF-Aufnahmen mit Elementverteilung eines Nanopartikels und c) HAADF-Aufnahmen eines Partikels nach verschiedenen Scans.*

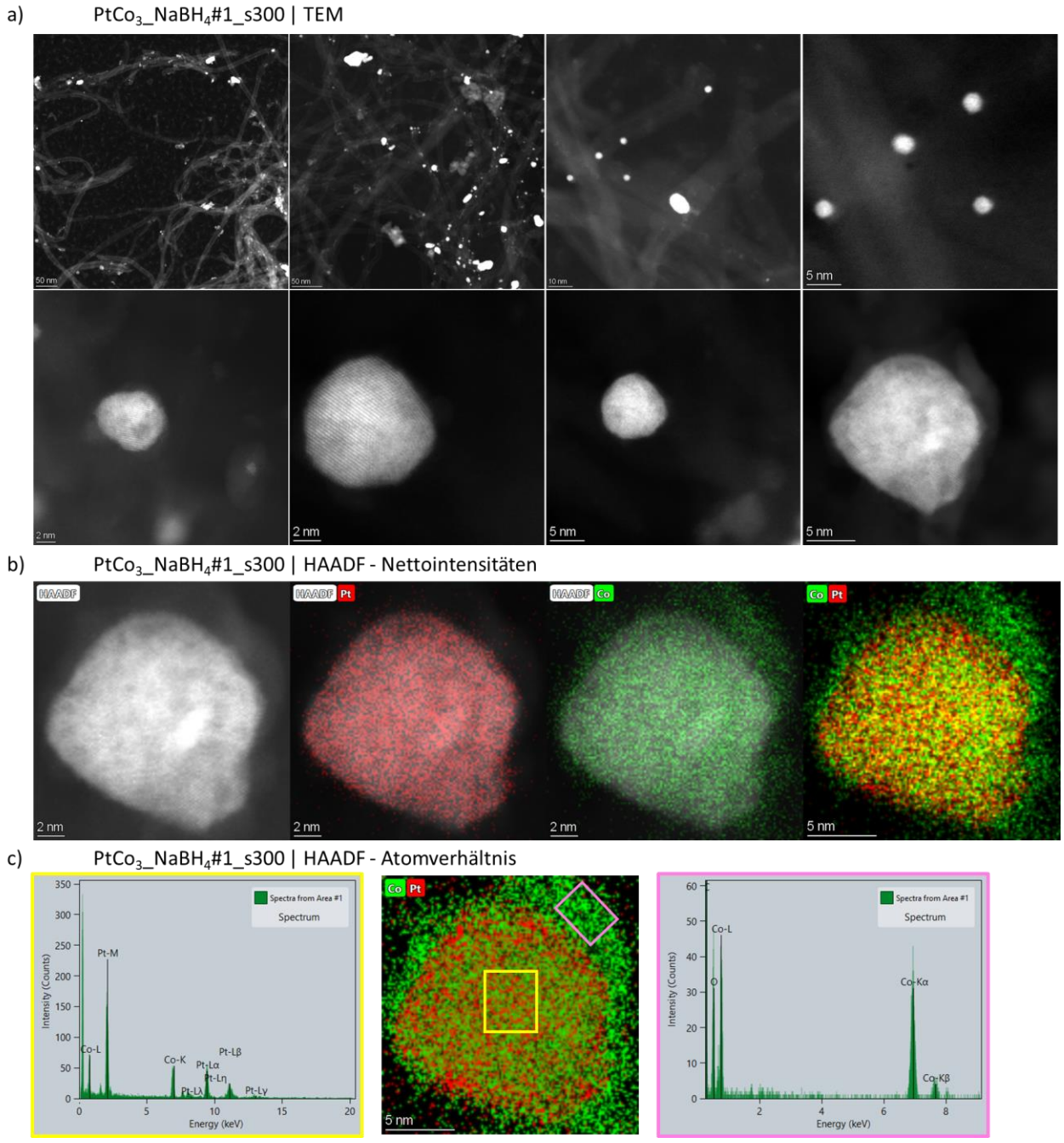


Abbildung 54: *a) STEM-Aufnahme des PtCo3_NaBH4#1_s300 Katalysators, b) HAADF-Aufnahmen mit Elementverteilung eines Nanopartikels mit Pt im Kern und Co (oxidiert) an der Oberfläche und c) HAADF-Aufnahmen mit EDX-Spektren des Kern-Schale-Partikels.*

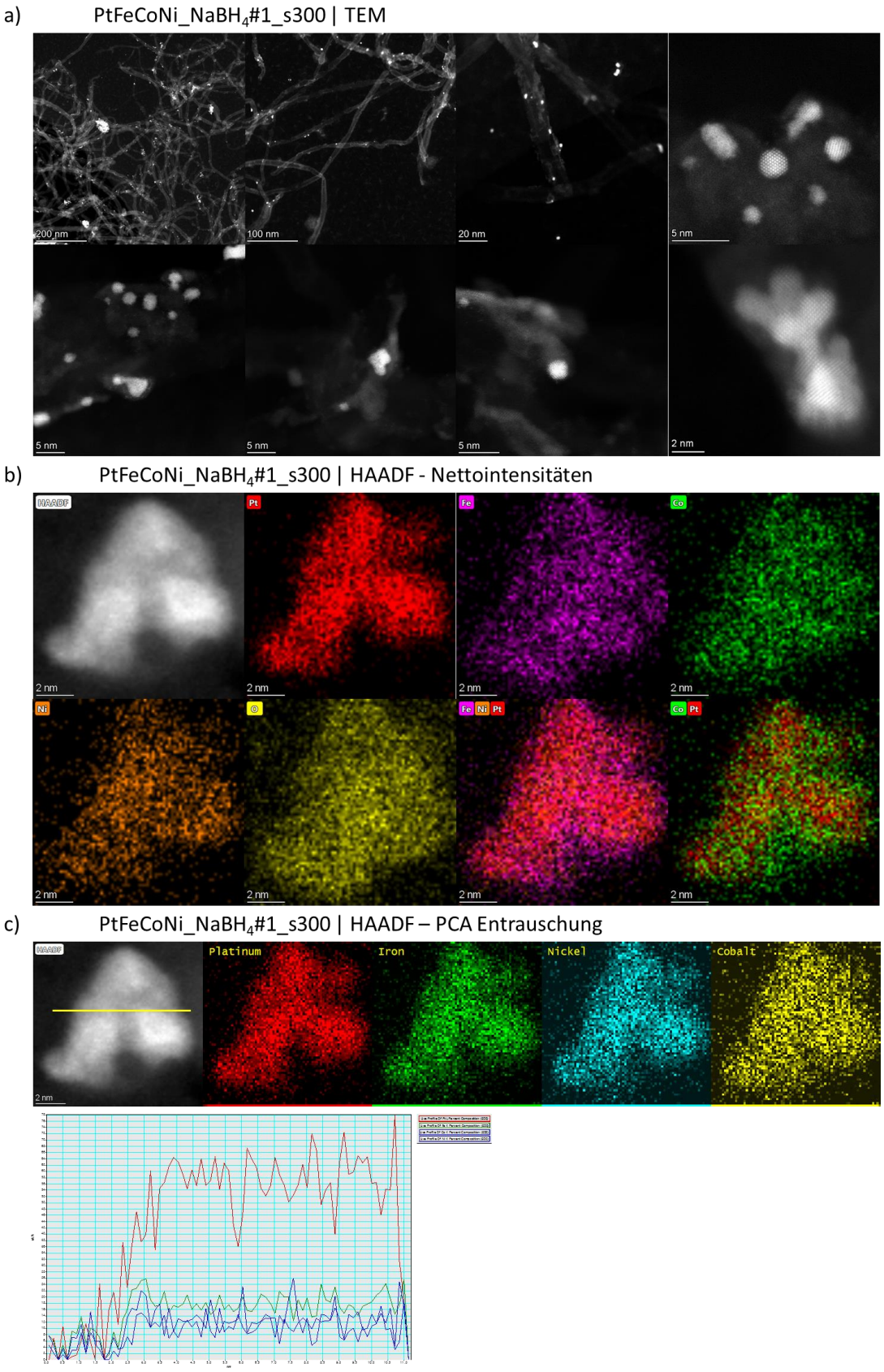


Abbildung 55: *a) STEM-Aufnahme des PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 Katalysators, b) HAADF-Aufnahmen mit Elementverteilung eines Nanopartikels und c) HAADF-Elementverteilung eines Partikels nach Hauptkomponentenanalyseentrauschung.*

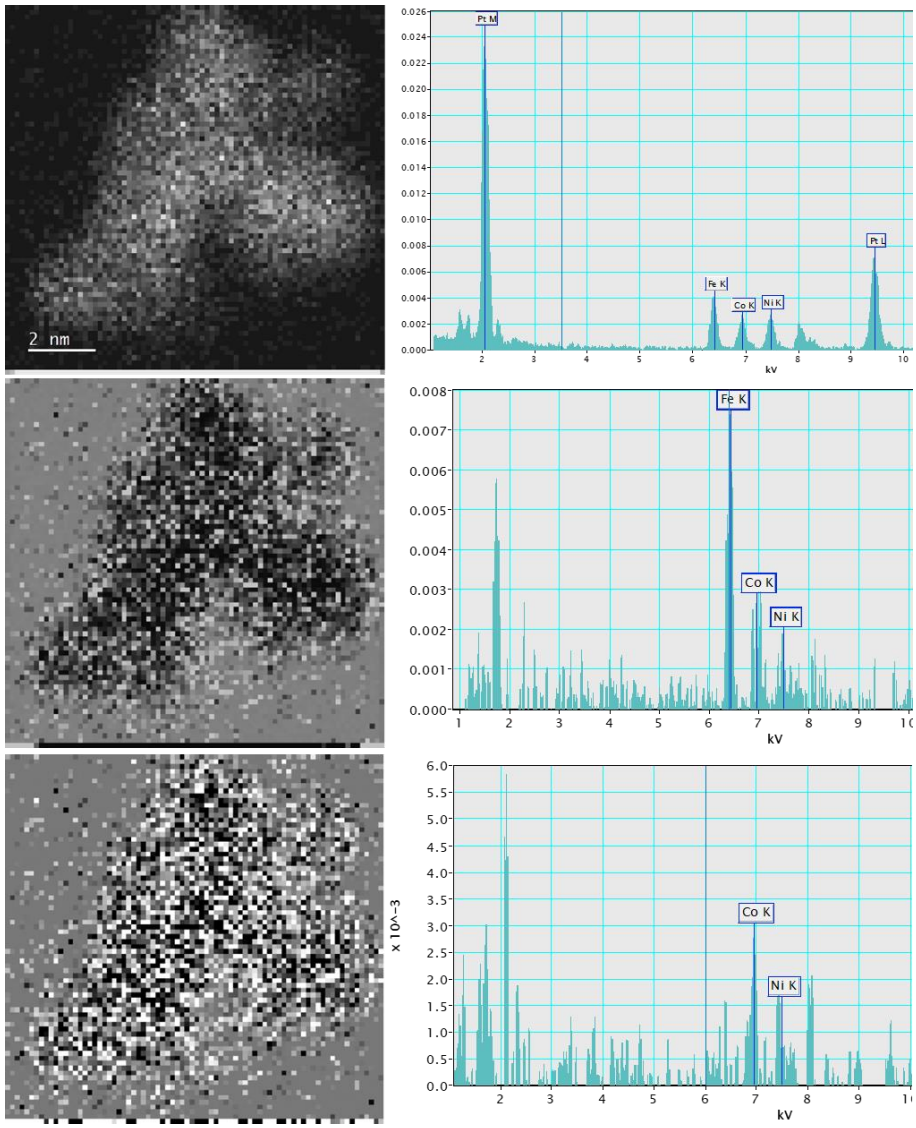


Abbildung 56: *HAADF-Unabhängigkeitsanalyse Zerlegung des PtFeCoNi_NaBH₄#1_s300 Katalysators*

3.1.1.5. Weitere Analytik

Stickstoffsorptionsmessungen wurden an einem Quadrasorb-SI der Firma P3Instruments durchgeführt, um mögliche Veränderungen des Trägermaterials zu Untersuchen. Die Proben wurden zunächst bei 100 °C für 20 h im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff vermessen. Für die Berechnung der spezifischen Oberfläche wurde die Methode nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) verwendet.[197] [198] Das Porenvolumen wurde mit der Methode nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH) berechnet.[199] Die Porendurchmesser wurden nach der nicht-lokalen Dichtefunktionaltheorie (NL-DFT) bestimmt.[200] [201] In **Tabelle 10** sind die Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen für einige Pt_xCo_y-Katalysatoren und dem reinen Trägermaterial MWCNTs und *f*-MWCNTs dargestellt.

Tabelle 10: *Zusammenfassung der BET-und BHJ-Analyse (bei einem relativen Druck von 0,99) sowie der Porendurchmesser nach NL-DFT (Im Gleichgewicht am Desorptionszweig, der Fett geschriebene Durchmesser entspricht dem höchsten Anteil).*

Name	Spezifische Oberfläche / $m^2\ g^{-1}$	Porenvolumen / cm^3	Porendurchmesser / nm
MWCNT	188	2,4	**3,8**; 8,8; 16,7; 18,6
***f*-MWCNT**	188	1,2	**3,8**; 8,8; 15; 16,7; 19,2
Pt @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	80	0,4	**3,8**; 8,8; 10,5; 13,5; 16,7
PtCo @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	129	0,9	**3,8**; 8,8; 13,5; 16,7; 18,6
$PtCo_2$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	132	0,7	**3,8**; 8,8; 13,5; 16,7; 18,6
Pt_2Co_5 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	95	0,6	**4,7**; 6,2; 14,6; 17,9
Pt_2Co_7 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	131	0,8	**3,8**; 9,4; 12,1; 16,7; 18,6
$PtCo_4$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	105	0,6	**3,8**; 6,3; 10,5; 15; 16,7
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #3	141	1,0	**3,8**; 8,8; 15; 16,7; 19,2
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 30Gew.-%	161	1,3	**3,8**; 8,8; 15; 16,7; 18,6
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 20Gew.-%	175	1,3	**3,8**; 8,8; 15; 16,7; 19,2
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 10Gew.-%	195	1,1	**3,8**; 8,8; 10,5; 16,7; 18,6

Die reinen MWCNT zeigen eine spezifische Oberfläche von 188 $m^2\ g^{-1}$ und ein Porenvolumen von 2,4 cm^3. Die nach NL-DFT ermittelten Porendurchmesser sind für die MWCNT bei 3,8; 8,8; 16,7 und 18,6 nm. Den größten Beitrag liefern die Poren mit einem Durchmesser von 3,8 nm (Fettgedruckt in **Tabelle 10** und **Abbildung 57** rechts). Dies entspricht dem Innendurchmesser der verwendeten MWCNT (Außendurchmesser 9,5 nm). Die Beiträge der größeren Poren entsprechen den Hohlräumen zwischen einzelnen MWCNTs. Nach der Funktionalisierung ist die spezifische Oberfläche unverändert bei 188 $m^2\ g^{-1}$ jedoch sinkt das Porenvolumen um 51 % auf 1,15 cm^3. Die Porendurchmesser bleiben nahezu unverändert.

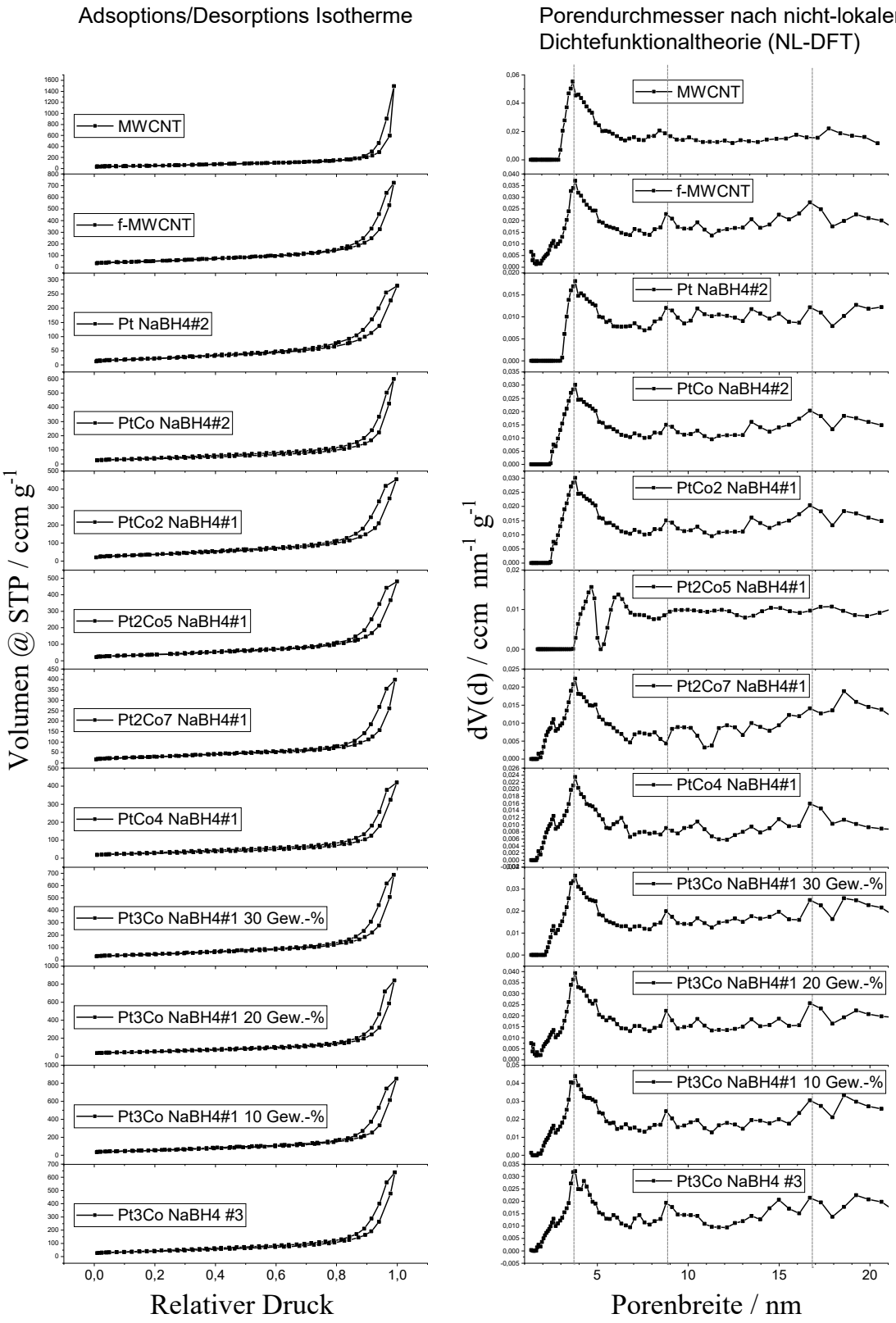


Abbildung 57: *Adsorptions-/Desorptions-Isothermen (links) sowie Porenbreite-Verteilungen (rechts, NL-DFT) für MWCNT, f-MWCNT und verschiedene Pt_xCo_y-Katalysatoren auf MWCNT.*

Das Einbringen von funktionellen Gruppen kann sowohl auf der Außenwand der MWCNT erfolgen als auch auf der Innenwand der Kohlenstoffröhren. Letztere sind für die Reduzierung des Porenvolumens verantwortlich. Die Nanopartikel auf dem Trägermaterial zeigen eine kombinierte spezifische Oberfläche von den MWCNT und den Nanopartikeloberflächen. Die Gesamtmasse nimmt deutlich zu, infolgedessen resultiert eine geringere spezifische Oberfläche. Die Verteilung der Porendurchmesser entspricht denen von MWCNT und *f*-MWCNT. Die Probe Pt_2Co_5@MWCNT_$NaBH_4$#1 weicht als einzige ab. In **Abbildung 57** sind links die Stickstoffsorptionsisothermen und rechts die Porenbreite-Verteilung nach NL-DFT der verschiedenen Proben dargestellt. Die Proben mit Pt_xCo_y-Nanopartikel zeigen in den Sorptionsisothermen alle eine leichte Hysterese, im Vergleich zu den reinen MWCNT. Die Form (H1-Typ)[198] der Hysterese entsteht durch eine gleichmäßige Verteilung von kugelförmigen und zylindrischen Hohlräumen zwischen den einzelnen MWCNT.

Abbildung 58 zeigt Ramanspektren der Materialien MWCNT (links oben), f-MWCNT (rechts oben), PtFeCoNi@MWCNT_$NaBH_4$#1 (links unten) und PtFeCoNi@MWCNT_$NaBH_4$#1_s300 (rechts unten). Die Messungen wurden durchgeführt um mögliche Veränderung des Trägermaterials festzustellen. Ein „typisches“ Ramanspektrum (bei einer Laserwellenlänge von 633 nm) von C in Form von MWCNTs zeigt in dem Bereich von 800 – 3000 cm^{-1} vier Signale. Das Signal bei ~ 1330 cm^{-1} kann dem D-Band (Defektstellen in der Struktur) zugeordnet werden. In dem Bereich zwischen 1500 – 1600 cm^{-1} liegt das G-Band (E_{2g}-Streckschwingung von Graphit) und bei ~ 1615 cm^{-1} liegt das D‘-Band, erkennbar als leichte Schulter des G-Bandes. In einem Bereich von 2450 – 2700 cm^{-1} ist der erste Oberton des D-Bandes und wird als 2D-Band (manchmal auch als G‘) bezeichnet. Eine Kombinationsschwingung von D- und G-Band liegt zwischen 2775 – 2950 cm^{-1}.[202] [203] Anhand der Signal-Verhältnisse der verschiedenen Bänder können Aussagen über die Struktur des Kohlenstoffs getroffen werden. Wird eine Kohlenstoffstruktur funktionalisiert, so werden an einigen Stellen die graphitische Struktur aufgebrochen und funktionelle Gruppen eingeführt. Im Ramanspektrum wird dies durch die Intensitätszunahme des D-Bandes sichtbar. Wird das Verhältnis der Intensitäten von D-Band zu G-Band bestimmt, so erhält man einen Wert für strukturelle Reinheit. Das Bedeutet, ein sehr kleiner Wert (=0) steht für eine perfekte graphitische Struktur, mit Zunahme des Wertes nimmt die Anzahl an Defekten in der Struktur zu (vgl. **Tabelle 11**). Nachdem der Katalysator auf die *f*-MWCNT synthetisiert wurde, zeigt das Raman-Spektrum zwischen vor und nach dem Sintern

keine wesentlichen Änderungen, die Signalpositionen sind gleich und die verschiedenen Verhältnisse sind unverändert. Einzige Ausnahme ist hierbei die Intensität des 2D-Bandes welches eine geringere Intensität vor dem Sintern zeigt. Die Defektstellen sind bevorzugte Ankerpunkte für die Nanopartikel.

Tabelle 11: *Zusammenfassung der Auswertung der Raman-Messungen.*

Name	Position / cm^{-1}				Verhältnis			
	D-Band	G-Band	D'-Band	2D-Band	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	$I_{D'}/I_G$	$I_D/I_{D'}$
MWCNT	1328,8	1576,16	1613,25	2652,43	0,22	0,78	0,11	2
***f*-MWCNT**	1333,94	1583,1	1618,94	2659,71	0,51	0,85	0,2	2,55
PtFeCoNi @ MWCNT	1330,3	1579,48	1615,94	2655,21	0,47	0,71	0,16	2,9
PtFeCoNi @ MWCNT s300	1330,4	1579,74	1616,46	2655,81	0,48	0,84	0,17	2,82

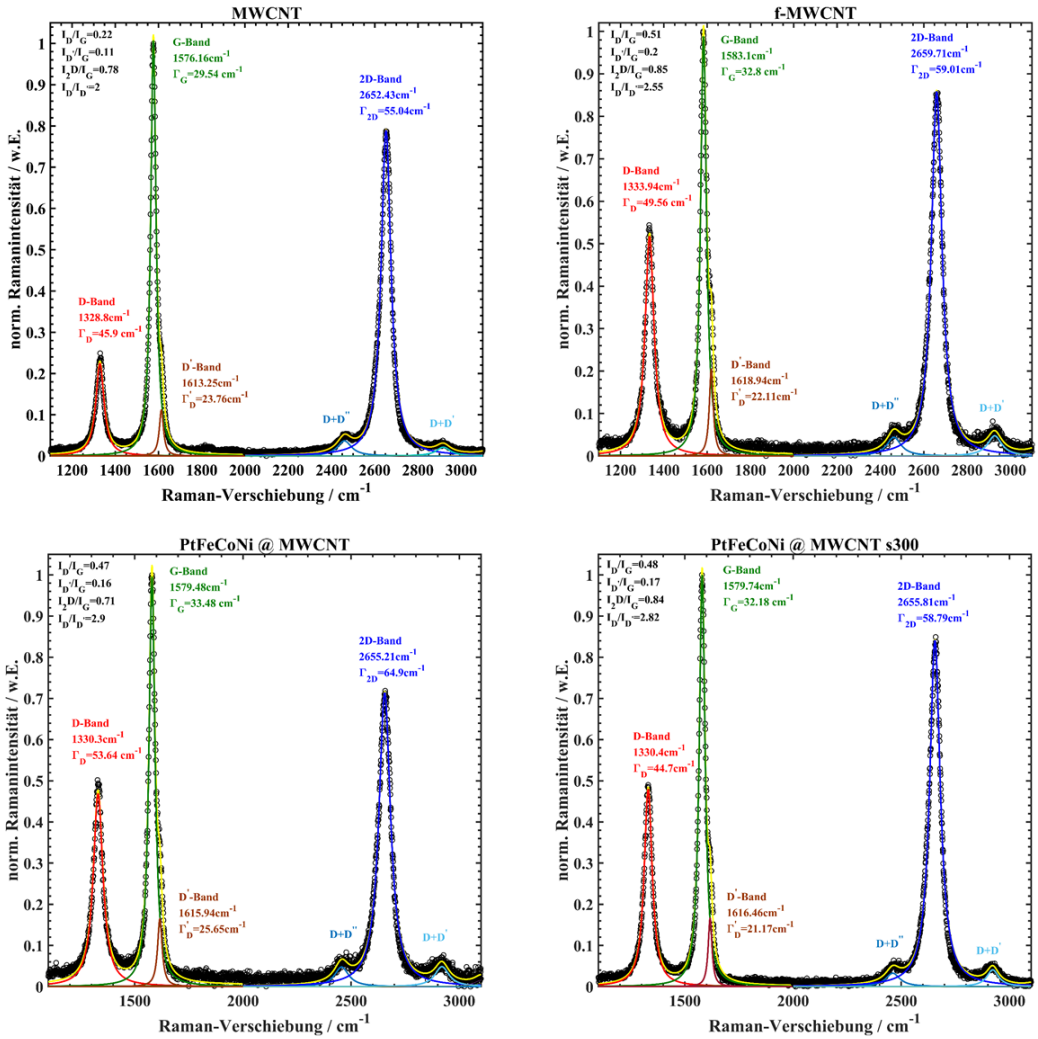


Abbildung 58: *Ramanspektren von den Materialien MWCNT, f-MWCNT, PtFeCoNi@MWCNT und PtFeCoNi@MWCNT_s300 mit Signalanpassung und Berechnung der der Verhältnisse der verschiedenen Kohlenstoffbanden.*

In **Abbildung 59** sind die FT-IR-Spektren von MWCNT (schwarz), f-MWCNT (rot) und den Katalysatoren $Pt_3Co_NaBH_4\#3$ (grün), $PtCo_4_NaBH_4\#1$ (blau), $PtFeCoNi_NaBH_4\#1$ (hell blau) und $PtFeCoNi_NaBH_4\#1_s300$ (pink) dargestellt. Das IR-Spektrum von den MWCNT zeigt eine Bande $\tilde{\nu}$ = 664 cm^{-1} welche der C=C-Bindung zugeordnet werden kann. In dem Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 2400 cm^{-1} kann keine eindeutige Bande zugeordnet werden.[155] [204] [205] [206] [207] Ab einer Wellenzahl von 3500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} zeigt das Spektrum viele Signale, allerdings kann nur das starke Signal (markiert mit einem *) bei einer Wellenzahl von 3744 cm^{-1} freien OH-Gruppen zugeordnet werden.[208] Die Banden des IR-Spektrums der MWCNT zeigen auch alle anderen Materialien.

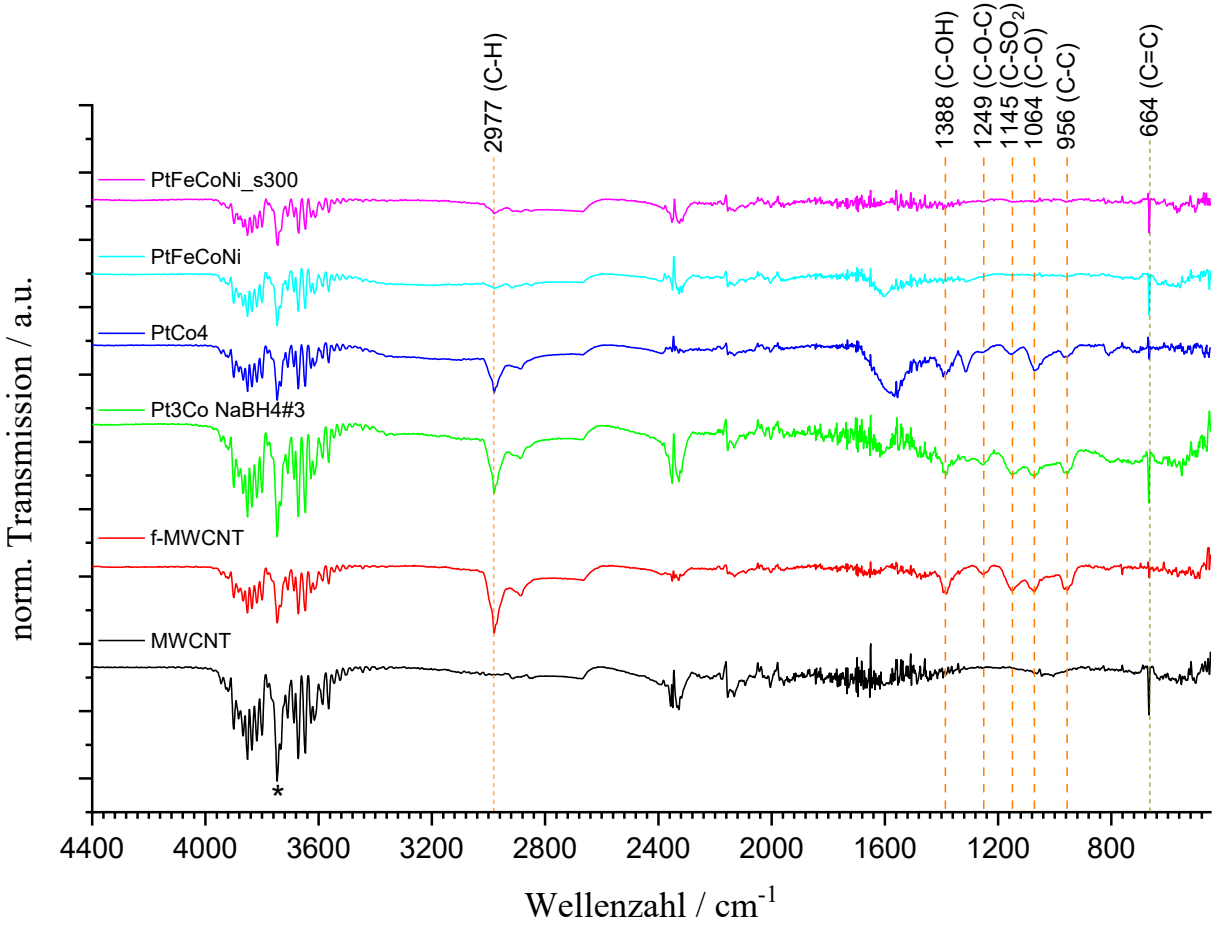


Abbildung 59: *FT-IR-Spektrum von MWCNT, f-MWCNT und den Katalysatoren $Pt_3Co_NaBH_4\#3$, $PtCo_4_NaBH_4\#1$, $PtFeCoNi_NaBH_4\#1$ und $PtFeCoNi_NaBH_4\#1_s300$.*

Die funktionalisierten *f*-MWCNT zeigen zusätzliche Banden im IR-Spektrum, was die erfolgreiche Funktionalisierung bestätigt. Durch die erzeugte Funktionalisierung wird die graphitische Struktur aufgebrochen und es können $C\text{-}H_2$ / $C\text{-}H_3$-Valenzschwingungen bei einer Wellenzahl von

2977 cm^{-1} sowie eine C-C-Deformationsschwingung bei einer Wellenzahl von 956 cm^{-1} detektiert werden.[155] [204] [205] [206] [207] Zusätzlich entstehen neue Banden welche sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wie Carboxyl-und Hydroxid-gruppen (C-OH, 1388 cm^{-1}, C-O-C, 1249 cm^{-1} und C-O, 1064 cm^{-1}) und Sulfonate (C-SO_2, 1145 cm^{-1}) zugeordnet werden können.[155] [204] [205] [206] [207] Die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3 (grün) und $PtCo_4$_$NaBH_4$#1 (blau) zeigen ein sehr ähnliches Spektrum mit den gleichen Banden wie die *f*-MWCNT. Die Spektren der Katalysatoren PtFeCoNi_$NaBH_4$#1 (hell blau) und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 (pink) zeigen nur noch sehr schwache Signale der funktionalisierten Banden.

An allen synthetisierten Katalysatoren sowie für die MWCNT und *f*-MWCNT wurden thermogravimetrische Messungen mit dem Ziel, die Katalysatorbeladung zu ermitteln, durchgeführt. Dabei wurden die Proben von RT auf 1000 °C erhitzt (10 °C min^{-1}) und simultan der Massenverlust aufgezeichnet. Als Reaktionsatmosphäre wurde ein Stickstoff/Sauerstoff Gemisch verwendet. In **Abbildung 60** sind die Verläufe der thermogravimetrischen Analyse bis 1000 °C für verschiedene Katalysatoren dargestellt. Es ist davon auszugehen das für die Pt_xCo_y-Katalysatoren die Restmasse (der Wert bei einer Temperatur von 999,4 °C) einer zum Teil oxidierten Legierung entspricht. In **Tabelle 10** sind die Restmassen der thermogravimetrischen Analyse bei einer Temperatur von 999,4 °C und die daraus ermittelte Katalysatorbeladung (Abzüglich der Restmasse von f-MWCNT) dargestellt. Die MWCNTs (vgl. **Abbildung 60**, schwarze Kurve) zeigen bis zu einer Temperatur von ca. 700 °C nahezu keine Änderung in der Masse (- 1,4 %). In dem Temperaturbereich von 700 °C bis 850 °C verbrennen die MWCNT nahezu vollständig bis zu einer Restmasse von 1,01 %. Diese Restmasse entspricht metallischen Verunreinigungen (Metalloxide), welche bei der Herstellung der MWCNT entstehen. Der Hersteller (Sigma Aldrich, Art.Nr.755133-5G) gibt für die metallischen Verunreinigungen einen Anteil kleiner 5 Gew-% an. Die funktionalisierten MWCNTs (vgl. **Abbildung 60**, rote Kurve) verlieren bis zum Erreichen von 600 °C bereits 10 % der Masse. Dabei gehen funktionale Gruppen wie Carbonate oder Hydroxide verloren. Durch die Defekte in der graphitischen Struktur verbrennen die *f*-MWCNT bereits in dem Temperaturbereich von 600 °C bis 750 °C bis zu einer Restmasse von 0,58 %. Diese Restmasse ist geringer, da bei der Funktionalisierung mit Säure metallische Verunreinigungen herausgelöst werden können. Die Restmasse der *f*-MWCNT wurde von den Restmassen der Katalysatoren abgezogen um die „reine“ Metallbeladung zu erhalten. Die Katalysatoren für die ORR katalysieren auch die Verbrennung der MWCNT, wodurch das Trägermaterial bereits nach ca. 600 °C

vollständig verbrannt ist und nur noch die oxidierten Nanopartikel zurück bleiben (vgl. **Abbildung 60**).

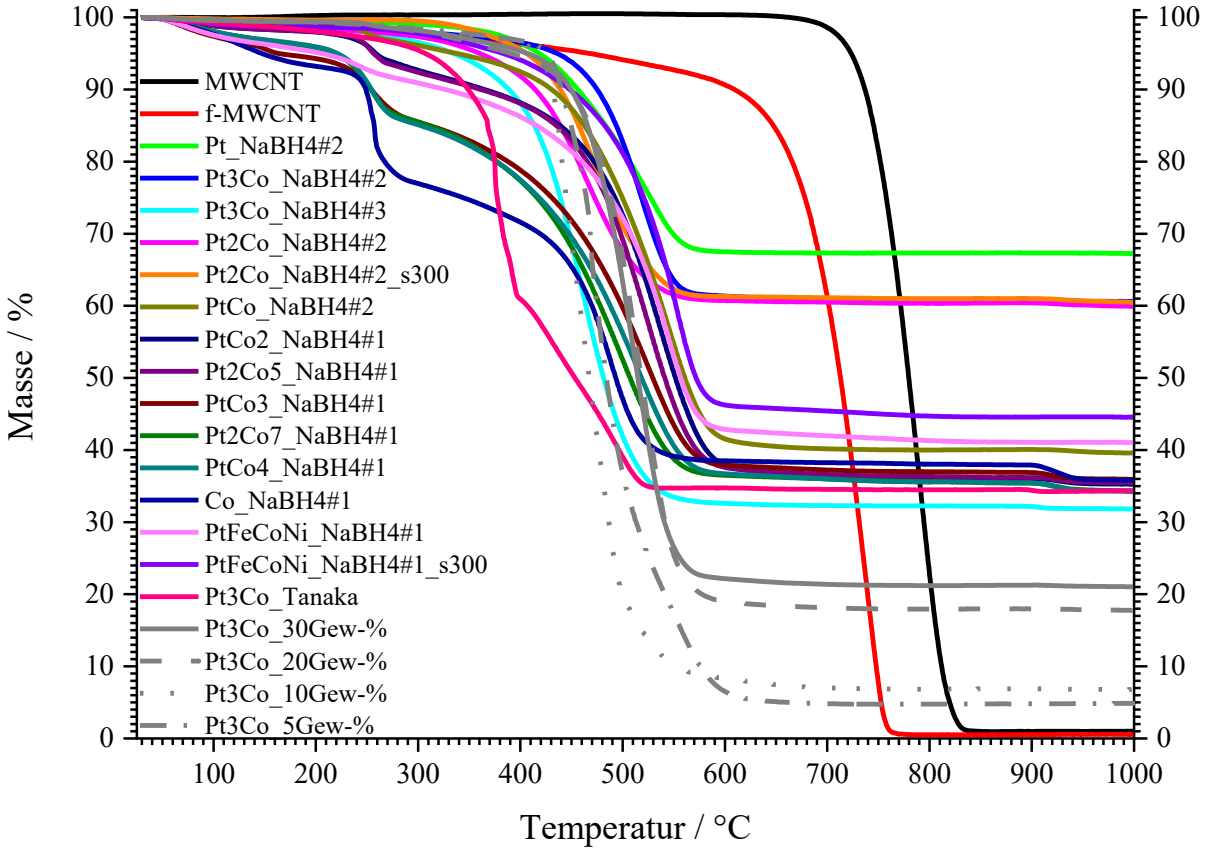


Abbildung 60: *Verlauf der thermogravimetrischen Analyse bis 1000 °C für verschiedene Katalysatoren.*

Tabelle 12: *Restmasse der thermogravimetrischen Analyse bei einer Temperatur von 999,4 °C und die daraus ermittelte Katalysatorbeladung (Abzüglich der Restmasse von f-MWCNT).*

Name	Restmasse @ 999,4 °C / %	Beladung / Gew-%
MWCNT	1,01	-
***f*-MWCNT**	0,58	-
Pt @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	67,26	66,68
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	60,62	60,04
Pt_2Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	59,91 (s300: 60,50)	59,33 (s300: 59,92)
PtCo @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	39,60	39,02
$PtCo_2$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	35,27	34,69
Pt_2Co_5 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	35,47	34,89
$PtCo_3$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	35,93	35,35
Pt_2Co_7 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	34,26	33,68
$PtCo_4$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	34,34	33,76
Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	35,77	35,19
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #3	31,82	31,24
Pt_3Co @ Vulcan C Tanaka	34,34	-
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 30Gew.-%	21,03	20,45
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 20Gew.-%	17,76	17,18
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 10Gew.-%	6,78	6,2
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 5Gew.-%	4,86	4,28
PtFeCoNi @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	41,05 (s:300: 44,56)	40,47 (s300: 43,98)

3.1.2. Elektrochemische Aktivität in der ORR

3.1.2.1. Die Elektrochemische aktive Oberfläche von Platin (ECSA)

In **Abbildung 61** ist der Vergleich der elektrochemischen aktiven Oberfläche von Platin der verschiedenen Pt_xCo_y-Katalysatoren vor (schwarz) und nach (rot) dem Sintern dargestellt. Der Wert für den Co-Katalysator wurde analog zu Platin bestimmt.

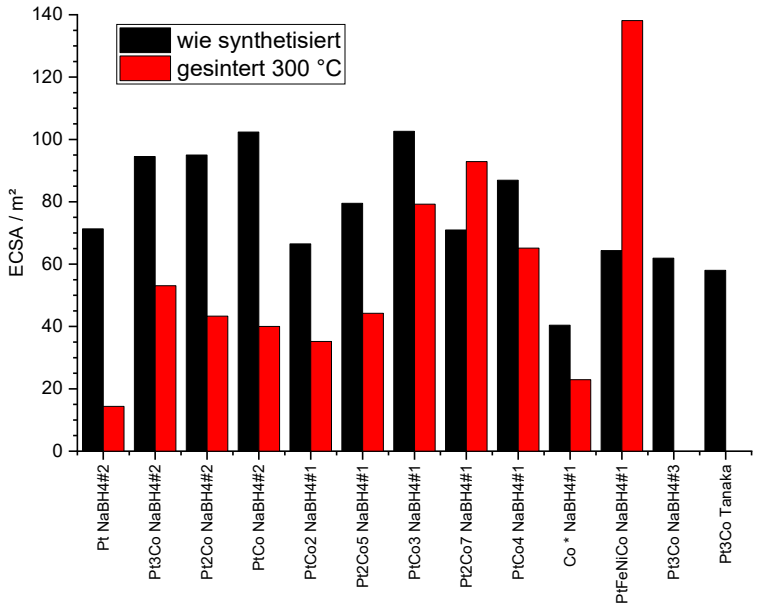


Abbildung 61: *Vergleich der elektrochemischen aktiven Oberfläche von Platin der Hergestellten PtCo-Katalysatoren vor und nach dem Sintern in 0,1 M KOH.*

Es fällt auf, dass die ECSA bei den meisten Proben vor den Sintern höher ist, als nach dem Sintern. Dieses Phänomen kann unter anderem anhand der Veränderung der Partikelgröße vor und nach dem Sintern der Katalysatoren erklärt werden. Nach dem Sintern sind die Partikel deutlich größer, was zu einer geringeren Gesamtoberfläche der Partikel führt. Der Katalysator PtFeNiCo zeigt dagegen nach dem Sintern (138,1 $m^2g^{-1}_{Pt}$) eine 2,1-fache größere ECSA als vor dem Sintern (64,4 $m^2g^{-1}_{Pt}$). Durch das Sintern kann eine Pt-reiche Oberfläche entstehen, welche eine höhere elektrochemische Aktivität (z.B. Anfangspotential der ORR oder Massenaktivität im nachfolgenden Kapitel) zeigt. Es ist allerdings möglich, dass die resultierende ECSA aus der Kombination größerer Partikel und Pt-reichen Oberfläche trotz allem geringer ist, als vor dem Sintern. Die einzelnen Deckschichtdiagramme mit Integral zur Bestimmung der ECSA sind im Anhang, **Kapitel 6.6.1** dargestellt. In **Tabelle 13** sind die Werte der ECSA aller verwendeten Materialien sowie die Veränderung der ESCA vor und nach dem Sintern dargestellt.

Tabelle 13: *Vergleich der elektrochemischen aktiven Oberfläche von Platin der Hergestellten PtCo-Katalysatoren bestimmt in 0,1 molarer KOH-Lösung.*

Name	ECSA / $m^2\ g^{-1}_{Pt}$		
	Wie Synthetisiert	Gesintert 300 °C	ΔESCA
Pt @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	71,3	14,4	- 56,9 (- 79,8 %)
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	94,5	53,1	- 41,4 (- 43,8 %)
Pt_2Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	95,0	43,3	- 51,7 (- 54,4 %)
PtCo @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	102,4	40,0	- 62,4 (- 60,9 %)
$PtCo_2$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	66,5	35,2	- 31,3 (- 47,1 %)
Pt_2Co_5 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	79,5	44,2	- 35,3 (- 44,4 %)
$PtCo_3$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	102,6	79,2	- 23,4 (- 22,8%)
Pt_2Co_7 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	71,0	92,9	+ 21,9 (+ 30,8 %)
$PtCo_4$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	86,9	65,2	- 21,7 (- 25 %)
Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	40,4	22,9	- 17,5 (- 43,3%)
PtFeCoNi @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	64,4	138,1	+ 73,7 (+114,4 %)
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #3	61,9		
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 30Gew.-%	54,1		
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 20Gew.-%	61,2		
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 10Gew.-%	82,1		
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1 5Gew.-%	141,2		
Pt_3Co @ Vulcan Tanaka (kommerziell)	58		

3.1.2.2. 0,1 molare KOH-Lösung als Elektrolyt

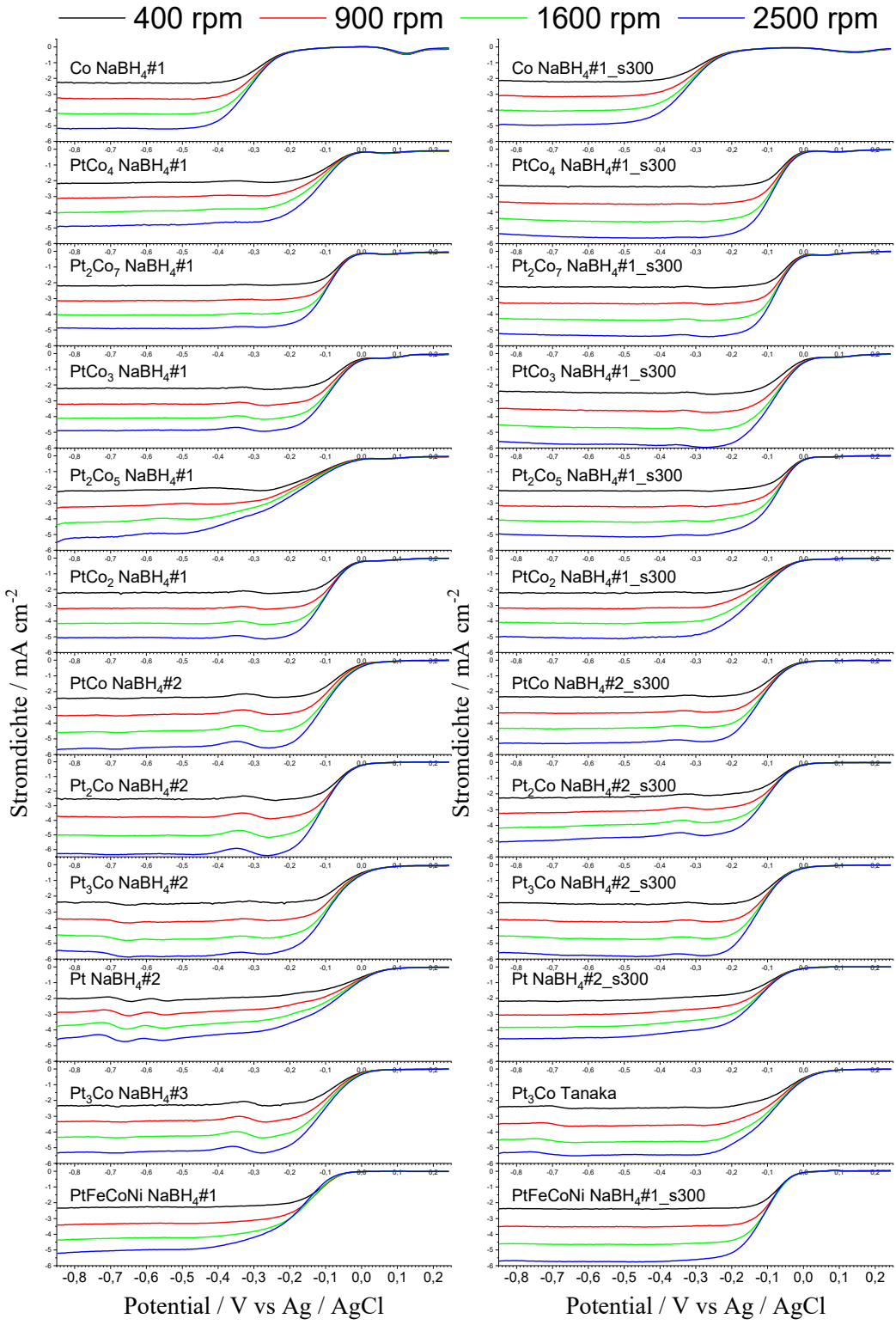


Abbildung 62: *Vergleich der ORR-CV-Kurven der verschiedenen Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) dem Sintern bei einer Drehgeschwindigkeit von 400, 900, 1600 und 2500 rpm in 0,1 molarer KOH-Lösung und mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1}.*

Abbildung 62 zeigt eine Übersicht der resultierenden RRDE-CV-Kurven aller synthetisierten Katalysatoren vor (linke Spalte) und nach (rechte Spalte) dem Sintern bei einer Drehgeschwindigkeit von 400 (schwarze Linie), 900 (rote Linie), 1600 (grüne Linie) und 2500 rpm (blaue Linie) in 0,1 molaren KOH-Lösung mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1}.

Tabelle 14: *Zusammenfassung der Vergleichsparameter für die wie synthetisierten Pt_xCo_y-Katalysatoren auf MWCNTs in 0,1 M KOH bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. Die Potentiale E haben die Einheit [V] gegen Ag/AgCl, die Stromdichten J haben die Einheit [mA cm^{-2}], die spezifische Massenaktivität MA hat die Einheit [A g^{-1}_{Pt}] und die spezifische Flächenaktivität FA hat die Einheit [A m^{-2}_{Pt}].*

Name	Parameter					
	E_{Anfang}	E_{Geo}	J_{Geo}	J_{Lim}	MA	FA
Pt @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	0,061	- 0,04551	- 1,48	- 3,73	7,32	0,10
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	0,026	- 0,09055	- 2,60	- 4,74	10,24	0,11
Pt_2Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	- 0,004	- 0,09055	- 2,44	- 5,05	11,41	0,12
PtCo @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	0,010	- 0,09055	- 2,25	- 4,52	11,56	0,11
$PtCo_2$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	- 0,010	- 0,09055	- 2,10	- 4,13	13,01	0,20
Pt_2Co_5 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	- 0,023	- 0,16286	- 1,89	- 4,04	13,92	0,18
$PtCo_3$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	- 0,005	- 0,07556	- 1,93	- 4,09	15,31	0,15
Pt_2Co_7 @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	- 0,018	- 0,08555	- 1,92	- 4,04	16,32	0,23
$PtCo_4$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	- 0,020	- 0,09546	- 1,50	- 3,92	17,00	0,20
Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	- 0,193	- 0,30042	- 2,08	- 4,24	8,33	0,21
PtFeCoNi @ MWCNT_$NaBH_4$ #1	- 0,050	- 0,1355	- 1,65	- 4,23	15,69	0,24
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #3	0,020	- 0,10134	- 2,25	- 4,29	13,69	0,15
Pt_3Co @ Vulcan Tanaka	0,039	- 0,07057	- 2,08	- 4,65	13,40	0,21

In **Abbildung 63**, **Tabelle 14** und **Tabelle 15** sind die Vergleichsparameter für die Katalysatoren vor und nach dem Sintern bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm dargestellt und zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Trend: Katalysatoren mit einem hohen Pt-Anteil zeigen nach dem Sintern meist eine geringere elektrochemische Aktivität, bedingt durch das Kristallwachstum / Partikelwachstum und Katalysatoren mit einem geringen Pt-Anteil zeigen nach dem Sintern eine gesteigerte elektrochemische Aktivität, bedingt durch die Entstehung einer Pt-reicheren Oberfläche in Form von Pt-Inseln der Nanopartikel. Des Weiteren sinkt für die ungesinterten Materialien das Anfangspotential mit zunehmenden Co-Gehalt. Nach dem Sintern zeigen die Katalysatoren mit höheren Co-Gehalt ein deutlich höheres Anfangspotential als vorher.

Tabelle 15: *Zusammenfassung der Vergleichsparameter für die gesinterten Pt_xCo_y-Katalysatoren auf MWCNTs in 0,1 M KOH bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. Die Potentiale E haben die Einheit [V] gegen Ag/AgCl, die Stromdichten J haben die Einheit [mA cm^{-2}], die spezifische Massenaktivität MA hat die Einheit [A g^{-1}_{Pt}] und die spezifische Flächenaktivität FA hat die Einheit [A m^{-2}_{Pt}].*

Name	Parameter					
	E_{Anfang}	E_{Geo}	J_{Geo}	J_{Lim}	MA	FA
Pt @ MWCNT_NaBH₄ #2_s300	- 0,02	- 0,10553	- 1,42	- 3,79	7,44	0,52
Pt₃Co @ MWCNT_NaBH₄ #2_s300	- 0,008	- 0,1156	- 2,53	- 4,7	10,16	0,19
Pt₂Co @ MWCNT_NaBH₄ #2_s300	- 0,006	- 0,08056	- 1,69	- 4,09	9,24	0,21
PtCo @ MWCNT_NaBH₄ #2_s300	- 0,006	- 0,10553	- 2,15	- 4,34	11,10	0,28
PtCo₂ @ MWCNT_NaBH₄ #1_s300	- 0,003	- 0,10054	- 1,65	- 4,14	13,04	0,37
Pt₂Co₅ @ MWCNT_NaBH₄ #1_s300	0,019	- 0,05558	- 1,79	- 4,18	14,41	0,33
PtCo₃ @ MWCNT_NaBH₄ #1_s300	0,028	- 0,07057	- 2,51	- 4,7	17,59	0,22
Pt₂Co₇ @ MWCNT_NaBH₄ #1_s300	0,014	- 0,08555	- 1,92	- 4,35	17,57	0,19
PtCo₄ @ MWCNT_NaBH₄ #1_s300	0,01	- 0,07556	- 2,14	- 4,56	19,77	0,30
Co @ MWCNT_NaBH₄ #1_s300	- 0,186	- 0,30042	- 1,92	- 4,04	7,93	0,35
PtFeCoNi @ MWCNT_NaBH₄ #1_s300	- 0,009	- 0,09055	- 2,04	- 4,65	17,25	0,12

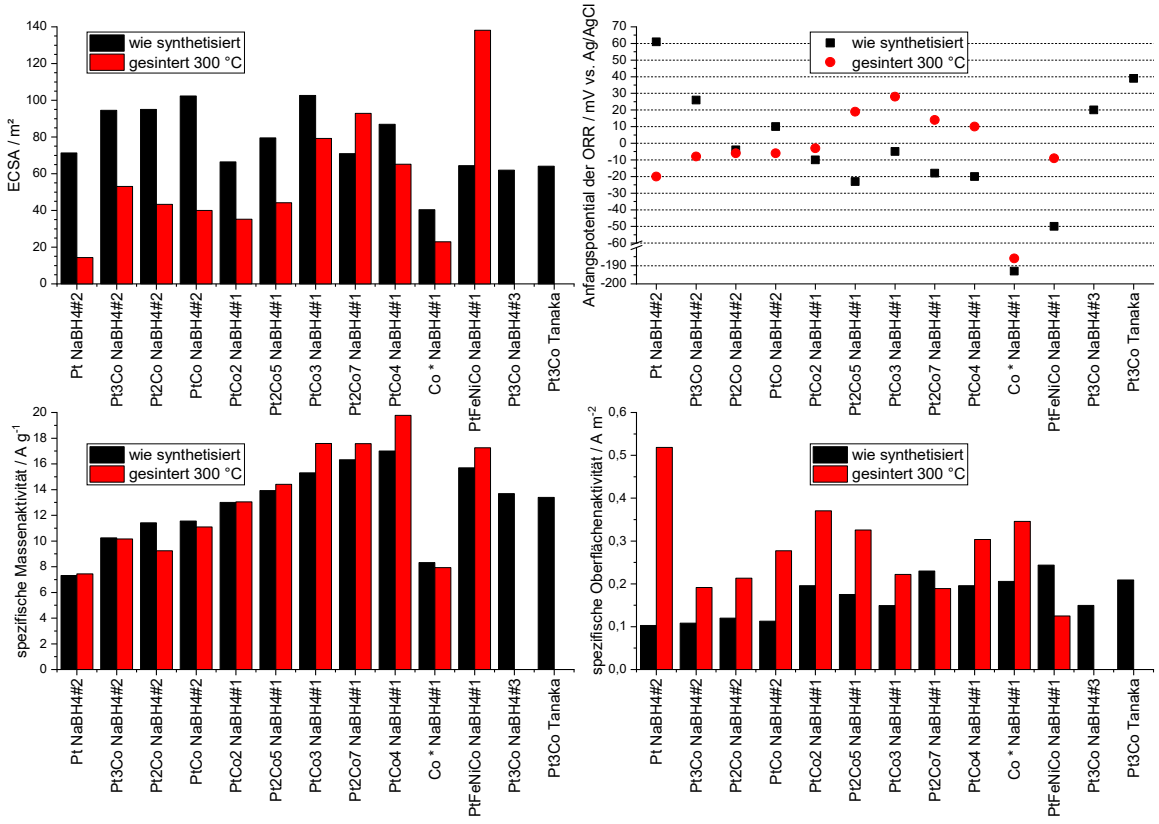


Abbildung 63: *Vergleichsparameter der elektrochemischen Aktivität der verschiedenen Katalysatoren vor (schwarz) und nach (rot) dem Sintern bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm in 0,1 molarer KOH-Lösung und mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1}. Oben links: Vergleich der elektrochemischen aktiven Oberfläche von Platin; Oben rechts: Vergleich des Anfangspotential der ORR; Unten links: Vergleich der spezifischen Massenaktivität; Unten rechts: Vergleich der spezifischen Oberflächenaktivität*

Der **Co_NaBH$_4$#1**–Katalysator zeigt erwartungsgemäß ein hohes Überpotential im Vergleich zu einem Pt-Katalysator. Das Anfangspotential liegt vor dem Sintern bei – 0,193 V vs. Ag/AgCl und nach dem Sintern bei – 0,186 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte ist vor dem Sintern um 4,8 % höher als danach. Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei beiden Materialien bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,30042 V vs. Ag/AgCl, jedoch ist die geometrische Stromdichte nach dem Sintern um 7,7 % niedriger. Die Grenzstromdichten sind bei beiden Materialien äquidistant zueinander. Der Übergangsbereich zwischen kinetischen Bereich und Stofftransport beeinflussten Bereich zeigt eine Potentialbreite vor dem Sintern von ΔE = 0,295 V und nach dem Sintern von ΔE = 0,345 V. Es ist erstrebenswert, den Übergangsbereich möglichst gering zu halten, um eine möglichst hohe elektrochemische Aktivität über einen weiten Potentialbereich zu erhalten. Dies bedeutet in einer späteren Anwendung ein höheres Zellpotential. Die spezifische Massenaktivität ist für den gesinterten Co_NaBH$_4$#1–Katalysator mit 7,93 A g^{-1} niedriger als vor dem Sintern mit 8,33 A g^{-1}. Die spezifische Flächenaktivität ist vor dem Sintern mit 0,21 A m^{-2} niedriger als nach dem Sintern mit 0,35 A m^{-2}.

Der **PtCo$_4$_NaBH$_4$#1**–Katalysator zeigt ein Anfangspotential vor dem Sintern von – 0,02 V vs. Ag/AgCl und nach dem Sintern von 0,01 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte nimmt nach dem Sintern um 16,3 % von – 3,92 mA cm^{-2} auf – 4,56 mA cm^{-2} zu. Die geometrische ORR-Aktivität liegt vor dem Sintern bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,096 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 1,5 mA cm^{-2}. Nach dem Sintern liegt die geometrische ORR-Aktivität bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,076 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,14 mA cm^{-2} (+42,6 %) deutlich verbessert. Die Grenzstromdichten sind bei beiden Materialien äquidistant zueinander. Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite vor dem Sintern von ΔE = 0,255 V und nach dem Sintern von ΔE = 0,220 V. Die spezifische Massenaktivität ist für den gesinterten PtCo$_4$_NaBH$_4$#1–Katalysator mit 19,77 A g^{-1} die höchste aller Katalysatoren und um 16,3 % höher als vor dem Sintern mit 17,00 A g^{-1}. Die spezifische Flächenaktivität ist vor dem Sintern mit 0,20 A m^{-2} niedriger als nach dem Sintern mit 0,30 A m^{-2}.

Der **Pt$_2$Co$_7$_NaBH$_4$#1**–Katalysator zeigt ein Anfangspotential vor dem Sintern von – 0,018 V vs. Ag/AgCl und nach dem Sintern von 0,014 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte nimmt nach dem Sintern um 7,7 % von – 4,04 mA cm^{-2} auf – 4,35 mA cm^{-2} zu. Die geometrische ORR-Aktivität liegt vor und nach dem Sintern jeweils bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,086 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 1,92 mA cm^{-2}. Die Grenzstromdichten beider Materialien sind äquidistant zueinander. Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite vor und

nach dem Sintern von $\Delta E = 0{,}18$ V. Die spezifische Massenaktivität ist für den gesinterten Pt_2Co_7_$NaBH_4$#1–Katalysator mit 17,57 A g^{-1} um 7,7 % höher als vor dem Sintern mit 16,32 A g^{-1}. Die spezifische Flächenaktivität ist vor dem Sintern mit 0,23 A m^{-2} höher als nach dem Sintern mit 0,19 A m^{-2}.

Der **$PtCo_3$_$NaBH_4$#1**–Katalysator zeigt ein Anfangspotential vor dem Sintern von – 0,005 V vs. Ag/AgCl und nach dem Sintern von 0,028 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte nimmt nach dem Sintern um 14,9 % von – 4,09 mA cm^{-2} auf – 4,7 mA cm^{-2} zu. Die geometrische ORR-Aktivität liegt vor dem Sintern bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,076 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 1,93 mA cm^{-2}. Nach dem Sintern ist die geometrische ORR-Aktivität mit einer Spannung E_{Geo} von – 0,071 V vs. Ag/AgCl und einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,51 mA cm^{-2} (+30,1 %) deutlich verbessert. Die Grenzstromdichten sind nach dem Sintern äquidistant zueinander, davor werden die Abstände zwischen den Grenzstromdichten kleiner. Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite vor dem Sintern von $\Delta E = 0{,}205$ V und nach dem Sintern von $\Delta E = 0{,}195$ V. Die spezifische Massenaktivität ist für den gesinterten $PtCo_3$_$NaBH_4$#1–Katalysator mit 17,59 A g^{-1} um 14,9 % höher als vor dem Sintern mit 15,31 A g^{-1}. Die spezifische Flächenaktivität ist vor dem Sintern mit 0,15 A m^{-2} niedriger als nach dem Sintern mit 0,22 A m^{-2}.

Eine deutliche Veränderung zwischen durch das Sintern zeigt der Katalysator mit der Bezeichnung **Pt_2Co_5_$NaBH_4$#1**. Das Anfangspotential der ORR liegt vor dem Sintern bei – 0,023 V vs. Ag/AgCl und nach dem Sintern bei 0,019 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte nimmt nach dem Sintern um 3,5 % von – 4,04 mA cm^{-2} auf – 4,18 mA cm^{-2} zu. Das Potential der geometrische ORR-Aktivität E_{Geo} verschiebt sich von – 0,163 V vs. Ag/AgCl vor dem Sintern zu – 0,056 V vs. Ag/AgCl vor dem Sintern, allerdings sinkt die geometrische Stromdichte nach dem Sintern um 5,3 % von – 1,89 mA cm^{-2} auf – 1,79 mA cm^{-2}. Der Übergangsbereich ist vor dem Sintern mit einer Potentialbreite von $\Delta E = 0{,}47$ V sehr breit und wird nach dem Sintern mit $\Delta E = 0{,}235$ V deutlich schmaler. Die Grenzstromdichten sind nach dem Sintern äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität ist für den gesinterten Pt_2Co_5_$NaBH_4$#1–Katalysator mit 14,41 A g^{-1} um 3,5 % höher als vor dem Sintern mit 13,92 A g^{-1}. Die spezifische Flächenaktivität ist vor dem Sintern mit 0,18 A m^{-2} niedriger als nach dem Sintern mit 0,33 A m^{-2}.

Der **$PtCo_2$_$NaBH_4$#1**–Katalysator zeigt ein Anfangspotential vor dem Sintern von – 0,01 V vs. Ag/AgCl und nach dem Sintern von – 0,003 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte ist nahezu unverändert bei – 4,13 mA cm^{-2} vor und – 4,14 mA cm^{-2} nach dem Sintern.

Die geometrische ORR-Aktivität liegt vor dem Sintern bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,091 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,10 mA cm^{-2}. Nach dem Sintern sinkt die geometrische ORR-Aktivität auf eine Spannung E_{Geo} von – 0,101 V vs. Ag/AgCl und die Stromdichte j_{Geo} verringert sich um 21,4 % auf eine Wert von – 1,65 mA cm^{-2}. Die Grenzstromdichten beider Materialien sind äquidistant zueinander. Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite vor dem Sintern von ΔE = 0,19 V und nach dem Sintern von ΔE = 0,27 V. Die spezifische Massenaktivität vor und nach dem Sintern ist mit 13,01 A g^{-1} und 13,04 A g^{-1} nahezu identisch. Die spezifische Flächenaktivität ist vor dem Sintern mit 0,20 A m^{-2} niedriger als nach dem Sintern mit 0,37 A m^{-2}.

Der **PtCo_NaBH$_4$#2**–Katalysator zeigt ein Anfangspotential vor dem Sintern von 0,01 V vs. Ag/AgCl und nach dem Sintern von – 0,006 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte sinkt nach dem Sintern um 4,4 % von – 4,52 mA cm^{-2} auf – 4,32 mA cm^{-2}. Die geometrische ORR-Aktivität ist vor dem Sintern besser bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,091 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,25 mA cm^{-2}. Nach dem Sintern liegt die geometrische ORR-Aktivität bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,106 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,15 mA cm^{-2} (–4,6 %). Die Grenzstromdichten sind vor dem Sintern äquidistant zueinander, nach dem Sintern werden die Abstände zwischen den Grenzstromdichten kleiner. Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite vor dem Sintern von ΔE = 0,215 V und nach dem Sintern von ΔE = 0,2 V. Die spezifische Massenaktivität ist für den gesinterten PtCo_NaBH$_4$#2–Katalysator mit 11,10 A g^{-1} um 4,4 % geringer als vor dem Sintern mit 11,56 A g^{-1}. Die spezifische Flächenaktivität ist vor dem Sintern mit 0,11 A m^{-2} niedriger als nach dem Sintern mit 0,28 A m^{-2}.

Der **Pt$_2$Co_NaBH$_4$#2**–Katalysator zeigt vor dem Sintern eine deutlich bessere elektrochemische Aktivität als der gesinterte Katalysator. Das Anfangspotential vor dem Sintern liegt bei – 0,004 V vs. Ag/AgCl und nach dem Sintern bei – 0,006 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte sinkt nach dem Sintern um 19 % von – 5,05 mA cm^{-2} auf – 4,09 mA cm^{-2}. Die geometrische ORR-Aktivität liegt vor dem Sintern bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,091 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,44 mA cm^{-2}. Nach dem Sintern liegt die geometrische ORR-Aktivität bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,081 V vs. Ag/AgCl und die Stromdichte j_{Geo} verringert sich um 30,7 % auf einen Wert von – 1,69 mA cm^{-2}. Die Grenzstromdichten sind vor dem Sintern äquidistant zueinander, nach dem Sintern werden die Abstände zwischen den Grenzstromdichten kleiner. Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite vor dem Sintern von ΔE = 0,2 V und nach dem Sintern von ΔE = 0,22 V. Die spezifische Massenaktivität ist für den gesinterten

Pt_2Co_$NaBH_4$#2–Katalysator mit 9,24 A g^{-1} um 19 % geringer als vor dem Sintern mit 11,41 A g^{-1}. Die spezifische Flächenaktivität ist vor dem Sintern mit 0,12 A m^{-2} niedriger als nach dem Sintern mit 0,21 A m^{-2}.

Der **Pt_3Co_$NaBH_4$#2**–Katalysator zeigt vor und nach dem Sintern die geringsten Veränderungen in der elektrochemischen Aktivität. Das Anfangspotential liegt vor dem Sintern bei 0,026 V vs. Ag/AgCl und nach dem Sintern bei – 0,008 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte sinkt geringfügig nach dem Sintern um 0,8 % von – 4,74 mA cm^{-2} auf – 4,70 mA cm^{-2}. Die geometrische ORR-Aktivität liegt vor dem Sintern bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,091 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,60 mA cm^{-2}. Nach dem Sintern liegt die geometrische ORR-Aktivität bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,116 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,53 mA cm^{-2} (– 2,7 %). Die Grenzstromdichten sind vor und nach dem Sintern äquidistant zueinander. Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite vor dem Sintern von ΔE = 0,28 V und nach dem Sintern von ΔE = 0,195 V. Die spezifische Massenaktivität vor und nach dem Sintern ist mit 10,24 A g^{-1} und 10,16 A g^{-1} (– 0,8 %) nahezu identisch. Die spezifische Flächenaktivität ist vor dem Sintern mit 0,11 A m^{-2} niedriger als nach dem Sintern mit 0,19 A m^{-2}.

Der **Pt_3Co_$NaBH_4$#3**–Katalysator zeigt ein Anfangspotential von 0,02 V vs. Ag/AgCl und eine limitierenden Stromdichte von – 4,29 mA cm^{-2}. Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,101 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,25 mA cm^{-2}. Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite von ΔE = 0,235 V und die Grenzstromdichten sind äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität liegt bei 13,69 A g^{-1} und die spezifische Flächenaktivität liegt bei 0,15 A m^{-2}.

Als ein Vergleichskatalysator wurde ein kommerziell erhältlicher Katalysator **Pt_3Co auf Vulcan C** (Tanaka) mit einer Beladung von 30 Gew.-% herangezogen. Mit einem Anfangspotential von 0,039 V vs. Ag/AgCl und einer limitierenden Stromdichte von – 4,65 mA cm^{-2} zeigt der Katalysator eine gute Leistung. Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,071 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,08 mA cm^{-2}. Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite von ΔE = 0,275 V und die Grenzstromdichten sind nicht äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität liegt im Vergleich mit den eigens synthetisierten Katalysatoren im mittleren Bereich bei 13,40 A g^{-1}. Der Katalysator von Tanaka zeigt eine spezifische Flächenaktivität von 0,21 A m^{-2}.

Der reine **Pt_$NaBH_4$#2**–Katalysator zeigt vor und nach dem Sintern die niedrigste elektrochemische Aktivität. Das Anfangspotential liegt vor dem Sintern bei 0,061 V vs. Ag/AgCl

und nach dem Sintern bei – 0,02 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte steigt geringfügig nach dem Sintern um 1,6 % von – 3,73 mA cm^{-2} auf – 3,79 mA cm^{-2}. Die geometrische ORR-Aktivität liegt vor dem Sintern bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,046 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 1,48 mA cm^{-2}. Nach dem Sintern liegt die geometrische ORR-Aktivität bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,106 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 1,42 mA cm^{-2} (– 4,1 %). Die Grenzstromdichten sind vor und nach dem Sintern nicht äquidistant zueinander. Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite vor dem Sintern von ΔE = 0,325 V und nach dem Sintern von ΔE = 0,235 V. D Die spezifische Massenaktivität vor und nach dem Sintern ist mit 7,32 A g^{-1} und 7,44 A g^{-1} (+ 1,6 %) nahezu identisch. Die spezifische Flächenaktivität ist vor dem Sintern mit 0,10 A m^{-2} deutlich niedriger als nach dem Sintern mit 0,52 A m^{-2}.

Der **PtFeCoNi_NaBH$_4$#1**–Katalysator zeigt ein Anfangspotential vor dem Sintern von – 0,050 V vs. Ag/AgCl und nach dem Sintern bei – 0,009 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte nimmt nach dem Sintern um 9,9 % von – 4,23 mA cm^{-2} auf – 4,65 mA cm^{-2} zu. Das Potential der geometrischen ORR-Aktivität E_{Geo} verschiebt sich von – 0,136 V vs. Ag/AgCl vor dem Sintern zu – 0,091 V vs. Ag/AgCl vor dem Sintern, die geometrische Stromdichte steigt nach dem Sintern um 23,6 % von – 1,65 mA cm^{-2} auf – 2,04 mA cm^{-2}. Der Übergangsbereich ist vor dem Sintern mit einer Potentialbreite von ΔE = 0,355 V sehr breit und wird nach dem Sintern mit ΔE = 0,180 V deutlich schmaler. Die Grenzstromdichten sind nach dem Sintern äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität ist für den gesinterten PtFeCoNi_NaBH$_4$#1–Katalysator ist mit 17,25 A g^{-1} um 9,9 % höher als vor dem Sintern mit 15,69 A g^{-1}. Die spezifische Flächenaktivität ist vor dem Sintern mit 0,24 A m^{-2} deutlich höher als nach dem Sintern mit 0,12 A m^{-2}.

Mit den Messdaten der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode wurden weitere Parameter der elektrochemischen Aktivitäten bestimmt (vgl. **Tabelle 16**, **Kapitel 2.1.1**). In der zweiten Spalte ist die Steigung der Tafelgerade angegeben (in Klammer die Werte für die gesinterten Katalysatoren). Dabei bedeutet die Steigung einen Potentialverlust in mV pro logarithmische Stromdichte, je geringer der Wert, desto besser. In **Abbildung 64** sind die Tafelgeraden aus dem kinetischen Bereich der ORR-Messungen in 0,1 molarer KOH-Lösung für alle gemessenen Katalysatoren dargestellt. Auffällig ist, dass viele Tafelgeraden zwei oder mehr Steigungen zeigen. Die kleinste Steigung zeigt der gesinterte PtFeCoNi-Katalysator mit 51,0 mV $\log(j_k)^{-1}$. In der dritten und vierten Spalte von **Tabelle 16** ist die Ausbeute an H_2O_2 in % und die Anzahl an beteiligte Elektronen in

der ORR angegeben, jeweils ermittelt über RRDE-Messungen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm.

Tabelle 16: *Vergleich weiterer Parameter für die elektrochemische Aktivität in der ORR.*

Name	Steigung Tafelgerade / mV $\log(j_k)^{-1}$	RRDE Ausbeute H_2O_2 / %	RRDE Anzahl beteiligte e^- in ORR
Pt @ MWCNT_NaBH$_4$ #2 / (-s300)	98,7; 226,6 (51,4; 75,0; 116,7)	0,252 (0,174)	4,005 (4,004)
Pt$_3$Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #2 / (-s300)	115,2 (88,7; 114,5)	0,182 (0,096)	4,003 (4,002)
Pt$_2$Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #2 / (-s300)	78,5; 97,7 (69,0; 143,5)	0,112 (0,170)	4,002 (4,003)
PtCo @ MWCNT_NaBH$_4$ #2 / (-s300)	85,9; 119,6 (76,1; 109,5)	0,130 (0,083)	4,003 (4,002)
PtCo$_2$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 / (-s300)	77,2; 113,0 (80,7; 147,6)	0,183 (0,202)	4,004 (4,004)
Pt$_2$Co$_5$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 / (-s300)	139,3; 202,5 (62,6; 114,7)	0,123 (0,215)	4,002 (4,004)
PtCo$_3$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 / (-s300)	90,3; 125,1 (88,2; 135,8)	0,145 (0,121)	4,003 (4,002)
Pt$_2$Co$_7$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 / (-s300)	68,7; 128,0 (72,0; 169,5)	0,153 (0,18)	4,003 (4,004)
PtCo$_4$ @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 / (-s300)	88,6; 149,7 (88,6; 114,7)	0,085 (0,159)	4,002 (4,003)
Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 / (-s300)	129,7; 104,5 (162,5; 114,2)	0,154 (0,190)	4,003 (4,004)
PtFeCoNi @ MWCNT_NaBH$_4$ #1 / (-s300)	65,9; 95,0 (52,3; 91,2)	0,128 (0,095)	4,003 (4,002)
Pt$_3$Co @ MWCNT_NaBH$_4$ #3	75,5; 130,4	0,125	4,003
Pt$_3$Co @ Vulcan Tanaka	98,4	0,105	4,002

Im Anhang befinden sich die Kurvenverläufe der Wasserstoffperoxidausbeute (**Kapitel 6.6.2**, **Abbildung A 119**) und der Anzahl an der Reaktion beteiligte Elektronen (**Kapitel 6.6.2**, **Abbildung A 120**) für den Potentialbereich von -850 bis -100 mV vs. Ag/AgCl. Die Wasserstoffperoxidausbeute ist für alle getesteten Katalysatoren sehr niedrig (kleiner 0,3 %). Dies ist erwünscht, da eine geringe Wasserstoffperoxidausbeute bedeutet, dass die Nebenreaktion (zwei-

Elektronentransferreaktion, vgl. **Kapitel 1.3**) nur gering abläuft. Die Anzahl an der Reaktion beteiligte Elektronen liegt bei allen Katalysatoren bei 4.

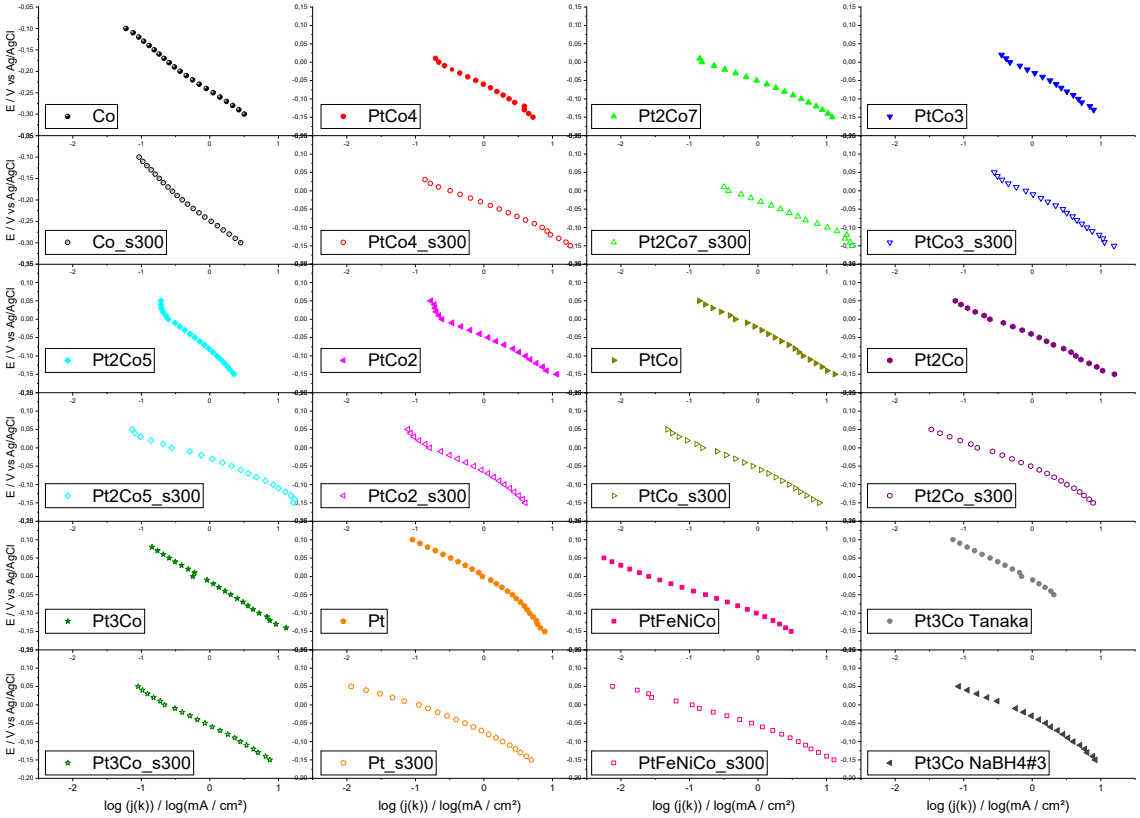
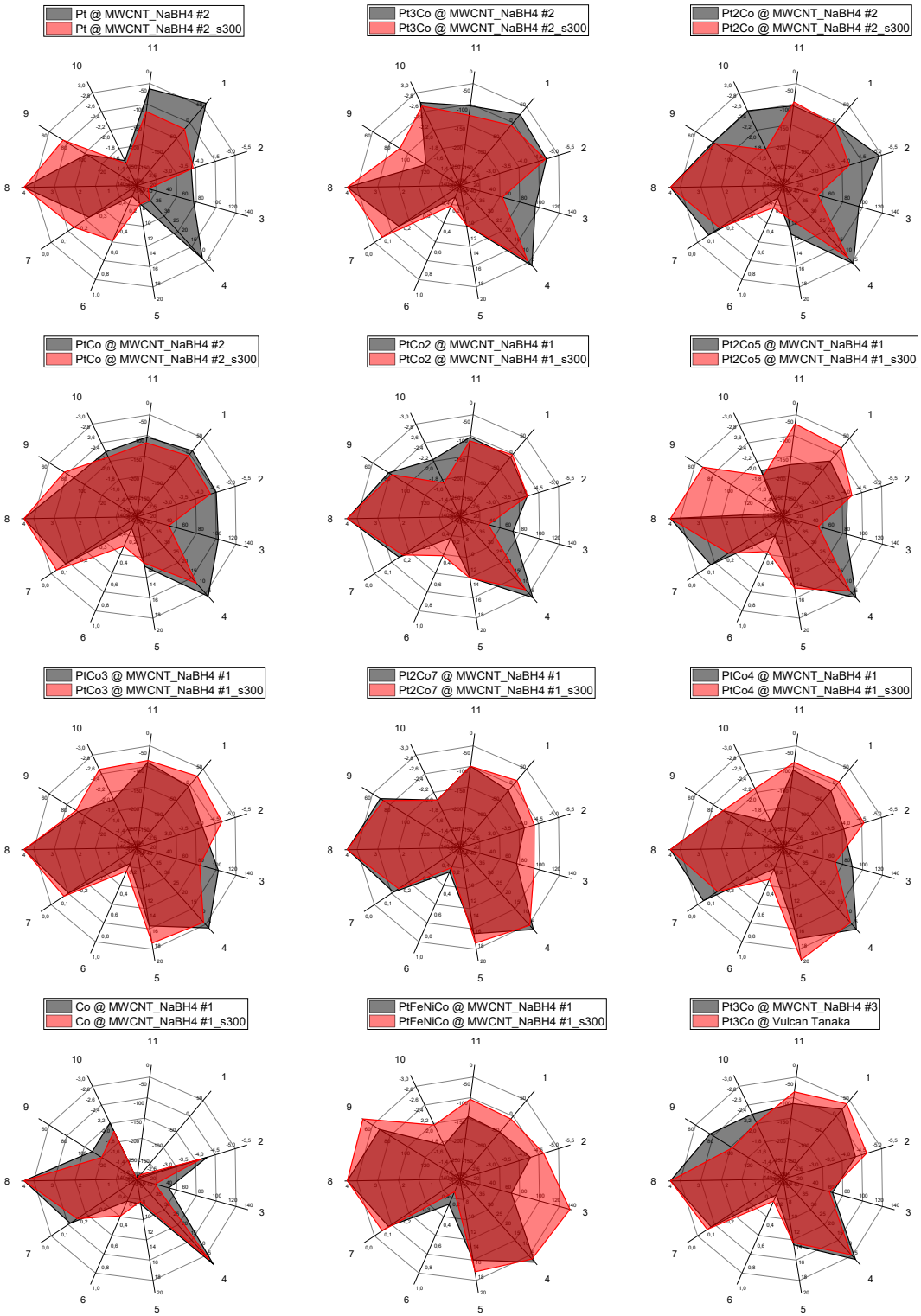


Abbildung 64: *Tafelgeraden aus dem kinetischen Bereich der ORR-Messungen in 0,1 molarer KOH-Lösung für alle gemessenen Katalysatoren.*

In **Abbildung 65** sind alle ermittelten Parameter in einem Netzdiagramm für jeden Katalysator vor und nach dem Sintern dargestellt. Ein Idealer Katalysator würde das komplette Netz bedecken. Aufgrund der Ergebnisse der elektrochemischen Aktivität in 0,1 molarer KOH-Lösung der verschiedenen Katalysatoren wurden fünf Materialien ausgewählt, an welchen in den folgenden Kapiteln weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Die Auswahl fiel auf die Proben Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3, Pt_2Co_$NaBH_4$_#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300. Es wurden bewusst Katalysatoren mit hohen und niedrigen Pt-Anteil gewählt.



1:Anfangspotential / mV vs Ag/AgCl **2**:limitierende Stromdichte / mA cm^{-2} **3**:ECSA / $m^2g^{-1}_{Pt}$

4:Partikelgröße / nm **5**:spezifische Massenaktivität / A g^{-1}_{Pt} **6**:spezfische Flächenaktivität / mA cm^{-2}_{Pt}

7:Wasserstoffperoxid Ausbeute / % **8**:Anzahl Elektronen / # **9**:Steigung Tafelgerade / mV $\log(j_k)^{-1}$

10:geometrische Stromdichte / mA cm^{-2} **11**:geometrisches Potential / mV vs Ag/AgCl

Abbildung 65: *Zusammenfassender Vergleich aller Parameter von 1-11 der verwendeten Pt_xCo_y-Katalysatoren (gleich skaliert für jeden Katalysator)..*

3.1.2.3. Elektrochemische Aktivität in weiteren Elektrolyten

Außer dem 0,1 molare KOH-Elektrolyten wurden eine 0,1 molare NaOH-Lösung und eine 0,1 molare NaCl-Lösung getestet. Der NaCl-Elektrolyt mit höherer Konzentration wird beispielsweise in wässrigen Magnesium-Luft Batterien verwendet (vgl. **Kapitel 3.2**). Ziel dieses Kapitels ist es, den Einfluss des Elektrolyten auf die elektrochemische Aktivität in der ORR zu untersuchen. Hierfür wurden die synthetisierten Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3, Pt_2Co_$NaBH_4$_#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 verwendet. In **Abbildung 66** ist der Vergleich der ORR-CV-Kurven in 0,1 molaren NaOH-Lösung (links) und 0,1 molaren NaCl-Lösung (rechts) bei einer Drehgeschwindigkeit von 400, 900, 1600 und 2500 rpm und mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1} dargestellt. In **Tabelle 17** und **Tabelle 18** sind die Ergebnisse der Vergleichsparameter für die 0,1 molaren Elektrolyten NaOH und NaCl zusammengefasst. Während in NaOH-Lösung das Anfangspotential im Vergleich zu KOH-Lösung geringfügig niedriger liegt, ist es in NaCl-Lösung bei deutlich höheren Potentialen (vgl. **Tabelle 14** und **Tabelle 15**)

Tabelle 17: *Zusammenfassung der Vergleichsparameter für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 M NaOH bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. Die Potentiale E haben die Einheit [V] gegen Ag/AgCl, die Stromdichten J haben die Einheit [mA cm^{-2}], die spezifische Massenaktivität MA hat die Einheit [A g^{-1}_{Pt}], die Steigung der Tafelgerade sTG hat die Einheit [mV $log(j_k)^{-1}$], die Wasserstoffperoxidausbeute H_2O_2 hat die Einheit [%] und die Anzahl an beteiligten Elektronen in der ORR ist dimensionslos.*

Name	Parameter							
	E_{Anfang}	E_{Geo}	J_{Geo}	J_{Lim}	MA	sTG	H_2O_2	#e⁻
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #3	-0,0100	-0,1113	-2,17	-4,00	12,76	73,1; 118,1	0,148	4,003
Pt_2Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	-0,0171	-0,1113	-1,95	-4,00	9,05	70,9; 100,2	0,187	4,004
$PtCo_3$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1_s300	-0,0062	-0,0913	-1,86	-3,68	13,78	94,5; 165,1	0,223	4,005
$PtCo_4$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1_s300	0,0026	-0,0763	-1,75	-3,86	16,74	84,5; 182,4	0,278	4,006
PtFeCoNi @ MWCNT_NaBH4#1_s300	-0,0434	-0,1263	-1,73	-4,54	16,86	77,3; 132,2	0,075	4,002

Tabelle 18: *Zusammenfassung der Vergleichsparameter für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 M NaCl bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. Die Potentiale E haben die Einheit [V] gegen Ag/AgCl, die Stromdichten J haben die Einheit [mA cm^{-2}], die spezifische Massenaktivität MA hat die Einheit [A g^{-1}_{Pt}], die Steigung der Tafelgerade sTG hat die Einheit [mV $log(j_k)^{-1}$], die Wasserstoffperoxidausbeute H_2O_2 hat die Einheit [%] und die Anzahl an beteiligten Elektronen in der ORR ist dimensionslos.*

Name	Parameter							
	E_{Anfang}	E_{Geo}	J_{Geo}	J_{Lim}	MA	sTG	H_2O_2	#e⁻
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #3	0,1555	-0,0264	-2,02	-3,96	12,63	109,1; 168,0	0,224	4,005
Pt_2Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	0,1129	-0,0314	-2,01	-3,75	8,48	127,1; 142,5	0,156	4,003
$PtCo_3$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1_s300	0,1367	-0,0014	-1,64	-3,55	13,30	126,4; 189,1	0,224	4,005
$PtCo_4$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1_s300	0,1271	-0,0064	-1,46	-3,50	15,17	121,7; 193,2	0,241	4,005
PtFeCoNi @ MWCNT_NaBH4#1_s300	0,1432	-0,0164	-1,97	-4,51	16,74	120,9; 176,2	0,087	4,002

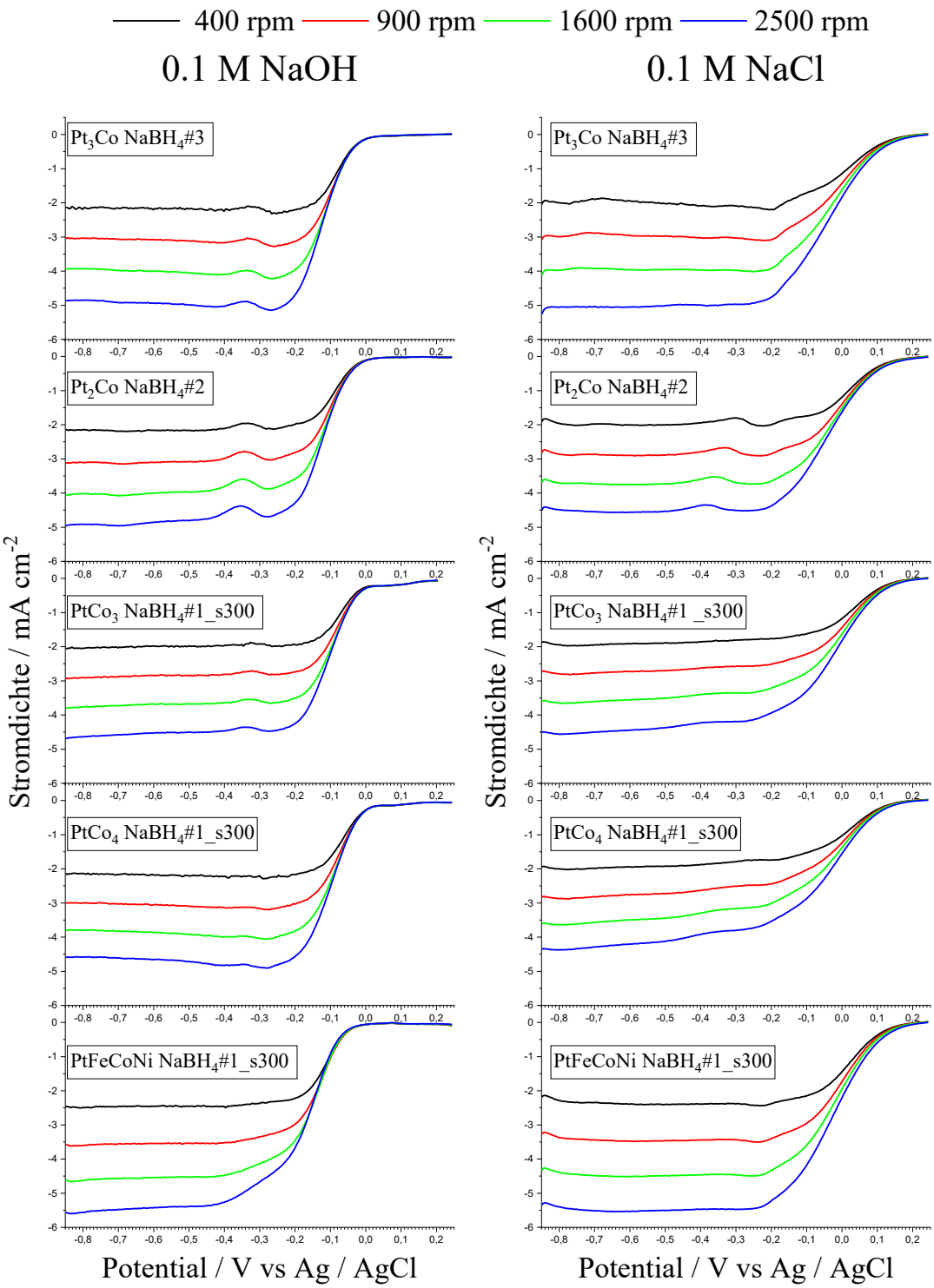


Abbildung 66: *Vergleich der ORR-CV-Kurven ausgewählter Katalysatoren in 0,1 molarer NaOH-Lösung (links) und 0,1 molarer NaCl-Lösung (rechts) bei einer Drehgeschwindigkeit von 400, 900, 1600 und 2500 rpm und mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1}.*

Der **$Pt_3Co_NaBH_4$#3**–Katalysator zeigt in 0,1 molaren NaOH-Lösung ein Anfangspotential von – 0,01 V vs. Ag/AgCl und eine limitierende Stromdichte von – 4,00 mA cm^{-2}. Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,1113 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,17 mA cm^{-2} (– 3,6 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung). Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite von ΔE = 0,181 V und die Grenzstromdichten sind äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität liegt bei 12,76 A g^{-1} (– 6,6 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung) und die Tafelgerade zeigt Steigungen von 73,1 und 118,1 mV $\log(j_k)^{-1}$. In 0,1 molarer NaCl-Lösung liegt das Anfangspotential für den $Pt_3Co_NaBH_4$#3–Katalysator deutlich höher, bei 0,156 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte liegt bei – 3,96 mA cm^{-2} (– 1 % / [– 7,7 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung). Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,0264 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,02 mA cm^{-2} (– 6,9 % / [– 9 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung). Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite von ΔE = 0,360 V und die Grenzstromdichten sind äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität liegt bei 12,63 A g^{-1} (– 1 % / [– 7,7 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung) und die Tafelgerade zeigt Steigungen von 109,1 und 168,0 mV $\log(j_k)^{-1}$.

Der **$Pt_2Co_NaBH_4$#2**–Katalysator zeigt in 0,1 molaren NaOH-Lösung ein Anfangspotential von – 0,017 V vs. Ag/AgCl und eine limitierende Stromdichte von – 4,00 mA cm^{-2} (– 20,8 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung). Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,1113 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 1,95 mA cm^{-2} (– 19,7 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung). Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite von ΔE = 0,225 V und die Grenzstromdichten sind äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität liegt bei 9,05 A g^{-1} (– 20,8 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung) und die Tafelgerade zeigt Steigungen von 70,9 und 100,2 mV $\log(j_k)^{-1}$. In 0,1 molarer NaCl-Lösung liegt das Anfangspotential für den $Pt_2Co_NaBH_4$#2–Katalysator deutlich höher, bei 0,113 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte liegt bei – 3,75 mA cm^{-2} (– 6,3 % / [– 25,7 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung). Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,0314 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 2,01 mA cm^{-2} (+ 3 % / [– 17,6 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung). Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite von ΔE = 0,335 V und die Grenzstromdichten sind äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität liegt bei 8,45 A g^{-1} (– 6,7 % / [– 25,7 %]

im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung) und die Tafelgerade zeigt Steigungen von 127,1 und 142,5 mV $\log(j_k)^{-1}$.

Der **$PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300**–Katalysator zeigt in einer 0,1 molaren NaOH-Lösung ein Anfangspotential von – 0,006 V vs. Ag/AgCl und eine limitierende Stromdichte von – 3,68 mA cm^{-2} (– 21,7 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung). Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,091 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 1,86 mA cm^{-2} (– 25,9 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung). Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite von ΔE = 0,190 V und die Grenzstromdichten sind äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität liegt bei 13,78 A g^{-1} (– 21,6 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung) und die Tafelgerade zeigt Steigungen von 94,5 und 165,1 mV $\log(j_k)^{-1}$. In 0,1 molarer NaCl-Lösung liegt das Anfangspotential für den $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300–Katalysator deutlich höher, bei 0,167 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte liegt bei – 3,55 mA cm^{-2} (– 3,5 % / [– 24,5 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung). Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,0014 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 1,64 mA cm^{-2} (– 11,8 % / [– 34,7 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung). Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite von ΔE = 0,360 V und die Grenzstromdichten sind äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität liegt bei 13,3 A g^{-1} (– 3,5 % / [– 24,5 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung) und die Tafelgerade zeigt Steigungen von 126,4 und 189,1 mV $\log(j_k)^{-1}$

Der **$PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300**–Katalysator zeigt in einer 0,1 molaren NaOH-Lösung ein Anfangspotential von 0,003 V vs. Ag/AgCl und eine limitierende Stromdichte von – 3,86 mA cm^{-2} (– 15,3 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung). Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,0763 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 1,75 mA cm^{-2} (– 18,2 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung). Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite von ΔE = 0,195 V und die Grenzstromdichten sind äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität liegt bei 16,74 A g^{-1} (– 15,3 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung) und die Tafelgerade zeigt Steigungen von 84,5 und 182,4 mV $\log(j_k)^{-1}$. In 0,1 molarer NaCl-Lösung liegt das Anfangspotential für den $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300–Katalysator deutlich höher, bei 0,127 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte liegt bei – 3,50 mA cm^{-2} (– 9,3 % / [– 23,3 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung). Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,006 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 1,46 mA cm^{-2} (– 16 % / [– 31,8 %] im Vergleich zur 0,1 molaren

NaOH / [KOH]-Lösung). Der Übergangs-bereich zeigt eine Potentialbreite von ΔE = 0,380 V und die Grenzstromdichten sind nicht äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität liegt bei 15,17 A g^{-1} (– 9,3 % / [– 23,3 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung) und die Tafelgerade zeigt Steigungen von 121,7 und 193,2 mV $\log(j_k)^{-1}$.

Der **PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300**–Katalysator zeigt in einer 0,1 molaren NaOH-Lösung ein Anfangspotential von – 0,043 V vs. Ag/AgCl und eine limitierende Stromdichte von – 4,54 mA cm^{-2} (– 2,4 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung). Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,1263 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 1,73 mA cm^{-2} (– 15,2 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung). Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite von ΔE = 0,325 V und die Grenzstromdichten sind äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität liegt bei 16,86 A g^{-1} (– 2,4 % im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung) und die Tafelgerade zeigt Steigungen von 77,3 und 132,2 mV $\log(j_k)^{-1}$. In 0,1 molarer NaCl-Lösung liegt das Anfangspotential für den PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300–Katalysator deutlich höher, bei 0,1432 V vs. Ag/AgCl. Die limitierende Stromdichte liegt bei – 4,51 mA cm^{-2} (– 0,7 % / [– 3,0 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung). Die geometrische ORR-Aktivität liegt bei einer Spannung E_{Geo} von – 0,016 V vs. Ag/AgCl und bei einer Stromdichte j_{Geo} von – 1,97 mA cm^{-2} (+ 13,9 % / [– 3,4 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH / [KOH]-Lösung). Der Übergangsbereich zeigt eine Potentialbreite von ΔE = 0,340 V und die Grenzstromdichten sind äquidistant zueinander. Die spezifische Massenaktivität liegt bei 16,74 A g^{-1} (– 0,7 % / [– 3,0 %] im Vergleich zur 0,1 molaren NaOH- / [KOH]-Lösung) und die Tafelgerade zeigt Steigungen von 120,9 und 176,2 mV $\log(j_k)^{-1}$.

In **Abbildung 67** ist der Vergleich der spezifischen Massenaktivität (oben links), der Wasserstoffperoxidausbeute (unten links) und der Tafelgerade (rechts) in 0,1 molare KOH-Lösung (schwarz), 0,1 molare NaOH-Lösung (rot) und 0,1 molare NaCl (grün) als Elektrolyt für die ausgewählten Katalysatoren: Pt_3Co_NaBH$_4$#3, Pt_2Co_NaBH$_4$#2, $PtCo_3$_NaBH$_4$#1_s300, $PtCo_4$_NaBH$_4$#1_s300 und PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 dargestellt.

Die spezifische Massenaktivität sinkt für die Katalysatoren Pt_3Co_NaBH$_4$#3 und PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 nur gering. Bei den anderen Katalysatoren sinkt die spezifische Aktivität im Vergleich zur 0,1 molaren KOH-Lösung deutlich.

Die Wasserstoffperoxidausbeute ist in NaOH und NaCl höher als in KOH. Der PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300-Katalysator zeigt in allen Elektrolyten eine geringere Ausbeute als 0,1 %.

Die Tafelgeraden in 0,1 molare KOH-Lösung und 0,1 molare NaOH-Lösung zeigen jeweils einen ähnlichen Verlauf und eine ähnliche Steigung. Die Tafelgeraden in 0,1 molarer NaCl-Lösung sind alle tendenziell steiler.

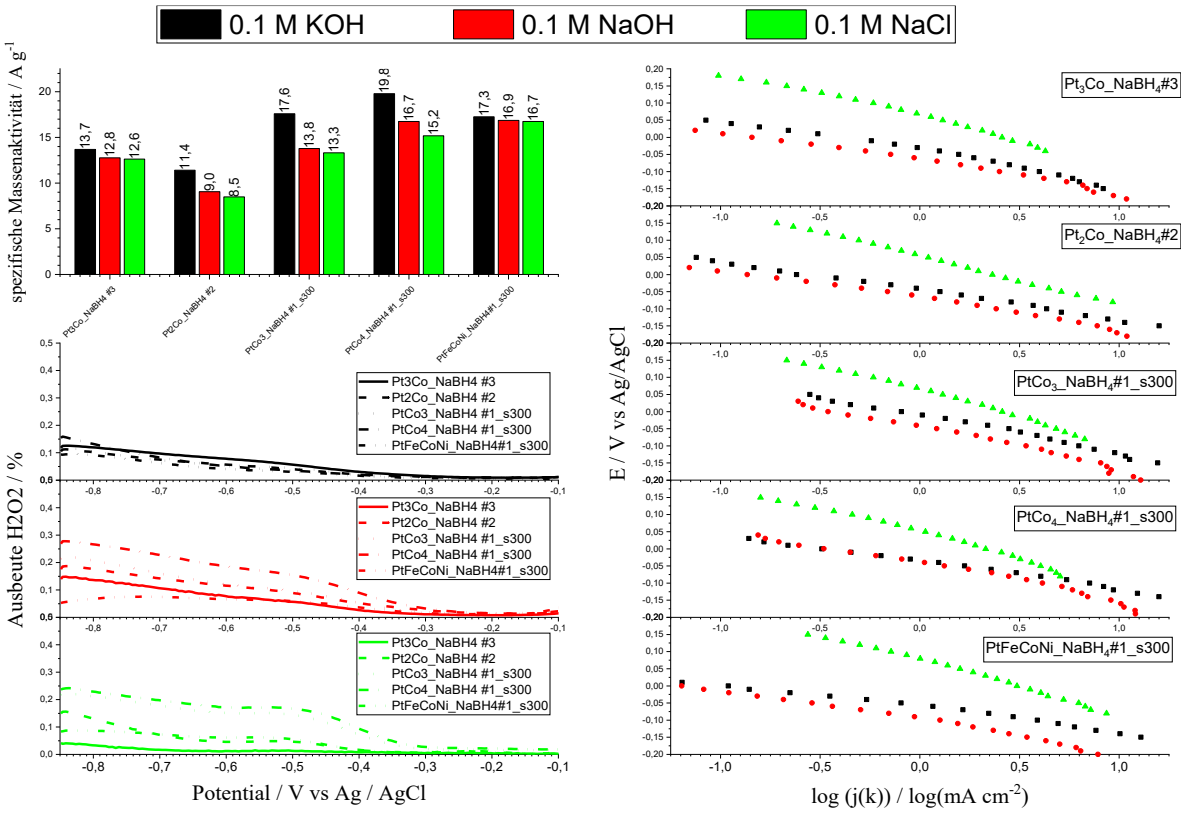


Abbildung 67: *Vergleich verschiedener Paramater in 0,1 molare KOH-Lösung (schwarz), 0,1 molare NaOH-Lösung (rot) und 0,1 molare NaCl (grün) als Elektrolyt für die ausgewählten Katalysatoren: $Pt_3Co_NaBH_4$#3, $Pt_2Co_NaBH_4$#2, $PtCo_3_NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4_NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300. Oben links: Vergleich der spezifischen Massenaktivität. Unten links: Vergleich der Wasserstoffperoxidausbeute, Rechts: Vergleich der Tafelgeraden.*

In **Abbildung 68** ist in einem Netzdiagramm der Vergleich der elektrochemischen Aktivität zwischen 0,1 molarer Elektrolytlösungen von KOH (schwarz), NaOH (rot) und NaCl (grün) für die Katalysatoren $Pt_3Co_NaBH_4$#3, $Pt_2Co_NaBH_4$#2, $PtCo_3_NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4_NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 dargestellt. Es wird deutlich, dass das Anfangspotential und die geometrische Spannung in 0,1 molarer NaCl-Lösung deutlich höher liegen, als für 0,1 molare KOH-Lösung und 0,1 molare NaOH-Lösung. Der Einfluss des Elektrolytwechsels ist abhängig von der elementaren Zusammensetzung des jeweiligen Katalysators. Die Kinetik wird in 0,1 molarer NaCl-Lösung schlechter als in den anderen beiden Elektrolyten (höhere Steigungen der Tafelgeraden). Der Einfluss auf die anderen Parameter ist abhängig von der

Materialzusammensetzung. Der Katalysator PtFeCoNi_NaBH4#1_s300 zeigt eine konstant gute Performance in allen drei Elektrolyten.

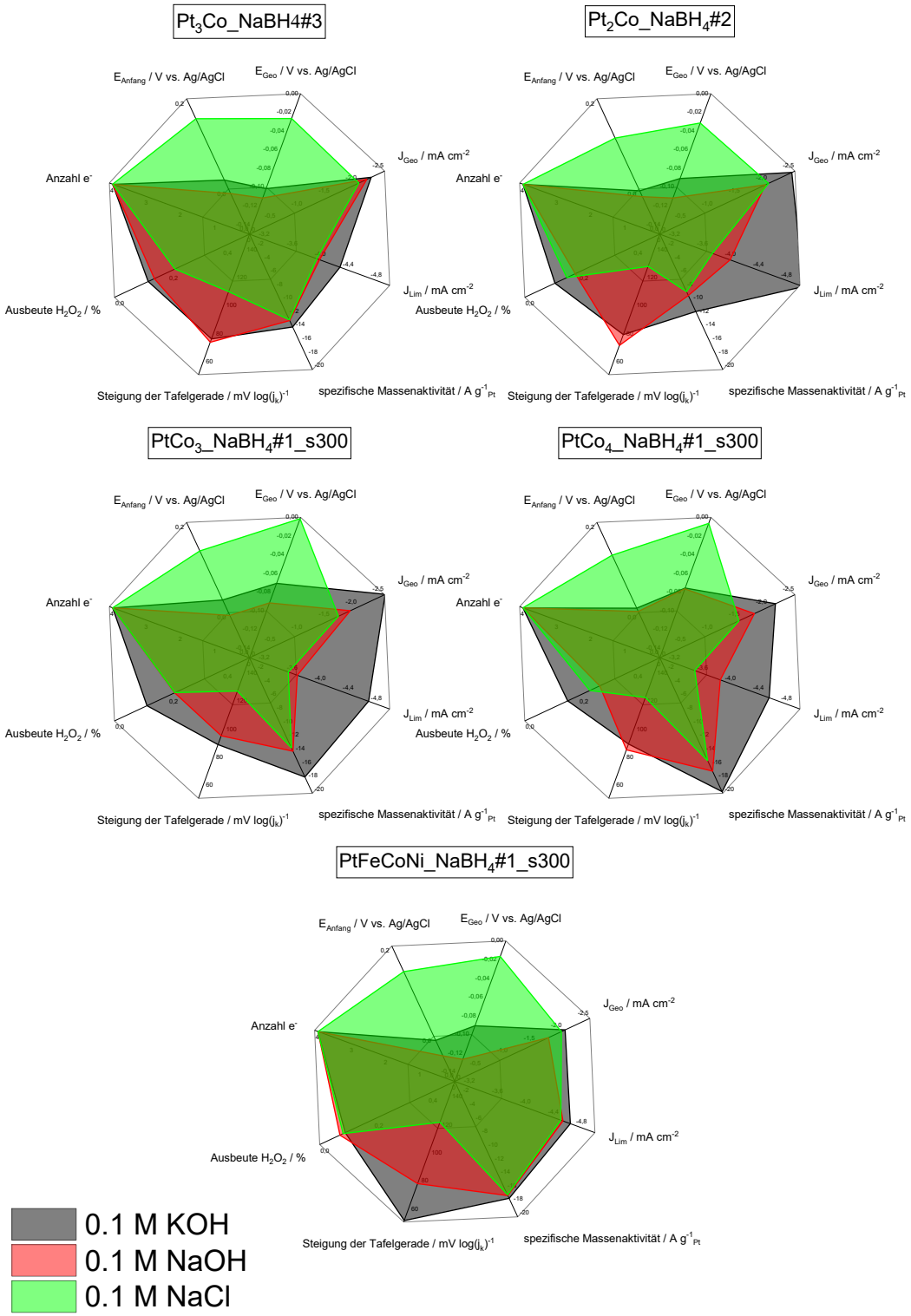


Abbildung 68: *Zusammenfassender Vergleich der elektrochemischen Aktivität zwischen 0,1 molarer Elektrolytlösungen von KOH (schwarz), NaOH (rot) und NaCl (grün) für die ausgewählten Pt_xCo_y-Katalysatoren.*

3.1.2.4. Reduzierung der Pt_3Co Beladung

In diesem Unterkapitel wurde der Einfluss der Pt_3Co-Beladung auf MWCNTs untersucht. Der Katalysatoranteil wurde schrittweise von 40 Gew.-% auf bis zu 5 Gew.-% reduziert. In **Abbildung 69** ist der Vergleich der elektrochemischen Aktivität von den verschiedenen Katalysatorbeladungen in 0,1 molarer KOH bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} dargestellt. Das Anfangspotential der Sauerstoffreduktion und somit der kinetische Bereich verschiebt sich mit abnehmender Katalysatorbeladung zu geringeren Werten (vgl. **Tabelle 19**, Zeile 2 und **Abbildung 70**, unten). Dieses Verhalten wird erwartet, da mit der Reduzierung der Beladung eine geringere Katalysatoroberfläche verfügbar ist und das Anfangspotential der Sauerstoffreduktion von der Anzahl der aktivierten Stellen abhängt. Dieser Effekt ist auch in den Arbeiten von Taylor *et al.*[209], Shih *et al.* [210] und Begum *et al.* [211] deutlich erkennbar.

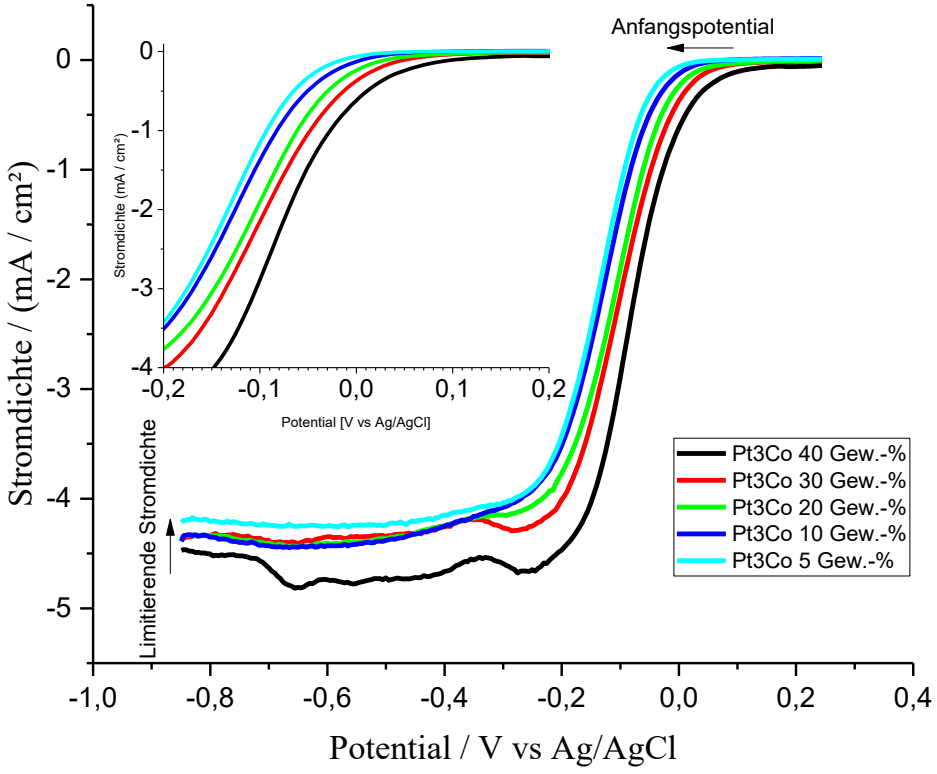


Abbildung 69: *Vergleich der ORR der verschiedenen Katalysatorbeladungen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm in 0,1 molarer KOH-Lösung und vergrößerter Ausschnitt des Anfangspotentialbereichs.*

Der Platingehalt wird um 87,5 % reduziert, wenn die Katalysatorbeladung von 40 Gew.-% auf 5 Gew.-% verringert wird. Dabei sinkt die limitierende Stromdichte bei einem Potential von 600 mV vs. Ag/AgCl im Vergleich nur um 10,3 %. Die limitierenden Stromdichten für eine Pt_3Co-Beladung von 20 und 10 Gew.-% sind um 50 µA bzw. 80 µA höher als die limitierende Stromdichte von Pt_3Co mit einer Beladung von 30 Gew.-% (vgl. **Tabelle 19**, Zeile 3 und **Abbildung 70**, Mitte).

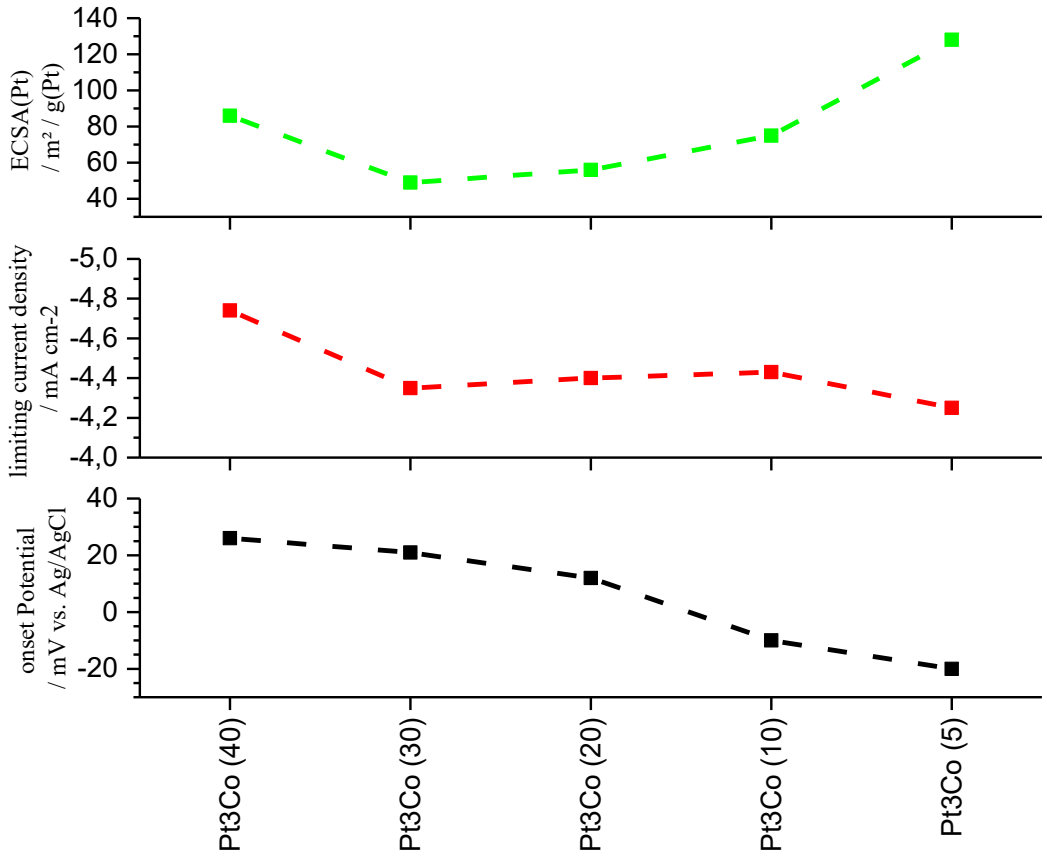


Abbildung 70: *Graphische Darstellung der Ergebnisse der RDE-Messungen der verschiedenen Katalysatorbeladungen.*

Die $ECSA_{Pt}$ sinkt zunächst von 95 $m^2\ g^{-1}_{Pt}$ (40 Gew.-% Pt_3Co) auf 54 $m^2\ g^{-1}_{Pt}$ (30 Gew.-% Pt_3Co) und nimmt dann bis 141 $m^2\ g^{-1}_{Pt}$ (5 Gew.-% Pt_3Co) zu (vgl. **Tabelle 19**, Zeile 1 und **Abbildung 70** oben). Ein wichtiger Faktor hierbei spielt die Partikelgröße, welche mit abnehmender Beladung kleiner wird (vgl. **Kapitel 3.1.1.2**, **Tabelle 6)**. Während der Synthese wurden alle Parameter konstant gehalten, bis auf die Metall-Konzentration. Mit geringeren Metall-Konzentrationen sind eine bessere Dispersion und kleinere Partikelgrößen möglich.

Tabelle 19: *Zusammenfassung der elektrochemischen Aktivität der Pt_3Co-Katalysatoren mit verschiedenen Beladungen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm.*

Parameter	Pt_3Co-Beladung / Gew.-%				
	40	**30**	**20**	**10**	**5**
$ECSA_{Pt}$ / $m^2\ g^{-1}_{Pt}$	95	54	61	82	141
Anfangspotential der ORR / mV vs. Ag/AgCl	26	21	12	-10	-20
Limitierende Stromdichte @ 600 mV vs. Ag/AgCl / mA cm^{-2}	-4,74	-4,35	-4,4	-4,43	-4,25
Spezifische Flächenaktivität / A m^{-2}_{Pt}	-0,12	-0,26	-0,34	-0,51	-0,57
Spezifische Massenaktivität / A g^{-1}_{Pt}	-10,2	-12,5	-19,0	-38,3	-73,5
Steigung Tafelgerade / mV $\log(j_k)^{-1}$	111,5	84,2 / 116,4	79,3 / 107,9	40,4 / 87,4	49,1 / 81,3
Geometrische ORR-Aktivität					
Potential / mV vs. Ag/AgCl	-85,55	-105,61	-105,61	-120,6	-130,59
Stromdichte / mA cm^{-2}	-2,45	-2,29	-2,04	-1,87	-1,93

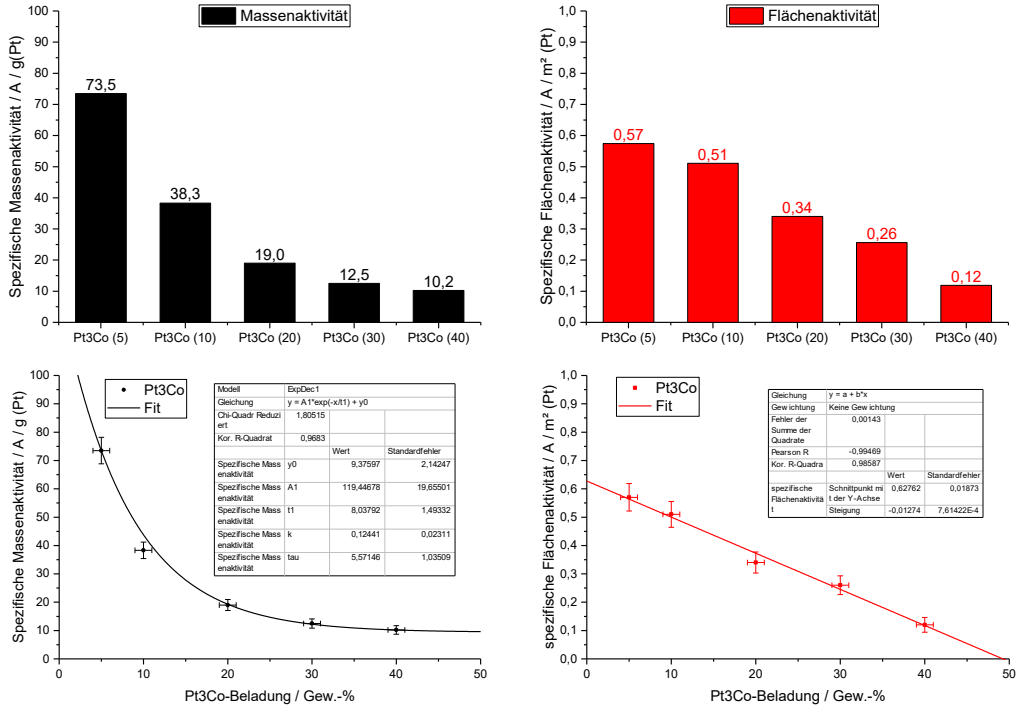


Abbildung 71: *Vergleich der spezifischen Flächenaktivität und Massenaktivität der verschiedenen Katalysatorbeladungen bei einem Potential von -600 mV vs. Ag/AgCl und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm.*

In **Abbildung 71** ist die spezifische Flächenaktivität (rot) und Massenaktivität (schwarz) für die verschiedenen Pt_3Co-Beladungen bei einem Potential von - 600 mV vs. Ag/AgCl und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm dargestellt. Die spezifische Flächenaktivität steigt linear um bis zu das 4,75-fache (5 Gew.-%) im Vergleich zur Probe mit 40 Gew.-% Pt_3Co-Beladung. Die spezifische Massenaktivität steigt in einem exponentiellen Verlauf um bis zu das 7,2-fache (5 Gew.-%) im Vergleich mit der 40 Gew.-% Pt_3Co-Beladung.

In **Abbildung 72** sind oben links die Tafelgeraden, oben rechts der Levich-Graph, unten links die Wasserstoffausbeute bestimmt über den Scheibenstrom und Ringstrom und unten rechts die Anzahl an Elektronen beteiligt in der Reaktion bestimmt über Scheiben-und Ringstrom dargestellt. Die Tafelgeraden zeigen zum Teil zwei verschiedenen Steigungen, welche in **Tabelle 19**, Zeile 6 zusammengefasst sind.

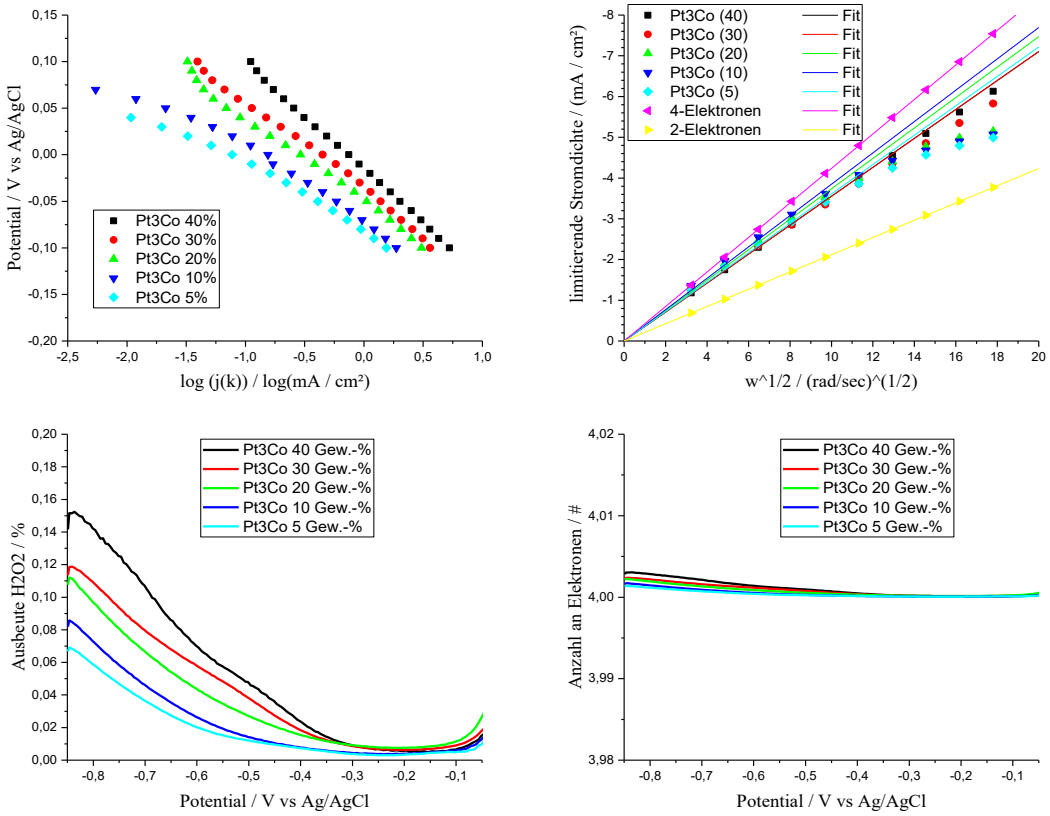


Abbildung 72: *Oben links Tafelgeraden aus dem kinetischen Bereich der ORR-Messungen, oben rechts Levich-Auftragung bei einem Potential von -600 mV vs. Ag/AgCl, unten links und rechts Wasserstoffperoxid-Ausbeute und Anzahl an Elektronen beteiligt an der Reaktion ermittelt über den Ringstrom in 0,1 molarer KOH-Lösung für die verschiedenen Pt_3Co-Beladungen auf MWCNTs.*

Der Pt_3Co-Kataysator mit einer Beladung von 5 Gew.-% zeigt die niedrigsten Geradensteigungen, d.h. dieser Katalysator weist die beste Kinetik auf. Zusätzlich ist der Potentialverlust pro logarithmischer kinetischer Stromdichte am geringsten. Die Wasserstoffperoxid-Ausbeute ist für alle fünf Beladungen mit Werten unter 0,2 % sehr gering. Die niedrigste Ausbeute zeigt ebenfalls der Pt_3Co-Kataysator mit einer Beladung von 5 Gew.-%. Bei der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen zeigen die zwei Methoden (Levich-Auftragung und Gleichung **II.9**) unterschiedliche Ergebnisse. Mittels Levich ergeben sich Werte zwischen 3,3 und 3,7 Elektronen und über Gleichung **II.9** ergeben sich Werte um 4,00 Elektronen für alle fünf Beladungen.

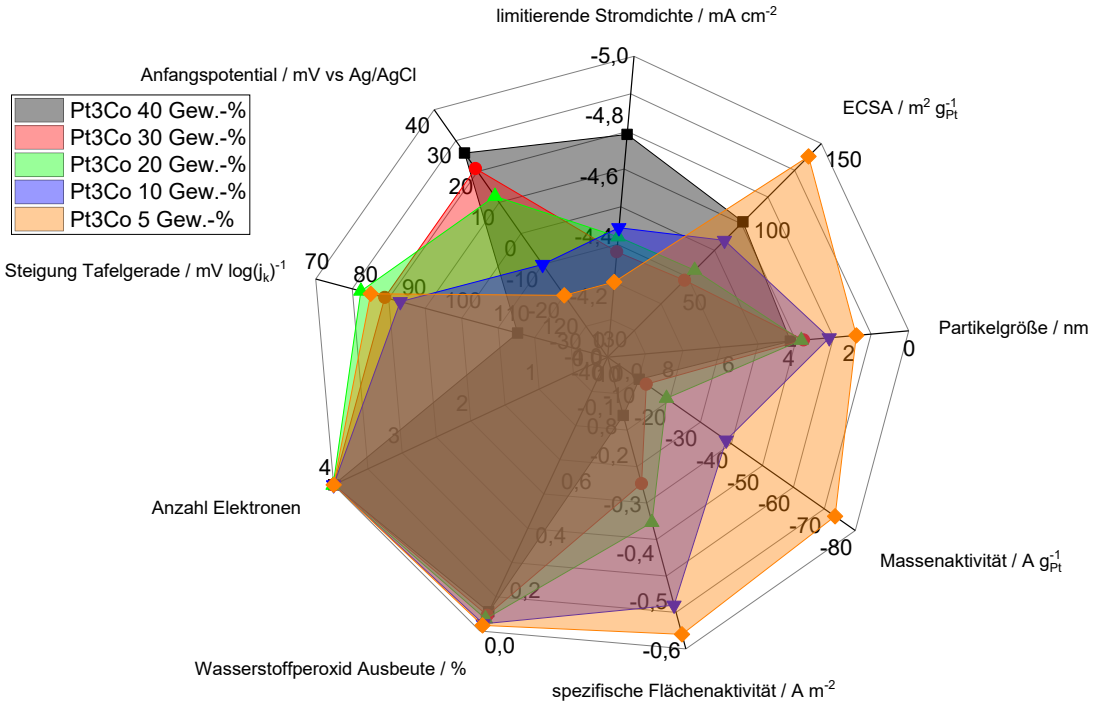


Abbildung 73: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reduzierung der Katalysatorbeladung in einem Netzdiagramm.

In **Abbildung 73** sind alle Parameter in einem Netzdiagramm dargestellt. Je größer die bedeckte Fläche desto besser ist ein Material. Aus dem Netzdiagramm lässt sich ablesen, dass die Pt_3Co-Katalysatorbeladung von 5 Gew.-% (orange) in bis auf zwei Parameter (limitierende Stromdichte und Anfangspotential) die besten Werte zeigt. Der Platingehalt wird um 87,5 % reduziert, wenn die Katalysatorbeladung von 40 Gew.-% auf 5 Gew.-% verringert wird. Diese deutliche Reduktion lässt die Materialkosten deutlich sinken.

3.1.2.5. Haltbarkeitstests

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Langzeittests in 0,1 molarer KOH-Lösung und 0,1 molarer NaCl-Lösung für die synthetisierten Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3, Pt_2Co_$NaBH_4$_#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 aufgezeigt und diskutiert. Dafür wurden in dem jeweiligen Elektrolyten, bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1}, RRDE-Messungen durgeführt. Der Wert für den Strom bei einem Potential – 600 mV vs. Ag/AgCl wurde für jeden gemessenen Zyklus extrahiert und gegen die Zyklenzahl aufgetragen, vergleiche mit **Abbildung 74** Spalte 2 (KOH) und 4 (NaCl). Zusätzlich wurde für jeden Katalysator jeder 100ste Zyklus pro Elektrolyt in einem Diagramm aufgetragen, vergleiche mit **Abbildung 74** Spalte 1 (KOH) und 3 (NaCl).

In **Tabelle 20** (für KOH) und **Tabelle 21** (für NaCl) ist der Vergleich zwischen dem 1 Zyklus und dem 500 Zyklus für beide Elektrolyten dargestellt. Hier wurde das Augenmerk auf den limitierenden Strom bei einem Potential von – 600 mV vs. Ag/AgCl sowie der geometrischen ORR-Aktivität gelegt.

In den Langzeittests ist es teilweise zu „Pausen“ (Unterbrechung) während der Messung gekommen, da diese mehre Tage andauerten. An solchen Unterbrechungen zeigen die Graphen einen höheren Strom, welcher zügig wieder auf die tatsächlichen Werte zurückkehrt und weiterhin dem vorherigen Stromverlauf folgt. Diese Unterbrechungen in 0,1 molarer KOH-Lösung und/oder in 0,1 molaren NaCl-Lösung zeigen die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3, Pt_2Co_$NaBH_4$_#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300. Eine mögliche Erklärung für diese Unterbrechungen ist, dass durch den Stopp der ORR-Messungen kein weiterer Sauerstoff durch die Messung verbraucht wird und somit die Elektrodenoberfläche und der Elektrolyt eine höhere gelöste Sauerstoffkonzentration aufzeigen kann, als während dem Betrieb, welche nach erneuten Starten der Messung zur Verfügung steht. Hieraus resultieren die teilweise anfänglich deutlich höheren Ströme.

Die Ergebnisse zeigen drei Trends. In 0,1 molarer KOH-Lösung zeigen alle Katalysatoren zunächst einen Stromanstieg von ca. 1 % innerhalb der ersten 50 Zyklen und dann ein mit steigender Zyklenzahl abfallenden Strom.

In 0,1 molarer NaCl-Lösung verschiebt sich das Anfangspotential mit steigender Zyklenzahl deutlich zu niedrigeren Potentialen. Zusätzlich zeigen die Katalysatoren, außer

PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 einen anfänglichen Stromabfall, welcher sich meist in den ersten 300 Zyklen stabilisiert. Für Pt-reiche Katalysatoren steigt der Strom anschließend wieder an, für Pt-arme Katalysatoren bleibt der Strom nahezu konstant.

In beiden Elektrolyten wird der Abstand zwischen Spannungshinlauf und Spannungsrücklauf mit zunehmender Zyklenzahl geringer. Dieser Effekt kann auf das Kohlenstoffträgermaterial (MWCNT) zurückgeführt werden, welches mit zunehmender Zyklenzahl seine Eigenschaften verändert.

Tabelle 20: *Vergleich der geometrischen ORR-Aktivität und dem limitierenden Strom für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 M KOH bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm bei Zyklus 1 und Zyklus 500. Die Potentiale E haben die Einheit [V] gegen Ag/AgCl, die Ströme haben die Einheit [mA].*

Name	Parameter @ Zyklus 1			Parameter @ Zyklus 500		
	E_{Geo}	I_{Geo}	I_{Lim}	E_{Geo}	I_{Geo}	I_{Lim}
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #3	– 0,0589	– 0,251	– 0,701	– 0,0762 (Δ:– 0,0173)	– 0,255 (Δ:+ 0,004)	– 0,683 (Δ:– 0,018)
Pt_2Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	– 0,1227	– 0,385	– 0,823	– 0,0766 (Δ:+ 0,0461)	– 0,291 (Δ:– 0,094)	– 0,768 (Δ:– 0,055)
$PtCo_3$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1_s300	– 0,1588	– 0,465	– 0,809	– 0,0954 (Δ:+ 0,0634)	– 0,300 (Δ:– 0,165)	– 0,738 (Δ:– 0,071)
$PtCo_4$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1_s300	– 0,115	– 0,242	– 0,742	– 0, 0818 * (Δ:+ 0,0332)	– 0,116 * (Δ:– 0,126)	– 0,677 (Δ:– 0,065)
PtFeCoNi @ MWCNT_NaBH4#1_s300	– 0,1352	– 0,266	– 0,741	– 0,0789 (Δ:+ 0,0563)	– 0,263 (Δ:– 0,003)	– 0,696 (Δ:– 0,045)

Tabelle 21: *Vergleich der geometrischen ORR-Aktivität und dem limitierenden Strom für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 M NaOH bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm bei Zyklus 1 und Zyklus 500. Die Potentiale E haben die Einheit [V] gegen Ag/AgCl, die Ströme haben die Einheit [mA]*

Name	Parameter @ Zyklus 1			Parameter @ Zyklus 500		
	E_{Geo}	I_{Geo}	I_{Lim}	E_{Geo}	I_{Geo}	I_{Lim}
Pt_3Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #3	– 0,0137	– 0,398	– 0,853	– 0,1294 (Δ:– 0,1157)	– 0,441 (Δ:+ 0,043)	– 0,857 (Δ:+ 0,004)
Pt_2Co @ MWCNT_$NaBH_4$ #2	0,0282	– 0,328	– 0,794	– 0,0354 (Δ:– 0,0636)	– 0,251 (Δ:– 0,077)	– 0,73 (Δ:– 0,064)
$PtCo_3$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1_s300	– 0,0009	– 0,423	– 0,844	– 0,3105 (Δ:– 0,3096)	– 0,409 (Δ:– 0,014)	– 0,794 (Δ:– 0,050)
$PtCo_4$ @ MWCNT_$NaBH_4$ #1_s300	– 0,0188	– 0,321	– 0,705	– 0,0946 (Δ:– 0,0758)	– 0,291 (Δ:– 0,03)	– 0,64 (Δ:– 0,065)
PtFeCoNi @ MWCNT_NaBH4#1_s300	– 0,0334	– 0,353	– 0,729	– 0,1369 (Δ:– 0,1035)	– 0,324 (Δ:– 0,029)	– 0,719 (Δ:– 0,01)

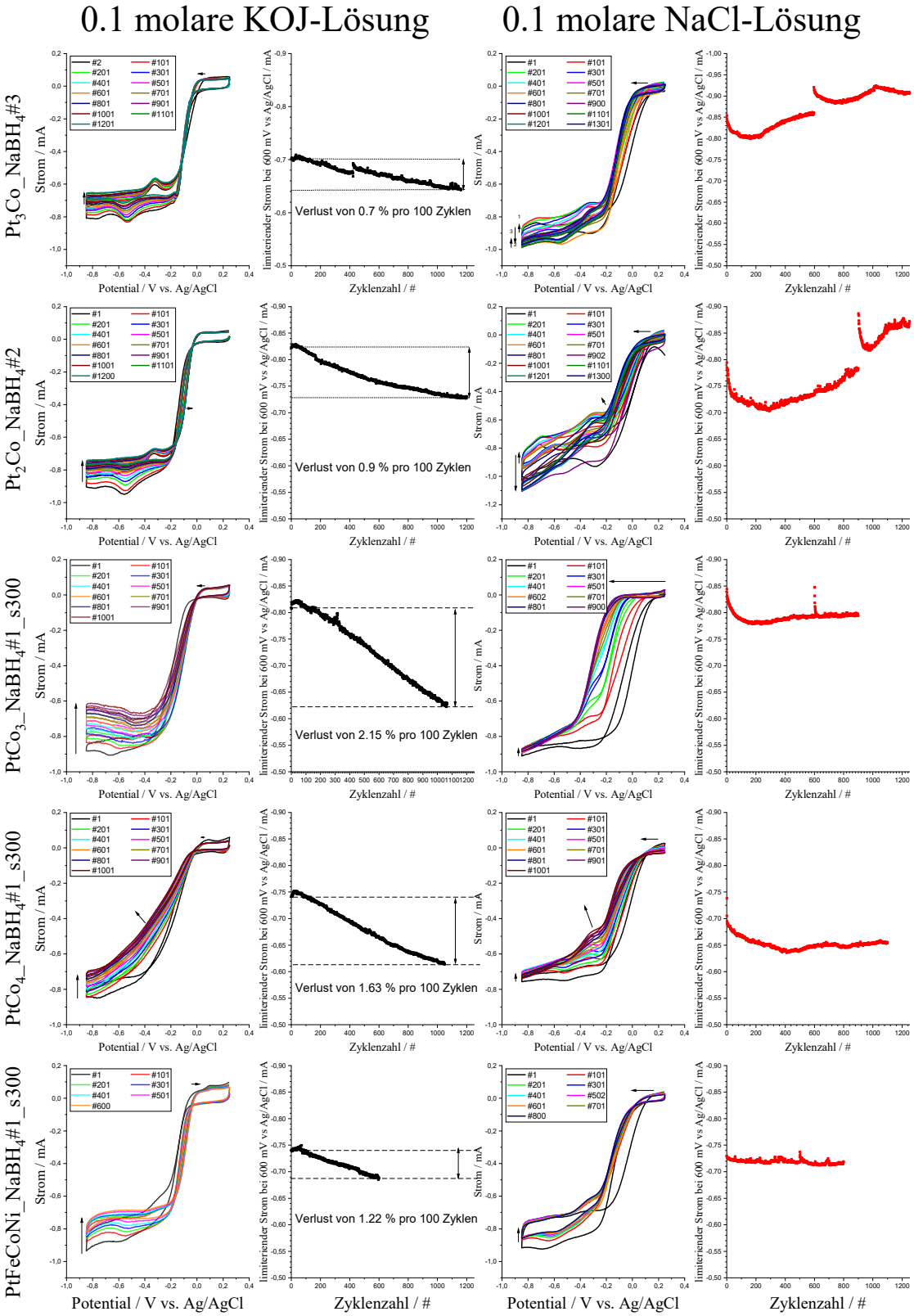


Abbildung 74: *Vergleich der Stabilität in 0,1 molarer KOH-Lösung (Spalte 1 & 2) und 0,1 molarer NaCl-Lösung (Spalte 3 & 4) für Katalysatoren (Zeile 1-5) $Pt_3Co_NaBH_4$#3, $Pt_2Co_NaBH_4$#2, $PtCo_3_NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4_NaBH_4$#1_s300 und $PtFeCoNi_NaBH_4$#1_s300 bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1}.*

Der Katalysator **$Pt_3Co_NaBH_4$#3** zeigt in 0,1 molarer KOH-Lösung die beste Haltbarkeit mit einem Stromverlust bei – 600 mV vs. Ag/AgCl von durchschnittlich 0,7 % pro 100 Zyklen (vgl. **Abbildung 75** a)). Das Anfangspotential verschiebt sich nur geringfügig zu einem niedrigeren Potential und der geometrische Strom bleibt mit einer Zunahme von 1,6 % innerhalb der ersten 500 Zyklen nahezu konstant. In 0,1 molarer NaCl-Lösung zeigt $Pt_3Co_NaBH_4$#3 ebenfalls eine gute Stabilität. Das Anfangspotential und das geometrische Potential verschieben sich um ca. 0,12 V zu niedrigeren Potentialen, der limitierende Strom sinkt zunächst in den ersten 200 Zyklen um 5,5 % und steigt dann auf ein Maximalwert nach etwa 1000 Zyklen (+ 7,3 % im Vergleich zum 1 Zyklus, nach ca. 490 Zyklen ist der Ausgangswert wieder erreicht (vgl. **Abbildung 75** b)).

Der Katalysator **$Pt_2Co_NaBH_4$#2** zeigt in 0,1 molarer KOH-Lösung einem Stromverlust bei – 600 mV vs. Ag/AgCl von durchschnittlich 1 % pro 100 Zyklen, dabei ist der Verlust in den ersten 500 Zyklen (– 1,5 % pro 100 Zyklen) deutlich höher als in den nachfolgenden 700 Zyklen (– 0,6 % pro 100 Zyklen) (vgl. **Abbildung 75** a)). Das geometrische Potential verschiebt sich geringfügig zu höheren Potentialen und der geometrische Strom sinkt um 24,4 % innerhalb der ersten 500 Zyklen. In 0,1 molarer NaCl-Lösung verschiebt sich das Anfangspotential und das geometrische Potential von $Pt_2Co_NaBH_4$#2 ebenfalls um ca. 0,12 V zu niedrigeren Potentialen. Der limitierende Strom sinkt in den ersten 300 Zyklen um 9,6 % ab und steigt zunächst steil und ab ca. 1100 Zyklen flacher an (+ 8,6 % im Vergleich zum 1 Zyklus, nach ca. 900 Zyklen ist der Ausgangswert wieder erreicht (vgl. **Abbildung 75** b)). Der geometrische Strom sinkt um 23,5 % innerhalb der ersten 500 Zyklen.

Die schlechteste Haltbarkeit zeigt der **$PtCo_3_NaBH_4_s300$** Katalysator in beiden Elektrolyten. In 0,1 molarer KOH-Lösung sinkt der Strom bei – 600 mV vs. Ag/AgCl stetig um durchschnittlich 2,2 % pro 100 Zyklen (vgl. **Abbildung 75** a)). Das geometrische Potential verschiebt sich zu niedrigeren Potentialen und der geometrische Strom sinkt um 35,5 % innerhalb der ersten 500 Zyklen. In 0,1 molarer NaCl-Lösung verschiebt sich das Anfangspotential und das geometrische Potential von $Pt_3Co_NaBH_4$#3 deutlich um ca. 0,31 V zu niedrigeren Potentialen. Der limitierende Strom sinkt zunächst in den ersten 200 Zyklen um 7,9 % ab und bleibt dann nahezu unverändert (vgl. **Abbildung 75** b)). Der geometrische Strom sinkt um 3,3 % innerhalb der ersten 500 Zyklen.

Der Katalysator **$PtCo_4_NaBH_4$#1_s300** zeigt in 0,1 molarer KOH-Lösung einem Stromverlust bei – 600 mV vs. Ag/AgCl von durchschnittlich 1,6 % pro 100 Zyklen, dabei ist der Verlust in den

ersten 800 Zyklen (– 1,9 % pro 100 Zyklen) höher als in den nachfolgenden 250 Zyklen (– 1,1 % pro 100 Zyklen) (vgl. **Abbildung 75** a)). Der Übergangsbereich zwischen kinetisch- und diffusionslimitiert vergrößert sich deutlich. Dadurch wurde die Ermittlung der geometrischen Aktivität mittels des Maximums der ersten Ableitung ungenau (In **Tabelle 20**, Zeile 4 mit * markiert). In 0,1 molarer NaCl-Lösung verschiebt sich das Anfangspotential und das geometrische Potential von Pt_4Co_$NaBH_4$#3 um ca. 0,12 V zu niedrigeren Potentialen. Der limitierende Strom sinkt zunächst in den ersten 450 Zyklen um 13,7 % ab und steigt dann gering mit 0,3 % pro 100 Zyklen an (vgl. **Abbildung 75** b)). Der geometrische Strom sinkt um 9,3 % innerhalb der ersten 500 Zyklen. Wie schon in 0,1 molarer KOH-Lösung vergrößert sich für $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 der Übergangsbereich in 0,1 molarer NaCl-Lösung.

Der Katalysator **PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300** zeigt in 0,1 molarer KOH-Lösung einem Stromverlust bei – 600 mV vs. Ag/AgCl von durchschnittlich 1,2 % pro 100 Zyklen (vgl. **Abbildung 75** a)). Das geometrische Potential verschiebt sich um 0,05 V zu höheren Potentialen und der geometrische Strom sinkt nur um 1,1 % innerhalb der ersten 500 Zyklen. Innerhalb der ersten 100 Zyklen vergrößert sich der diffusionslimitierende Bereich. In 0,1 molarer NaCl-Lösung verschiebt sich das Anfangspotential und das geometrische Potential von PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 ebenfalls um ca. 0,10 V zu niedrigeren Potentialen. Der limitierende Strom sinkt gering innerhalb von 800 Zyklen nur um 2,5 % (vgl. **Abbildung 75** b)). Der geometrische Strom sinkt um 8,2 % innerhalb der ersten 500 Zyklen. Insgesamt zeigt dieser Katalysator eine gute Stabilität in beiden Elektrolyten.

In **Abbildung 75** ist der Vergleich der Haltbarkeit in a) 0,1 molarer KOH-Lösung und b) 0,1 molarer NaCl-Lösung dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde der limitierende Strom auf 1 normiert. So kann der Verlust direkt abgelesen werden. Wie schon zuvor beschrieben, zeigt der Pt_3Co_$NaBH_4$#3 Katalysator in KOH-Lösung und der PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 Katalysator in NaCl-Lösung den geringsten Aktivitätsverlust. Der Strom der Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3 und Pt_2Co_$NaBH_4$#2 sinkt zunächst in NaCl-Lösung, aber nach 200 bzw. 350 Zyklen beginnt der Strom wieder zu steigen.

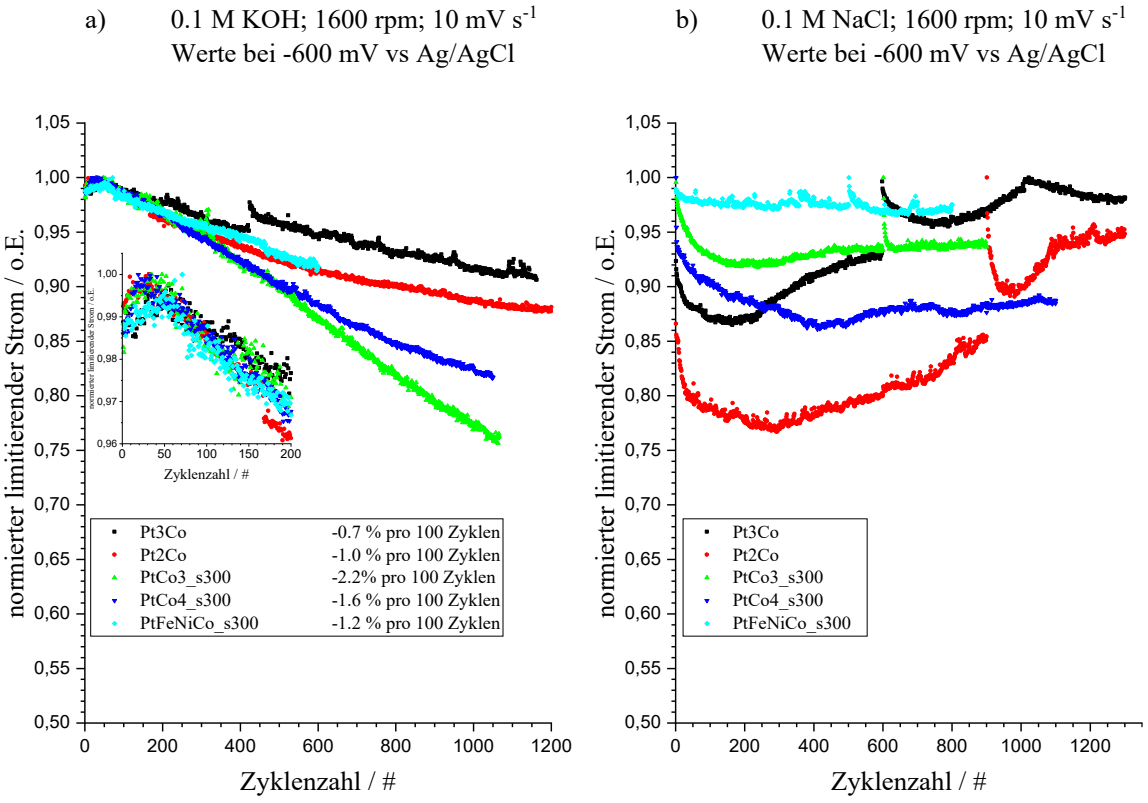


Abbildung 75: *Vergleich der Haltbarkeit a) in 0,1 M KOH mit Anfangsbereich vergrößert und b) in 0,1 M NaCl bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300.*

Mit dem **PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300**-Katalysator wurden weitere Untersuchungen durchgeführt um mögliche Veränderungen zu ermitteln. Es wurden für beide Elektrolyten (KOH und NaCl) insgesamt 1000 Zyklen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm gemessen. Dabei wurde die Messung jeweils nach 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen unterbrochen, um Raman-Messungen an der Scheibenelektrode durchzuführen. Zusätzlich wurde mittels SEM/FIB/EDX die Morphologie und Zusammensetzung nach Zyklus 500 und 1000 überprüft (im Querschnitt). In **Abbildung 76** ist der Vergleich der Deckschichtdiagramme und ORR Aktivität nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1} in 0,1 molarer KOH-Lösung dargestellt. Die Deckschichtdiagramme zeigen eine deutliche Veränderung mit zunehmender Zyklenzahl. Der kapazitive Anteil des Trägermaterials an der Stromdichte sinkt deutlich ab, zusätzlich sinkt der Anteil an der Stromdichte von an der Oberfläche adsorbierten und desorbierten Spezies. Z.B. flacht die Stromdichte in dem oxidativen Bereich von – 0,4 bis 0,35 V vs. Ag/AgCl ab. Dies bedeutet,

dass mit zunehmender Zyklenzahl weniger Metall (Pt/Pt-Legierung)-oxid Bindungen auf und abgebaut werden, was auf einen Verlust des Katalysators auf dem Trägermaterial hindeutet.

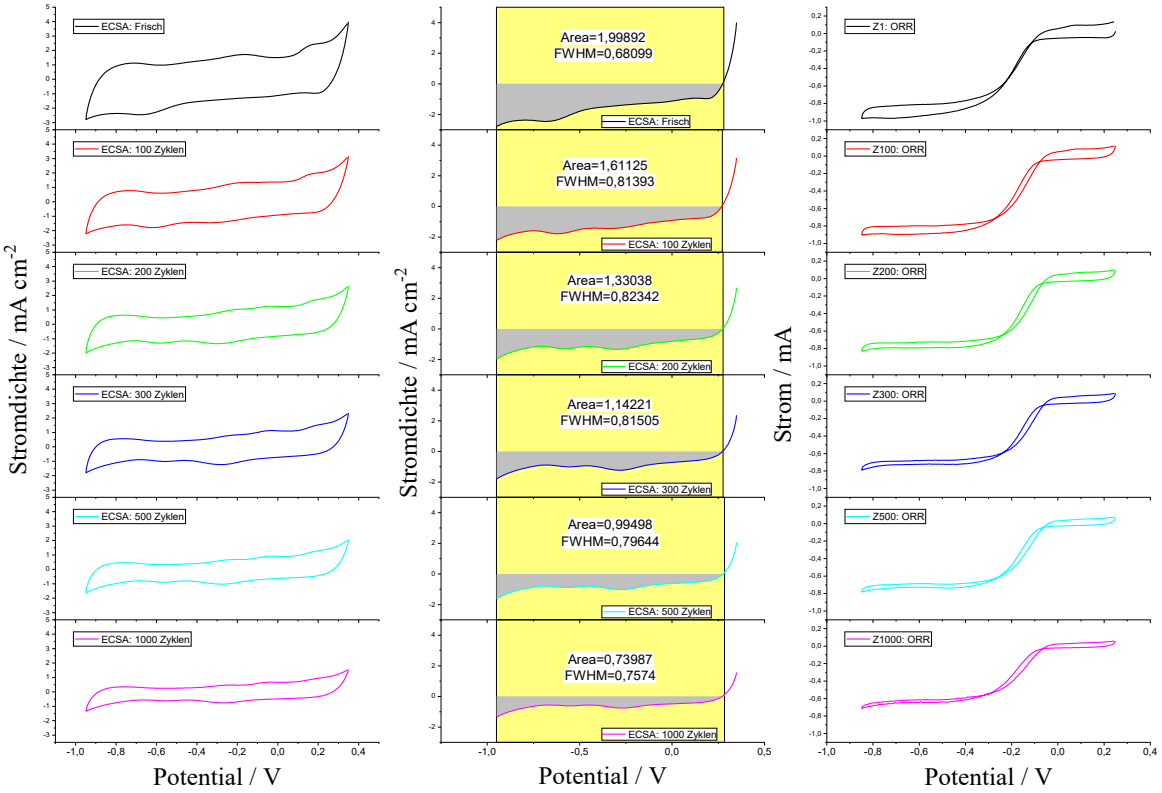


Abbildung 76: *Vergleich der Deckschichtdiagramme und ORR Aktivität nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen in 0,1 molarer KOH-Lösung für den PtFeCoNi_NaBH₄#1_s300-Katalysator.*

In **Abbildung 76** Mitte sind die Integralflächen des reduktiven Astes des Deckschichtdiagrammes bestimmt worden. Diese Fläche nimmt deutlich ab. In **Abbildung 76** rechts sind die Strom/Spannungs-Kurven in sauerstoffgesättigter 0,1 molarer KOH-Lösung dargestellt. Das Anfangspotential verschiebt sich mit zunehmender Zyklenzahl gering zu höheren Potentialen und der limitierende Strom wird geringer. Ebenfalls kann man die Veränderung des kapazitiven Anteils von dem Trägermaterial beobachten. Der Abstand zwischen Spannungshinlauf und Spannungsrücklauf wird geringer.

In **Abbildung 77** sind REM-Aufnahmen der Querschnitte der Elektrode in 0,1 molarer KOH-Lösung nach a) 0, b) 500 und c) 1000 Zyklen, sowie eine 50k- und 100k-fache Vergrößerungen des Querschnittes dargestellt. Die Aufnahmen zeigen keine sichtbare Veränderung in der Morphologie. Eine Veränderung der Nanopartikel konnte mittels REM nicht bestimmt werden. Der

Katalysatorfilm zeigt eine poröse Morphologie und die MWCNT sind mit dem Bindemittel „verklebt“

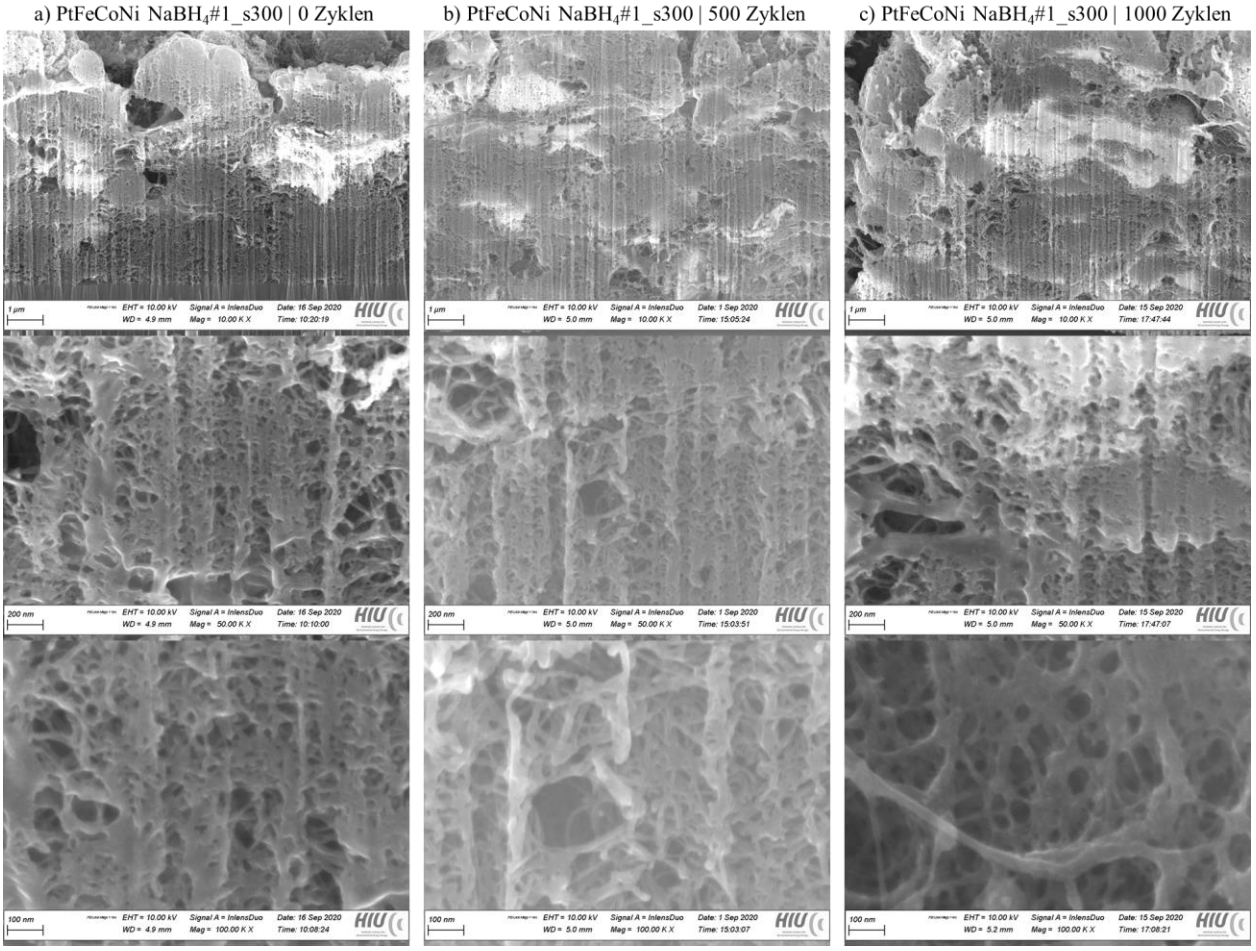


Abbildung 77: *REM-Aufnahmen des Querschnittes der Probe PtFeCoNi_s300 in 0,1 molarer KOH nach a) 0 Zyklen, b) 500 Zyklen und c) 1000 Zyklen.*

In **Abbildung 78** ist die Elementverteilung (EDX) der Elektrodenquerschnitte nach a) 0, b) 500 und c) 1000 Zyklen in 0,1 molarer KOH-Lösung dargestellt. Die Elemente C, F, S und O sind dabei Bestandteil des verwendeten Bindemittels (Nafion) und sind über den gesamten Querschnitt gleichmäßig verteilt. Neben dem Bindemittel trägt das Trägermaterial (MWCNT) zu einem großen Teil zu der C-Verteilung bei. Der intensive rote Streifen im unteren Bereich entsteht durch die unter dem Aktivmaterialfilm gelegene Kohlenstoffelektrode. Die Katalysatorelemente Pt, Fe, Co und Ni sind über den ganzen Querschnitt verteilt und zeigen in allen drei Messungen Bereiche mit einer intensiveren Farbe, welche nahezu identisch sind. Zusätzlich zeigt sich in diesen Bereichen ein erhöhter Sauerstoffanteil, was auf eine mögliche oxidierte Oberfläche der Nanopartikel

zurückzuführen ist. Die EDX-Messungen zeigen keine deutliche Veränderung mit zunehmender Zyklenzahl in 0,1 molarer KOH-Lösung.

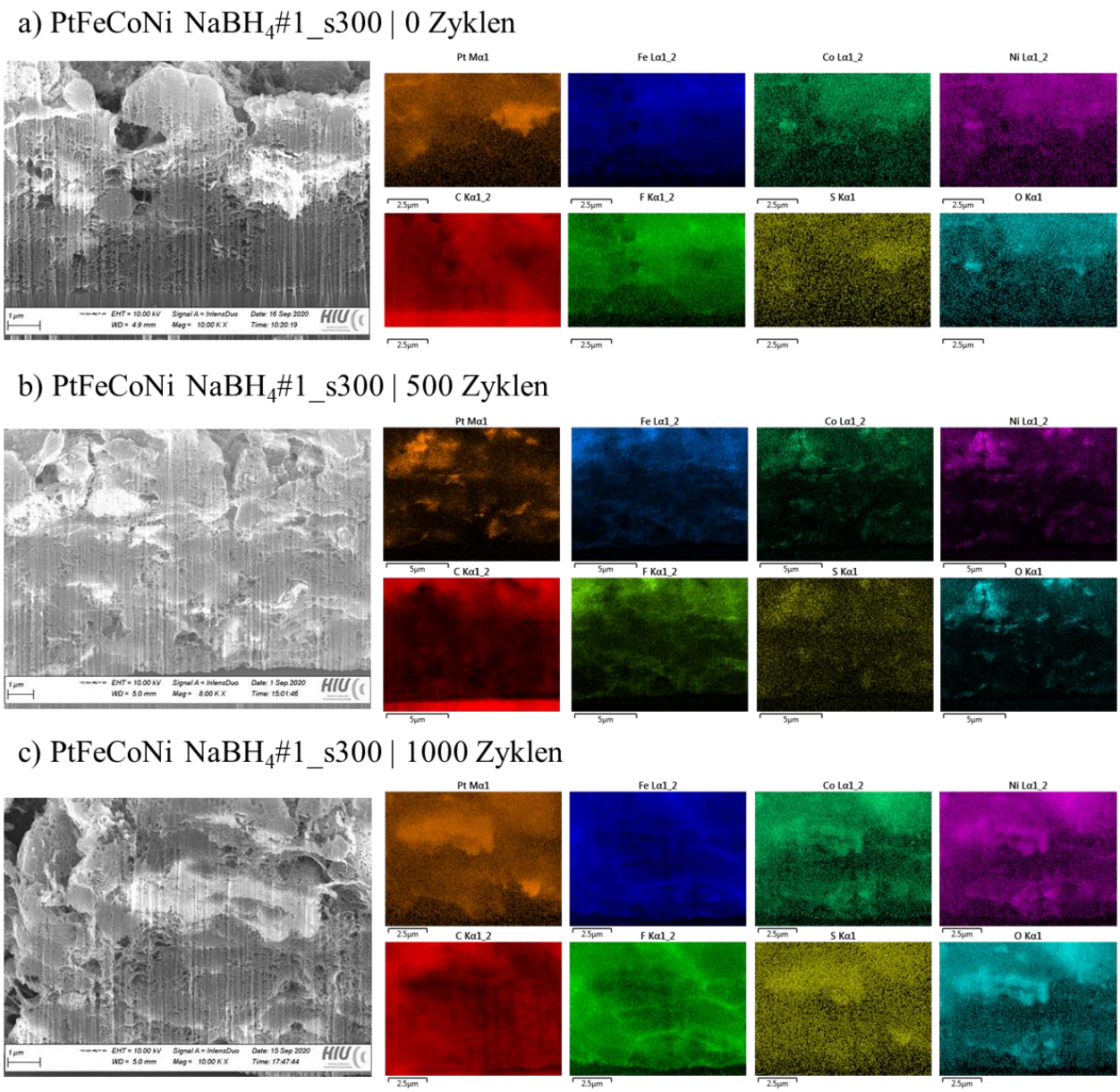


Abbildung 78: *REM/EDX-Messungen des Querschnittes der Probe PtFeCoNi_s300 in 0,1 molarer KOH nach a) 0 Zyklen, b) 500 Zyklen und c) 1000 Zyklen.*

In **Abbildung 79** ist der Vergleich der Deckschichtdiagramme und ORR Aktivität nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1} in 0,1 molarer NaCl-Lösung dargestellt. Das „frische“ Deckschichtdiagramme (**Abbildung 79**, links) zeigt ein breites Signal bei einem Potential von – 0,163 V vs. Ag/AgCl im Spannungshinlauf, welches der Bildung von oberflächenadsorbierten

Metall-oxide zugeordnet werden kann. Mit zunehmender Zyklenzahl sinkt die Intensität und das Maximum verschiebt sich zunächst zu niedrigen Potentialen und nach 500 und 1000 Zyklen zu höheren Potentialen (Metall-Hydroxide). Im Spannungsrücklauf zeigt sich nach 100 Zyklen ein deutliches Signal bei einem Potential von – 0,679 V vs. Ag/AgCl, welche auf Metall-Wasserstoff Bindungen an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen sind (ebenfalls vorhanden in 0,1 molarer KOH). In den folgenden Messungen nimmt die Intensität ab, was darauf hindeutet, dass die Anzahl an aktiven Stellen des Katalysators mit der Zyklenzahl geringer wird. Dieses Signal wird in neutraler NaCl-Lösung gemessen, da bei jedem Zyklus der ORR-Aktivität Hydroxidionen entstehen und sich dadurch langsam der pH-Wert ins Basische verschiebt. Nach 1000 Zyklen zeigt das Deckschichtdiagramm in 0,1 molarer NaCl-Lösung ein neues reversibles Signal, was der Adsorption und Desorption von freien Cl-Ionen zugeordnet werden konnte.[212]

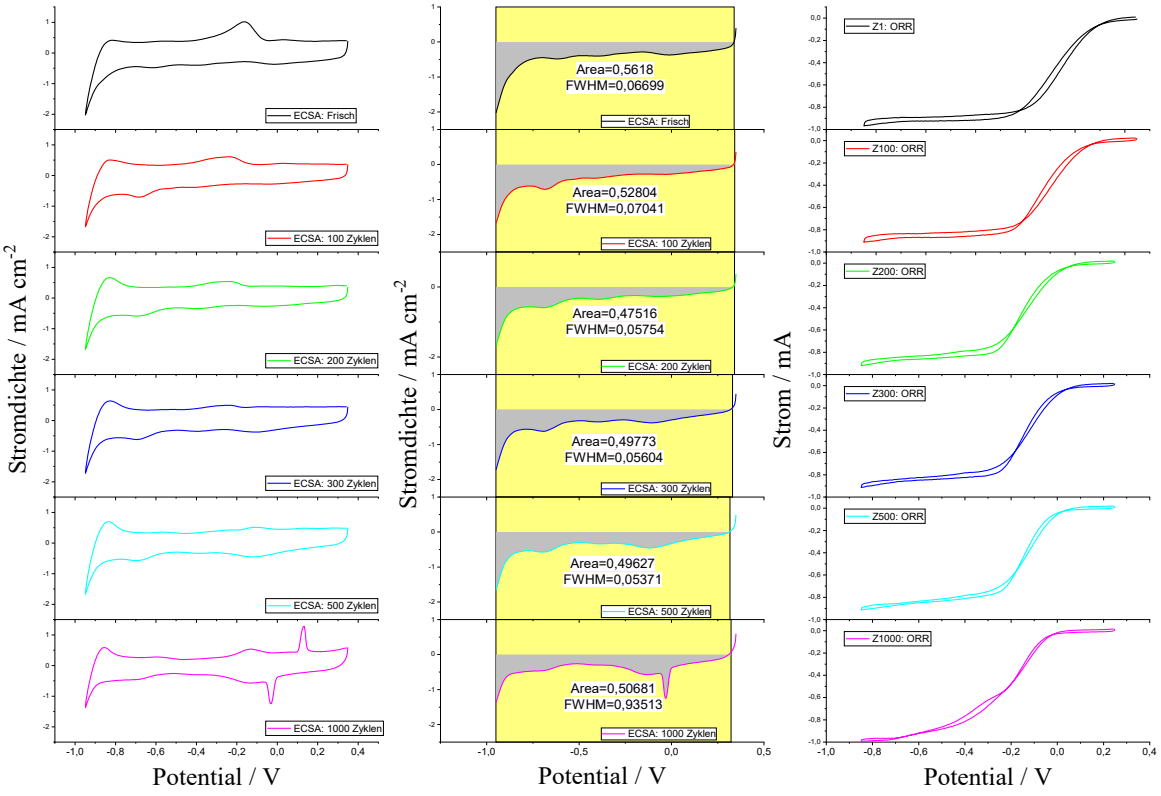


Abbildung 79: *Vergleich der Deckschichtdiagramme und ORR Aktivität nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen in 0,1 molarer NaCl-Lösung für den PtFeCoNi_NaBH₄#1_s300-Katalysator.*

In **Abbildung 79**, Mitte sind die Integralflächen des reduktiven Astes des Deckschichtdiagrammes bestimmt worden. Diese Fläche nimmt insgesamt nur gering ab. In **Abbildung 79**, rechts sind die Strom/Spannungs-Kurven in sauerstoffgesättigter 0,1 molarer NaCl-Lösung dargestellt. Das

Anfangspotential verschiebt sich mit zunehmender Zyklenzahl zu niedrigeren Potentialen und der limitierende Strom fällt innerhalb der ersten 100 Zyklen ab und stabilisiert sich zunächst. Zwischen dem 500 und 1000 Zyklus steigt der limitierende Strom wieder an, allerdings wird der Übergangsbereich deutlich größer. Die Verschiebung des Anfangspotentials lässt sich möglicherweise auf die Veränderung des pH-Wertes zurückführen.

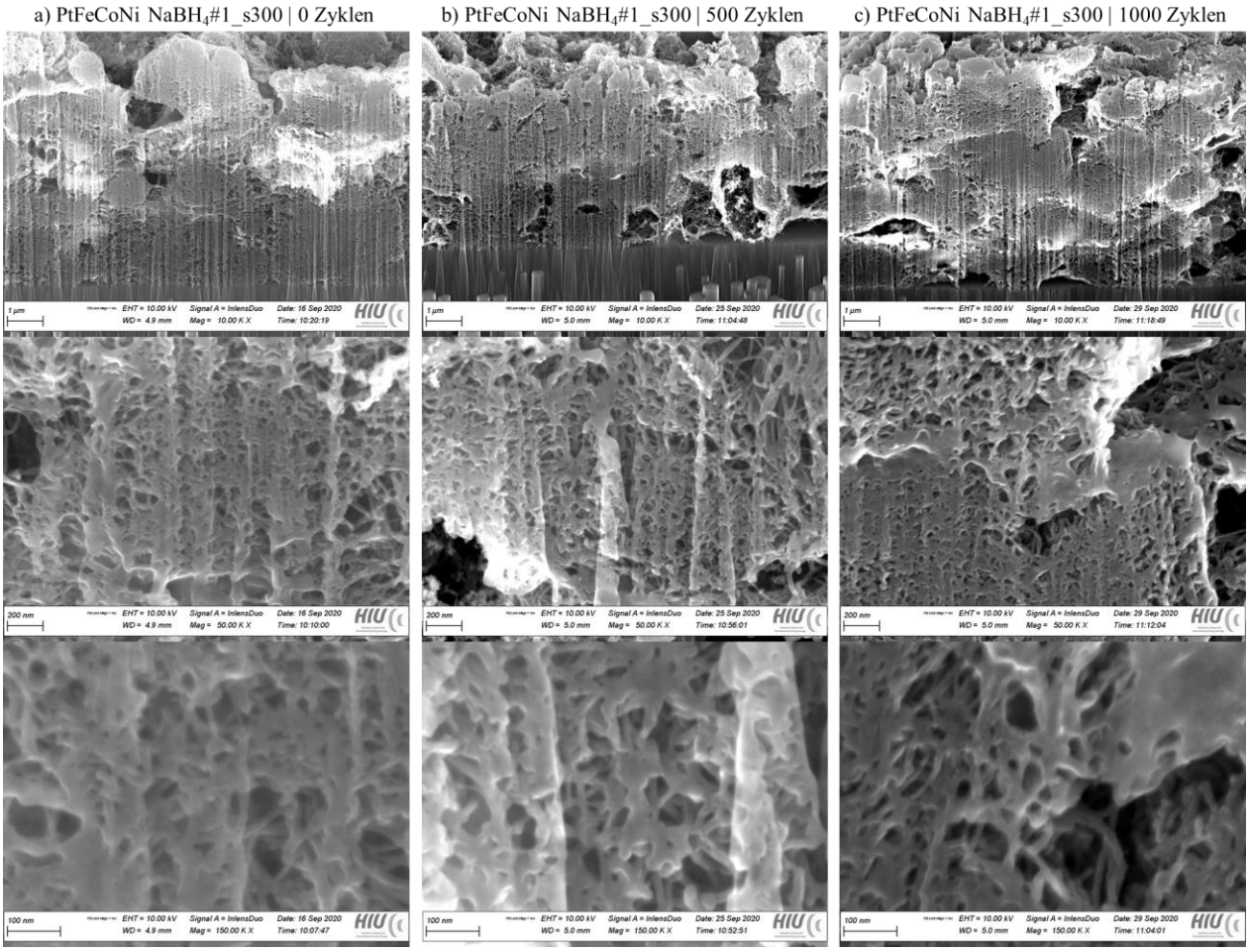


Abbildung 80: *REM-Aufnahmen des Querschnittes der Probe PtFeCoNi_s300 in 0,1 molarer NaCl nach a) 0 Zyklen, b) 500 Zyklen und c) 1000 Zyklen.*

In **Abbildung 80** sind die REM-Aufnahmen der Querschnitte der Elektrode in 0,1 molarer NaCl-Lösung nach a) 0, b) 500 und c) 1000 Zyklen, sowie eine 50k- und 150k-fache Vergrößerungen des Querschnittes dargestellt. Die Aufnahmen zeigen, wie schon in KOH, keine sichtbare Veränderung in der Morphologie. Eine Veränderung der Nanopartikel konnte mittels REM nicht bestimmt werden. In **Abbildung 81** ist die Elementverteilung (EDX) der Elektrodenquerschnitte nach a) 0, b) 500 und c) 1000 Zyklen in 0,1 molarer NaCl-Lösung dargestellt. Diese verhält sich analog zu den Querschnitten in 0,1 molarer KOH-Lösung aus **Abbildung 78**.

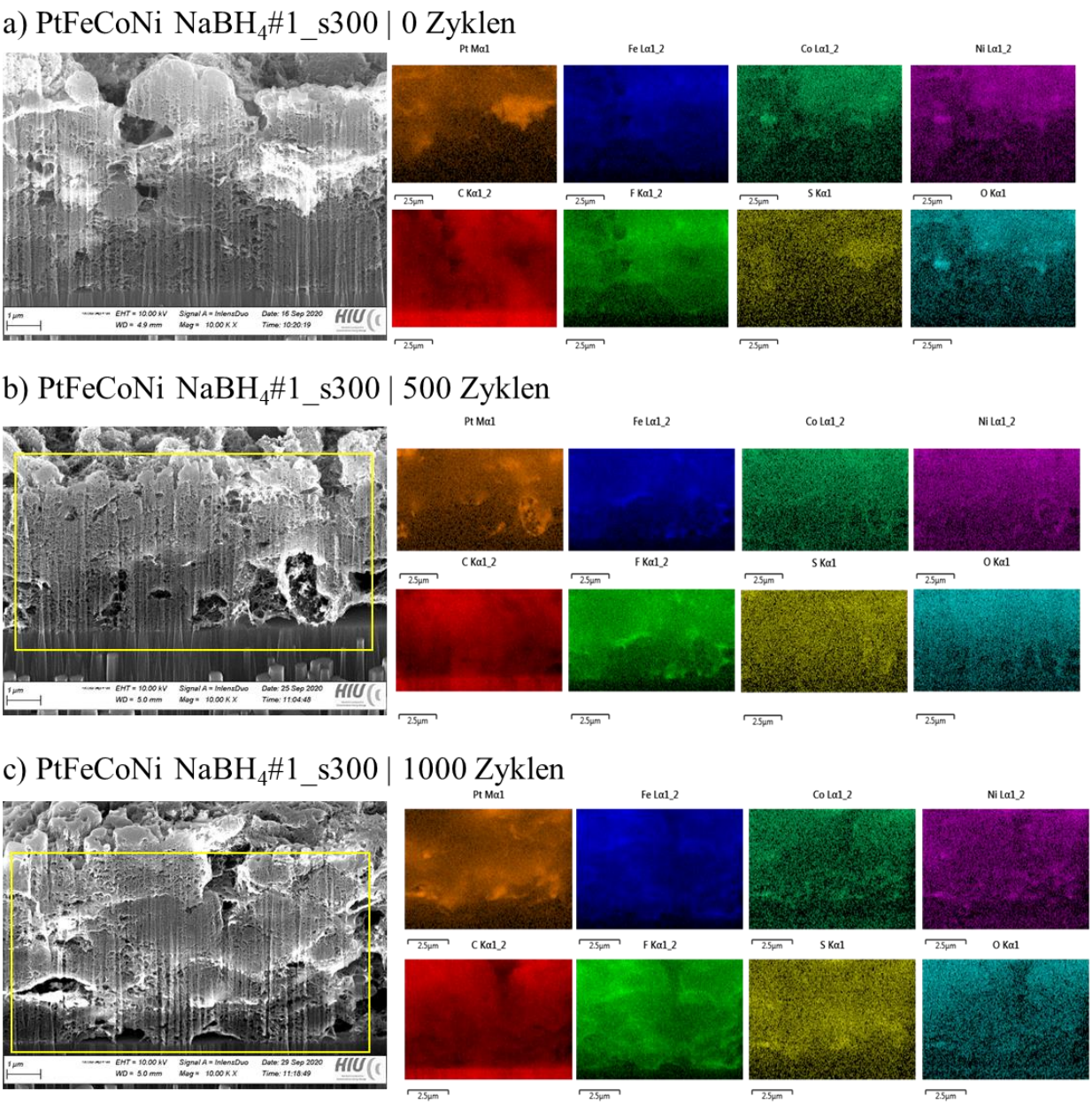


Abbildung 81: *REM/EDX-Messungen des Querschnittes der Probe PtFeCoNi_s300 in 0,1 molarer NaCl nach a) 0 Zyklen, b) 500 Zyklen und c) 1000 Zyklen.*

In **Tabelle 22** und **Abbildung 82** ist der Vergleich der Integralfläche des Deckschichtdiagrammes und dem limitierenden Strom zwischen 0,1 molarer KOH-Lösung und 0,1 molaren NaCl-Lösung nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen für den PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator dargestellt. In KOH sinkt die Integralfläche um 63 % nach 1000 Zyklen. In NaCl sinkt die Integralfläche innerhalb der ersten 200 Zyklen um 15,4 % und steigt dann zwischen Zyklus 200 und 500 wieder um 4 % an. Nach 1000 Zyklen ist die Integralfläche um 10 % niedriger im Vergleich zu Zyklus 0. Der limitierende Strom sinkt in 0,1 molarer KOH-Lösung zwischen dem

1 Zyklus und dem 1000 Zyklus um 27 %. In 0,1 molarer NaCl-Lösung sinkt der limitierende Strom in den ersten 100 Zyklen um 6 % und stabilisierte sich bis zu Zyklus 500. Zwischen Zyklus 500 und 1000 steigt der limitierende Strom wieder an und erreicht nach 1000 Zyklen einen 3,5 % höheren limitierenden Strom als bei Zyklus 1.

Tabelle 22: *Vergleich der Integralfläche des Deckschichtdiagrammes und dem limitierenden Strom zwischen 0,1 molarer KOH-Lösung und 0,1 molaren NaCl-Lösung nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen für den PtFeCoNi_NaBH₄#1_s300-Katalysator.*

Zyklus	0,1 molare KOH		0,1 molare NaCl	
	Integralfläche / mA V cm^{-2}	I_{Lim} / mA	Integralfläche / mA V cm^{-2}	I_{Lim} / mA
0	1,99892	- 0,84332	0,5618	-0,89163
100	1,61125	- 0,79891	0,52804	-0,83738
200	1,33038	- 0,72744	0,47516	-0,83757
300	1,14221	- 0,68102	0,49773	-0,82893
500	0,99498	- 0,68537	0,49627	-0,83757
1000	0,73987	- 0,61593	0,50681	-0,92319

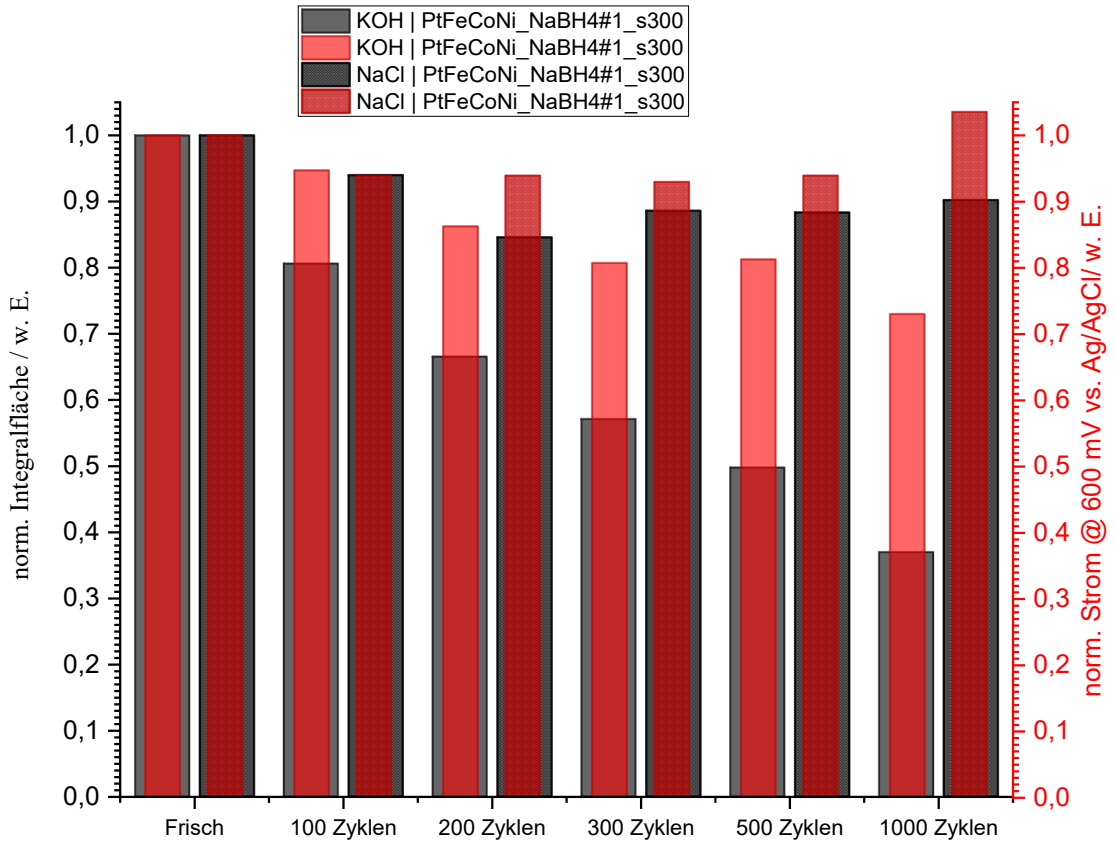


Abbildung 82: *Veränderung der normierten Integralfläche und normiertem Strom nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen für PtFeCoNi_NaBH₄#1_s300 in 0,1 molarer KOH-Lösung und 0,1 molarer NaCl-Lösung.*

Eine mögliche Veränderung des Trägermaterials (MWCNT) kann mittels statistischer Ramananalyse ermittelt werden, welche ausführlich in der Arbeit von G. Cançado *et al.*[213] über die Einzelbeiträge von Punkt- und Liniendefekten in den Raman-Spektren von Graphen-ähnlichen Materialien beschrieben wird. Bei beiden Arten der Defektstellen, werden die Atome in der unmittelbaren Umgebung beeinflusst (vgl. **Abbildung 87** Aktivierte Fläche, gelb). Die Punktdefektdichte wird über den Parameter L_D definiert, je größer die Abstände zwischen einzelnen Punktdefekten, desto geringer wird die Punktdefektdichte. Die Banddefektdichte wird über den Parameter L_a definiert, je größer die Abstände der Zentren der einzelnen Kristallite (Aus Gründen der Vereinfachung, wurde die Begrifflichkeit aus der Festkörpertheorie übernommen. Dabei bedeutet Kristallit hier, eine idealisierte Fläche von Graphen (Oberfläche der MWCNT) ohne Defekte, ausgenommen Punkdefekte), desto geringer wird die Banddefektdichte (vgl. **Abbildung 87**).[213]

In **Kapitel 6.5.5** sind theoretisch berechnete Raman-Phasendiagramme dargestellt, um zu zeigen, inwiefern sich der Verteilung der Messpunkte ändert wenn einzelne Parameter verändert werden (vgl. **Abbildung A 100**). Ebenso sind in diesem Kapitel die Raman-Messungen für die statistische Auswertung abgebildet.

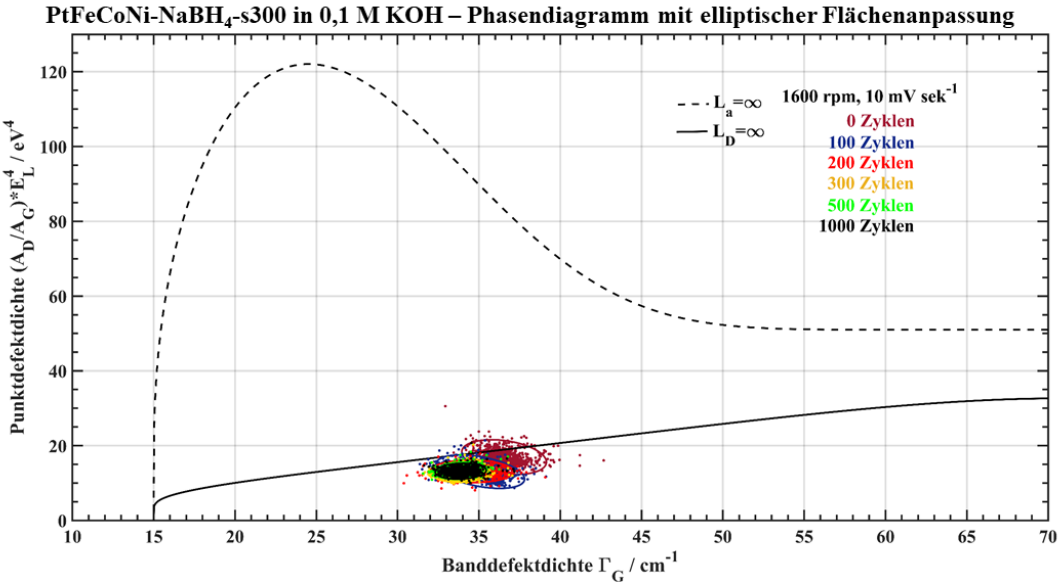


Abbildung 83: *Raman-Phasendiagramm für die RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH4#1_s300 nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek-1 in 0,1 M KOH.*

In **Abbildung 83** und **Abbildung 84** sind Raman-Phasendiagramme (Punktdefektdichte vs. Banddefektdichte) für die PtFeCoNi_NaBH4#1_s300 Elektroden nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen in 0,1 M KOH und 0,1 M NaCl dargestellt. Die durchgezogene Linie steht für einen

idealen Verlauf ohne Veränderung der Punktdefekte und die gestrichelte Linie steht für den idealen Verlauf ohne Veränderung der Banddefekte. Jeder Datenpunkt steht für eine andere Messposition. Die Phasendiagrammfläche wurde angepasst, sodass 95 % aller Datenpunkte innerhalb der elliptischen Fläche liegt.

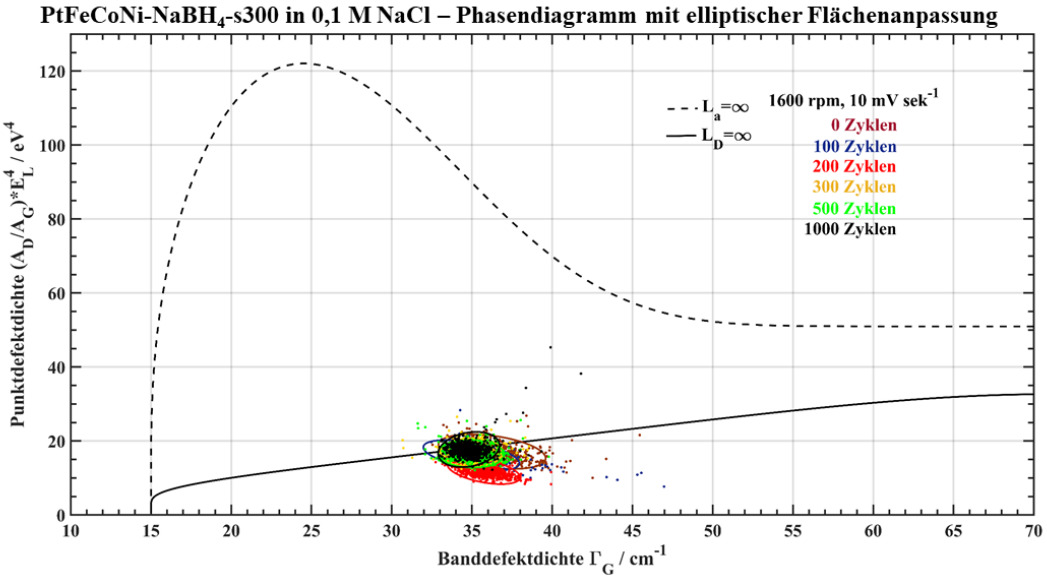


Abbildung 84: Raman-Phasendiagramm für die RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH4#1_s300 nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek-1 in 0,1 M NaCl.

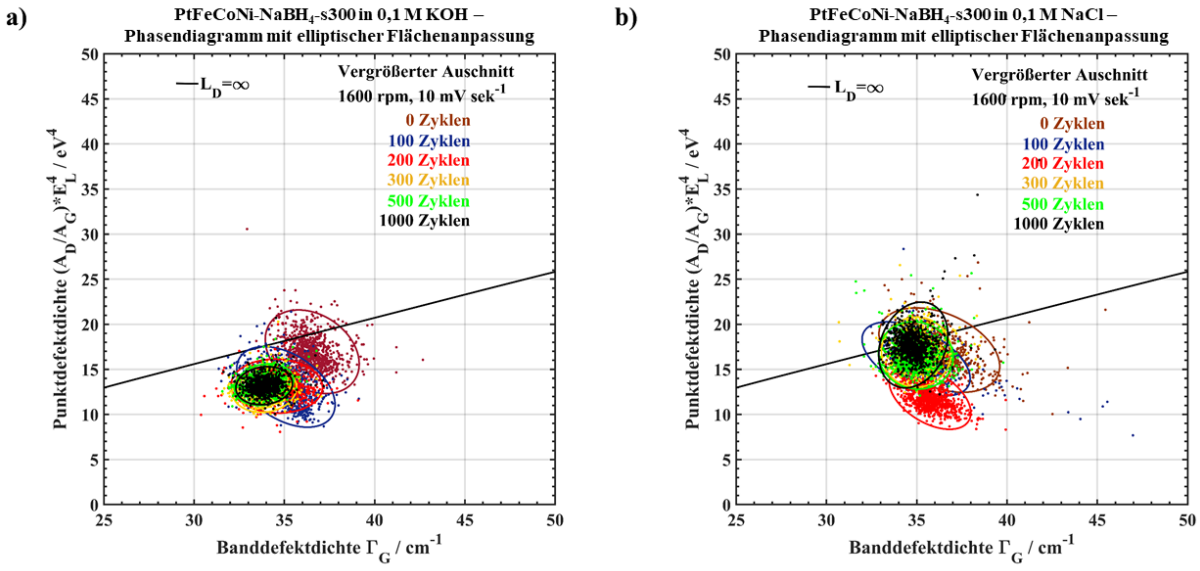


Abbildung 85: Vergrößerter Bereich des Raman-Phasendiagramm für die RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH4#1_s300 nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek-1 in a) 0,1 M KOH und b) 0,1 M NaCl.

In **Abbildung 85** ist für a) 0,1 M KOH und b) 0,1 M NaCl der wichtige Ausschnitt der Phasendiagramme vergrößert dargestellt. In 0,1 M KOH nimmt die Punktdefektdichte und die

Banddefektdichte simultan ab (vgl. **Abbildung 85** a), Verschiebung nach unten links), wohingegen in 0,1 M NaCl nur eine Neuordnung der Defekte stattfindet (vgl. **Abbildung 85** b), Orientierung der Ellipsen). In beiden Fällen nimmt mit zunehmender Zyklenzahl die Streuung der Messwerte ab und die Phasendiagrammfläche sinkt.

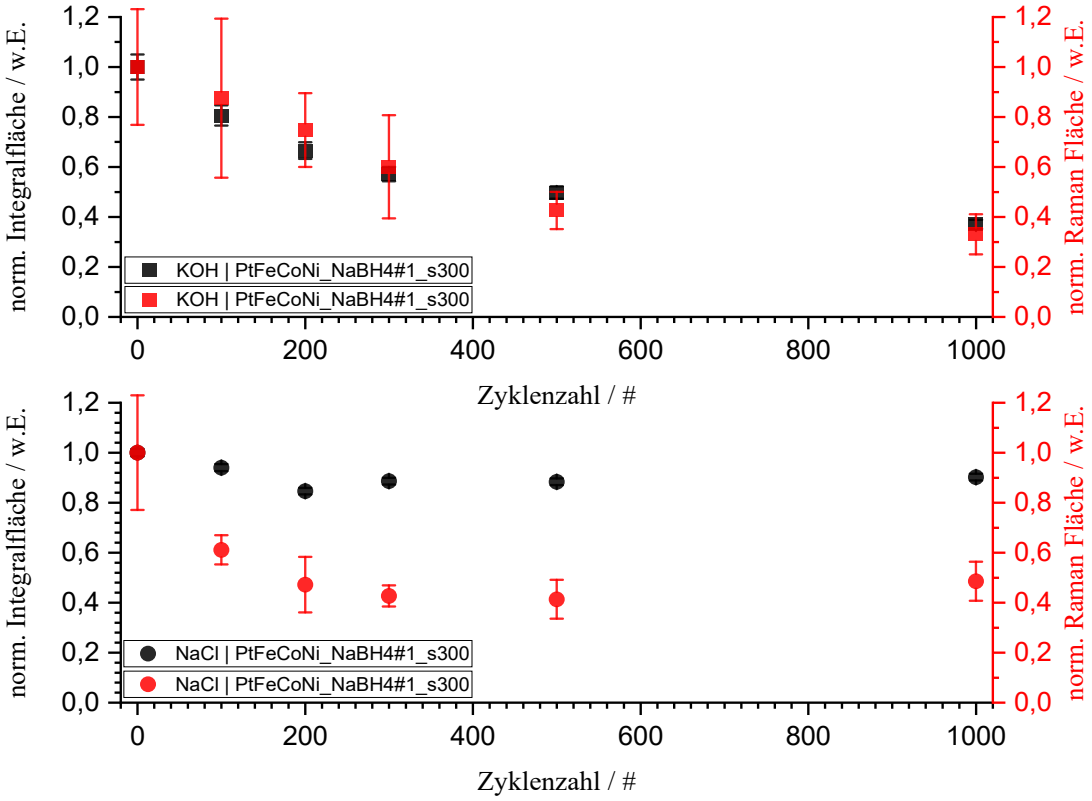


Abbildung 86: *Korrelation zwischen Integralfläche des Deckschichtdiagramms und der Raman Fläche aus dem Phasendiagramm.*

Die Abnahme der Raman-Phasendiagrammfläche korreliert dabei mit der Abnahme der Integralfläche der aufgezeichneten Deckschichtdiagramme (vgl. **Abbildung 86**, oben für 0,1 M KOH, unten für 0,1 M NaCl). Mit zunehmender Zyklenzahl verändert sich die elektronische Struktur des Kohlenstoffträgermaterials. Dieser Effekt ist deutlich höher in 0,1 M KOH als in 0,1 M NaCl. Durch die Veränderung der MWCNTs können sich womöglich Katalysator-NP von dem Trägermaterial lösen und dadurch verliert der Katalysator auf Dauer an elektrochemischer Aktivität. Inwiefern beim PtFeCoNi-Katalysator Partikelwachstum eine Rolle spielt, konnte nicht geklärt werden. Ein deutliches Partikelwachstum, wie es beispielsweise der Katalysator Pt_3Co_$NaBH_4$#3 zeigt (vgl. **Abbildung A 68**, links vor Beginn (Zyklus 0), rechts nach 1200 Zyklen) wurde für den PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 Katalysator nicht beobachtet.

In **Abbildung 87** ist eine mögliche Erklärung der Raman-Ergebnisse für die Veränderungen an den MWCNT dargestellt. In 0,1 M NaCl zeigt das Trägermaterial keine deutliche Veränderung, die Punktdefektdichte bleibt ähnlich und auch die Banddefektdichte variiert nicht. Die Defektstellen ordnen sich lokal um (Änderung in der Orientierung der Ellipsen). In 0,1 M KOH zeigt das Trägermaterial eine deutliche Veränderung. Dabei nimmt die aktivierte Fläche zu und vergrößert so die Abstände zwischen einzelnen Kristalliten, gleichzeitig verschwinden Punktdefekte (Verschiebung der Ellipsen nach unten links).

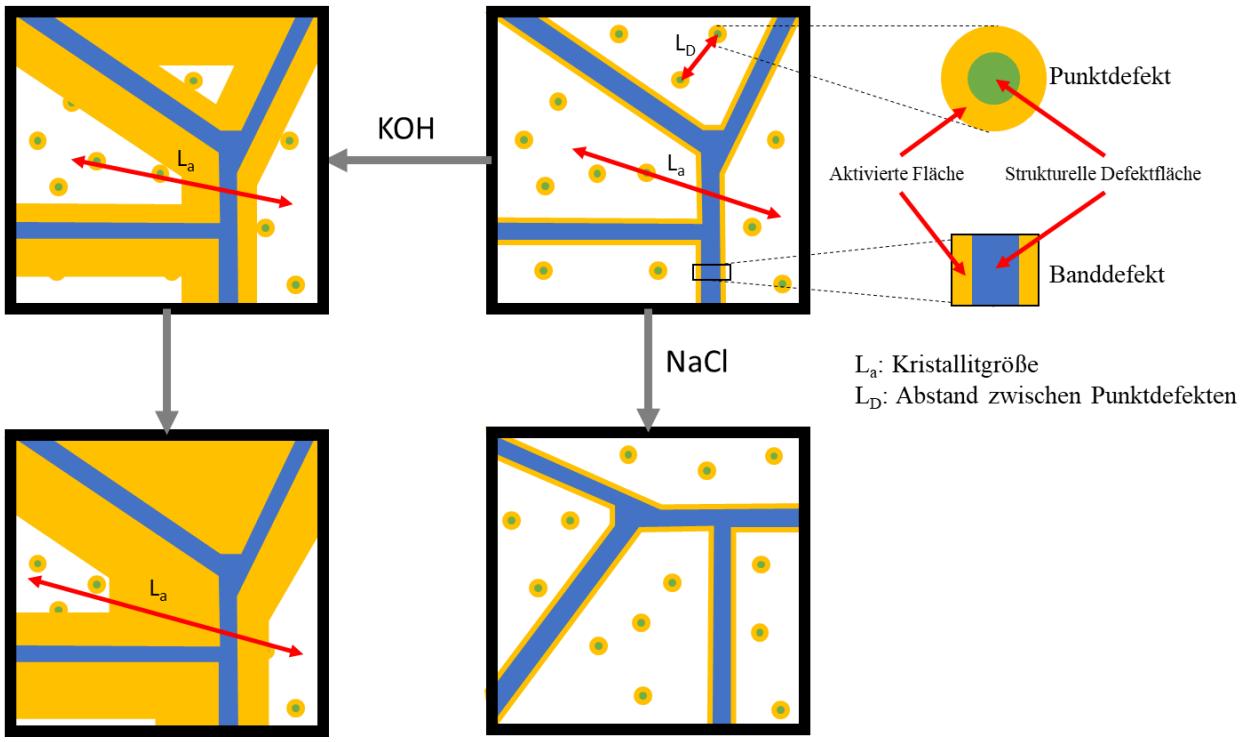


Abbildung 87: *Mögliche Erklärung der Raman-Ergebnisse. für die Veränderung des Trägermaterials in KOH und NaCl-Lösungen.*

3.1.2.6. Einfluss der Mg-Ionen Konzentration auf die elektrochemische Aktivität

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Mg^{2+}-Ionen in 0,1 molarer NaCl-Lösung für die synthetisierten Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3, Pt_2Co_$NaBH_4$_#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 aufgezeigt und diskutiert. Um den Einfluss zu untersuchen, wurde nur der limitierende Strom bei einem Potential von – 600 mV vs. Ag/AgCl betrachtet. Der Versuchsaufbau war analog zu den Experimenten aus **Kapitel 3.1.2.5**, allerdings wurden zum 0,1 molaren NaCl-Elektrolyten in zwei Schritten zusätzlich Mg^{2+}-Ionen hinzugegeben (nach 200 und 300 Zyklen). Daher kann die Mg^{2+}-Konzentration des Elektrolyten in drei Bereiche eingeteilt werden. In ***Bereich I*** (**Abbildung 88**, grau, bis Zyklus 200) zeigt der Elektrolyt eine Mg^{2+}-Konzentration von 0 mg L^{-1}. Der Elektrolyt in ***Bereich II*** (**Abbildung 88**, gelb, zwischen Zyklus 201 und 300) weist eine Mg^{2+}-Konzentration von 20 mg L^{-1}. Der Elektrolyt in ***Bereich III*** (**Abbildung 88**, orange, ab Zyklus 301) weist eine Mg^{2+}-Konzentration von 40 mg L^{-1} auf. In **Abbildung 88** ist der limitierende Strom gegen die Zyklenzahl für die fünf Katalysatoren dargestellt. Alle fünf Katalysatoren zeigen einen deutlichen Trend. Ist die Mg^{2+}-Konzentration kleiner gleich 20 mg L^{-1} bleibt der limitierenden Strom nahezu unbeeinflusst, wird die Mg^{2+}-Konzentration weiter erhöht zu Werten größer oder gleich 40 mg L^{-1}, fängt der limitierende Strom an, zu sinken.

Der Einfluss der Mg^{2+}-Konzentration wird deutlich, wenn der Verlauf des limitierenden Stroms gegen die Zyklenzahl für die Katalysatoren mit denen der Langzeitmessungen in 0,1 M NaCl-Lösung aus **Kapitel 3.1.2.5** verglichen wird (vgl. **Abbildung 89**). Die Ursache „Sprünge“ des Stroms in einigen Messkurven ist analog wie zuvor in **Kapitel 3.1.2.5** beschrieben.

In **Tabelle 23** ist der Vergleich des normierten limitierenden Stroms nach 1, 200, 300 und 500 Zyklen der Haltbarkeits-Experimente in 0,1 molarer NaCl-Lösung mit und ohne Mg^{2+}-Zugabe (Werte in Klammern) dargestellt. Zusätzlich ist die Abweichung der Stromwerte zwischen Zyklus 1 – 200, 200 – 300 und 300 – 500 angegeben.

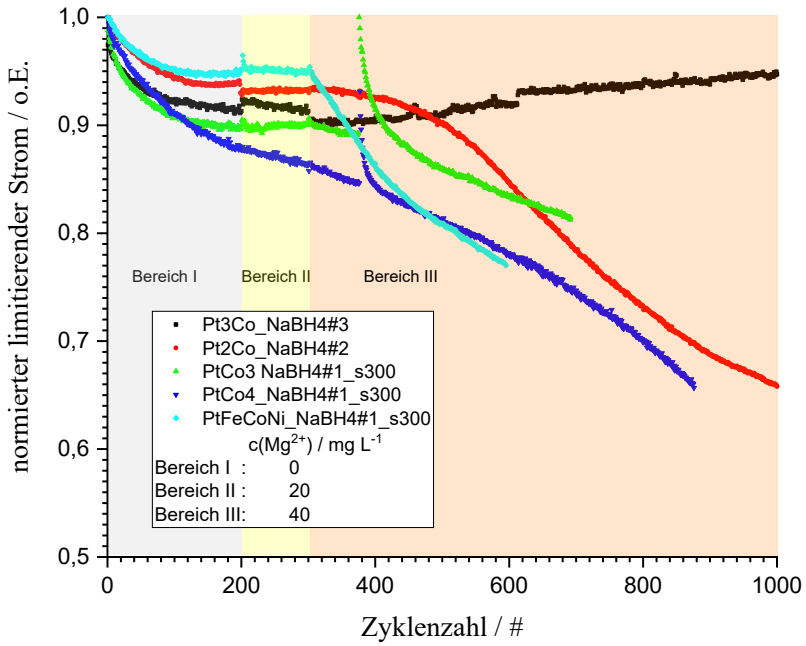


Abbildung 88: *Einfluss der Konzentration von Mg-Ionen auf den Strom, über die Zyklenzahl bei einem Potential von – 600 mV vs. Ag/AgCl und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm mit ein Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1} und einem Potentialfenster von 250 bis – 850 mV vs. Ag/AgCl. In 0,1 molarer NaCl-Lösung mit den Katalysatoren $Pt_3Co_NaBH_4$_#2/#3, $Pt_2Co_NaBH_4$_#2, $PtCo_3_NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4_NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300.*

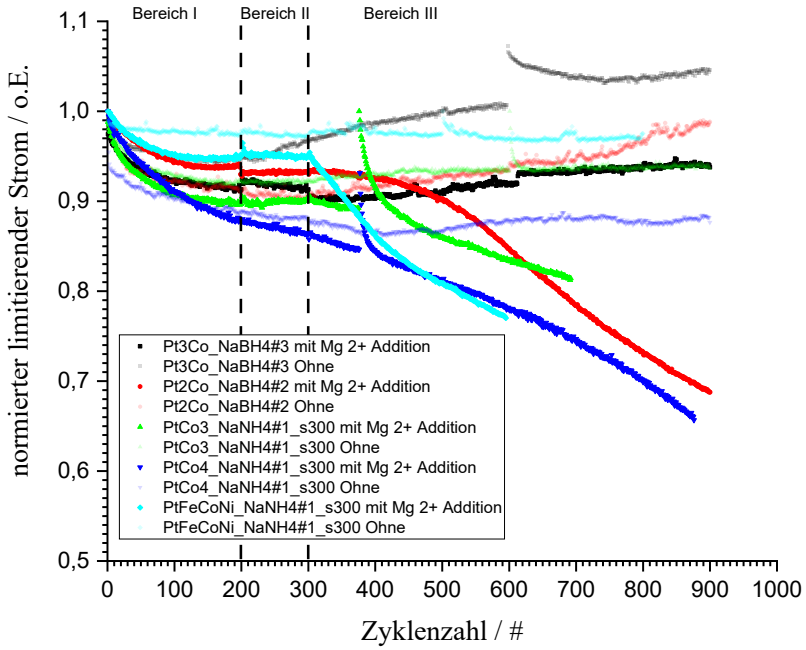


Abbildung 89: *Vergleich des Verlaufes des limitierenden Stroms gegen die Zyklenzahl für die Katalysatoren mit und ohne Mg^{2+}-Zugabe.*

Tabelle 23: *Vergleich des normierten limitierenden Stroms der Haltbarkeits-Experimente mit Mg-Zugabe und ohne (Werte in Klammern)in 0,1 molarer NaCl-Lösung. Bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einem Potential von – 600 mV vs. Ag/AgCl für die Katalysatoren $Pt_3Co_NaBH_4$_#2/#3, $Pt_2Co_NaBH_4$_#2, $PtCo_3_NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4_NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300. Stromwerte nach einer Zyklenzahl von 1, 200, 300 und 500 sowie die prozentuale Abweichung der Stromwerte zwischen 1 – 200, 200 – 300 und 300 – 500.*

	Normierter limitierender Strom						
Name	**Z 1**	**Z 200**	**Δ(001-200)**	**Z 300**	**Δ(200-300)**	**Z500**	**Δ(300-500)**
$Pt_3Co_NaBH_4$ #3	1 (1)	0,939 (0,945)	- 6,1 % (- 5,5 %)	0,939 (0,968)	0 % (+ 2,3 %)	0,935 (0,999)	- 0,3 % (+ 3,1 %)
$Pt_2Co_NaBH_4$ #2	1 (1)	0,930 (0,909)	- 7,0 % (- 9,1 %)	0,933 (0,905)	+ 0,4 % (- 0,5 %)	0,902 (0,927)	- 3,1 % (+ 2,2 %)
$PtCo_3_NaBH_4$ #1_s300	1 (1)	0,909 (0,925)	- 9,1 % (- 7,5 %)	0,912 (0,927)	+ 0,3 % (+ 0,2 %)	0,871 (0,938)	- 4,1 % (+ 1,1 %)
$PtCo_4_NaBH_4$ #1_s300	1 (1)	0,877 (0,888)	- 12,3 % (- 11,2 %)	0,863 (0,877)	- 1,4 % (- 1,1 %)	0,811 (0,866)	- 5,3 % (- 1,1 %)
PtFeCoNi_NaBH4#1_s300	1 (1)	0,950 (0,985)	- 5,0 % (- 1,5 %)	0,950 (0,983)	0 % (- 0,2 %)	0,806 (0,986)	- 14,2 % (+ 0,2 %)

Der Katalysator **$Pt_3Co_NaBH_4$#3** verliert in den ersten 200 Zyklen in dem Experiment mit Mg^{2+}-Zugabe – 6,1 % und ohne Zugabe – 5,5 % an elektrochemischer Aktivität. Nach der ersten Mg^{2+}-Zugabe (Zyklus 200) bleibt der limitierende Strom in den nächsten 100 Zyklen unverändert und ohne Zugabe steigt der limitierende Strom um + 2,3 %. Nach der zweiten Zugabe (Zyklus 300) zeigt die elektrochemische Aktivität des Katalysators bei Zyklus 500 einen Verlust von – 0,3 % und ohne Zugabe eine weitere Zunahme von + 3,1 % (vgl. **Tabelle 23**, Zeile 1 und **Abbildung 89**, schwarze Punkte).

Der Katalysator **$Pt_2Co_NaBH_4$#2** verliert in den ersten 200 Zyklen in dem Experiment mit Mg^{2+}-Zugabe – 7,0 % und ohne Zugabe – 9,1 % an elektrochemischer Aktivität. Nach der ersten Mg^{2+}-Zugabe (Zyklus 200) steigt der limitierende Strom in den nächsten 100 Zyklen um + 0,4 % leicht an und ohne Zugabe sinkt der limitierende Strom um – 0,5 %. Nach der zweiten Zugabe (Zyklus 300) zeigt die elektrochemische Aktivität des Katalysators bei Zyklus 500 einen Verlust von – 3,1 % und ohne Zugabe eine Zunahme von + 2,2 % (vgl. **Tabelle 23**, Zeile 2 und **Abbildung 89**, rote Kreise).

Der Katalysator **$PtCo_3_NaBH_4$#1_s300** verliert in den ersten 200 Zyklen in dem Experiment mit Mg^{2+}-Zugabe – 9,1 % und ohne Zugabe – 7,5 %. Nach der ersten Mg^{2+}-Zugabe (Zyklus 200) steigt der limitierende Strom in den nächsten 100 Zyklen um + 0,3 % und ohne Zugabe um + 0,2 % leicht an. Nach der zweiten Zugabe (Zyklus 300) zeigt die elektrochemische Aktivität des Katalysators bei Zyklus 500 einen Verlust von – 4,1 % und ohne Zugabe eine Zunahme von + 1,1 % (vgl. **Tabelle 23**, Zeile 3 und **Abbildung 89**, grüne Dreiecke).

Der Katalysator **$PtCo_4_NaBH_4$#1_s300** verliert in den ersten 200 Zyklen in dem Experiment mit Mg^{2+}-Zugabe – 12,3 % und ohne Zugabe – 11,2 % an elektrochemischer Aktivität. Nach der ersten

Mg^{2+}-Zugabe (Zyklus 200) sinkt der limitierende Strom in den nächsten 100 Zyklen um – 1,4 % und ohne Zugabe um – 1,1 %. Nach der zweiten Zugabe (Zyklus 300) zeigt der Katalysator einen Verlust der elektrochemischen Aktivität bei Zyklus 500 von – 5,3 % und ohne Zugabe von – 1,1 % (vgl. **Tabelle 23**, Zeile 4 und **Abbildung 89**, blaue Dreiecke).

Der Katalysator **PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300** verliert in den ersten 200 Zyklen in dem Experiment mit Mg^{2+}-Zugabe – 5,0 % und ohne Zugabe – 1,5 % an elektrochemischer Aktivität. Nach der ersten Mg^{2+}-Zugabe (Zyklus 200) bleibt der limitierende Strom in den nächsten 100 Zyklen unverändert und ohne Zugabe sinkt der limitierende Strom um – 0,2 % leicht ab. Nach der zweiten Zugabe (Zyklus 300) zeigt der Katalysator einen Verlust der elektrochemischen Aktivität bei Zyklus 500 von – 14,2 % und ohne Zugabe von – 0,2 % (vgl. **Tabelle 23**, Zeile 5 und **Abbildung 89**, hellblaue Rauten).

Die Ergebnisse zeigen, dass für die Katalysatoren eine geringe Mg^{2+}-Konzentration (< 20 mg L^{-1}) keinen erkennbaren Einfluss auf die elektrochemische Aktivität hat. Wird die Mg^{2+}-Konzentration erhöht sinkt, abhängig von der Materialzusammensetzung des Katalysators die elektrochemische Aktivität. Die Ergebnisse korrelieren mit den Ergebnissen aus **Kapitel 3.2.1** in dem gezeigt wird, dass eine Mg^{2+}-Konzentration über 20 mg L^{-1} im Elektrolyten zu einem Einbruch der Zellleistung der wässrigen Magnesium-Luft-Batterie mit stationärem Elektrolyt führt. Dabei bilden sich lokale Magnesiumhydroxid-Schichten, welche die Katalysatoroberfläche blockieren.

3.1.3. Diskussion und Fazit

Jede Synthese war darauf ausgelegt, eine Katalysatorbeladung von 40 Gew.-% zu erhalten. Wie die Daten aus den thermogravimetrischen Messungen und REM/EDX zeigen, liegen die Beladung meist darunter, in einem Bereich zwischen 30 – 35 Gew.-% (vgl **Tabelle 9** und **Tabelle 12**). Nach dem Abfiltrieren der Reaktionssuspension hatte das Filtrat meist eine leicht gelb-braune Färbung, was auf die Anwesenheit von Pt-Nanopartikeln hindeutet. In weiteren Arbeiten müsste die Synthese weiter optimiert werden, um gezielt die erwünschte Beladung zu erhalten. Es ist möglich, die Synthese mit Hilfe einer Mikrowelle deutlich schneller (innerhalb 1 Tages) durchzuführen, allerdings müsste auch hier weitere Optimierungsarbeit für die Syntheseparameter geleistet werden, da die Elektrochemische Aktivität im Vergleich geringer ausfällt, siehe **Abbildung 90**.

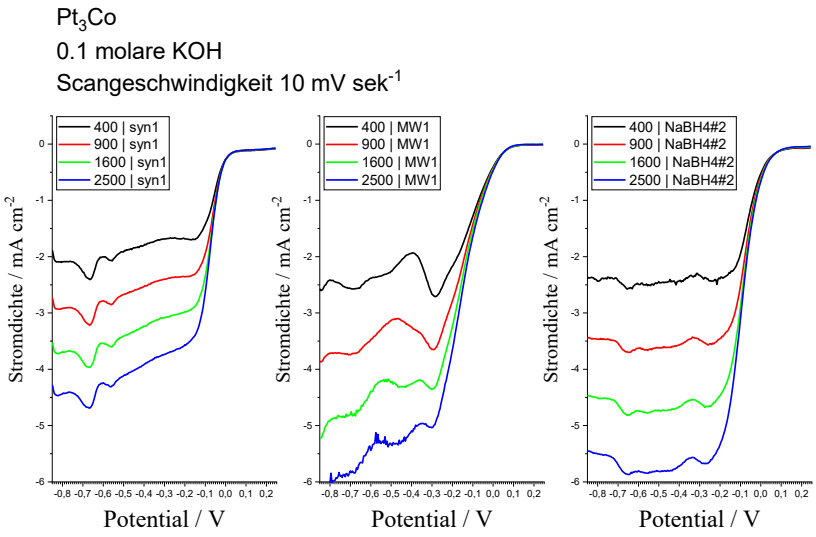


Abbildung 90: *Vergleich der elektrochemischen ORR-Aktivität von unterschiedlich Hergestellten Pt_3Co Katalysator in 0,1 molarer KOH-Lösung.*

Die Analyse mittels XPS zeigt für den kommerziellen Pt_3Co-Katalysator und das eigens hergestellte Pt_3Co $NaBH_4$#3 jeweils ein Signal für metallisches Kobalt, in den Spektren der anderen hergestellten Katalysatoren ist kein Signal für metallisches Kobalt vorhanden. Die Pt_xCo_y-Legierungen zeigen vor dem Sintern Anteile an Co(II) und Co(III) in Form von CoO, $Co(OH)_2$ und COOH. Dabei kann es sich z.B. um Oberflächenhydroxide handeln, da nach dem Sintern alle Spektren sehr ähnlich sind und nur noch ein Signal für Co(II) (CoO) und ein Satelliten-Signal zeigen. Es ist bekannt aus der Literatur, dass in einer Pt-Legierung mit einem Übergangsmetall (ÜM), wie Co, Fe oder Ni das ÜM in der oxidierten Form vorliegt.[135] [183] [186] [187] Eine mögliche

Erklärung liegt in den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Pt und den ÜM, welche im Fall von Co (Fe und Ni) einen bedeutenden ionischen Bindungsanteil aufweist.[188] Allerdings werden in der Literatur Fälle beschrieben, in denen das Signal bei ca. 780 eV als metallisches Co interpretiert wird.[189] Dies ist aber kritisch zu sehen, weil diese große chemische Verschiebung von ca. 2 eV (Co-Signal bei 778,1 eV) nur durch eine veränderte Oxidationsstufe entstehen kann.[184]
Bei der Bestimmung des Verhältnisses von Pt und Co führen die verschiedenen Analysemethoden teilweise zu unterschiedlichen Ergebnissen. **Tabelle 24** zeigt die mittels µRFA, EDX und XPS ermittelte atomare Zusammensetzung für das Beispielsystem Pt_3Co und $PtCo_4$. Das deutet darauf hin, dass die atomare Zusammensetzung der Metallpartikeln inhomogen ist und somit örtliche Unterschiede der atomaren Zusammensetzung auf dem Trägermaterial entstehen. Dies trifft allerdings auch auf den kommerziellen Katalysator von Tanaka zu, hier zeigt sich sogar die größte Abweichung der atomaren Zusammensetzung mit einem Δ(Pt) von 12,5 Atom-%. Diese Variation wird für den PtCo4-Katalysator deutlich, hier weicht das bestimmte Atomverhältnis stark voneinander ab.

Tabelle 24: *Vergleich der Zusammensetzung von verschiedenen Pt_3Co-Katalysatoren und für $PtCo_4$ ermittelt durch µRFA, EDX und XPS.*

Name	Platin / Atom-%			Kobalt / Atom-%			Verhältnis		
	µRFA	EDX	XPS	µRFA	EDX	XPS	µRFA	EDX	XPS
Pt_3Co $NaBH_4$ #3	69,0	73,1	66,4	31,0	26,9	33,6	2,2:1	2,7:1	2:1
Pt_3Co 30Gew.-%	68,9	74,0	72,2	31,1	26,0	27,8	2,2:1	2,9:1	2,6:1
Pt_3Co 20Gew.-%	68,3	73,8	71,1	31,7	26,2	28,9	2,2:1	2,8:1	2,5:1
Pt_3Co 10Gew.-%	72,4	80,7	72,2	27,6	19,3	27,8	2,6:1	4,1:1	2,6:1
Pt_3Co 5Gew.-%	62,7	64,3	71,0	37,3	35,7	29,0	1,7:1	1,8:1	2,4:1
Pt_3Co (Tanaka)	72,7	71,4	83,9	27,3	28,6	16,1	2,7:1	2,5:1	5,2:1
$PtCo_4$ $NaBH_4$#1	24,7	44,1	8,5	75,3	55,9	91,5	1:3	1:1,3	1:10,8

Vieles spricht dafür, dass für Übergangsmetall reiche Zusammensetzungen der Nanopartikel nach dem Sintern eine Pt-reiche Oberfläche zeigen. Die hochauflösenden STEM-HAADF Bilder des $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysators zeigen einen Kern-Schale-Aufbau mit Pt im Kern und Co als Oxid an der Oberfläche. Zusätzlich zeigen die Aufnahmen „Pt-Inseln“ auf der Oberfläche der Partikel. Ergänzende STEM-Messungen wurden zu Beginn des Jahres (Januar 2020) beantragt und genehmigt, allerdings durch die Vorkommnisse in diesem Jahr (Covid-19) haben sich diese Messungen immer länger herausgezögert und waren zum Zeitpunkt des Abfassens dieser

Doktorarbeit noch nicht ausgeführt. Eine weitere Methode, um mögliche Kern-Schale Partikel zu identifizieren ist die Sekundärionenmassenspektrometrie (Kurz: SIMS), jedoch waren die Ergebnisse ebenfalls zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Doktorarbeit noch nicht ausgeführt.

Bei der Bestimmung der elektrochemischen Aktivität ist ein Parameter, das Anfangspotential, nicht exakt definiert. Daher eignet sich dieser Parameter nur bedingt zum Vergleich. Je nach Bestimmungsmethode kann das Anfangspotential andere Werte annehmen (vgl. **Abbildung 91**).

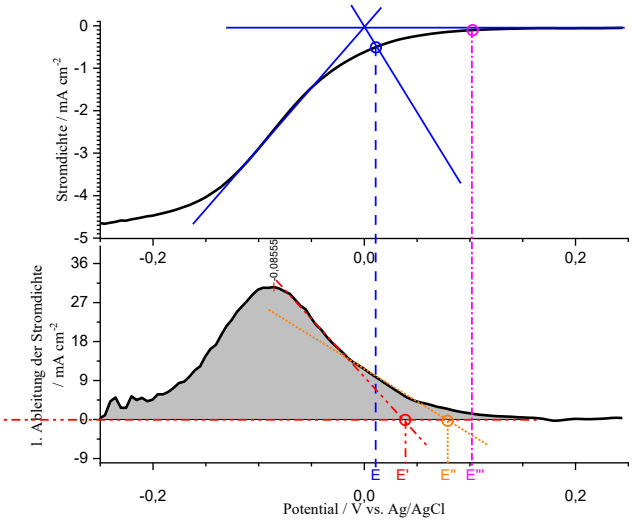


Abbildung 91: *Vergleich der Möglichkeiten zur Bestimmung des Anfangspotentials.*

Die Bestimmungsmethode (vgl. **Abbildung 91**, blau makiert), welche in dieser Arbeit herangezogen wurde, zeigt für den Katalysator das geringste Anfangspotential in der ORR. Hierfür werden zwei Geraden an die Messdaten gezeichnet und die Winkelhalbierenden bestimmt. Der Schnittpunkt der Winkelhalbierenden mit der Messkurve bestimmt dann das Anfangspotential. In diesem gewählten Beispiel variiert das Anfangspotential abhängig von der Methode um bis zu 100 mV.

Die Ergebnisse zeigen, dass einige der selbst hergestellten Katalysatoren (Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3, Pt_2Co_$NaBH_4$_#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 und Pt_3Co_5Gew.-%) eine vergleichbare oder bessere katalytische Aktivität besitzen, als ein kommerziell erhältlicher Pt_3Co-Katalysator von Tanaka (30 Gew.-% Beladung) (vgl. **Abbildung 92** und **Kapitel 3.1.2.2**, **Tabelle 14** und **Tabelle 15**).

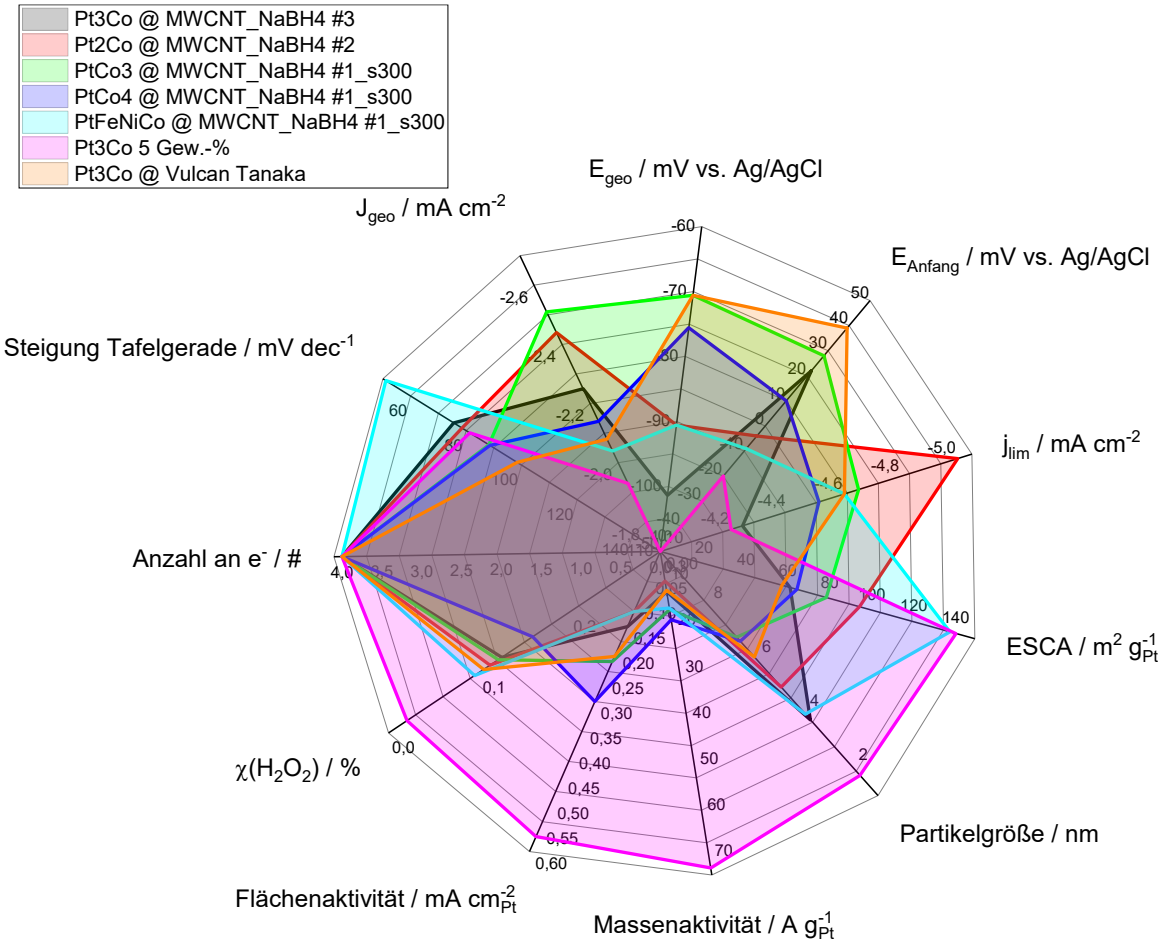


Abbildung 92: *Zusammenfassender Vergleich aller Parameter für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3, Pt_2Co_$NaBH_4$_#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300, Pt_3Co_5Gew.-% und Pt_3Co von Tanaka in 0,1 molarer KOH-Lösung.*

Die Haltbarkeitstests zeigen, dass die beiden Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 eine gute Stabilität und nur einen geringen Verlust in der Performance aufweisen. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass die kapazitive Eigenschaft des Trägermaterials geringer wird und die Nanopartikel teilweise agglomerieren oder sich von dem Trägermaterial ablösen, weshalb die katalytische Aktivität geringer wird. Die Abnahme der Raman-Phasendiagrammfläche korreliert dabei mit der Abnahme der Integralfläche der aufgezeichneten Deckschichtdiagramme (vgl. **Abbildung 86**, oben für 0,1 M KOH, unten für 0,1 M NaCl). Mit zunehmender Zyklenzahl verändert sich die elektronische Struktur des Kohlenstoffträgermaterials. Dieser Effekt ist in einem 0,1 M KOH Elektrolyt deutlich stärker ausgeprägt als in einem 0,1 M NaCl Elektrolyt. Durch die Veränderung der MWCNTs können sich Pt_xCo_y-NP von dem Trägermaterial lösen und dadurch kann der Katalysator auf Dauer an elektrochemischer Aktivität verlieren. Inwiefern Partikelwachstum in dem PtFeCoNi-Katalysator

eine Rolle spielt, konnte nicht ermittelt werden. Ein deutliches Partikelwachstum wie beispielsweise der Katalysator $Pt_3Co_NaBH_4$#3 zeigt (vgl. **Abbildung A 68**, links vor dem zyklieren, rechts nach 1200 Zyklen)m, wurde für den $PtFeCoNi_NaBH_4$#1_s300 Katalysator nicht beobachtet.

Der Einfluss von Mg^{2+}-Ionen auf die Sauerstoffreduktionsreaktion spiegelt das Ergebnis aus **Kapitel 3.2.1** wieder. Die Experimente an der rotierenden Ring- / Scheiben- Elektrode zeigen, dass die getesteten Katalysatoren nach einer ersten Zugabe von Mg^{2+}-Ionen ($c(Mg^{2+}) = 20$ mg L^{-1}) in ihrer elektrochemischen Aktivität unbeeinflusst bleiben und einen Verlauf folgen, wie ohne Mg^{2+}-Ionenzugabe. Nach der zweiten Zugabe ($c(Mg^{2+}) = 40$ mg L^{-1}) verlieren die Katalysatoren im Vergleich zu keiner Mg^{2+}-Zugabe deutlich an Aktivität. Während der RRDE-Messungen wird kontinuierlich Sauerstoff zu Hydroxidionen umgesetzt und durch die Anwesenheit von Mg^{2+}-Ionen besteht die Möglichkeit der Bildung von Magnesiumhydroxid (Löslichkeit: 9 mg L^{-1})[214] lokal auf der Elektrode. Das Magnesiumhydroxid ist dafür verantwortlich, dass kein weiterer Sauerstoff aus dem Elektrolyten diese lokalen Stellen auf der Elektrode erreichen kann. Als Resultat nimmt die elektrochemische Aktivität ab.

3.2. Wässrige Magnesium-Luft Primärzellen

In weiteren Arbeiten wurden mit einigen Katalysatoren Kathoden hergestellt, welche in Untersuchungen an wässrigen Magnesium-Luft Primärzellen verwendet wurden (vgl. **Kapitel 3.2**). Der Fokus lag hierbei auf der pH-Abhängigkeit eines stationären Elektrolyten während dem Entladen (vgl. **Kapitel 3.2.1**). Hierfür wurde mit verschiedenen Entladestromdichten (1, 2,5 und 5 mA cm^{-2}) entladen und ein kommerziell erhältlicher Pt/C (5 gew.-%) als Katalysator verwendet. Die Magnesiumkonzentration des Elektrolyten wurde bestimmt und die Elektroden wurden nach dem Entladen auf chemische Veränderungen untersucht. Durch den Wechsel von einen stationären Elektrolyten hin zu einer Durchflusszelle wurde eine deutliche gesteigerte Zellperformance erreicht (vgl. **Kapitel 3.2.2.2**). In der Durchflusszelle wurden die Katalysatoren (Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_3Co_5Gew.-%, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300, Co_$NaBH_4$#1 und die beiden kommerziellen Katalysatoren Pt_3Co_Tanaka und Pt/C(5Gew.-%)) als Kathode eingesetzt Die Ergebnisse wurden kurz zusammengefast und diskutiert (vgl. **Kapitel 3.2.3**).

3.2.1. pH-Abhängigkeit des Elektrolyten während dem Entladen

3.2.1.1. Korrelation von pH-Wert und Entladekurve

Zunächst wird nur der Verlauf des pH-Wertes betrachtet, dabei wurden für jede Entladestromdichte, sechs Messungen durchgeführt und ein durchschnittlicher Verlauf des pH-Wertes erstellt. In **Abbildung 93** ist der durchschnittliche Verlauf des pH-Wertes während dem Entladen für verschiedene Entladestromdichten (OCV, 1 mA cm^{-2}, 2,5 mA cm^{-2} und 5 mA cm^{-2}) dargestellt.

In den Messungen bei **Leerlaufspannung** (OCV, orangene Kurve, oben links) steigt der pH-Wert innerhalb der ersten 3100 Sekunden von 5,87 auf 11,15 stark und anschließend langsam weiter auf das Maximum (Bereich zwischen 9200 und 12800 Sekunden) von 11,51 an. Anschließend beginnt der pH-Wert zu sinken. Obwohl dabei kein Strom fließt, steigt der pH-Wert durch die Eigenkorrosion der Magnesium-Elektrode (vgl. **Kapitel 1.2**).[30]

Bei einer Entladestromdichte von **1 mA cm^{-2}** (rote Kurve, oben rechts) zeigt sich ein ähnlicher Verlauf des pH-Wertes wie für die OCV-Messungen. Die Zeitspanne, in welcher ein maximaler pH-Wert von 11,33 erreicht ist, liegt zwischen 8850 und 13950 Sekunden.

In den Messungen bei einer Entladestromdichte von **2,5 mA cm^{-2}** (grüne Kurve, unten links) steigt der pH-Wert innerhalb der ersten 4850 Sekunden auf das Maximum von 11,34 an. Der Bereich

indem das Maximum liegt ist schmäler im Vergleich mit der Messung von 1 mA cm^{-2} (Breite: 5100 Sekunden) und hat eine breite von 2150 Sekunden. Anschließend sinkt der pH-Wert auf einen „Gleichgewichtswert“ von ca. 11,2.

Bei einer Entladestromdichte von **5 mA cm^{-2}** (blaue Kurve, unten rechts) erreicht der pH-Wert sein Maximum von 11,37 nach 2550 Sekunden und hat einen Bereich mit der Breite von 1500 Sekunden. Anschließend sinkt der pH-Wert auf einen „Gleichgewichtswert“ von ca. 11,2.

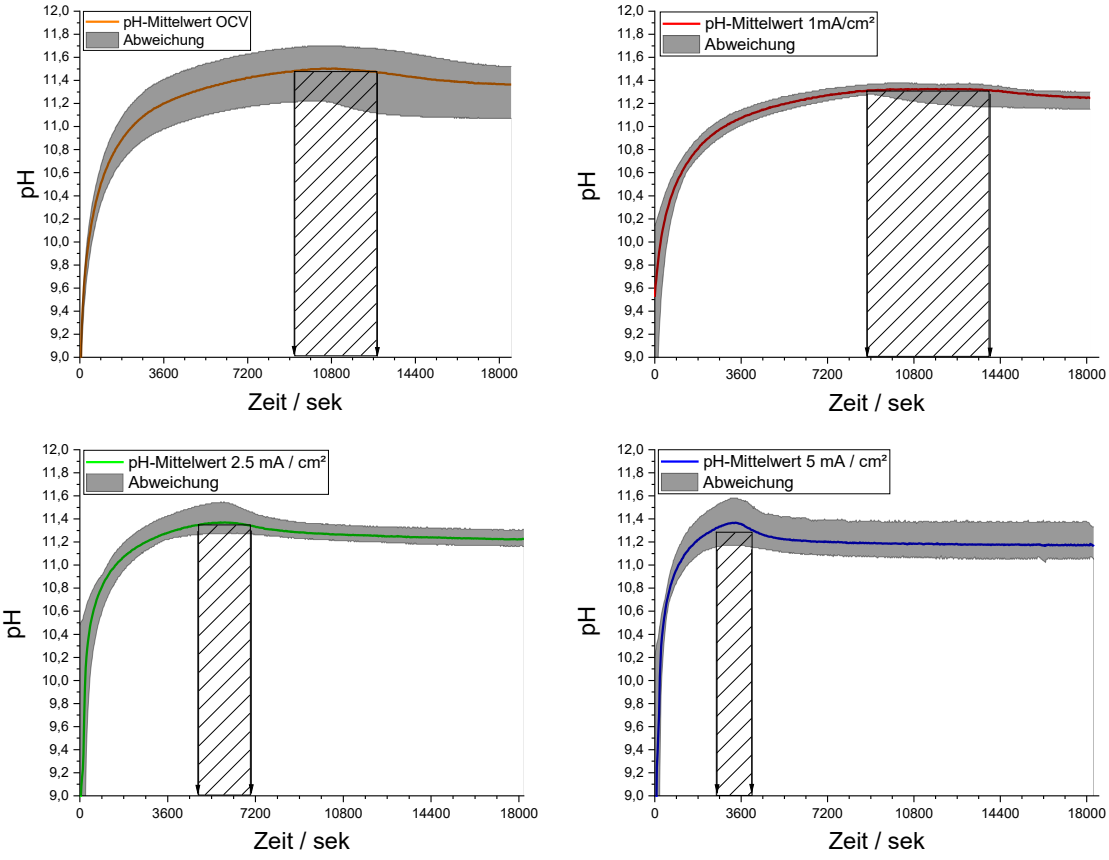


Abbildung 93: *Durchschnittlicher pH-Wert von dem Elektrolyten bei verschiedenen Entladestromdichten mit Fehlerbereich.*

Der Verlauf des pH-Wertes beim Entladen lässt sich auf die Bildung und das Verhalten des Reaktionsprodukts Magnesiumhydroxid zurückführen. Durch die geringe Löslichkeit von Magnesiumhydroxid in Wasser (9 mg L^{-1})[214] stellt sich in einer reinen $Mg(OH)_2$-Lösung ein pH-Wert zwischen 9,5 und 10,5 ein[214]. Dass der pH-Wert ein Maximum erreicht, kann mit einer Übersättigung erklärt werden. Sobald das Magnesiumhydroxid anfängt auszufallen, sinkt der pH-Wert auf einen Gleichgewichtswert. Das Magnesiumhydroxid setzt sich dabei an allen Oberflächen der Zelle (Zellwand, Elektroden usw.) ab.

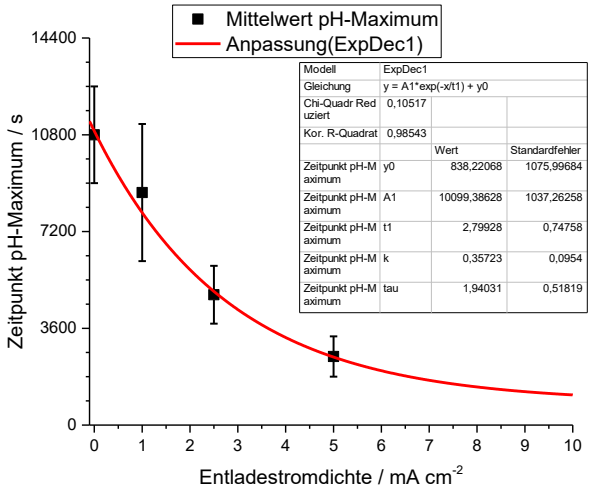


Abbildung 94: *Abhängigkeit des Zeitpunktes des pH-Maximums von der Entladestromdichte mit Fehlerbalken und einer exponentiellen Anpassung.*

Abbildung 94 zeigt die Zeitpunkte des Erreichens des pH-Wert Maximums in Abhängigkeit der Entladestromdichte mit einer exponentiellen Anpassung (rote Kurve). Der Verlauf zeigt, dass sich die Zeitpunkte des pH-Maximums bei höheren Entladestromdichten einen Grenzbereich nähern. Wird der jeweilige Verlauf des pH-Wertes zusammen mit der jeweiligen Entladekurve betrachtet, zeigt sich eine deutliche Tendenz. Das Maximum des pH-Wertes korreliert mit einem Spannungseinbruch der Entladekurve. Dies ist in **Abbildung 95** veranschaulicht. Am Maximum des pH-Wertes entsteht in der Zelle, aber vor allem auf der Kathode eine Magnesiumhydroxidschicht, die eine weitere Zufuhr von Sauerstoff aus dem Elektrolyten an den Katalysator verhindert. Die unmittelbare Folge ist der Einbruch der Zellspannung. Die Entladespannung zeigt bei allen drei Stromdichten (1, 2,5 und 5 mA cm^{-2}) zu Beginn (bis Sekunde 1300, 1090 und 840) eine höhere Zellspannung (1,44 V, 1,39 V und 1,31 V) welche dann auf einen geringeres Potential (1,40 V, 1,36 V und 1,28 V) fällt. Wenn das pH-Maximum erreicht ist (Sekunde 8650, 4850 und 2530), bricht bei zunehmender Entladestromdichte die Zellspannung (Bei Sekunde 18000: 1,39 V, 0,7 V und 0,5 V) deutlich ein. Das Zellpotential zu Beginn der Entladung wird an einer frisch polierten Metalloberfläche gemessen, welche zunehmend von einer Magnesiumhydroxidschicht bedeckt wird. Die Leerlaufspannung (**Abbildung 95**, schwarze Kurve, unten) stellt sich nach ca. 3600 Sekunden bei 1,5 V ein, der zu Beginn höhere Wert bei 1,65 V ist ebenfalls auf die Bildung einer Magnesiumhydroxidschicht auf der Anode zurückzuführen. Weitere Entladekurven und pH-Wert-Verläufe befinden sich im Anhang in **Kapitel 6.7.1**

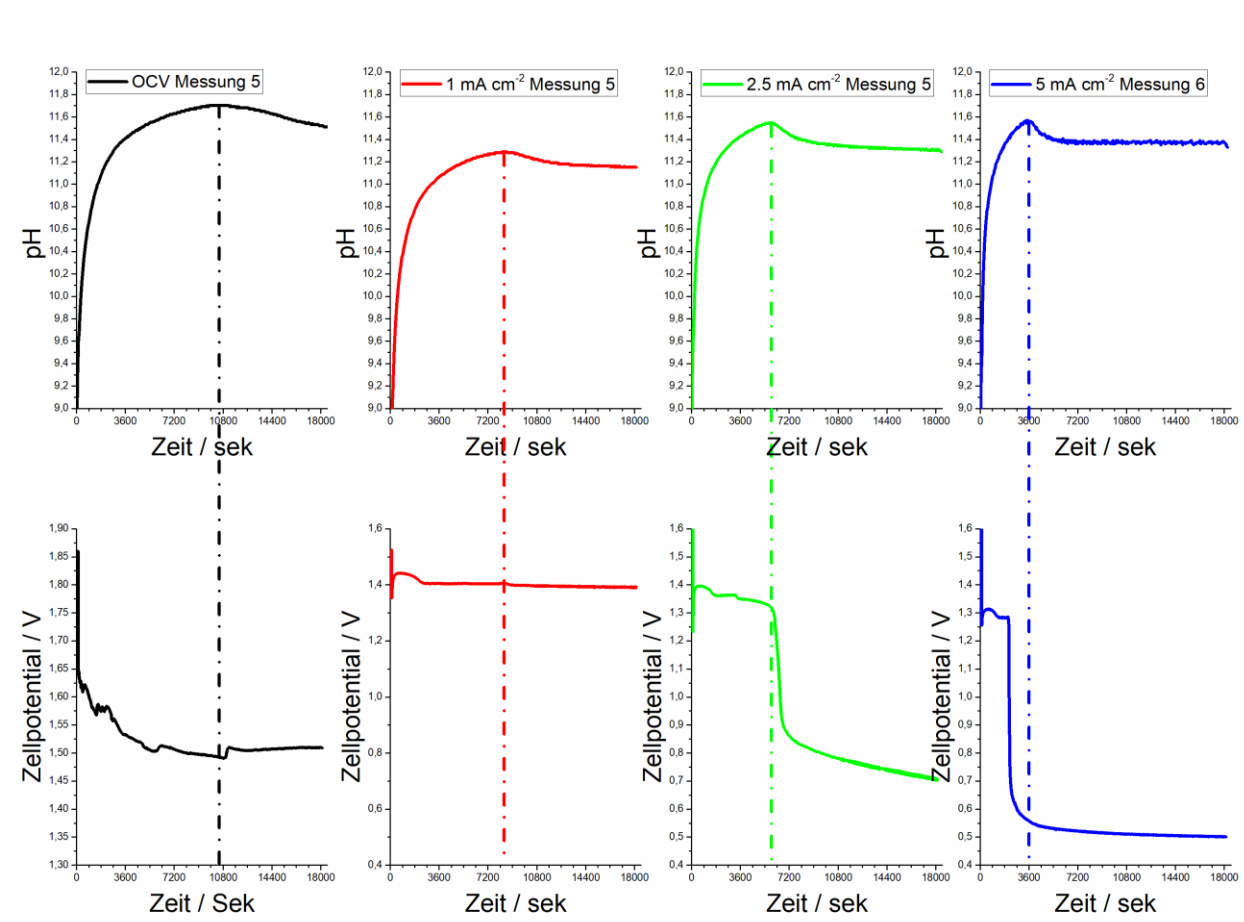


Abbildung 95: *Verlauf des pH-Wertes und Entladekurven für die verschiedenen Entladestromdichten.*

3.2.1.2. Analyse des Elektrolyts und der Elektroden

Durch die Analyse der entnommenen Elektrolytaliquote nach definierten Zeitpunkten (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 60, 120, 180, 240 und 300 Minuten) während dem Entladen mittels optischer Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) wurde der Mg^{2+}-Gehalt des Elektrolyten von verschiedenen Entladestromdichten bestimmt. In **Abbildung 96** ist die Magnesiumionen-Konzentration im Elektrolyten bei verschiedenen Entladestromdichten gegen die Zeit dargestellt. Die gestrichelten Linien sind jeweils die theoretisch berechnete Konzentration, anhand des Stromflusses (Faraday Gleichung: $Q = I^* = m^*z^*F^*M^{-1}$) ohne Korrosion. Das Sternsymbol markiert jeweils den Zeitpunkt des pH-Wert Maximums.

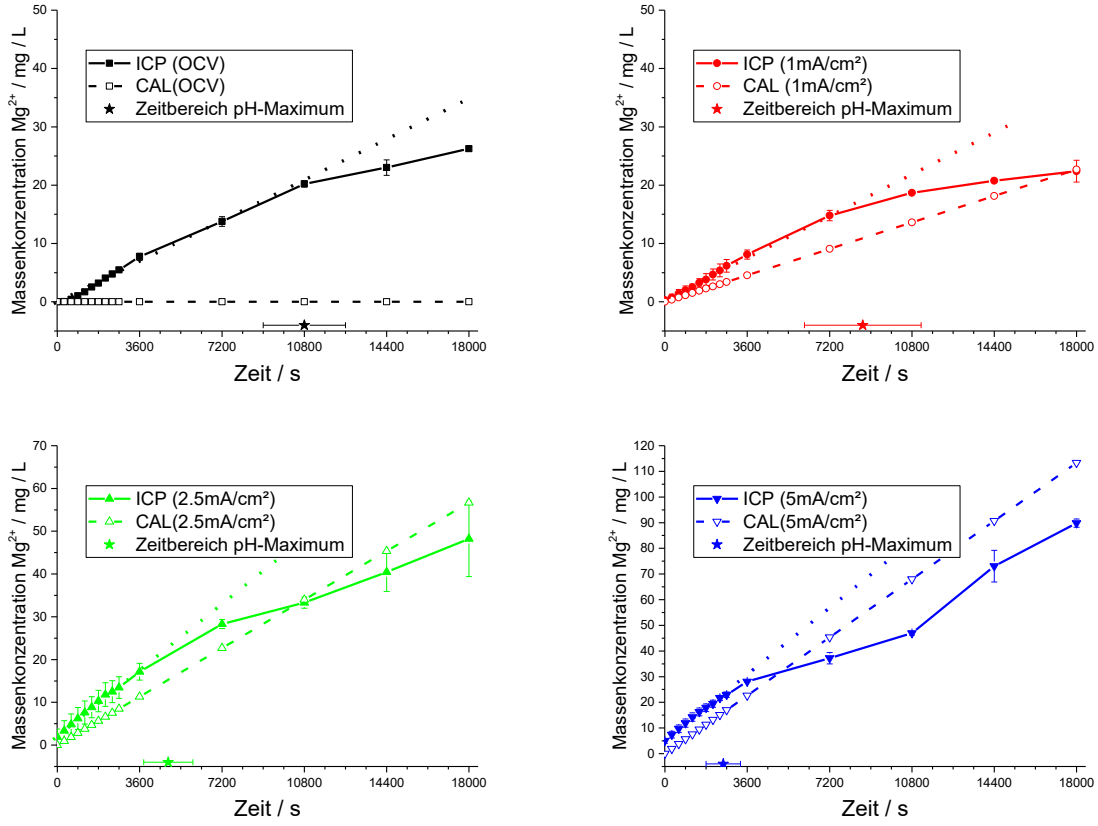


Abbildung 96: *Magnesiumionenkonzentration im Elektrolyten gemessen mit der ICP-OES bei verschiedenen Entladestromdichten und theoretisch berechnete Werte sowie der Zeitbereich des pH-Wert Maximums.*

Fließt kein Strom, steigt die Mg^{2+}-Konzentration trotzdem an (vgl. **Abbildung 96**, oben links), obwohl theoretisch kein Mg^{2+} im Elektrolyt sein sollte. Das Mg wird durch Korrosion aufgelöst. Der Mg^{2+}-Gehalt des Elektrolyten steigt stetig innerhalb der ersten 10800 Sekunden bis auf einen Wert von 20,2 mg L^{-1}. Ab diesen Zeitpunkt (vgl. Abweichung der gepunkteten Gerade) steigt der Mg^{2+}-Gehalt langsamer an bis auf einen Wert von 26,3 mg L^{-1}. Die Änderung korreliert mit dem Zeitpunkt des pH-Maximums und kann mit dem Beginn der Ausfällung von $Mg(OH)_2$ erklärt werden. Bei allen drei Entladestromdichten zeigen sich zu Beginn höhere Mg^{2+}-Gehalte als die theoretisch berechneten, was auf eine zusätzliche Mg-Auflösung durch Korrosion erklärt werden kann.

Der Mg^{2+}-Gehalt des Elektrolyten bei einer Entladestromdichte von **1 mA cm^{-2}** (vgl. **Abbildung 96**, oben rechts) steigt linear innerhalb der ersten 7200 Sekunden auf einen Wert von 14,8 mg L^{-1} an. Ab diesen Zeitpunkt (vgl. Abweichung der gepunkteten Gerade) nimmt der Mg^{2+}-Gehalt langsamer zu, bis zu einem Wert von 22,4 mg L^{-1}. Die Änderung korreliert ebenfalls

mit dem Zeitpunkt des pH-Maximums und kann mit dem Beginn der Ausfällung von $Mg(OH)_2$ erklärt werden. Dieser Effekt wird deutlicher, wenn höhere Entladestromdichten betrachtet werden. Die Mg^{2+}-Konzentration des Elektrolyten bei einer Entladestromdichte von **2,5 mA cm^{-2}** (vgl. **Abbildung 96**, unten links) steigt linear innerhalb der ersten 3600 Sekunden auf einen Wert von 17,2 mg L^{-1} an. Ab diesen Zeitpunkt (vgl. Abweichung der gepunkteten Gerade) nimmt der Mg^{2+}-Gehalt langsamer zu bis auf einen Wert von 33,3 mg L^{-1} nach 10800 Sekunden. Ab diesen Punkt unterschreitet die Mg^{2+}-Konzentration den Verlauf der theoretisch bestimmten Werte. Nach 18400 Sekunden zeigt der Elektrolyt einen Mg^{2+}-Gehalt von 48,2 mg L^{-1} mit einer Abweichung von der Theorie von 8,5 mg L^{-1}. Der Mg^{2+}-Gehalt des Elektrolyten bei einer Entladestromdichte von **5 mA cm^{-2}** (vgl. **Abbildung 96**, unten rechts) steigt linear innerhalb der ersten 2700 Sekunden auf einen Wert von 23,0 mg L^{-1} an. Ab diesen Zeitpunkt (vgl. Abweichung der gepunkteten Gerade) nimmt der Mg^{2+}-Gehalt langsamer zu und unterschreitet den Verlauf der theoretischen bestimmten Werte bereits nach 5300 Sekunden. Nach 10800 Sekunden steigt die Massenkonzentration parallel zu dem theoretischen Verlauf mit einer Abweichung von ca. 21 mg L^{-1} auf einen Endwert nach 18400 Sekunden von 89,8 mg L^{-1}. Bei beiden Entladestromdichten korreliert die Änderung ebenfalls mit dem Zeitpunkt des pH-Maximums und kann mit dem Beginn der Ausfällung von $Mg(OH)_2$ erklärt werden.

Die Elektroden wurden nach dem Einsatz mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiven Röntgenspektroskopie (REM/EDX) analysiert. In **Abbildung 97** sind die Röntgendiffraktogramme der Anode nach dem Entladen mit verschiedenen Entladestromdichten dargestellt. Das schwarze Beugungsbild zeigt die Reflexe der polierten Magnesiumlegierung AZ31. Die Anoden nach dem Entladen zeigen mit zunehmender Entladestromdichte eine Zunahme in der Intensität neuer Reflexe, welche mit den verschiedenen Kristallebenen von Magnesiumhydroxid (Brucite) übereinstimmen. Das Beugungsbild der Anode bei Leerlaufspannung (Türkis) zeigt ebenfalls die Reflexe von Magnesiumhydroxid. Die Messungen zeigen also, dass auf der Anode Magnesiumhydroxid entsteht bzw. sich ablagert. Die Schichtdicke nimmt mit der Zeit und der Entladestromdichte zu. In **Abbildung 98** sind die Röntgendiffraktogramme der Kathode nach dem Entladen mit verschiedenen Entladestromdichten dargestellt. Das Schwarze Beugungsbild zeigt die Reflexe der „frischen“ Kathode, dabei können die Reflexe zum einen Kohlenstoff ([002], 25°) und Platin ([200], 44,3°; [220], 64,6°; [311], 81,9°) zugeordnet werden. In den jeweiligen Diffraktogrammen der einzelnen Kathoden konnten nach dem Entladen zwei Phasen identifiziert werden. Zum einen Natriumchlorid (NaCl [220], 45,4° und

[222], 56,4°) aus dem Elektrolyten und Magnesiumhydroxid. Beide Phasen sind auch auf der Kathode der Leerlaufspannung vorhanden. Die Messungen zeigen also, dass auf der Kathode ebenfalls Magnesiumhydroxid entsteht bzw. sich ablagert. Die Schichtdicke nimmt mit der Zeit und der Entladestromdichte zu. **Abbildung 99** zeigt typische beobachtet Beispiele der Morphologie und Zusammensetzung der Elektroden nach dem Entladen mit verschiedenen Entladestromdichten. An der Anode dominiert eine poröse Struktur, welche aus vielen kleinen Partikel zusammengesetzt ist. Dabei zeigt die atomare Zusammensetzung einen hohen Anteil an Sauerstoff (59,2 Atom-%) und Magnesium (29,3 Atom-%) im Verhältnis 2:1, was zeigt, dass diese Struktur hauptsächlich aus $Mg(OH)_2$ besteht. Des Weiteren befindet sich ein geringer Anteil an Kohlenstoff (10,1 Atom-%), Natrium (1,3 Atom-%) und Chlor (0,1 Atom-%) auf der Oberfläche (vgl. **Abbildung 99** a) gelbes Spektrum). Natrium und Chlor sind hierbei aus dem Elektrolyten. Zusätzlich wurden nadelige Strukturen beobachtet, welche eine atomare Zusammensetzung von 64,6 Atom-% Sauerstoff, 25,9 Atom-% Magnesium und 9,5 Atom-% Chlor zeigte (vgl. **Abbildung 99** a) rotes Spektrum). Die Nadeln wachsen aus der porösen $Mg(OH)_2$-Struktur heraus und wurden auf den meisten der Anoden nach dem Entladen oder nach der OCV-Messung gefunden. Die glatte mit „Schleifspuren“ versehene Morphologie der AZ31 Oberfläche ist nach dem Einsatz in der wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie nicht mehr vorhanden.

Auf der Kathode befindet sich eine Schicht, welche von großen Rissen durchzogen ist. Diese entstehen möglicherweise während dem Trocknen (vgl. **Abbildung 99** b) links). Die Schicht besteht aus zwei unterschiedliche Strukturen, wobei die EDX-Analyse kein Unterschied in der atomaren Zusammensetzung (Verhältnis von Mg zu O jeweils 1:2) zeigt. In beiden Fällen handelt es sich um $Mg(OH)_2$. Die Morphologie ist lamellenartig und zeigt eine atomare Zusammensetzung von 62,1 Atom-% für O, 30,9 Atom-% für Mg, 5,9 Atom-% für C, 0,8 Atom-% für Cl und 0,6 Atom-% für Na (vgl. **Abbildung 99** b), grünes Spektrum).[215] Die atomare Zusammensetzung von der verschmolzenen Struktur auf den Lamellen ist identisch.

In **Kapitel 6.5.3** sind weitere REM/EDX-Aufnahmen der Elektroden (vgl. **Abbildung A 74** bis **Abbildung A 78**) dargestellt.

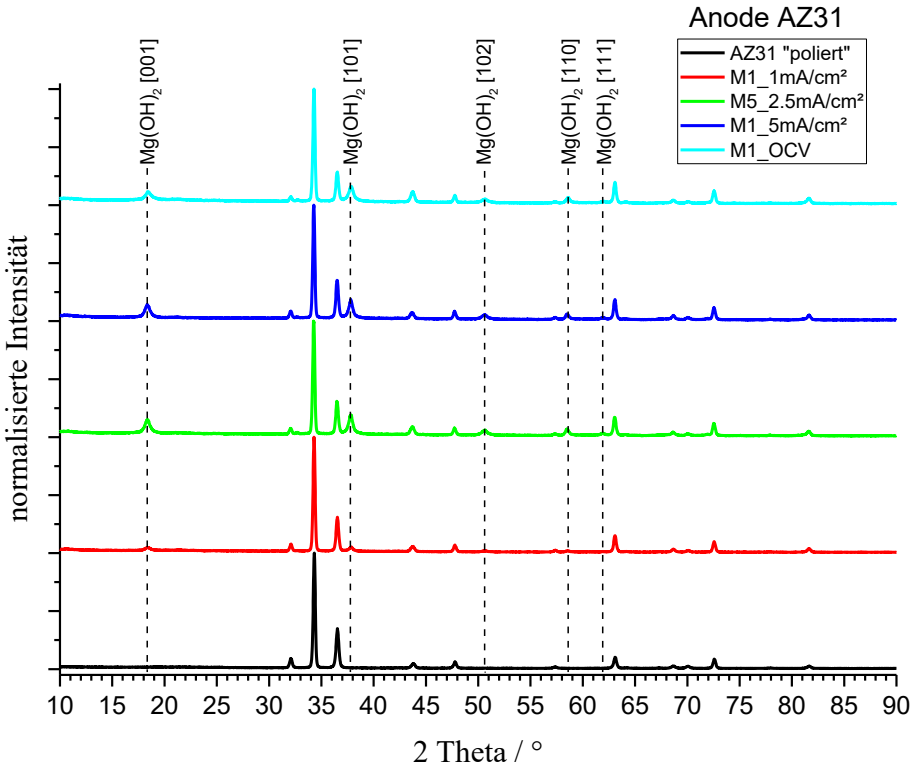


Abbildung 97: *Röntgendiffraktogramme der Anode vor und nach der Entladung mit verschiedenen Entladestromdichten.*

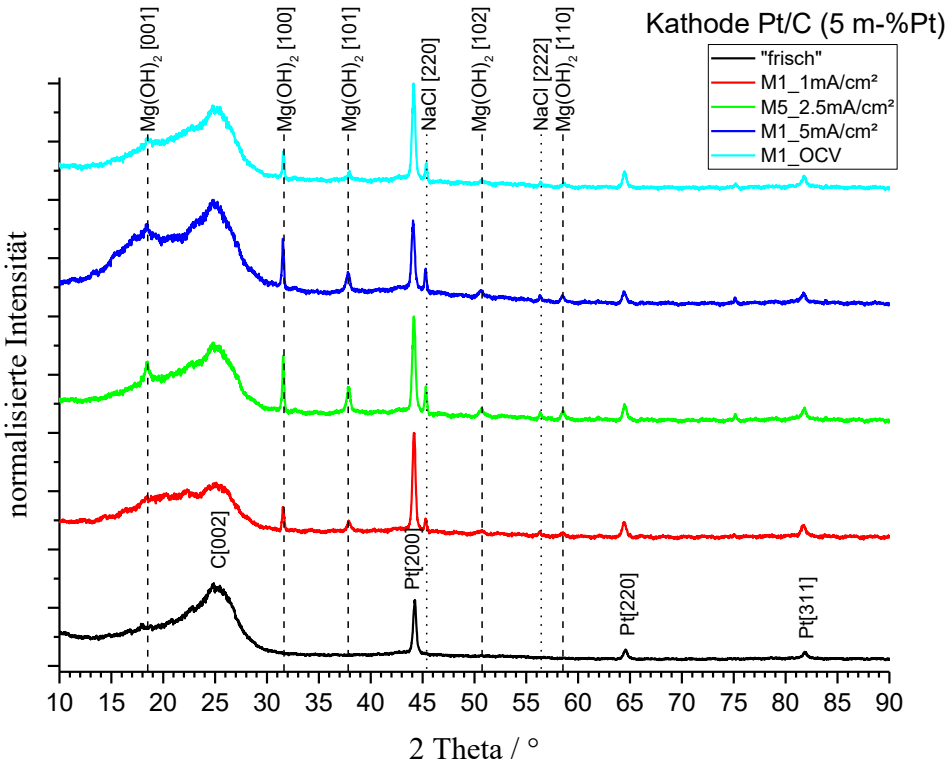
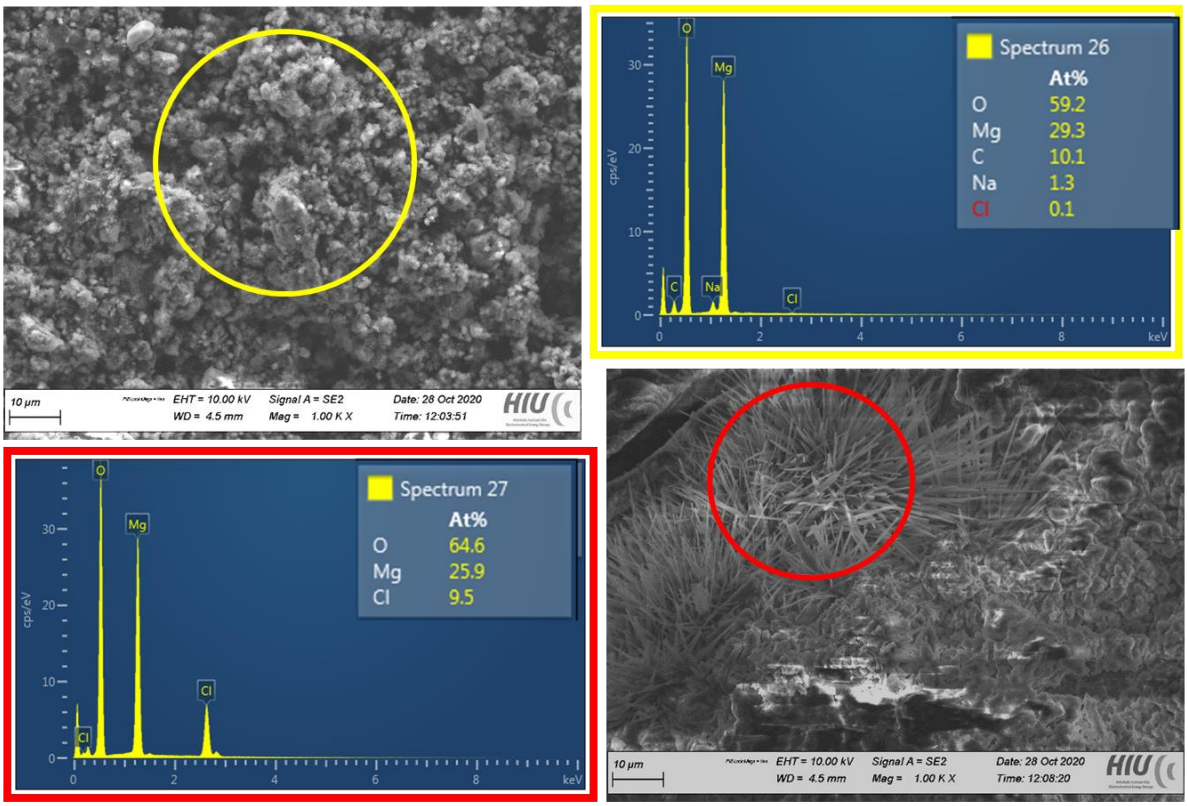


Abbildung 98: *Röntgendiffraktogramme der Kathode vor und nach der Entladung mit verschiedenen Entladestromdichten.*

a) Beispiele der Morphologie und Zusammensetzung der Anode nach dem Entladen



b) Beispiele der Morphologie und Zusammensetzung der Kathode nach dem Entladen

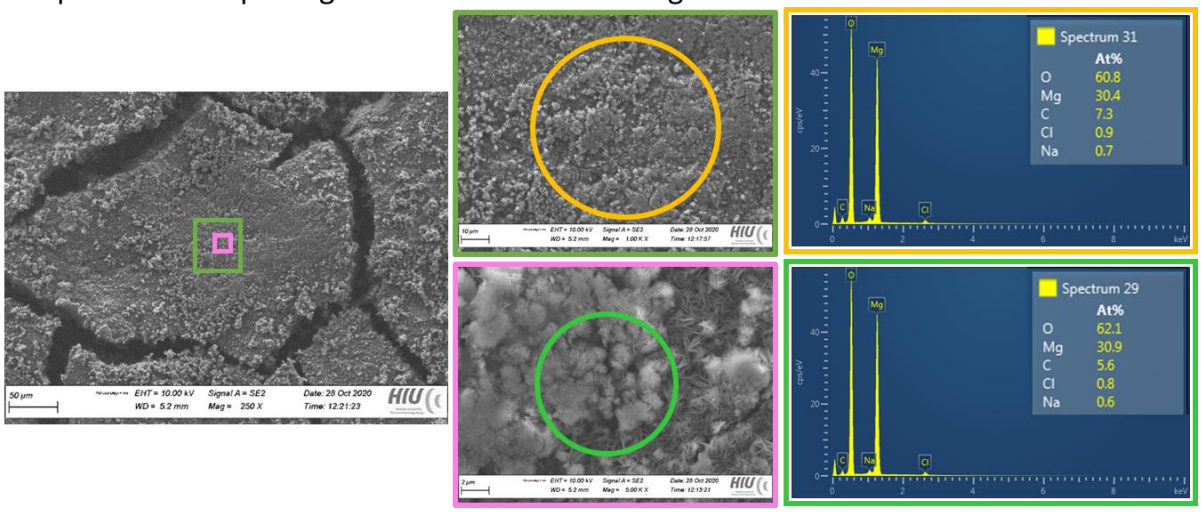


Abbildung 99: *Beispielhafte Darstellung der Morphologie und Zusammensetzung der Oberfläche von a) Anode und b) Kathode nach dem Entladen in 0,5 M NaCl..*

3.2.2. Durchflusszelle

In der Durchflusszelle (vgl. **Kapitel 2.3.2**) wurden die Katalysatoren (Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_3Co_5Gew.-%, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300, Co_$NaBH_4$#1 und die beiden kommerziellen Katalysatoren Pt_3Co_Tanaka und Pt/C(5Gew.-%)) als Kathode eingesetzt. Die Katalysatoren wurden jeweils auf eine mikroporöse Schicht von Freudenberg(H23C4) beschichtet. Für einen Überblick der Zellleistung wurde ein sogenannter „Sequenztest" durchgeführt. Dabei wurden nacheinander verschiedene Entladestromdichten (1, 5, 10, 20 und 30 mA cm^{-2}) für jeweils 5400 Sekunden konstant gehalten und das Potential aufgezeichnet. Anschließend wurden Entladetests für die Entladestromdichte von 10 und 20 mA cm^{-2} für 24 Stunden, bzw. bis die Zellspannung auf 0 V fiel, durchgeführt. Alle getesteten Kathodenmaterialien wiesen eine Aktivmaterialbeladung (Metallpartikel + MWCNT) von 1 mg cm^2 auf. Als Anode wurde immer die Magnesiumlegierung AZ31 eingesetzt.

3.2.2.1. Sequenz-Test

Abbildung 100 zeigt den Verlauf der Zellspannung während dem Sequenztest der verschiedenen hergestellten Kathoden. Es fällt auf, dass bei höheren Entladestromdichten (20 und 30 mA cm^{-2}) der Potentialverlauf eine Art „Rauschen" aufweist. Eine detaillierte Erklärung hierfür befindet sich in **Kapitel 3.2.3**.

Als Blindmessung wurde die Gasdiffusionsschicht von **Freudenberg (H23C4)** mit einer Micro-porösen Schicht ohne Katalysator verwendet. Diese Messung zeigt die niedrigsten Zellspannungen bei den verschiedenen Entladestromdichten. Bereits bei einer Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2} zeigte die GDL eine sehr geringe Zellspannung von 0,119 V und einen Einbruch des Potentials auf 0 V nach nur 30 Minuten. Zusätzlich zeigt der Potentialverlauf bei jeder Entladestromdichte einen stärkeren Potentialeinbruch. Das Zellpotential steigt dann mit der zunehmender Entladedauer langsam wieder an. Dieser Effekt konnte durch die Messung mit Referenzelektrode der Kathode zugeordnet werden (vgl. **Abbildung 101**, schwarze Kurven). Ohne Katalysator ist die Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion deutlich langsamer und es dauert länger bis die Kathode in einem Gleichgewicht zwischen Sauerstoffreduktion und Sauerstofftransport zum Drei-Phasengebiet (Elektrolyt (flüssig), Kathode (fest) und Sauerstoff (gas)) steht. Wird ein Katalysator verwendet, so wird dieser Potentialverlauf nicht mehr beobachtet. Die Freudenberg (H23C4) Kathode zeigt ein durchschnittliches Zellpotential von 1,047, 0,93 und 0,722 V bei den Entladestromdichten von 1, 5 und 10 mA cm^{-2}(vgl. **Tabelle 25**).

Der Pt-freie **Kobalt(oxid)**-Katalysator als Kathode (vgl. **Abbildung 100**, unten rechts, olivgrüne Kurve) zeigt eine höhere Zellspannungen als die Freudenberg-Kathode, allerdings liegen die Zellspannungen je Entladestromdichte um bis zu 0,25 V niedriger im Vergleich mit den auf Pt-basierenden Kathoden (vgl. **Tabelle 25**). Bei einer Entladestromdichte von 30 mA cm^{-2} zeigt der Co_$NaBH_4$#1 Katalysator nach ca. 30 Minuten einen Spannungsabfall, welcher der Mg-Anode zugeordnet wurde (vgl. **Abbildung 101**, olivgrüne Kurven). In **Kapitel 3.2.3** befindet sich dazu eine ausführliche Erklärung mit Diskussion.

Die Kathode mit dem kommerziell erhältlichen **Pt/C**-Katalysator mit einer Pt-Beladung von 5 Gew.-% (vgl. **Abbildung 100**, oben rechts, rote Kurve) zeigt einen nahezu geraden Verlaufen des Zellpotentials bei den Entladestromdichten 1, 5 und 10 mA cm^{-2} mit einer durchschnittlichen Spannung von 1,336, 1,196 und 1,073 V. Bei den Entladestromdichten 20 und 30 mA cm^{-2} sinkt die Zellspannung mit der Entladezeit ab und zeigt eine durchschnittliche Spannung von 0,814 und 0,481 V (vgl. **Tabelle 25**).

Der kommerzielle **Pt_3Co** Katalysator von Tanaka und der synthetisierte **Pt_3Co_$NaBH_4$#3**-Katalysator als Kathoden zeigen bei allen Entladestromdichten die höchsten Zellpotentiale (vgl. **Tabelle 25**). Der Verlauf des Zellpotentials bei den verschiedenen Entladestromdichten ist für beide Katalysatoren nahezu gerade (vgl. **Abbildung 100**, grüne Kurve und dunkel blaue Kurve). Die durchschnittlichen Zellspannungen für den kommerziellen Pt_3Co Katalysator von Tanaka als Kathode liegen bei 1,426 V (1 mA cm^{-2}), 1,283 V (5 mA cm^{-2}), 1,163 V (10 mA cm^{-2}), 0,965 V (20 mA cm^{-2}) und 0,758 V (30 mA cm^{-2}). Die durchschnittlichen Zellspannungen für den Pt_3Co_$NaBH_4$#3-Katalysator als Kathode liegen bei 1,469 V (1 mA cm^{-2}), 1,300 V (5 mA cm^{-2}), 1,156 V (10 mA cm^{-2}), 0,921 V (20 mA cm^{-2}) und 0,679 V (30 mA cm^{-2}).

Der **Pt_3Co** Katalysator mit einer Beladung von **5 Gew.-%** als Kathode zeigt vor allem bei höheren Entladestromdichten höhere Zellpotentiale im Vergleich mit dem kommerziell erhältlichen Pt/C-Katalysator mit einer Pt-Beladung von 5 Gew.-%. Die durchschnittlichen Potentiale liegen in einem ähnlichen Bereich, wie für die Materialien $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 (vgl. **Tabelle 25**). Die durchschnittlichen Zellspannungen für den Pt_3Co Katalysator mit einer Beladung von 5 Gew.-% liegen bei 1,410 V (1 mA cm^{-2}), 1,243 V (5 mA cm^{-2}), 1,081 V (10 mA cm^{-2}), 0,846 V (20 mA cm^{-2}) und 0,559 V (30 mA cm^{-2}). Bei der Entladestromdichte von 30 mA cm^{-2} hat sich in der Messzelle durch Elektrodenablagerungen ein Kurzschluss gebildet, wodurch die Zellspannung auf 0 V fiel (vgl. **Abbildung 100**, hell blaue Kurve).

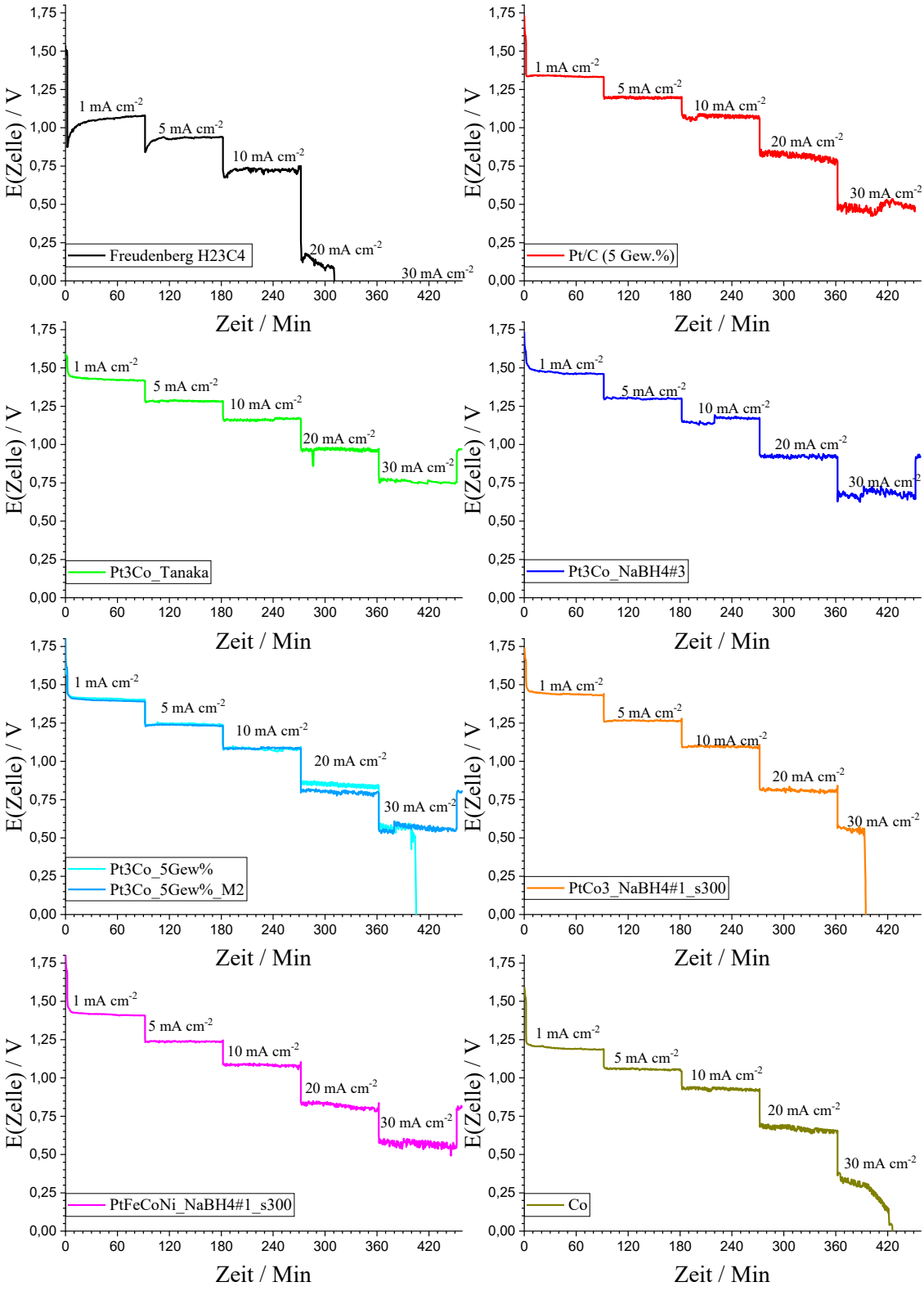


Abbildung 100: *Verlauf der Zellspannung der verschiedenen Kathoden mit einer Aktivmaterialbeladung von 1 mg cm^{-2} während dem Sequenztest (Entladestromdichte von 1, 5, 10, 20 und 30 mA cm^{-2} für jeweils 90 Minuten).*

Bei der Wiederholung der Messung (vgl. **Abbildung 100**, blaue Kurve, M2) konnte der Sequenztest vollständig durchgeführt werden. Die Zellpotentiale liegen bei beiden Messungen sehr nah beieinander, die einzige Ausnahme ist die Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2}, hier ist eine Potentialdifferenz von ca. 45 mV vorhanden.

Der **$PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300** Katalysator als Kathode (vgl. **Abbildung 100**, orangene Kurve) zeigt für alle Entladestromdichten einen nahezu geraden Potentialverlauf. Die durchschnittlichen Zellspannungen liegen bei 1,440 V (1 mA cm^{-2}), 1,265 V (5 mA cm^{-2}), 1,095 V (10 mA cm^{-2}), 0,809 V (20 mA cm^{-2}) und 0,555 V (30 mA cm^{-2}). Bei der Entladestromdichte von 30 mA cm^{-2} hat sich in der Messzelle durch Elektrodenablagerungen ebenfalls ein Kurzschluss gebildet, wodurch die Zellspannung auf 0 V fiel.

Bei dem **PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300** Katalysator als Kathode liegen die durchschnittlichen Zellspannungen bei 1,419 V (1 mA cm^{-2}), 1,237 V (5 mA cm^{-2}), 1,083 V (10 mA cm^{-2}), 0,819 V (20 mA cm^{-2}) und 0,568 V (30 mA cm^{-2}) (vgl. **Tabelle 25**). Für die Entladestromdichten 1, 5 und 10 mA cm^{-2} ist der Potentialverlauf nahezu gerade, bei den Entladestromdichten 20 und 30 mA cm^{-2} sinkt das Potential langsam ab (vgl. **Abbildung 100**, pinke Kurve).

Tabelle 25: *Vergleich der durchschnittlichen Zellpotentiale bei den Entladestromdichten von 1, 5, 10, 20 und 30 mA cm^{-2} für die Kathoden Freudenberg_H23C4 mit den Katalysatoren Pt/C(5Gew.-%), Pt_3Co_Tanaka, Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_3Co_5Gew.-%, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 und Co_$NaBH_4$#1. Bei * markierte Werte, brach die Zellspannung innerhalb der 90 Minuten ein.*

Name	OCV / V	Durchschnittliches Zellpotential bei einer Entladestromdichte von … / V				
		1 mA cm^{-2}	5 mA cm^{-2}	10 mA cm^{-2}	20 mA cm^{-2}	30 mA cm^{-2}
Freudenberg H23C4	1,537	1,047	0,930	0,722	0,119 *	0,000
Pt/C (5 Gew.-%)	1,733	1,336	1,196	1,073	0,814	0,481
Pt_3Co_Tanaka	1,599	1,426	1,283	1,163	0,965	0,758
Pt_3Co_$NaBH_4$#3	1,734	1,469	1,300	1,156	0,921	0,679
Pt_3Co_5Gew.-%	1,672 (1,609)	1,410 (1,399)	1,243 (1,236)	1,081 (1,085)	0,846 (0,799)	0,559 * (0,563)
$PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300	1,743	1,440	1,265	1,095	0,809	0,555 *
PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300	1,805	1,419	1,237	1,083	0,819	0,568
Co_$NaBH_4$#1	1,593	1,195	1,057	0,928	0,668	0,271 *

In **Tabelle 25** sind die durchschnittlichen Zellpotentiale bei den Entladestromdichten von 1, 5, 10, 20 und 30 mA cm^{-2} sowie die Leerlaufspannung (OCV) für die Kathoden Freudenberg_H23C4 mit den Katalysatoren Pt/C(5Gew.-%), Pt_3Co_Tanaka, Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_3Co_5Gew.-%,

$PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 und Co_$NaBH_4$#1 dargestellt. Bei Werten, welche mit einem * markiert sind, brach die Zellspannung innerhalb der 90 Minuten ein und fiel vorzeitig auf 0 V.

In **Abbildung 101** ist für die verschiedenen Katalysatoren als Kathoden [Freudenberg_H23C4, Pt/C(5Gew.-%), Pt_3Co_Tanaka, Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_3Co_5Gew.-%, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 und Co_$NaBH_4$#1] der Verlauf der Zellspannung (oben), der Verlauf des Kathodenpotentials (Mitte) und der Verlauf des Anodenpotentials (unten) dargestellt.

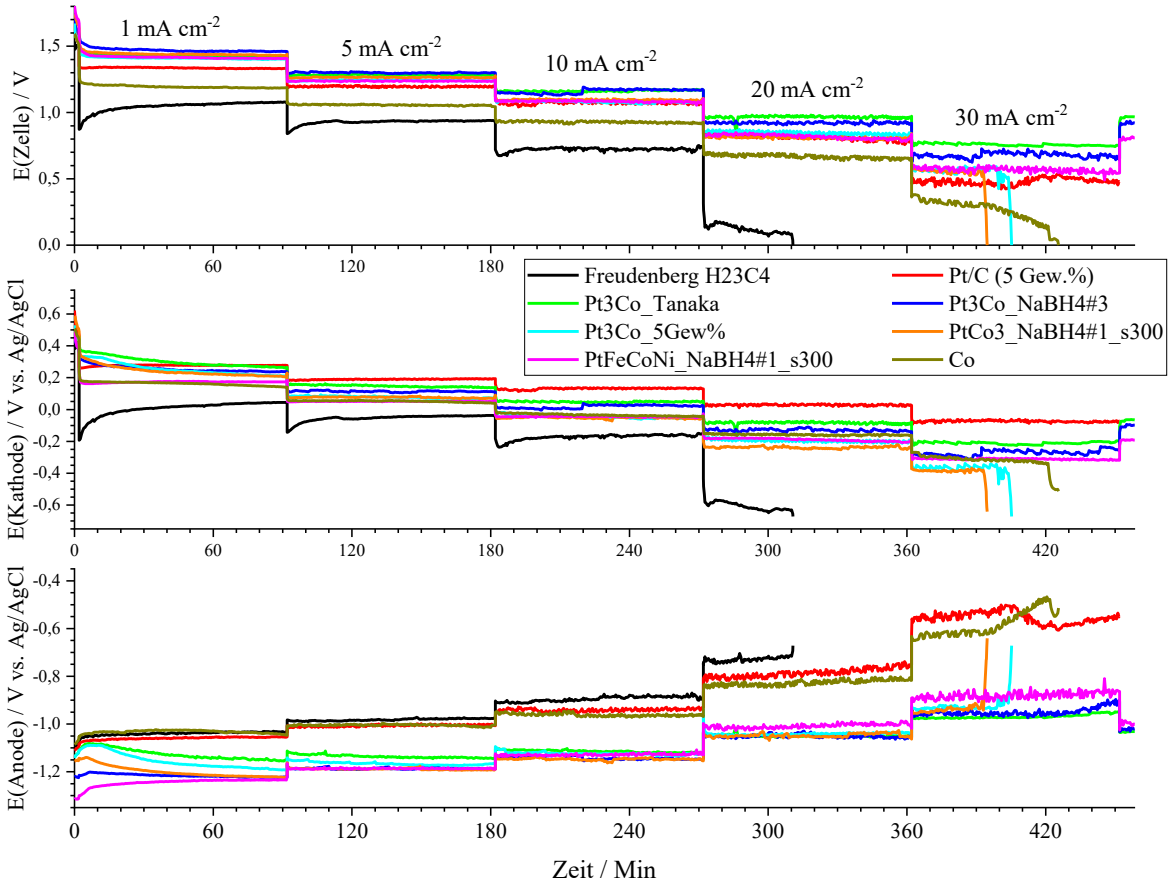


Abbildung 101: *Vergleich des Zellpotentials (oben), des Kathodenpotentials (Mitte) und des Anodenpotentials (unten) der verschiedenen Kathoden mit einer Aktivmaterialbeladung von 1 mg cm^{-2} während dem Sequenztest (Entladestromdichte von 1, 5, 10, 20 und 30 mA cm^{-2} für jeweils 90 Minuten).*

3.2.2.2. Entladekurven bei 10 mA cm^{-2} und 20 mA cm^{-2}

In **Abbildung 102** sind die Entladekurven der verschiedenen Katalysatoren als Kathode in einer wässrigen Magnesium-Luft Batterie bei einer konstanten Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2}, sowie der Verlauf der Anoden- und Kathoden-Potentiale dargestellt. Der **Pt_3Co_$NaBH_4$#3**-Katalysator als Kathode zeigt mit 1,154 V (Durchschnittswert innerhalb der ersten 8 Stunden) die höchste Entladespannung. Alle Entladekurven zeigen nach frühestens 8,5 Stunden einen Einbruch der Zellspannung, welcher der Mg-Anode zugeordnet wurde (vgl. **Abbildung 102**, unten rechts). Die Potentiale der Kathode bleiben über diesen Zeitpunkt hinaus nahezu konstant (vgl. **Abbildung 102**, unten links). Der Katalysator **PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300** als Kathode zeigt diesen Spannungseinbruch als letztes nach etwa 11 Stunden (Δt_{Max}: 2,5 Stunden). Die Entladekurve der GDL von Freudenberg (H23C4) zeigt, wie erwartet, die niedrigste Zellspannung mit 0,856 V (Durchschnittswert innerhalb der ersten 8 Stunden). Sobald die Spannung einbricht, zeigt das Anodenpotential deutlich mehr Rauschen, dies wird ausführlich in **Kapitel 3.2.3** diskutiert.

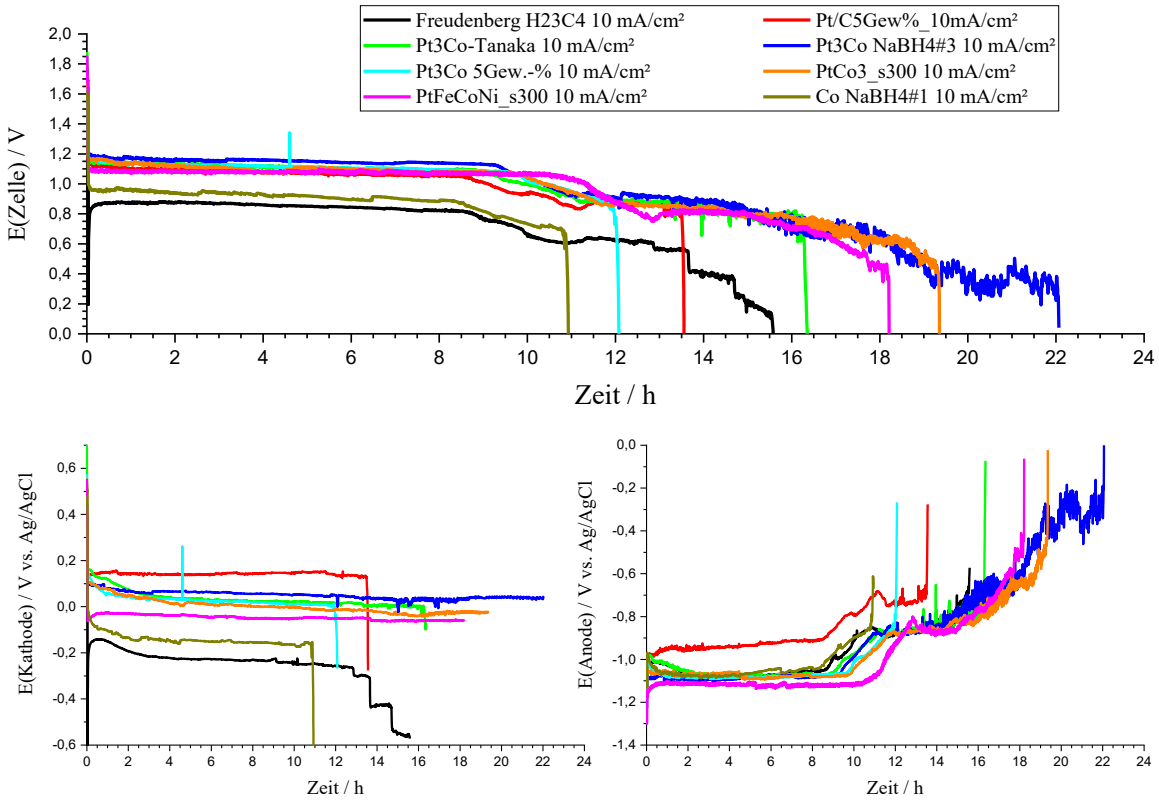


Abbildung 102: *Verlauf der Entladekurven (oben) der verschiedenen Katalysatoren als Kathode in einer wässrigen Magnesium-Luft Batterie sowie Kathodenpotentiale (unten links) und Anodenpotentiale (unten rechts) bei einer konstanten Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} mit AZ31 als Anode und 0,5 molare NaCl-Lösung als Elektrolyt.*

Die Potentiale der Entladekurven bei einer Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} können wie folgt von höchster zu niedrigster Spannung eingeordnet werden: $Pt_3Co_NaBH_4$#3 > Pt_3Co_5Gew.-% > Pt_3Co_Tanaka > $PtCo_3_NaBH_4$#1_s300 > PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 > Pt/C (5Gew.-%) > Co_$NaBH_4$#1 > Freudenberg H23C4. Die durchschnittlichen Werte für die drei Potentiale (Zelle, Kathode und Anode) innerhalb der ersten 8 Stunden sind in **Tabelle 26** angegeben.

Tabelle 26: *Durchschnittliche Potentiale innerhalb der ersten 8 Stunden der verschiedenen Kathodenmaterialien bei einer konstanten Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} mit AZ31 als Anode und 0,5 molare NaCl-Lösung als Elektrolyt.*

Name	Max. Ladung / mAh	Durchschnittliches Potential innerhalb der ersten 8 Stunden bei einer Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} / V (vs. Ag/AgCl)		
		Zellpotential	Kathodenpotential	Anodenpotential
Freudenberg H23C4	122,03	0,856 ± 0,0006	- 0,208 ± 0,0009	- 1,064 ± 0,0007
Pt/C (5 Gew.-%)	106,14	1,080 ± 0,0006	0,142 ± 0,0001	- 0,938 ± 0,0006
Pt_3Co_Tanaka	128,07	1,117 ± 0,0005	0,056 ± 0,0011	- 1,061 ± 0,0007
$Pt_3Co_NaBH_4$#3	172,93	1,154 ± 0,0004	0,067 ± 0,0003	- 1,087 ± 0,0002
Pt_3Co_5Gew.-%	94,53	1,118 ± 0,0005	0,038 ± 0,0007	- 1,080 ± 0,0003
$PtCo_3_NaBH_4$#1_s300	151,65	1,105 ± 0,0007	0,031 ± 0,0009	- 1,074 ± 0,0003
PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300	142,67	1,080 ± 0,0002	- 0,038 ± 0,0002	-1,118 ± 0,0002
Co_$NaBH_4$#1	85,53	0,925 ± 0,0008	- 0,137 ± 0,0007	-1,063 ± 0,0005

Der Verlauf der Entladekurven kann m. A. n. mittels 8 Stufen schematisch erklärt werden (vgl. **Abbildung 103**). Zu Beginn (a) ist die Anodenoberfläche noch frisch poliert. Mit zunehmender Entladedauer löst sich die Elektrode inhomogen auf und es entsteht eine Schicht aus Magnesiumhydroxid, vergleiche mit Position (b) & (c). Durch die ungleichmäßige Auflösung der Anode, bedingt sowohl durch den angelegten Strom und als auch durch Korrosion im Elektrolyten, erscheint eine Stelle, an der das Mg vollständig aufgelöst ist, vergleiche mit Position (d). Nun beginnt das Zellpotential zu sinken, da die Mg-Oberfläche geringer wird, der angelegte Strom jedoch konstant bleibt. Daraus resultierend steigt die Entladestromdichte an der Anode an. An Position (e) zeigt die Anode bereits größere Bereiche, an denen kein Mg mehr verfügbar ist. Es ist möglich, dass auch größere Teile der Anode (roter Bereich bei Position (f)) den elektrischen Kontakt verlieren und mit dem Elektrolyten fortgespült werden. Das Zellpotential sinkt weiter ab, bis nach und nach die Anodenfläche vollständig aufgelöst ist (über Position (g) zu (h)). Zum Schluss steht nur noch die Randfläche, welche durch die Elektrodendicke gegeben ist, zur

Verfügung. Die Dauer dieses Prozesses variiert mit der Dicke der Anode. Diesen Effekt und Verlauf der Entladekurven kann ebenfalls bei einer Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2} beobachtet werden (vgl. **Abbildung 104**, unten rechts).

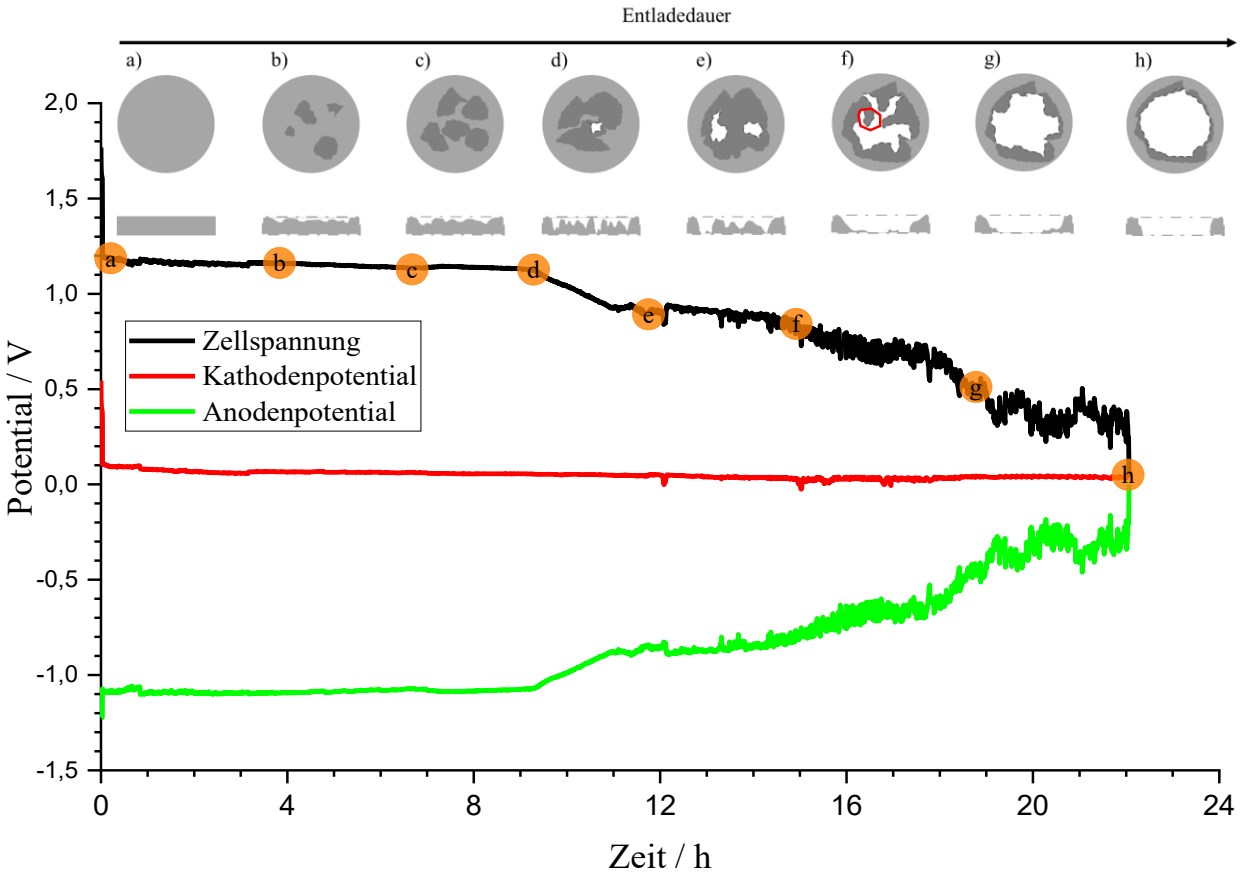


Abbildung 103: *Schema zur Erklärung des Verlaufs der Entladekurve bei einer Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} (Pt/C Kathode (5 Gew.-%)).*

In **Abbildung 104** sind die Entladekurven der verschiedenen Katalysatoren als Kathode in einer wässrigen Magnesium-Luft Batterie bei einer konstanten Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2}, sowie aus dem Drei-Elektrodenaufbau separierten Anoden- und Kathoden-Potentiale dargestellt. Alle Entladekurven zeigen einen leicht sinkenden Verlauf innerhalb der ersten fünf bis sechs Stunden, danach bricht die Zellspannung deutlich ein. Der Katalysator **PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300** als Kathode zeigt mit einem Potentialabfall von – 12,5 % den geringsten Potentialverlust innerhalb der ersten 5 Stunden, dicht gefolgt von dem Pt_3Co_$NaBH_4$#3-Katalysator als Kathode mit – 13,1 %. Die weiteren Kathoden zeigen einen Potentialverlust von – 27,6 % (Freudenberg H23C4), – 17,6 % (Pt/C (5 Gew.-%)), – 16,4 % (Pt_3Co_Tanaka), – 20,4 % (Pt_3Co_5Gew.-%), – 22,1 % ($PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300) und – 22,4 % (Co_$NaBH_4$#1). Der Grund für den Einbruch der

Zellspannung ist hierbei analog zu den Beobachtungen bei der Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} zu sehen. Der Katalysator PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 zeigt diesen Spannungseinbruch, wie schon bei der Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} nach etwa 6,5 Stunden als letzter. Der Pt_3Co_$NaBH_4$#3-Katalysator zeigt mit 0,917 V (Durchschnittswert innerhalb der ersten 4 Stunden) erneut die höchste Entladespannung. Die Verläufe der Kathodenpotentiale (vgl. **Abbildung 104**, unten links) sind für die Katalysatoren Pt/C (5 Gew.-%), PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 und Freudenberg H23C4 nahezu konstant. Das Kathodenpotential sinkt zunächst innerhalb der ersten zwei Stunden, danach bleiben die Potentiale nahezu konstant. Die Entladekurve der GDL von Freudenberg (H23C4) zeigt, wie erwartet, die niedrigste Zellspannung mit 0,583 V (Durchschnittswert innerhalb der ersten 4 Stunden).

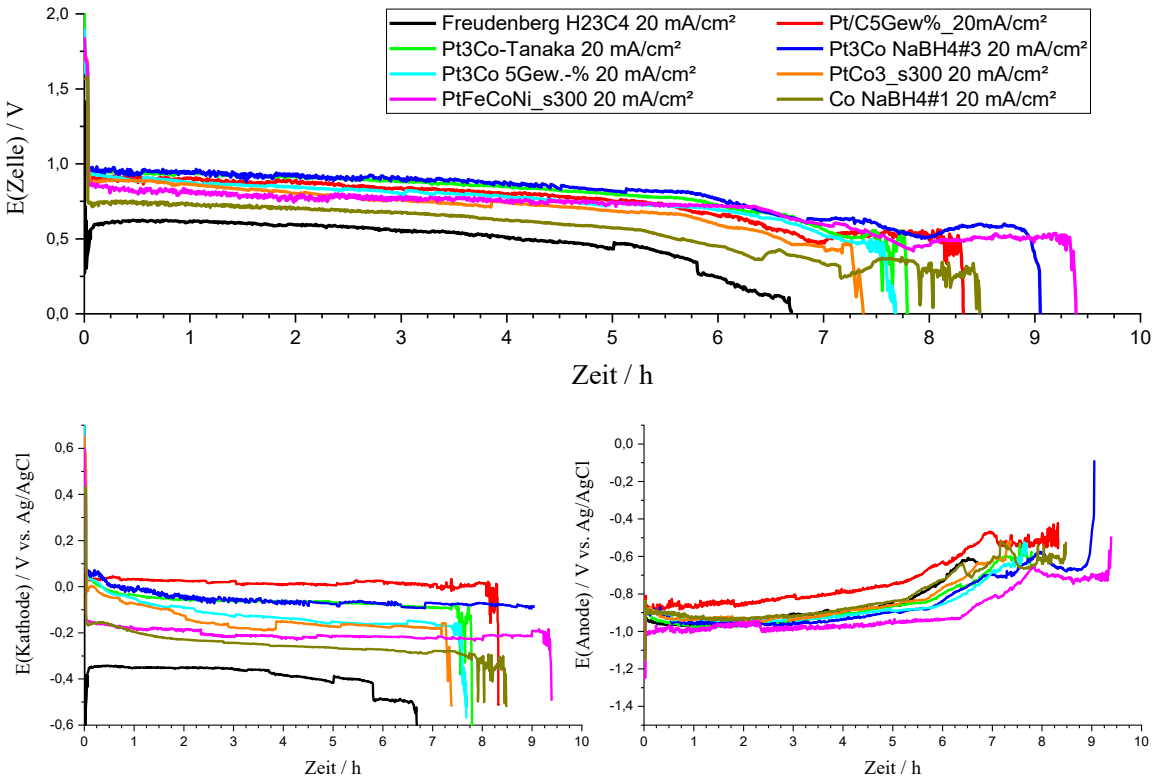


Abbildung 104: *Verlauf des Zellpotentials sowie Kathodenpotential und Anodenpotential bei einer konstanten Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2} mit AZ31 als Anode und 0,5 molare NaCl-Lösung als Elektrolyt.*

Die Potentiale der Entladekurven bei einer Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2} können wie folgt von höchster zu niedrigster Spannung eingeordnet werden: Pt_3Co_$NaBH_4$#3 > Pt_3Co_Tanaka> > Pt/C (5Gew.-%) > Pt_3Co_5Gew.-% > $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300 > PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300

Co_$NaBH_4$#1 > Freudenberg H23C4. Die durchschnittlichen Werte für die drei Potentiale (Zelle, Kathode und Anode) innerhalb der ersten 4 Stunden sind in **Tabelle 27** angegeben.

Bei einigen Messungen wurden 10 mL Aliquote (3 x Mal) des durch die Messzelle geflossenen Elektrolyten entnommen und mittels ICP-OES die Magnesiumkonzentration bestimmt. Die gemittelten Magnesiumkonzentrationen sind in **Abbildung 105** dargestellt, sie liegen bei einer Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} zwischen 4 und 5,5 mg_{Mg} L^{-1} und bei einer Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2} zwischen 5,5 und 8 mg_{Mg} L^{-1}.

Tabelle 27: *Durchschnittliche Potentiale innerhalb der ersten 4 Stunden der verschiedenen Kathodenmaterialien bei einer konstanten Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2} mit AZ31 als Anode und 0,5 molare NaCl-Lösung als Elektrolyt.*

Name	**Max. Ladung / mAh**	**Durchschnittliches Potential innerhalb der ersten 4 Stunden bei einer Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2} / V (vs. Ag/AgCl)**		
		Zellpotential	Kathodenpotential	Anodenpotential
Freudenberg H23C4	104,93	0,583 ± 0,0015	- 0,354 ± 0,0004	- 0,937 ± 0,0011
Pt/C (5 Gew.-%)	130,15	0,864 ± 0,0015	-0,024 ± 0,0004	-0,840 ± 0,0012
Pt_3Co_Tanaka	121,79	0,906 ± 0,0014	- 0,046 ± 0,0011	- 0,952 ± 0,0009
Pt_3Co_$NaBH_4$#3	141,56	0,917 ± 0,0012	- 0,032 ± 0,0016	- 0,949 ± 0,0009
Pt_3Co_5Gew.-%	120,04	0,845 ± 0,0018	- 0,084 ± 0,0021	- 0,930 ± 0,0006
$PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300	114,02	0,807 ± 0,0025	- 0,119 ± 0,0026	- 0,926 ± 0,0007
PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300	146,88	0,788 ± 0,0012	- 0,192 ± 0,0009	- 0,981 ± 0,0007
Co_$NaBH_4$#1	132,59	0,698 ± 0,0016	- 0,219 ± 0,0014	- 0,916 ± 0,0007

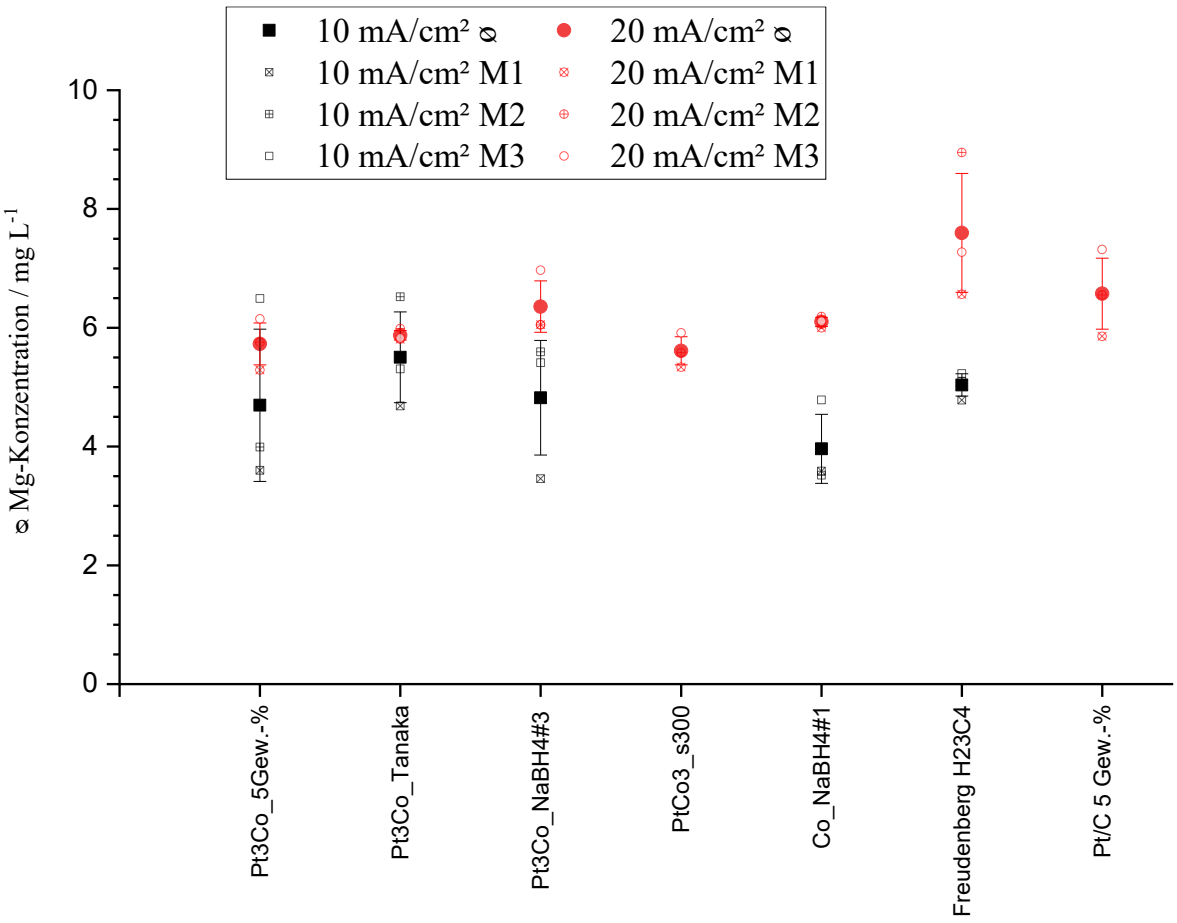


Abbildung 105: *Durchschnittliche Magnesiumkonzentration des Elektrolyten nach durchfliesen der Flusszelle während dem Entladen mit den Entladestromdichten von 10 (schwarz) und 20 (rot) mA cm^{-2} für einige Kathodenmaterialien.*

3.2.3. Diskussion und Fazit

Die Ergebnisse zeigen, dass der Verlauf des pH-Wertes mit dem Verlauf der Entladespannung und dem Mg^{2+}-Gehalt des Elektrolyten korreliert. Ein ruhender Elektrolyt ohne Austausch ist wegen der geringen Löslichkeit des Magnesiumhydroxids problematisch. Dabei hängt der Verlauf des pH-Werts vom Volumen des Elektrolyten, von der Größe der Elektroden sowie von der Entladestromdichte ab. Innerhalb der Testzelle können Konzentrationsschwankungen dazu führen, dass vor Erreichen des pH-Maximums die Zellspannung einbricht. Gerade bei hohen Entladestromdichten ist die Konzentration an Hydroxidionen vor der Kathode besonders hoch. Daraus resuliterenend kann sich eine Magnesiumhydroxidschicht lokal an der Kathode bilden. Die Magnesiumhydroxidschicht ist dafür verantwortlich, dass kein weiterer Sauerstoff aus dem Elektrolyten an den Katalysator auf der Kathode transportiert wird. Fehlt der Sauerstoff an der Kathode bricht die Zellspannung ein, da ein wichtiger Reaktant für die Sauerstoffreduktion fehlt. Möglicherweise kann dieser Effekt reduziert werden, wenn die Kathode nicht vollständig in den Elektrolyten getaucht ist und die Sauerstoffversorgung nicht durch den Elektrolyten erfolgt. Allerdings wäre die Magnesiumhydroxidschicht noch auf dem Katalysator, was ebenfalls zu einer Minderung der Entladespannung führen kann, da aktive Plätze blockiert sein könnten.

Dies bedeutet für eine spätere Anwendung, dass für einen längeren Betrieb ein ständiger Austausch des Elektrolyten notwendig ist. Weitere Zelltests mit verschiedenen Katalysatormaterialien wurden aus diesem Grund an einer Durchflusszelle durchgeführt.

Die Erkenntnisse aus den Ergebnissen des Mg^{2+}-Gehaltes wurden genutzt, um den Einfluss von Magnesium-Ionen auf die elektrochemische Aktivität in der ORR zu untersuchen.

Die Ergebnisse aus den Durchflusszellen mit den verschiedenen Katalysatormaterialien Freudenberg_H23C4, Pt/C (5 Gew.-%), Pt_3Co_Tanaka, Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_3Co_5Gew.-%, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 und Co_$NaBH_4$#1 zeigten, dass deutlich höhere Entladestromdichten möglich sind, wenn die Sauerstoffversorgung nicht über den gelösten O_2 im Elektrolyten erfolgte, sondern über Diffusion aus der Umgebungsluft. Zudem haben die Entladetests gezeigt, dass in einer Magnesium-Luft Durchflusszelle die Magnesiumanode die Zellperformance maßgeblich limitiert. In **Abbildung 106** ist der Vergleich der durchschnittlichen Zellspannung der verschiedenen hergestellten Freudenberg H23C4 Kathoden mit einer Aktivmaterialbeladung von 1 mg cm^{-2} ermittelt aus dem Sequenztest (Entladestromdichte von 1, 5, 10, 20 und 30 mA cm^{-2} für jeweils 90 Minuten) dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Verwendung von Pt-basierte Katalysatoren zu einer deutlichen Steigerung der Zellpotentiale führt.

Der Unterschied zwischen den Pt-basierenden Katalysatoren zeigt sich erst bei höheren Entladestromdichten (20 bzw. 30 mA cm^{-2}), dabei wurden mit der Legierung der Zusammensetzung Pt_3Co die höchsten Zellpotentiale gemessen.

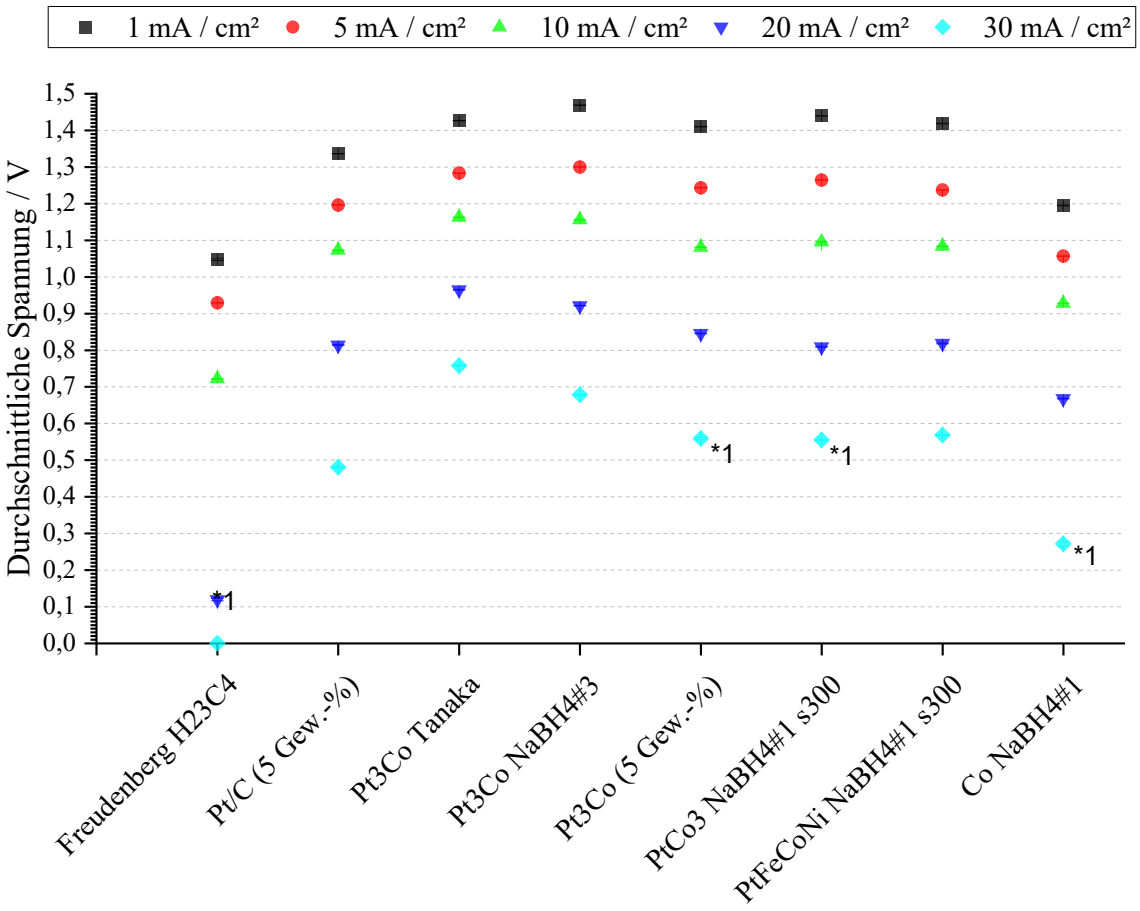


Abbildung 106: *Vergleich der durchschnittlichen Zellspannung der verschiedenen Hergestellten Freudenberg H23C4 Kathoden mit einer Aktivmaterialbeladung von 1 mg cm^{-2} ermittelt aus dem Sequenztest (Entladestromdichte von 1, 5, 10, 20 und 30 mA cm^{-2} für jeweils 90 Minuten). Die Fußnote *1 bedeutet, dass hier die Zellspannung bei der Entladestromdichte von 30 mA cm^{-2} innerhalb 90 Minuten eingebrochen ist.*

Die Entladekurven von allen Katalysatormaterialien zeigten bei höheren Entladestromdichten ein Rauschen, die Entstehung wird im Folgenden beispielhaft für die Sequenztestmessung des kommerziellen Katalysator Pt/C Gew.-%) diskutiert. Hierfür wurde von der Entladekurve das Zeitintervall von Sekunde 24600 (Minute: 410) bis 24700 (Minute: 411,7) stark vergrößert (vgl. **Abbildung 107**). Das Zellpotential (schwarze kurve) zeigt einen zickzackförmigen Verlauf, welcher ebenfalls bei dem Anodenpotential (grüne Kurve) ersichtlich ist. Das Kathodenpotential (rote Kurve) zeigt diesen Verlauf nicht. Dies kann auf die Magnesiumkorrosion und die damit verbundene Wasserstoffentwicklungsreaktion zurückgeführt

werden (vgl. **Kapitel 1.2**), denn bei höheren Entladestromdichten zeigt die Magnesium-Luft Batterie eine deutlich erhöhte Gasentwicklung.

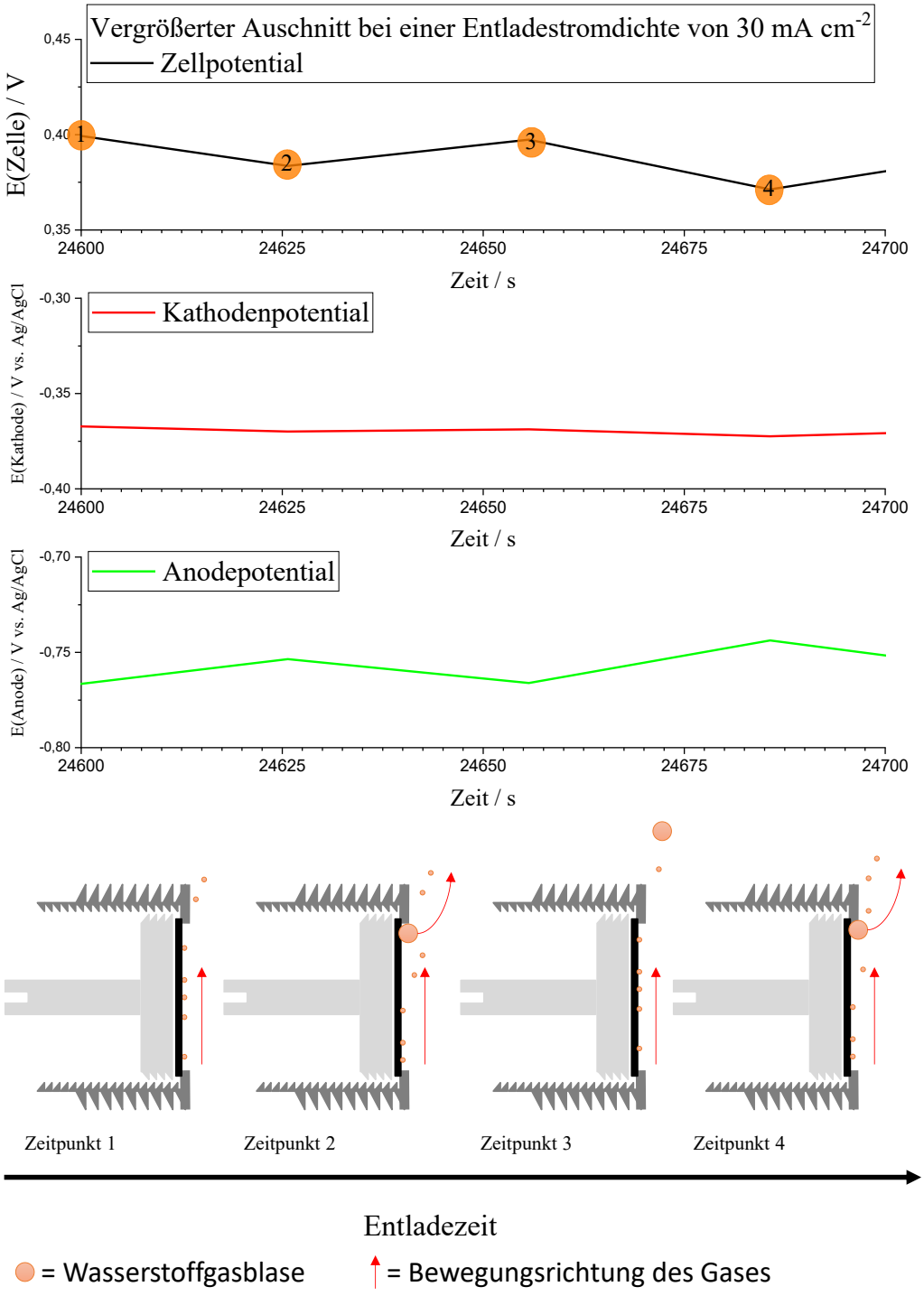


Abbildung 107: *Schema zur Erklärung des Ursprungs für das Rauschen der Entladekurven bei höheren Entladestromdichten (Pt/C Kathode(5 Gew.-%)).*

Es bilden sich viele kleine Gasbläschen auf der Anodenoberfläche (vgl. **Abbildung 107**, unten, Zeitpunkt 1), welche über den Elektrolyten aus der Messzelle entweichen können. Bedingt durch das Zelldesign besteht aber die Möglichkeit, dass sich kleinere Gasblasen zu einer größeren Gasblase am Elektrodenrand verbinden können (vgl. **Abbildung 107**, unten, Zeitpunkt 2). Dadurch reduziert sich die effektive Elektrodenkontaktfläche mit dem Elektrolyten, die angelegte Entladestromdichte bleibt aber konstant. Als Resultat nimmt an der Anode die tatsächlich anliegende Entladestromdichte zu, das Anodenpotential steigt und dadurch sinkt das Zellpotential (vgl. **Abbildung 107**). Erreicht die Gasblase eine kritische Größe, so wird diese über den Elektrolyten aus der Messzelle gespült (vgl. **Abbildung 108** a) und b)) und die ursprüngliche Anodenfläche steht zur Verfügung. Als Folge steigt das Zellpotential wieder an (vgl. **Abbildung 107** Zeitpunkt 3). Bildet sich erneut eine größere Gasblase am Elektrodenrand sinkt das Zellpotential wieder ab (vgl. **Abbildung 107** Zeitpunkt 4). Dieser Verlauf wiederholt sich über die vollständige Entladedauer, was zum beschriebenen Rauschen führt.

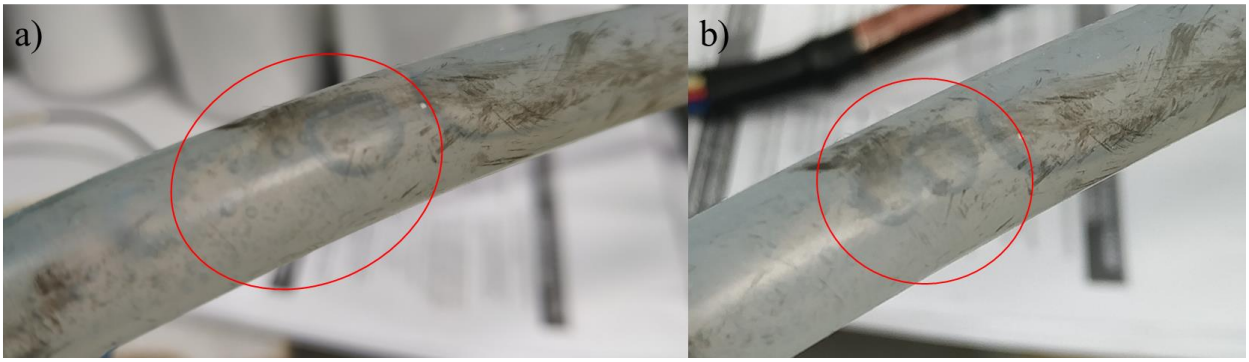


Abbildung 108: *Gasblasen im Elektrolyten direkt nach der Durchflusszelle im Schlauch zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten bei einer Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2}.*

Das Zelldesign der Flusszelle zeigt eine weitere Problematik, welche durch Erhöhung des Elektrolytflusses oder einer Änderung am Zelldesign (Anordnung der Elektroden) vermieden werden könnte. Einzelne Messungen zeigen ein abruptes Ende der Entladung, was auf eine Art Kurzschluss hindeutet (vgl. **Abbildung 101**, **Abbildung 102** und **Abbildung 104**). Dies kann entstehen, indem größere „Anodenteile“ durch Korrosion in den Elektrolyten gelangen, die durch den Fluss nicht hinausgespült werden. Mit zusätzlichen Ablagerungen von Magnesiumhydroxid bildet sich eine Verbindung zwischen Anode und Kathode, welche zu einem abrupten Potentialabfall führt da der Strom nun durch die Zelle ohne Widerstand fließen kann (vgl. **Abbildung 109**, a)). Beim Auseinanderbauen der Messzelle wurden solche Ablagerungen

beobachtet. In **Abbildung 109** b) ist ein Foto der Anode und Kathode vor dem Entladen dargestellt. In **Abbildung 109** c) ist ein beispielhaftes Foto der Anode und Kathode, nachdem ein Kurzschluss entstanden ist, sowie jeweils eine Vergrößerung der Elektrode dargestellt. Deutlich sind die weißen (Magnesiumhydroxid) und grauen (Anodenmaterial AZ31) Ablagerungen zu erkennen.

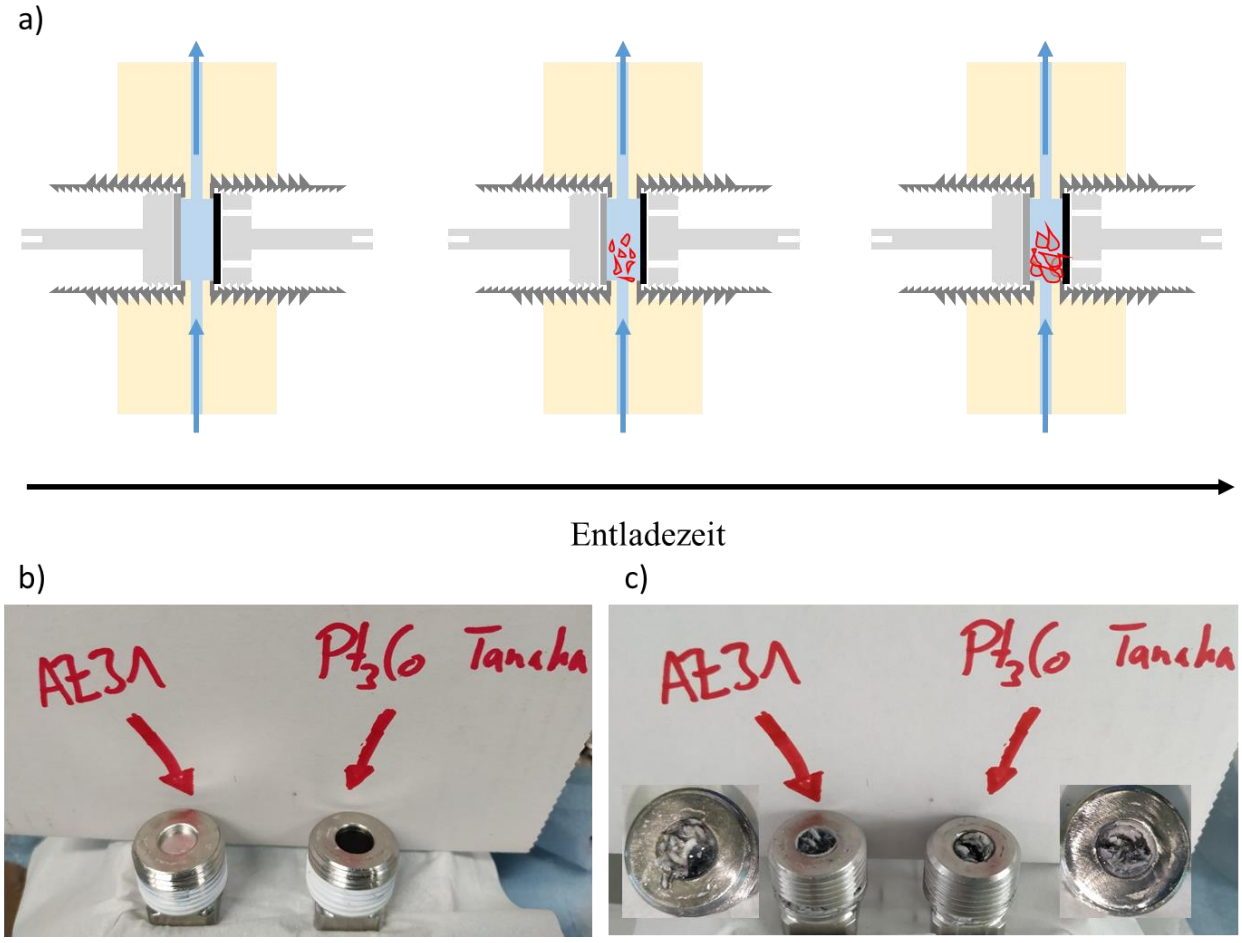


Abbildung 109: *a) schematische Darstellung der Entstehung eins Kurzschlusses, b) Foto von Anode und Kathode vor dem Entladen und c) Foto von Anode und Kathode nach dem ein Kurzschluss entstanden ist.*

4.Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in vier Teilen vorgestellt und diskutiert:

i) Synthese und Materialcharakterisierung (**Kapitel 3.1.1**)

ii) Elektrochemische Untersuchungen und Vergleich der einzelnen Katalysatoren (**Kapitel 3.1.2.2**)

iii) Der Einfluss von Mg-Ionen auf den Katalysator und die Batterieperformance (**Kapitel 3.1.2.6** und **3.2.1**)

iv) Untersuchungen am wässrigen Magnesium-Luft-System (**Kapitel 3.2.2**)

Ausgehend war die Wahl der MWCNTs als Trägermaterial, basierend auf ihrer hohen Resistenz gegenüber Kohlenstoffkorrosion und ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit. Durch die Reduktion der Katalysatorpartikelgröße können deutlich mehr aktive Stellen und Katalysatoroberfläche erzeugt werden, als bei größeren Partikeln bei gleichbleibender Katalysatormasse. Die herausragenden Eigenschaften von Platin in Bezug auf die Sauerstoffreduktionsreaktion werden dabei in Legierungen erhalten oder sogar verbessert. Durch Legierungen kann der Pt-Anteil verringert werden, indem es teilweise durch ein Übergangsmetall (ÜM), wie z.B. Co ersetzt wird. In einer realen Anwendung wie einer Magnesium-Luft Primärbatterie zeigen sich zusätzliche Einflussfaktoren, wie z.B. die Abhängigkeit vom pH-Wert und der Mg-Ionenkonzentration während des Entladeprozesses. Auch abhängig vom Zelldesign können damit unterschiedliche Ergebnisse erzielt werden. In den folgenden Seiten sind die Ergebnisse aus **Kapitel 3** zusammengefasst.

In **Kapitel 3.1.1** wurden die verschiedenen Pt_xCo_y-Katalysatoren mit verschiedenen **Analysemethoden**, wie Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Röntgendiffraktometrie (XRD), Röntgenphotoelektronen-spektroskopie (XPS) und Elektronenmikroskopie (REM, STEM) untersucht. Zusätzlich wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) sowie Stickstoffadsorptionsmessungen durchgeführt. An einigen Proben wurden des Weiteren Infrarot (IR)- und Raman-Messungen durchgeführt. Mittels STEM_HAADF wurde die Hypothese bestätigt, dass nach dem Sintern der Pt-ÜM-Legierungen mit deutlich höheren ÜM-anteil Kern-Schale-Partikel entstehen. Die XRD-Messungen zeigten mit zunehmenden Co-Gehalt eine Verschiebung des Hauptreflexes (Pt[110]) zu höheren Winkeln von ursprünglichen (Pt) 39,56 ° zu 41,36 ° ($PtCo_4$), was die erfolgreiche Bildung der Legierung bedeutet. Die mittels der Scherrer-Gleichung bestimmten mittleren Kristallitgrößen der verschiedenen Pt-Legierungen lagen vor dem

Sintern zwischen 2,4 – 5 nm und nach dem Sintern zwischen 4 – 11 nm. Alle Materialien zeigten im Pt 4f-Spektrum der XPS-Messungen zwei Signale für metallisches Platin bei 71,14 eV (Pt 4 $f_{7/2}$) und 74,52 eV (Pt 4 $f_{5/2}$) mit einer Spin-Bahn Aufspaltung von 3,33 eV (Verhältnis 7/2:5/2 = 4:3). Mit zunehmenden Co-Anteil verschiebt sich die Position zu höheren Bindungsenergien (von 71,4 eV bis zu 71,35 eV), was auf die Veränderung der chemischen Umgebung durch das Co und einer damit einhergehenden Zunahme der Defekten/Fehlstellen des Pt 5d Valenzbandes zurückzufuhren ist, was ebenfalls die erfolgreiche Bildung der bimetallischen Pt_xCo_y-Legierungen bestätigt.

Die Ergebnisse aus den **elektrochemischen Untersuchungen** in 0,1 molarer KOH-Lösung aus **Kapitel 3.1.2.2** zeigen einen Trend, wonach Katalysatoren mit einem hohen Pt-Anteil nach dem Sintern meist eine geringere elektrochemische Aktivität aufwiesen. Dies scheint durch das Kristallwachstum/Partikelwachstum bedingt zu sein, während Katalysatoren mit einem geringen Pt-Anteil nach dem Sintern eine Kern-Schale-Struktur mit einer gesteigerten elektrochemischen Aktivität aufwiesen. Im Kern der Partikel befindet sich Pt und in der Schale das oxidierte Übergangsmetall, allerdings konnten auch Pt-reichere Inseln an der Oberfläche einiger Nanopartikel beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass eine gute katalytische Aktivität mit einem sehr geringen Pt-Anteil erreicht werden kann. Des Weiteren sank für die ungesinterten Materialien das Anfangspotential mit zunehmenden Co-Gehalt (vgl. der Stelle von Pt und Co in der elektrochemischen Spannungsreihe)[17]. Nach dem Sintern zeigen die Katalysatoren mit höheren Co-Gehalt ein deutlich höheres Anfangspotential als zuvor. Besonders drei Materialien sind hier hervorzuheben: Der Katalysator Pt_3Co_$NaBH_4$#2 zeigte die höchste geometrische ORR-Aktivität j_{geo} von – 2,60 mA cm^{-2} und E_{geo} von – 0,091 V vs. Ag/AgCl. Eine ähnliche gute geometrische ORR-Aktivität zeigte der Katalysator $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300 mit einer j_{geo} von – 2,51 mA cm^{-2} und E_{geo} von – 0,071 V vs. Ag/AgCl. Der Katalysator PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 zeigte ähnliche limitierende Ströme und die geometrische ORR-Aktivität j_{geo} von – 2,04 mA cm^{-2} und E_{geo} von – 0,091 V vs. Ag/AgCl. Die Ergebnisse aus **Kapitel 3.1.2.3** zeigen, dass der **Einfluss des Elektrolyten** abhängig von der Zusammensetzung des jeweiligen Katalysators ist. Im Allgemeinen verschlechterte sich die Kinetik in 0,1 molarer NaCl-Lösung im Vergleich zu den anderen Elektrolyten (größere Steigungen der Tafelgeraden). Der Einfluss auf die anderen Parameter war abhängig von der Materialzusammensetzung. Der Katalysator PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 zeigte dabei eine konstant gute Performance in allen drei Elektrolyten. In den Experimenten zur **Katalysatorbeladung** aus **Kapitel 3.1.2.4** konnte gezeigt werden, dass

selbst mit einer Beladung von nur 5 Gew.-% Pt_3Co-Katalysator gute Leistungen erzielt werden können. Der Pt-Gehalt wurde um 87,5 % reduziert, wenn die Katalysatorbeladung von 40 Gew.-% auf 5 Gew.-% verringert wurde. Die limitierende Stromdichte sank um nur 10,3 % und die spezifische Massenaktivität wurde um das 7,2-fache erhöht. Die **Haltbarkeitexperimente** aus **Kapitel 3.1.2.5** zeigen drei Trends auf:

i) In 0,1 molarer KOH-Lösung zeigten alle Katalysatoren zunächst einen Stromanstieg von ca. 1 % innerhalb der ersten 50 Zyklen gefolgt von einem mit steigender Zyklenzahl abfallenden Strom.

ii) In 0,1 molarer NaCl-Lösung verschiebt sich das Anfangspotential mit steigender Zyklenzahl deutlich zu niedrigeren Potentialen.

iii) In beiden Elektrolyten wird der Abstand zwischen Spannungshinlauf und Spannungsrücklauf mit zunehmender Zyklenzahl geringer.

In beiden Elektrolyten zeigten die Katalysatoren $Pt_3Co_NaBH_4$#3 und $PtFeCoNi_NaBH_4$#1_s300 die beste Haltbarkeit. Mittels Raman wurde gezeigt, dass sich das Trägermaterial in 0,1 M KOH, im Vergleich zu den Messungen in 0,1 M NaCl, deutlich veränderte. Dabei sank die Punktdefektdichte und Banddefektdichte, wodurch die kapazitiven Eigenschaften der MWCNTs reduziert wurden und einige Nanopartikel möglicherweise durch die Veränderung im Trägermaterial den Kontakt verloren.

Abschließend zeigten die Ergebnisse der elektrochemischen Aktivitätsmessungen, dass einige der hergestellten Katalysatoren ($Pt_3Co_NaBH_4$_#2/#3, $Pt_2Co_NaBH_4$_#2, $PtCo_3_NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4_NaBH_4$#1_s300, $PtFeCoNi_NaBH_4$#1_s300 und Pt_3Co_5Gew.-%) eine vergleichbare oder bessere katalytische Aktivität aufweisen, als ein kommerziell erhältlicher Pt_3Co-Katalysator (Tanaka, 30 Gew.-% Beladung).

Aus den Messungen in **Kapitel 3.1.2.6** und **3.2.1** zum **Einfluss von Mg^{2+}-Ionen** auf die Aktivität des Katalysatoren sowie auf die wässrige Magnesium-Luft Primärzelle insgesamt ging hervor, dass eine Korrelation zwischen Mg^{2+}-Konzentration und einem Verlust der elektrochemischer Aktivität bzw. einem Einbruch der Batterieperformance besteht. Dabei wurde eine Mg^{2+}-Grenzkonzentration von ca. 20 mg L^{-1} bestimmt, bei höheren Mg-Konzentrationen wurde eine Abnahme der Zellleistung beobachtet. Für stationäre Testzellen limitierte die schlechte Löslichkeit von Magnesiumhydroxid die Funktion der gesamten Batterie, da sich nach kurzer Zeit überall in der Testzelle eine Magnesiumhydroxidschicht gebildet hatte. Diese blockiert die Funktion der Kathode.

Es konnte eine weitere Wechselbeziehung zwischen dem Verlauf des **pH-Wertes und dem Spannungseinbruch der Entladekurve** belegt werden, wie die Ergebnisse aus **Kapitel 3.2.1.1** zeigten. Durch den Wechsel des Zelldesigns von einem stationären Elektrolyten hin zu einer Durchflusszelle konnte der Spannungseinbruch selbst bei einer 6-fach höheren Entladestromdichte verhindert werden.

Die Ergebnisse mit den **Durchflusszellen** aus **Kapitel 3.2.2** zeigten, dass deren Zellperformance nur noch von der Anode limitiert wird. Die Potentiale der Entladekurven bei einer Entladestromdichte von **10 mA cm^{-2}** konnten wie folgt von höchster zu niedrigster Spannung eingeordnet werden: Pt_3Co_$NaBH_4$#3 > Pt_3Co_5Gew.-% > Pt_3Co_Tanaka > $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300 > PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 > Pt/C (5Gew.-%) > Co_$NaBH_4$#1 > Freudenberg H23C4. Die Potentiale der Entladekurven bei einer Entladestromdichte von **20 mA cm^{-2}** konnten wie folgt von höchster zu niedrigster Spannung eingeordnet werden: Pt_3Co_$NaBH_4$#3 > Pt_3Co_Tanaka> > Pt/C (5Gew.-%) > Pt_3Co_5Gew.-% > $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300 > PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 Co_$NaBH_4$#1 > Freudenberg H23C4. Die Magnesiumkonzentration lag bei einer Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} zwischen 4 und 5,5 mg_{Mg} L^{-1} und bei einer Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2} zwischen 5,5 und 8 mg_{Mg} L^{-1}.

In der Summe wurden erfolgreich neue Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion in wässrigen Magnesium-Luft Primärzellen synthetisiert, charakterisiert und getestet. Dabei zeigte der Pt_3Co-Katalysator in vielen Bereichen eine herausragende Aktivität, die vergleichbare kommerzielle Katalysatoren übertraf. Katalysatoren mit einem deutlich niedrigeren Pt-Gehalt konnten ebenfalls durch Sintern zu einer ähnlichen guten Aktivität verholfen werden, wie z.B. die Katalysatoren $PtCo_3$ oder PtFeCoNi.

Die Untersuchungen mit dem PtFeCoNi-Katalysator führen zu der Frage, inwiefern andere auch Mehrkomponentenlegierungen mit unterschiedlichen Übergangsmetallen für die Sauerstoffreduktionsreaktion geeignet sind.[97] [216] Weiterführende Experimente zeigten, dass der gesinterte PtFeCoNi-Katalysator auch für die Sauerstoffentwicklungsreaktion geeignet ist (vgl. **Abbildung 110**). Hierfür wurde die Differenz zwischen dem geometrischen Potential $E_{1/2}$ und dem Potential E_{10}, bei dem eine OER-Stromdichte von 10 mA cm^{-2} erreicht wurde, ermittelt. Der Wert ΔE von 0,895 V liegt in einem vergleichbaren Bereich zwischen reinen Edelmetall- und Übergangsmetall- Katalysatoren.[217] [218] Die Verwendung von geeigneten bifunktionalen Katalysatoren öffnet neue Möglichkeiten für die Entwicklung einer wieder aufladbaren wässrigen

Magnesium-Luft Batterie, allerdings müsste die Bildung von dem schwerlöslichen Magnesiumhydroxid verhindert werden. Es wäre diesem Zusammenhang lohnenswert, die hergestellten Katalysatoren in anderen Metall-Luft-Systemen sowie in Brennstoffzellen auf Ihre Eignung zu untersuchen.

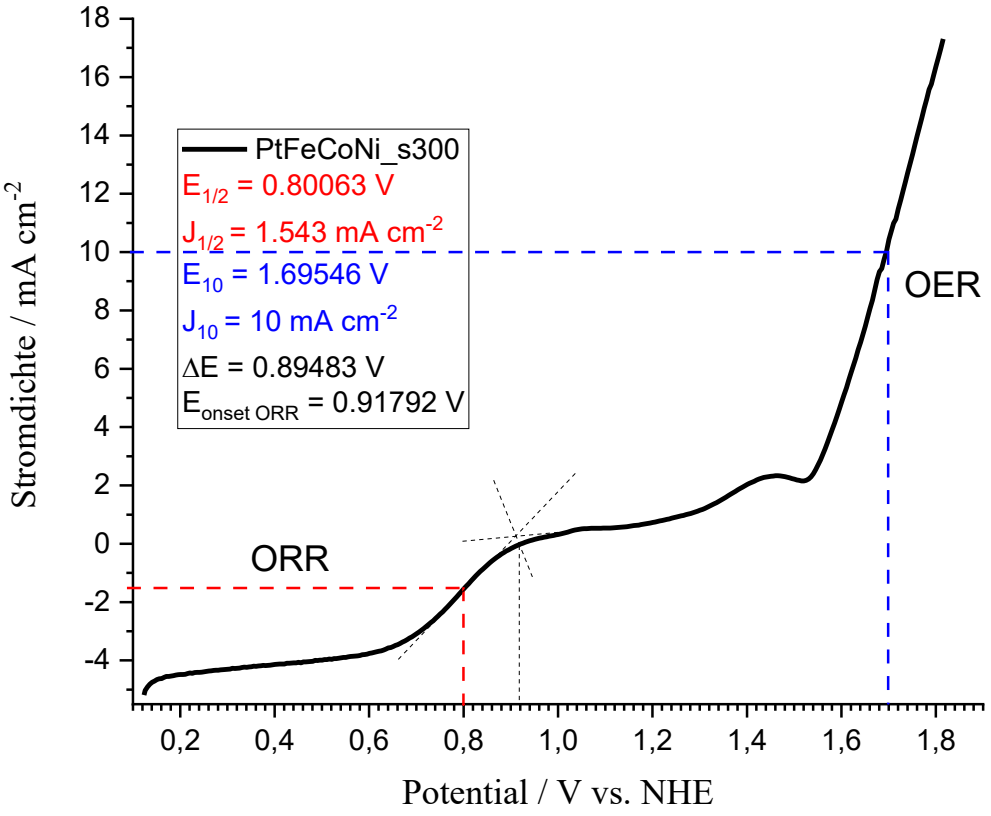


Abbildung 110: *RDE-Messung von dem Katalysator PtFeCoNi @ MWCNT $NaBH_4$#1 s300 zur Überprüfung eines Möglichen Einsatzes als bifunktionaler Katalysator in ORR und OER.*

5.Literaturverzeichnis

[1] A. Volta, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1800**, *90*, 403.

[2] M. Winter, R. J. Brodd, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4245.

[3] H. Eichlseder, M. Klell, *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik. Erzeugung, Speicherung, Anwendung,* 1. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage, Wiesbaden, Wiesbaden, **2008**.

[4] W. R. Grove, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1839**, *14*, 127.

[5] F. Cheng, J. Chen, *Chemical Society reviews* **2012**, *41*, 2172.

[6] G. W. Heise, E. A. Schumacher, *Transactions of The Electrochemical Society* **1932**, *62*, 383.

[7] E. A. Schumacher, G. W. Heise, *Journal of The Electrochemical Society* **1952**, *99*, 191C.

[8] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries. Chapter 13 -"Zinc/Air Batteries - Button Configuration",* 3. Aufl., McGraw-Hill, New York, London, **2002**.

[9] Y. Li, H. Dai, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5257.

[10] V. Caramia, B. Bozzini, *Mater Renew Sustain Energy* **2014**, *3*, 2265.

[11] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries. Chapter 16 -"Reserve Batteries - Introduction",* 3. Aufl., McGraw-Hill, New York, London, **2002**.

[12] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries. Chapter 38 -"Metal/Air Batteries",* 3. Aufl., McGraw-Hill, New York, London, **2002**.

[13] C. Daniel, J. O. Besenhard, *Handbook of battery materials. Chapter 22 - "Metal-Air Batteries",* 2. Aufl., Wiley-VCH; [Chichester : John Wiley, Weinheim, **2011**.

[14] T. Zhang, Z. Tao, J. Chen, *Materials Horizons* **2014**, *1*, 196.

[15] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics. "Abundance of Elements in the Earth´s Crust and in the Sea",* 89. Aufl., CRC, Boca Raton, Fla., London, **2008**.

[16] Y.-J. Wang, B. Fang, D. Zhang, A. Li, D. P. Wilkinson, A. Ignaszak, L. Zhang, J. Zhang, *Electrochem. Energ. Rev.* **2018**, *1*, 1.

[17] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics. Petr Vanýsek - "Electrochemical Series",* 89. Aufl., CRC, Boca Raton, Fla., London, **2008**.

[18] L. D. Chen, J. K. Nørskov, A. C. Luntz, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 19660.

[19] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*. *Kapitel 7.2 - "Physikalisch-chemische Grundlagen der Elektrolyse"*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2018**.

[20] J. Töpler, J. Lehmann, *Wasserstoff und Brennstoffzelle*. *Kapitel 11- "Elektrolyse-Verfahren",* 2. Aufl., Springer Vieweg, Berlin, Germany, **2017**.

[21] E. Riedel, *Anorganische Chemie*. *Kapitel 3.8.10 - "Die Elektrolyse",* 6. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2004**.

[22] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie,* 4. Aufl., Wiley-VCH-Verlag GmbJ &Co. KGaA, Weinheim, **2005**.

[23] B. Vaghefinazari, D. Höche, S. V. Lamaka, D. Snihirova, M. L. Zheludkevich, *Journal of Power Sources* **2020**, *453*, 227880.

[24] E. Ghali, W. Dietzel, K.-U. Kainer, *Journal of Materials Engineering and Performance* **2004**, *13*, 7.

[25] P. Pedeferri, L. Lazzari, M. Pedeferri, *Corrosion science and engineering*. *Chapter 4- "Pourbaix Diagrams"*, Springer, Cham, Switzerland, **2018**.

[26] P. Pedeferri, L. Lazzari, M. Pedeferri, *Corrosion science and engineering*. *Chapter 1 - "General Prinziples of Corrosion"*, Springer, Cham, Switzerland, **2018**.

[27] G. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mater.* **2003**, *5*, 837.

[28] D. Höche, C. Blawert, S. V. Lamaka, N. Scharnagl, C. Mendis, M. L. Zheludkevich, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2016**, *18*, 1279.

[29] P. Pedeferri, L. Lazzari, M. Pedeferri, *Corrosion science and engineering*. *Chapter 11- "Pitting Corrosion"*, Springer, Cham, Switzerland, **2018**.

[30] A. Atrens, G.-L. Song, F. Cao, Z. Shi, P. K. Bowen, *Journal of Magnesium and Alloys* **2013**, *1*, 177.

[31] S. Bender, J. Goellner, A. Heyn, S. Schmigalla, *Materials and Corrosion* **2011**, *5*, n/a-n/a.

[32] G. S. Frankel, S. Fajardo, B. M. Lynch, *Faraday discussions* **2015**, *180*, 11.

[33] T. Zheng, Y. Hu, Y. Zhang, S. Yang, F. Pan, *Materials & Design* **2018**, *137*, 245.

[34] M. Yuasa, X. Huang, K. Suzuki, M. Mabuchi, Y. Chino, *Mater. Trans.* **2014**, *55*, 1202.

[35] Y. Ma, N. Li, D. Li, M. Zhang, X. Huang, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 2346.

[36] N. Wang, R. Wang, Y. Feng, W. Xiong, J. Zhang, M. Deng, *Corrosion Science* **2016**, *112*, 13.

[37] Y. Feng, W. Xiong, J. Zhang, R. Wang, N. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 8658.

[38] N. Wang, Y. Mu, W. Xiong, J. Zhang, Q. Li, Z. Shi, *Corrosion Science* **2018**, *144*, 107.

[39] N. Wang, R. Wang, C. Peng, B. Peng, Y. Feng, C. Hu, *Electrochimica Acta* **2014**, *149*, 193.

[40] M. Deng, D. Höche, S. V. Lamaka, D. Snihirova, M. L. Zheludkevich, *Journal of Power Sources* **2018**, *396*, 109.

[41] S. Cheng, W. Cheng, X. Gu, H. Yu, Z.-F. Wang, H. Wang, L. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *823*, 153779.

[42] M. Yuasa, X. Huang, K. Suzuki, M. Mabuchi, Y. Chino, *Journal of Power Sources* **2015**, *297*, 449.

[43] H. Xiong, K. Yu, X. Yin, Y. Dai, Y. Yan, H. Zhu, *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *708*, 652.

[44] H. Xiong, H. Zhu, J. Luo, K. Yu, C. Shi, H. Fang, Y. Zhang, *J. of Materi Eng and Perform* **2017**, *26*, 2901.

[45] Z. Li, H. Wang, J. Li, Y. Zhuang, J. Gao, H. Li, W. Cheng, *Adv. Eng. Mater.* **2020**, 1901332.

[46] X. Chen, Q. Zou, Q. Le, J. Hou, R. Guo, H. Wang, C. Hu, L. Bao, T. Wang, D. Zhao et al., *Journal of Power Sources* **2020**, *451*, 227807.

[47] N. A. Anastasijević, V. Vesović, R. R. Adžić, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *229*, 305.

[48] Q. He, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F1504-F1539.

[49] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, *Advances in Physical Chemistry* **2012**, *2012*, 1.

[50] C. F. Zinola, A. J. Arvia, G. L. Estiu, E. A. Castro, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7566.

[51] L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma, Z. Hu, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2011**, *50*, 7132.

[52] L. Wang, H. Dong, Z. Guo, L. Zhang, T. Hou, Y. Li, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 17427.

[53] X. Bo, L. Guo, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, *15*, 2459.

[54] Z. Wu, M. Song, J. Wang, X. Liu, *Catalysts* **2018**, *8*, 196.

[55] M. Wassner, M. Eckardt, A. Reyer, T. Diemant, M. S. Elsaesser, R. J. Behm, N. Hüsing, *Beilstein journal of nanotechnology* **2020**, *11*, 1.

[56] J. C. Carrillo-Rodríguez, I. L. Alonso-Lemus, A. A. Siller-Ceniceros, E. Martínez G, P. Pizá-Ruiz, G. Vargas-Gutiérrez, F. J. Rodríguez-Varela, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 30383.

[57] M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, T. Morishita, *Carbon* **2018**, *132*, 104.

[58] N. Zhao, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, 10626.

[59] L. Xia, H. Huang, Z. Fan, D. Hu, D. Zhang, A. S. Khan, M. Usman, L. Pan, *Materials & Design* **2019**, *182*, 108048.

[60] X. Sun, Y. Zhang, P. Song, J. Pan, L. Zhuang, W. Xu, W. Xing, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1726.

[61] H. Wang, A. Kong, *Materials Letters* **2014**, *136*, 384.

[62] K. Kakaei, A. Balavandi, *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *490*, 819.

[63] J. Zhao, C. R. Cabrera, Z. Xia, Z. Chen, *Carbon* **2016**, *104*, 56.

[64] J. Wu, C. Jin, Z. Yang, J. Tian, R. Yang, *Carbon* **2015**, *82*, 562.

[65] J. Wu, Z. Yang, X. Li, Q. Sun, C. Jin, P. Strasser, R. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9889.

[66] R. Li, Z. Wei, X. Gou, W. Xu, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 9978.

[67] J. Wu, R. Yang, W. Yan, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 12941.

[68] Y. Zhang, N. Huang, S. Qiao, J. Zhang, Z. Gao, Z. Qiu, S. Zhou, X. Jiang, *Mod. Phys. Lett. B* **2019**, *33*, 1950046.

[69] M. Klingele, C. Pham, K. R. Vuyyuru, B. Britton, S. Holdcroft, A. Fischer, S. Thiele, *Electrochemistry Communications* **2017**, *77*, 71.

[70] F. Böttger-Hiller, A. Mehner, S. Anders, L. Kroll, G. Cox, F. Simon, S. Spange, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10568.

[71] J. C. Carrillo-Rodríguez, I. L. Alonso-Lemus, L. de La Torre Saenz, B. Escobar-Morales, A. M. Garay-Tapia, F. J. Rodríguez-Varela, *ECS Trans.* **2019**, *92*, 679.

[72] L. M. Rivera, S. Fajardo, M. D. C. Arévalo, G. García, E. Pastor, *Catalysts* **2017**, *7*, 278.

[73] K. Zeng, J. Su, X. Cao, X. Zheng, X. Li, J.-H. Tian, C. Jin, R. Yang, *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *824*, 153908.

[74] S. Akula, B. Balasubramaniam, P. Varathan, A. K. Sahu, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 3253.

[75] S. Akula, V. Parthiban, S. G. Peera, B. P. Singh, S. R. Dhakate, A. K. Sahu, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, F568-F576.

[76] X. Yue, S. Huang, Y. Jin, P. K. Shen, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 2228.

[77] S. N. Goubert-Renaudin, A. Wieckowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *652*, 44.

[78] R. Sirirak, B. Jarulertwathana, V. Laokawee, W. Susingrat, T. Sarakonsri, *Res Chem Intermed* **2017**, *43*, 2905.

[79] Y. Xue, S. Sun, Q. Wang, Z. Dong, Z. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 10595.

[80] X.-H. Yan, P. Prabhu, H. Xu, Z. Meng, T. Xue, J.-M. Lee, *Small Methods* **2020**, *4*, 1900575.

[81] M. Song, Y. Song, W. Sha, B. Xu, J. Guo, Y. Wu, *Catalysts* **2020**, *10*, 141.

[82] P. Lang, N. Yuan, Q. Jiang, Y. Zhang, J. Tang, *Energy Technol.* **2019**, *8*, 1900984.

[83] H. Erikson, A. Sarapuu, J. Solla-Gullón, K. Tammeveski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, *780*, 327.

[84] F. I. Pires, H. M. Villullas, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 17052.

[85] H. Cruz-Martínez, M. M. Tellez-Cruz, O. Solorza-Feria, P. Calaminici, D. I. Medina, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**.

[86] G. Bampos, L. Sygellou, S. Bebelis, *Catalysis Today* **2019**.

[87] L. E. Betancourt, A. Rojas-Pérez, I. Orozco, A. I. Frenkel, Y. Li, K. Sasaki, S. D. Senanayake, C. R. Cabrera, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**.

[88] M. Beltrán-Gastélum, M. I. Salazar-Gastélum, J. R. Flores-Hernández, G. G. Botte, S. Pérez-Sicairos, T. Romero-Castañon, E. Reynoso-Soto, R. M. Félix-Navarro, *Energy* **2019**, *181*, 1225.

[89] E. Negro, A. Bach Delpeuch, K. Vezzu, S. Polizzi, F. Bertasi, G. Nawn, G. Pagot, V. Di Noto, *ECS Trans.* **2016**, *72*, 1.

[90] T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Markovic, P. N. Ross, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3765.

[91] O. G, B. G, E. B, T. Takeguchi, *Mong. J. Chem.* **2018**, *18*, 36.

[92] J. Wang, F. Chen, Y. Jin, R. L. Johnston, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17828.

[93] G. Darabdhara, M. R. Das, M. A. Amin, G. A. Mersal, N. Y. Mostafa, S. S. Abd El-Rehim, S. Szunerits, R. Boukherroub, *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 1424.

[94] H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 73.

[95] X. Chen, R. Hu, F. Sun, *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **2018**, *10*, 54301.

[96] M. A. Hernández-Rodríguez, M. C. Goya, M. C. Arévalo, J. L. Rodríguez, E. Pastor, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 19789.

[97] X. Ren, Q. Lv, L. Liu, B. Liu, Y. Wang, A. Liu, G. Wu, *Sustainable Energy Fuels* **2020**, *4*, 15.

[98] S. TANG, G. SUN, J. QI, S. SUN, J. GUO, Q. XIN, G. M. HAARBERG, *Chinese Journal of Catalysis* **2010**, *31*, 12.

[99] A. Bharti, G. Cheruvally, *Journal of Power Sources* **2017**, *360*, 196.

[100] S. L. Knupp, W. Li, O. Paschos, T. M. Murray, J. Snyder, P. Haldar, *Carbon* **2008**, *46*, 1276.

[101] T. Yamada, H. Yabutani, T. Saito, C. Y. Yang, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 265707.

[102] J. Lee, K. Kim, W. I. Park, B.-H. Kim, J. H. Park, T.-H. Kim, S. Bong, C.-H. Kim, G. Chae, M. Jun et al., *Nano letters* **2012**, *12*, 6078.

[103] L. Li, L. Hu, J. Li, Z. Wei, *Nano Res.* **2015**, *8*, 418.

[104] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H. J. Bongard, A. A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer, *Beilstein journal of nanotechnology* **2014**, *5*, 44.

[105] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan, *Top Catal* **2007**, *46*, 285.

[106] K. Yu, D. J. Groom, X. Wang, Z. Yang, M. Gummalla, S. C. Ball, D. J. Myers, P. J. Ferreira, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5540.

[107] S. Cherevko, N. Kulyk, K. J. Mayrhofer, *Nano Energy* **2016**, *29*, 275.

[108] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel cell systems explained,* 2. Aufl., Wiley, Chichester, **2003**.

[109] N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, *Journal of Power Sources* **2009**, *194*, 130.

[110] U.S. Ameican Department of Energy, "Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan - Section 3.4 Fuel Cells, 2016", zu finden unter https://www.energy.gov/eere/fuelcells/downloads/fuel-cell-technologies-office-multi-year-research-development-and-22, **2016**, Zuletzt geprüft am 20.03.2020.

[111] S. Yu, F. Li, H. Yang, G. Li, G. Zhu, J. Li, L. Zhang, Y. Li, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 29971.

[112] M. Watanabe, H. Yano, H. Uchida, D. A. Tryk, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, *819*, 359.

[113] Y. Luo, N. Alonso-Vante, *Electrochimica Acta* **2015**, *179*, 108.

[114] Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, P. Shi, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1093.

[115] Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1113.

[116] E. Bertin, A. Münzer, S. Reichenberger, R. Streubel, T. Vinnay, H. Wiggers, C. Schulz, S. Barcikowski, G. Marzun, *Applied Surface Science* **2019**, *467-468*, 1181.

[117] K. A. Kuttiyiel, K. Sasaki, G.-G. Park, M. B. Vukmirovic, L. Wu, Y. Zhu, J. G. Chen, R. R. Adzic, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2017**, *53*, 1660.

[118] Y. Xiong, M. You, F. Liu, M. Wu, C. Cai, L. Ding, C. Zhou, M. Hu, W. Deng, S. Wang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 2490.

[119] A. Laghrissi, M. Es-Souni, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4355.

[120] J. Wu, S. Shan, H. Cronk, F. Chang, H. Kareem, Y. Zhao, J. Luo, V. Petkov, C.-J. Zhong, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14128.

[121] X. Zhong, Y. Qin, X. Chen, W. Xu, G. Zhuang, X. Li, J. Wang, *Carbon* **2017**, *114*, 740.

[122] Y. Lu, Y. Jiang, W. Chen, *Nano Energy* **2013**, *2*, 836.

[123] Y. Liu, L. Du, F. Kong, G. Han, Y. Gao, C. Du, P. Zuo, G. Yin, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 1295.

[124] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, *629*, 87.

[125] Q. Zhao, C. Wang, H. Wang, J. Wang, Y. Tang, Z. Mao, K. Sasaki, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 3728.

[126] M. Vargas-Ordaz, I. Velázquez-Hernández, J. A. Bañuelos, J. Ledesma-García, L. Álvarez-Contreras, N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, *Materials Today Energy* **2019**, *14*, 100335.

[127] Z. Cui, M. Yang, H. Chen, M. Zhao, F. J. DiSalvo, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3356.

[128] H. Liu, F. Ye, Q. Yao, H. Cao, J. Xie, J. Y. Lee, J. Yang, *Scientific reports* **2014**, *4*, 3969.

[129] S. Yu, Q. Lou, K. Han, Z. Wang, H. Zhu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 13365.

[130] S. Yin, Y. Ding, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2020**.

[131] C. Cui, M. Sun, X. Zhu, J. Han, H. Wang, Q. Ge, *Catalysts* **2020**, *10*, 156.

[132] S. Henning, H. Ishikawa, L. Kühn, J. Herranz, E. Müller, A. Eychmüller, T. J. Schmidt, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2017**, *56*, 10707.

[133] H. Park, K. M. Kim, H. Kim, D.-K. Kim, Y. S. Won, S.-K. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* **2018**, *35*, 1547.

[134] B. P. Vinayan, R. I. Jafri, R. Nagar, N. Rajalakshmi, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 412.

[135] B. P. Vinayan, S. Ramaprabhu, *Nanoscale* **2013**, *5*, 5109.

[136] H. M. Alfaro-López, M. A. Valdés-Madrigal, H. Rojas-Chávez, H. Cruz-Martínez, M. A. Padilla-Islas, M. M. Tellez-Cruz, O. Solorza-Feria, *Catalysts* **2020**, *10*, 170.

[137] F. Kong, Z. Ren, M. Norouzi Banis, L. Du, X. Zhou, G. Chen, L. Zhang, J. Li, S. Wang, M. Li et al., *ACS Catal.* **2020**, 4205.

[138] Y. Liu, H. Chen, C. Tian, D. Geng, D. Wang, S. Bai, *Electrocatalysis* **2019**, *10*, 613.

[139] Z. Yang, L. Shang, X. Xiong, R. Shi, G. I. N. Waterhouse, T. Zhang, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2019**.

[140] Z. Liu, Y. Yin, D. Yang, C. Zhang, P. Ming, B. Li, S. Yang, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 6287.

[141] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, C. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1808.

[142] C. Zhang, X. Shen, Y. Pan, Z. Peng, *Front. Energy* **2017**, *11*, 268.

[143] A. Mahata, A. S. Nair, B. Pathak, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4835.

[144] C. Breitkopf, K. Swider-Lyons, *Springer handbook of electrochemical energy*, Springer, Berlin, **2017**.

[145] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods*. *Fundamentals and applications,* 2. Aufl., John Wiley, New York, Chichester, **2001**.

[146] F. J. Vidal-Iglesias, R. M. Arán-Ais, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J. M. Feliu, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 901.

[147] M. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*. *Biosubstanzen, Trennmethoden, Strukturanalytik, Applikationen,* 3. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, **2015**.

[148] T. Oeser, *Kristallstrukturanalyse durch Röntgenbeugung*. *Spektroskopiekurs kompakt / Thomas Oeser*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2019**.

[149] L. Spieß, H. Behnken, C. Genzel, R. Schwarzer, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner, **2009**.

[150] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1*, 2.

[151] J. F. Moulder, J. Chastain, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. *A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, **1992**.

[152] Mark Biesinger, "XPS fitting. Relative Sensitivity Factors (R.S.F.)", zu finden unter http://www.xpsfitting.com/search/label/Relative%20Sensitivity%20Factors, **2021**, Zuletzt geprüft am 23.01.2021.

[153] E. Macherauch, H.-W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde*. *Kapitel 5 - Röntgenfluoreszenzanalyse,* 11. Aufl., Vieweg et Teubner, Wiesbaden, **2011**.

[154] G. H. Michler, *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie*. *Techniken, Stand, Anwendungen, Perspektiven / Goerg H. Michler,* 1. Aufl., Springer Spektrum, Wiesbaden, **2019**.

[155] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.

[156] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051.

[157] N. T. Hung, N. M. Tuong, E. G. Rakov, *Inorg Mater* **2010**, *46*, 1077.

[158] K. C. Park, T. Hayashi, H. Tomiyasu, M. Endo, M. S. Dresselhaus, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 407.

[159] H. Yu, Y. Jin, F. Peng, H. Wang, J. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6758.

[160] Y. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 95.

[161] F. Fiévet, J. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, *Solid State Ionics* **1989**, *32-33*, 198.

[162] L. Bai, Y. Ouyang, J. Song, Z. Xu, W. Liu, J. Hu, Y. Wang, F. Yuan, *Materials* **2019**, *12*.

[163] H.-R. ". Jhong, F. R. Brushett, P. J. A. Kenis, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 589.

[164] K. Persson, *Materials Data on Pt (SG:225) by Materials Project*, LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), **2015**.

[165] International Centre for Diffraction Data, *Platin cubic PDF(#00-004-0802)*, **2020**.

[166] International Centre for Diffraction Data, *Carbon Nanotubes PDF(#00-058-1638)*, **2020**.

[167] International Centre for Diffraction Data, *Cobalt Oxide CoO cubic PDF(#00-042-1300)*, **2020**.

[168] C. Dobbrow, A. M. Schmidt, *Beilstein journal of nanotechnology* **2012**, *3*, 75.

[169] A.-H. Lu, W.-C. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bönnemann, F. Schüth, *Chem. Commun.* **2005**, 98.

[170] M. Wolf, H. Kotzé, N. Fischer, M. Claeys, *Faraday discussions* **2017**, *197*, 243.

[171] International Centre for Diffraction Data, *Cobalt Hydroxide Co(OH)2 hexagonal PDF(#00-030-0443)*, **2020**.

[172] International Centre for Diffraction Data, *Cobalt Oxide Co3O4 cubic PDF(#00-042-1467)*, **2020**.

[173] G. Jander, E. Blasius, J. Strähle, E. Schweda, R. Rossi, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. *Kapitel 1.5.8 Löslichkeit und Kristallwachstum,* 16. Aufl., Hirzel, Stuttgart, **2006**.

[174] Thermo Fisher Scientific, "XPS simplified. Carbon", zu finden unter https://xpssimplified.com/elements/carbon.php, **2020**, Zuletzt geprüft am 16.07.2020.

[175] Mark Biesinger, "XPS fitting. Carbon", zu finden unter http://www.xpsfitting.com/search/label/carbon, **2021**, Zuletzt geprüft am 23.01.2021.

[176] Thermo Fisher Scientific, "XPS simplified. Oxygen", zu finden unter https://xpssimplified.com/elements/oxygen.php, **2020**, Zuletzt geprüft am 23.07.2020.

[177] Mark Biesinger, "XPS fitting. Oxygen", zu finden unter http://www.xpsfitting.com/search/label/Oxygen, **2021**, Zuletzt geprüft am 23.01.2021.

[178] Thermo Fisher Scientific, "XPS simplified. Sulfur", zu finden unter https://xpssimplified.com/elements/sulfur.php, **2020**, Zuletzt geprüft am 27.07.2020.

[179] Mark Biesinger, "XPS fitting. Sulphur", zu finden unter www.xpsfitting.com/search/label/Sulphur, **2021**, Zuletzt geprüft am 23.01.2021.

[180] Thermo Fisher Scientific, "XPS simplified. Fluorine", zu finden unter https://xpssimplified.com/elements/fluorine.php, **2020**, Zuletzt geprüft am 27.07.2020.

[181] Mark Biesinger, "XPS fitting. Fluorine", zu finden unter http://www.xpsfitting.com/search/label/Fluorine, **2021**, Zuletzt geprüft am 23.01.2021.

[182] Mark Biesinger, "XPS fitting. Platinum", zu finden unter http://www.xpsfitting.com/search/label/Platinum, **2021**, Zuletzt geprüft am 23.01.2021.

[183] H. T. Duong, M. A. Rigsby, W.-P. Zhou, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13460.

[184] Mark Biesinger, "XPS fitting. Cobalt", zu finden unter http://www.xpsfitting.com/search/label/Cobalt, **2021**, Zuletzt geprüft am 23.01.2021.

[185] Thermo Fisher Scientific, "XPS simplified. Coblat", zu finden unter https://xpssimplified.com/elements/cobalt.php, **2020**, Zuletzt geprüft am 22.07.2020.

[186] R. Sandström, J. Ekspong, E. Gracia-Espino, T. Wågberg, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 17979.

[187] B. Demirkan, S. Bozkurt, A. Şavk, K. Cellat, F. Gülbağca, M. S. Nas, M. H. Alma, F. Sen, *Scientific reports* **2019**, *9*, 12258.

[188] X. X. Wang, S. Hwang, Y.-T. Pan, K. Chen, Y. He, S. Karakalos, H. Zhang, J. S. Spendelow, D. Su, G. Wu, *Nano letters* **2018**, *18*, 4163.

[189] H. Burhan, H. Ay, E. Kuyuldar, F. Sen, *Scientific reports* **2020**, *10*, 6114.

[190] Mark Biesinger, "XPS fitting. Nickel", zu finden unter http://www.xpsfitting.com/search/label/Nickel, **2021**, Zuletzt geprüft am 23.01.2021.

[191] Mark Biesinger, "XPS fitting. Iron", zu finden unter http://www.xpsfitting.com/search/label/Iron, **2021**, Zuletzt geprüft am 23.01.2021.

[192] Q. J. Wang, Y.-W. Chung, *Encyclopedia of tribology*. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*, SpringerReference, New York, **2013**.

[193] J. Bauch, R. Rosenkranz in *Physikalische Werkstoffdiagnostik*. *Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker* (Hrsg.: J. Bauch, R. Rosenkranz), Springer Vieweg, Berlin, **2017**, S. 68–69.

[194] L. Bu, S. Guo, X. Zhang, X. Shen, D. Su, G. Lu, X. Zhu, J. Yao, J. Guo, X. Huang, *Nature communications* **2016**, *7*, 11850.

[195] I. T. Jolliffe, *Principal Component Analysis*, Springer International Publishing, Cham, **20**.

[196] J. V. Stone, *Independent Component Analysis*. *A Tutorial Introduction*, MIT Press; Ebsco Publishing [distributor], Cambridge, Ipswich, **2004**.

[197] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

[198] R. Bardestani, G. S. Patience, S. Kaliaguine, *Can. J. Chem. Eng.* **2019**, *97*, 2781.

[199] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.

[200] G. Kupgan, T. P. Liyana-Arachchi, C. M. Colina, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2017**, *33*, 11138.

[201] J. P. Olivier, *J Porous Mater* **1995**, *2*, 9.

[202] E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, A. A. Martin, C. Veríssimo, *Carbon* **2006**, *44*, 2202.

[203] T. Belin, F. Epron, *Materials Science and Engineering: B* **2005**, *119*, 105.

[204] Y. Chen, J. Tao, A. Ezzeddine, R. Mahfouz, A. Al-Shahrani, G. Alabedi, N. Khashab, *C* **2015**, *1*, 58.

[205] W. R. Saleh, H. Sadik, *NHC* **2017**, *18*, 1.

[206] S. Wang, C. Ferrag, M. Noroozifar, K. Kerman, *Micromachines* **2020**, *11*.

[207] Z. Sobhani, M. A. Behnam, F. Emami, A. Dehghanian, I. Jamhiri, *International journal of nanomedicine* **2017**, *12*, 4509.

[208] V. Duc Chinh, G. Speranza, C. Migliaresi, N. van Chuc, V. Minh Tan, N.-T. Phuong, *Scientific reports* **2019**, *9*, 5667.

[209] S. Taylor, E. Fabbri, P. Levecque, T. J. Schmidt, O. Conrad, *Electrocatalysis* **2016**, *7*, 287.

[210] Y.-H. Shih, G. V. Sagar, S. D. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 123.

[211] H. Begum, Y.-B. Kim, *Processes* **2019**, *7*, 586.

[212] E. N. Saw, N. Blanc, K. Kanokkanchana, K. Tschulik, *Electrochimica Acta* **2018**, *282*, 317.

[213] L. Gustavo Cançado, M. Gomes da Silva, E. H. Martins Ferreira, F. Hof, K. Kampioti, K. Huang, A. Pénicaud, C. Alberto Achete, R. B. Capaz, A. Jorio, *2D Mater.* **2017**, *4*, 25039.

[214] IFA GESTIS-Stoffdatenbank, "Magnesiumhydroxid", zu finden unter http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001720.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0, **2020**, Zuletzt geprüft am 05.03.2020.

[215] G. Balducci, L. Bravo Diaz, D. H. Gregory, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 6067.

[216] T. A. Batchelor, J. K. Pedersen, S. H. Winther, I. E. Castelli, K. W. Jacobsen, J. Rossmeisl, *Joule* **2019**, *3*, 834.

[217] S. Wang, X. Wu, C. Tang, Y. Cheng, X. Min, S. P. Jiang, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3906.

[218] H.-F. Wang, C. Tang, Q. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1803329.

6.Anhang

6.1. Lebenslauf

… aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

6. Anhang

6.2. Liste aller Publikationen, wissenschaftlichen Vorträge und Poster

Publikation I: Electrochemical and Compositional Characterization of Solid Interphase Layers in an Interface-Modified Solid-State Li-Sulfur Battery; Syed Atif Pervez, Bhaghavathi P. Vinayan, Musa Ali Cambaz, Georgian Melinte, Thomas Diemant, Tobias Braun, Guruprakash Karkera, R. Jürgen Behm and Maximilian Fichtner; *Journal of Materials Chemistry A*, **2020**, *8*, 16451 – 16462. DOI: 10.1039/D0TA05014H

Publikation II: Design and Tuning of the electrochemical properties of Vanadium-based cation disordered rock-salt oxide positive electrode material for lithium-ion batteries; Musa Ali Cambaz, Bhaghavathi P. Vinayan, Holger Euchner, Syed Atif Pervez, Holger Geßwein, Tobias Braun, Axel Groβ and Maximilian Fichtner; *ACS Applied Materials Interfaces*, **2019**, 11, *43*, 39848 – 39858. DOI: 10.1021/acsami.9b12566

Publikation III: $MgSc_2Se_4$—A Magnesium Solid Ionic Conductor for All-Solid-State Mg Batteries?; Li-Ping Wang, Zhirong Zhao-Karger, Franziska Klein, Johann Chable, Tobias Braun, Annika R. Schür, Chun-Ru Wang, Yu-Guo Guo and Maximilian Fichtner; *ChemSusChem*, **2019**, 12, *10*, 2286 – 2293. DOI: 10.1002/cssc.201900225

Publikation IV: Performance boost for primary magnesium cells using iron complexing agents as electrolyte additives; Daniel Höche, Sviatlana V. Lamaka, Bahram Vaghefinazari, Tobias Braun, Rokas P. Petrauskas, Maximilian Fichtner & Mikhail L. Zheludkevich; *Scientific Reports*, **2018**, *8*, 7578. DOI: 10.1038/s41598-018-25789-8

Poster I: Influence of Temperature on the performance of Mg-Air primary cells; Tobias Braun and Maximilian Fichtner; *1st International Symposium on Magnesium Batteries* (MagBatt), **2016**, Blaubeuren.

Ulm den 04.02.2021 _____

6.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau a) einer Primärzelle (Batterie); b) einer Brennstoffzelle; c) einer Metall-Luft Batterie. 2

Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie mit vereinfachter Darstellung des drei-Phasen-Bereichs an dem die Sauerstoffreduktion stattfindet... 4

Abbildung 3: a) modifiziertes Potential-pH (Pourbaix)- Diagramm von Magnesium/Wasser bei 25°C mit gekennzeichnetem Arbeitsbereich einer Anode in einer wässrigen Magnesium-Luft Primärbatterie.[24] b) typische Korrosionsformen an Metalloberflächen.[26] 6

Abbildung 4: Schematische Erklärung des Negativdifferenzeffektes (NDE). Adaptiert mit Erlaubnis von [27] Copyright © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 7

Abbildung 5: Allgemeines Reaktionsschema der Sauerstoffreduktion (OOR) für Pt-basierte Katalysatoroberflächen. Adaptiert mit Erlaubnis von [47]. Copyright 1987 Elsevier. 9

Abbildung 6: Vereinfachter Reaktionsmechanismus der ORR in basischen Elektrolyten mit $4e^-$-Sauerstoffreduktion (rot, k_1) und 2-Schritt-$2e^-$-Sauerstoffreduktion (blau, k_2 und k_3). Adaptiert mit Erlaubnis von [48]. Copyright 2015 The Electrochemical Society. 10

Abbildung 7: a) **:** Elektrokatalytischer Elektronentransfermechanismus für die ORR auf Pt im alkalischen Medium unter der Annahme einer Endadsorption von O_2 an einem einzelnen aktiven Pt-Zentrum innerhalb der inneren Helmholzschicht. Adaptiert mit Erlaubnis von [49]. Copyright 2012 Hindawi Publishing Corporation. b) Adsorptionsmöglichkeiten für Sauerstoff (rot) auf Metalloberfläche (grau) 1) Endadsorption auf einem Metallatom, 2) Seitenadsorption auf einem Metallatom , 3) Brückenendadsorption auf zwei Metallatomen und 4) Brückenseitenadsorption auf zwei Metallatomen [5]. 11

Abbildung 8: a)-c) schematische Darstellung der Methode zur Reduzierung des Metallgehalts. d) schematische Darstellung des Verhältnisses von Volumen (V) und Oberfläche (OF) von Metallpartikeln. 15

Abbildung 9: Schematische Darstellung von a)-d) verschiedenen Abbau-Mechanismen von Platinpartikeln. und e) Kohlenstoffkorrosion. Adaptiert mit Erlaubnis von [104] Copyright 2014 Beilstein-Institut 16

Abbildung 10: Schematische Einteilung von Katalysatoren auf Basis von Platin. 17

Abbildung 11: Schematischer Aufbau einer rotierender Ring-Scheiben Elektrode sowie radiales Strömungsfeld[22] 23

Abbildung 12:Schematische Darstellung zur Bestimmung von elektrochemischen Grenzströmen; a) Stromdichte in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential bei verschiedenen Winkelgeschwindigkeit ω unterteilt in drei Bereiche; b) Auftragung der Grenzstromdichte gegen ω.[22] [145] 25

Abbildung 13: Schematische Darstellung von a) der Butler-Volmer Gleichung mit anodischen (rot) und kathodischen (blau) Anteil b)Tafel-Geraden mit $\alpha = 0{,}5$[22] 27

Abbildung 14: a) Schematische Darstellung des Potential-Zeit-Verlaufs an der Arbeitselektrode bei der Zyklovoltammetrie. b) Deckschichtdiagramm von Pt_3Co @ MWCNTs in 0,1 M Kaliumhydroxid-Lösung unter Spülung mit Stickstoff mit einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1}.[22] 29

Abbildung 15: Bestimmung des Integral zur Berechnung der Ladung für die ECSA der Beispielprobe Pt_3Co @ MWCNTs in 0,1 M Kaliumhydroxid-Lösung a) Methode adaptiert von sauren Elektrolyten mit Doppelschichtkorrektur b) Methode nach Vidal-Iglesias ohne Doppelschichtkorrektur. 30

Abbildung 16: CV Messungen der Beispielprobe Pt_3Co @ MWCNTs in 0,1 M Kaliumhydroxid-Lösung mit einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} bei vier Rotationsgeschwindigkeiten. 31

Abbildung 17: Schematischer experimenteller Aufbau für die Messungen mit der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode. 32

Abbildung 18: Durchführungsprotokoll für elektrochemische Aktivitätsmessungen in der ORR mittels R(R)DE Methode. Alle Spannungen sind gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode angegeben. Der gestrichelte Abschnitt wurde nur bei Bedarf durchgeführt. 33

Abbildung 19: Schematische Darstellung des Beschichtungsprozesses einer Scheibenelektrode mit Aktivmaterial. 34

Abbildung 20: Grafische Bestimmung der Vergleichsparameter Anfangspotential der ORR (blau) geometrische ORR-Aktivität (rot) und limitierende Stromdichte bei -600 mV vs. Ag/AgCl (orange). 35

Abbildung 21: Schematische Darstellung von a) dem Funktionsprinzip der Atomemission, b) dem Aufbau eines ICP-OES-Gerätes.[147] 37

Abbildung 22: Beugung von Röntgenstrahlung an Gitterebenen eines Kristalls.[148] 38

Abbildung 23: Schematische Darstellung von a) Erzeugung eines Photoelektrons, b) Relaxationsprozess mit Emission eines Augerelektrons.[151] 40

Abbildung 24: Schematische Darstellung von a) Erzeugung von Röntgenfluoreszenz der K-Schale und b) Messaufbau der Röntgenstrahlung mit energiedispersiven (ED) oder wellenlängendispersiven(WD) XRF. [153] 41
Abbildung 25: Schematische Darstellung von a) der Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls (PE) mit der Probenoberfläche, b) der Größe des Wechselwirkungsvolumen in Abhängigkeit der der Beschleunigungsspannung und Ordnungszahl des Probenmaterials.[154]..... 42
Abbildung 26: Schematische Darstellung des Streuabsorptionskontrastes im TEM.[154]..... 43
Abbildung 27: a)Klassifikation von Adsorptionsisothermen nach IUPAC b)schematische Darstellung von Adsorption und Begriffserklärung.[156]..... 44
Abbildung 28: a) schematische Darstellung des drei-Elektrodenaufbaus b) konstant-Strom-Verlauf für einen Entladetest c) konstant Strom-Verlauf für den Sequenztest bei verschiedenen Entladestromdichten..... 46
Abbildung 29: Reaktionsschema für die Herstellung von PtCo-Legierungen (blaue Kugeln) auf MWCNTs auf verschiedenen Syntheserouten..... 47
Abbildung 30: Technische Zeichnung der pH-Testzelle bestehend aus einem 500 mL Becherglas und sechs weiteren Bauteilen. 55
Abbildung 31: a) schematischer Versuchsaufbau der pH-Testzelle b) Foto des Versuchsaufbau von oben und vorne..... 56
Abbildung 32: Technische Zeichnung der Durchflusszelle bestehend aus 4 verschiedenen Bauteilen..... 57
Abbildung 33: Technische Zeichnungen von 1) Gehäuse aus PTFE 2) Hülse für Anode und Kathode 3) Druckstück für die Anode 4) Druckstück mit Bohrungen für die Kathode. Bauteile 2),3) und 4) sind aus rostfreien Stahl. 58
Abbildung 34: Schematische Darstellung der Elektrodenbauteile a) Druckstück für Kathode und Anode, b) Hülse, c) Kathodenaufbau und d) Anodenaufbau in der Durchflusszelle. 58
Abbildung 35: a) Schematischer Messaufbau von Zelltests mit der Durchflusszelle b) Fotographie des experimentellen Aufbaus..... 59
Abbildung 36: Schematische Darstellung der montierten Durchflusszelle im drei-Elektrodenaufbau a) Querschnitt von Oben b) Querschnitt der Seite..... 60
Abbildung 37:a) 1,5 mm x 1,5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem $PtCo_4$-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500;b) Messausschnitt für die 8 Punktmessungen mit Ergebnis..... 64

Abbildung 38: Vergleich der RFA-Messung von PtFeNiCo@MWCNTs für beide Messgeräte (rot: pRFa, schwarz:µRFA). 64
Abbildung 39: Röntgendiffraktogramme der synthetisierten PtCo-Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) dem Sintern. 65
Abbildung 40: Graphische Darstellung der Verschiebung der Beugungsreflexe für alle synthetisierte Materialien vor und nach dem Sintern. 66
Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme von Co vor und nach dem Sintern gemessen mit einer Molybdän-Röntgenquelle. 67
Abbildung 42: Röntgendiffraktogramme von Pt_3Co@MWCNTs mit verschiedenen Katalysatorbeladungen. 68
Abbildung 43: XP-Spektren von MWCNT (oben) und funktionalisierten MWCNT (unten) sowie atomare Zusammensetzung. 70
Abbildung 44: C 1s-Spektren verschiedener PtCo-Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) dem Sintern. 74
Abbildung 45: Pt 4f-Spektren verschiedener PtCo-Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) dem Sintern. 75
Abbildung 46: Co 2p-Spektren verschiedener PtCo-Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) dem Sintern. 76
Abbildung 47: O 1s -Spektren verschiedener PtCo-Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) dem Sintern. 77
Abbildung 48: XP-Spektren (von links nach rechts: Co 2p, O 1s, C 1s und Pt 4f) von Pt_3Co-Katalysator mit verschiedenen Beladungen (von oben nach unten: 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 20 Gew.-% und 30 Gew.-%). 78
Abbildung 49: XP-Spektren von PtFeCoNi $NaBH_4$#1 vor (oben) und nach (unten) dem Sintern. 78
Abbildung 50: Beispielhafte Darstellung der Unterschiede in der Morphologie durch a) Agglomeration und b) zusammenschmelzen während dem Sintern der Nanopartikel sowie c) mögliche CoO Verunreinigung. 82
Abbildung 51: a) STEM-Aufnahme des Pt_3Co_$NaBH_4$#3 Katalysators, b) HAADF-Aufnahmen mit Elementverteilung eines Nanopartikels mit Pt, Co und O und c) HAADF-Aufnahmen mit EDX-Spektren des Partikels. 84

Abbildung 52: a) STEM-Aufnahme des $PtCo_3$_$NaBH_4$#1 Katalysators, b) HAADF-Aufnahmen mit Elementverteilung eines Nanopartikels mit Pt und Co und c) HAADF-Aufnahmen mit EDX-Spektren des Partikels. 85
Abbildung 53: a) STEM-Aufnahme des PtFeCoNi_$NaBH_4$#1 Katalysators, b) HAADF-Aufnahmen mit Elementverteilung eines Nanopartikels und c) HAADF-Aufnahmen eines Partikels nach verschiedenen Scans. 85
Abbildung 54: a) STEM-Aufnahme des $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300 Katalysators, b) HAADF-Aufnahmen mit Elementverteilung eines Nanopartikels mit Pt im Kern und Co (oxidiert) an der Oberfläche und c) HAADF-Aufnahmen mit EDX-Spektren des Kern-Schale-Partikels. 86
Abbildung 55: a) STEM-Aufnahme des PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 Katalysators, b) HAADF-Aufnahmen mit Elementverteilung eines Nanopartikels und c) HAADF-Elementverteilung eines Partikels nach Hauptkomponentenanalyseentrauschung. 87
Abbildung 56: HAADF-Unabhängigkeitsanalyse Zerlegung des PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 Katalysators 88
Abbildung 57: Adsorptions-/Desorptions-Isothermen (links) sowie Porenbreite-Verteilungen (rechts, NL-DFT) für MWCNT, f-MWCNT und verschiedene Pt_xCo_y-Katalysatoren auf MWCNT. 90
Abbildung 58: Ramanspektren von den Materialien MWCNT, f-MWCNT, PtFeCoNi@MWCNT und PtFeCoNi@MWCNT_s300 mit Signalanpassung und Berechnung der der Verhältnisse der verschiedenen Kohlenstoffbanden. 92
Abbildung 59: FT-IR-Spektrum von MWCNT, f-MWCNT und den Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300..... 93
Abbildung 60: Verlauf der thermogravimetrischen Analyse bis 1000 °C für verschiedene Katalysatoren. 95
Abbildung 61: Vergleich der elektrochemischen aktiven Oberfläche von Platin der Hergestellten PtCo-Katalysatoren vor und nach dem Sintern in 0,1 M KOH. 97
Abbildung 62: Vergleich der ORR-CV-Kurven der verschiedenen Katalysatoren vor (links) und nach (rechts) dem Sintern bei einer Drehgeschwindigkeit von 400, 900, 1600 und 2500 rpm in 0,1 molarer KOH-Lösung und mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1}. 99
Abbildung 63: Vergleichsparameter der elektrochemischen Aktivität der verschiedenen Katalysatoren vor (schwarz) und nach (rot) dem Sintern bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm in 0,1 molarer KOH-Lösung und mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1}. Oben

links: Vergleich der elektrochemischen aktiven Oberfläche von Platin; Oben rechts: Vergleich des Anfangspotential der ORR; Unten links: Vergleich der spezifischen Massenaktivität; Unten rechts: Vergleich der spezifischen Oberflächenaktivität 101
Abbildung 64: Tafelgeraden aus dem kinetischen Bereich der ORR-Messungen in 0,1 molarer KOH-Lösung für alle gemessenen Katalysatoren. 108
Abbildung 65: Zusammenfassender Vergleich aller Parameter von 1-11 der verwendeten Pt_xCo_y-Katalysatoren (gleich skaliert für jeden Katalysator).. 109
Abbildung 66: Vergleich der ORR-CV-Kurven ausgewählter Katalysatoren in 0,1 molarer NaOH-Lösung (links) und 0,1 molarer NaCl-Lösung (rechts) bei einer Drehgeschwindigkeit von 400, 900, 1600 und 2500 rpm und mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1}.....111
Abbildung 67: Vergleich verschiedener Paramater in 0,1 molare KOH-Lösung (schwarz), 0,1 molare NaOH-Lösung (rot) und 0,1 molare NaCl (grün) als Elektrolyt für die ausgewählten Katalysatoren: Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300. Oben links: Vergleich der spezifischen Massenaktivität. Unten links: Vergleich der Wasserstoffperoxidausbeute, Rechts: Vergleich der Tafelgeraden. 115
Abbildung 68: Zusammenfassender Vergleich der elektrochemischen Aktivität zwischen 0,1 molarer Elektrolytlösungen von KOH (schwarz), NaOH (rot) und NaCl (grün) für die ausgewählten Pt_xCo_y-Katalysatoren.....116
Abbildung 69: Vergleich der ORR der verschiedenen Katalysatorbeladungen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm in 0,1 molarer KOH-Lösung und vergrößerter Ausschnitt des Anfangspotentialbereichs. 117
Abbildung 70: Graphische Darstellung der Ergebnisse der RDE-Messungen der verschiedenen Katalysatorbeladungen. 118
Abbildung 71: Vergleich der spezifischen Flächenaktivität und Massenaktivität der verschiedenen Katalysatorbeladungen bei einem Potential von -600 mV vs. Ag/AgCl und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. 119
Abbildung 72: Oben links Tafelgeraden aus dem kinetischen Bereich der ORR-Messungen, oben rechts Levich-Auftragung bei einem Potential von -600 mV vs. Ag/AgCl, unten links und rechts Wasserstoffperoxid-Ausbeute und Anzahl an Elektronen beteiligt an der Reaktion ermittelt über den Ringstrom in 0,1 molarer KOH-Lösung für die verschiedenen Pt_3Co-Beladungen auf MWCNTs. 120

Abbildung 73: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reduzierung der Katalysatorbeladung in einem Netzdiagramm. 121
Abbildung 74: Vergleich der Stabilität in 0,1 molarer KOH-Lösung (Spalte 1 & 2) und 0,1 molarer NaCl-Lösung (Spalte 3 & 4) für Katalysatoren (Zeile 1-5) Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1}. 124
Abbildung 75: Vergleich der Haltbarkeit a) in 0,1 M KOH mit Anfangsbereich vergrößert und b) in 0,1 M NaCl bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300. 127
Abbildung 76: Vergleich der Deckschichtdiagramme und ORR Aktivität nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen in 0,1 molarer KOH-Lösung für den PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator. 128
Abbildung 77: REM-Aufnahmen des Querschnittes der Probe PtFeCoNi_s300 in 0,1 molarer KOH nach a) 0 Zyklen, b) 500 Zyklen und c) 1000 Zyklen. 129
Abbildung 78: REM/EDX-Messungen des Querschnittes der Probe PtFeCoNi_s300 in 0,1 molarer KOH nach a) 0 Zyklen, b) 500 Zyklen und c) 1000 Zyklen. 130
Abbildung 79: Vergleich der Deckschichtdiagramme und ORR Aktivität nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen in 0,1 molarer NaCl-Lösung für den PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator. 131
Abbildung 80: REM-Aufnahmen des Querschnittes der Probe PtFeCoNi_s300 in 0,1 molarer NaCl nach a) 0 Zyklen, b) 500 Zyklen und c) 1000 Zyklen. 132
Abbildung 81: REM/EDX-Messungen des Querschnittes der Probe PtFeCoNi_s300 in 0,1 molarer NaCl nach a) 0 Zyklen, b) 500 Zyklen und c) 1000 Zyklen. 133
Abbildung 82: Veränderung der normierten Integralfläche und normiertem Strom nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen für PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 molarer KOH-Lösung und 0,1 molarer NaCl-Lösung. 134
Abbildung 83: Raman-Phasendiagramm für die RRD-Elektrode PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1} in 0,1 M KOH. 135

Abbildung 84: Raman-Phasendiagramm für die RRD-Elektrode PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1}in 0,1 M NaCl. 136
Abbildung 85: Vergrößerter Bereich des Raman-Phasendiagramm für die RRD-Elektrode PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einer Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1}in a) 0,1 M KOH und b) 0,1 M NaCl. 136
Abbildung 86: Korrelation zwischen Integralfläche des Deckschichtdiagramms und der Raman Fläche aus dem Phasendiagramm. 137
Abbildung 87: Mögliche Erklärung der Raman-Ergebnisse. für die Veränderung des Trägermaterials in KOH und NaCl-Lösungen.....138
Abbildung 88: Einfluss der Konzentration von Mg-Ionen auf den Strom, über die Zyklenzahl bei einem Potential von – 600 mV vs. Ag/AgCl und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm mit ein Scangeschwindigkeit von 10 mV sek^{-1} und einem Potentialfenster von 250 bis – 850 mV vs. Ag/AgCl. In 0,1 molarer NaCl-Lösung mit den Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3, Pt_2Co_$NaBH_4$_#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300. 140
Abbildung 89: Vergleich des Verlaufes des limitierenden Stroms gegen die Zyklenzahl für die Katalysatoren mit und ohne Mg^{2+}-Zugabe. 140
Abbildung 90: Vergleich der elektrochemischen ORR-Aktivität von unterschiedlich Hergestellten Pt_3Co Katalysator in 0,1 molarer KOH-Lösung. 143
Abbildung 91: Vergleich der Möglichkeiten zur Bestimmung des Anfangspotentials. 145
Abbildung 92: Zusammenfassender Vergleich aller Parameter für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3, Pt_2Co_$NaBH_4$_#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300, Pt_3Co_5Gew.-% und Pt_3Co von Tanaka in 0,1 molarer KOH-Lösung. 146
Abbildung 93: Durchschnittlicher pH-Wert von dem Elektrolyten bei verschiedenen Entladestromdichten mit Fehlerbereich. 149
Abbildung 94: Abhängigkeit des Zeitpunktes des pH-Maximums von der Entladestromdichte mit Fehlerbalken und einer exponentiellen Anpassung. 150
Abbildung 95: Verlauf des pH-Wertes und Entladekurven für die verschiedenen Entladestromdichten.....151

Abbildung 96: Magnesiumionenkonzentration im Elektrolyten gemessen mit der ICP-OES bei verschiedenen Entladestromdichten und theoretisch berechnete Werte sowie der Zeitbereich des pH-Wert Maximums. 152
Abbildung 97: Röntgendiffraktogramme der Anode vor und nach der Entladung mit verschiedenen Entladestromdichten. 155
Abbildung 98: Röntgendiffraktogramme der Kathode vor und nach der Entladung mit verschiedenen Entladestromdichten. 155
Abbildung 99: Beispielhafte Darstellung der Morphologie und Zusammensetzung der Oberfläche von a) Anode und b) Kathode nach dem Entladen in 0,5 M NaCl.. 156
Abbildung 100: Verlauf der Zellspannung der verschiedenen Kathoden mit einer Aktivmaterialbeladung von 1 mg cm^{-2} während dem Sequenztest (Entladestromdichte von 1, 5, 10, 20 und 30 mA cm^{-2} für jeweils 90 Minuten). 159
Abbildung 101: Vergleich des Zellpotentials (oben), des Kathodenpotentials (Mitte) und des Anodenpotentials (unten) der verschiedenen Kathoden mit einer Aktivmaterialbeladung von 1 mg cm^{-2} während dem Sequenztest (Entladestromdichte von 1, 5, 10, 20 und 30 mA cm^{-2} für jeweils 90 Minuten). 161
Abbildung 102: Verlauf der Entladekurven (oben) der verschiedenen Katalysatoren als Kathode in einer wässrigen Magnesium-Luft Batterie sowie Kathodenpotentiale (unten links) und Anodenpotentiale (unten rechts) bei einer konstanten Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} mit AZ31 als Anode und 0,5 molare NaCl-Lösung als Elektrolyt. 162
Abbildung 103: Schema zur Erklärung des Verlaufs der Entladekurve bei einer Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} (Pt/C Kathode (5 Gew.-%)). 164
Abbildung 104: Verlauf des Zellpotentials sowie Kathodenpotential und Anodenpotential bei einer konstanten Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2} mit AZ31 als Anode und 0,5 molare NaCl-Lösung als Elektrolyt. 165
Abbildung 105: Durchschnittliche Magnesiumkonzentration des Elektrolyten nach durchfliesen der Flusszelle während dem Entladen mit den Entladestromdichten von 10 (schwarz) und 20 (rot) mA cm^{-2}für einige Kathodenmaterialien. 167
Abbildung 106: Vergleich der durchschnittlichen Zellspannung der verschiedenen Hergestellten Freudenberg H23C4 Kathoden mit einer Aktivmaterialbeladung von 1 mg cm^{-2} ermittelt aus dem Sequenztest (Entladestromdichte von 1, 5, 10, 20 und 30 mA cm^{-2} für jeweils 90 Minuten). Die

Fußnote *1 bedeutet, dass hier die Zellspannung bei der Entladestromdichte von 30 mA cm^{-2} innerhalb 90 Minuten eingebrochen ist.....169
Abbildung 107: Schema zur Erklärung des Ursprungs für das Rauschen der Entladekurven bei höheren Entladestromdichten (Pt/C Kathode(5 Gew.-%))....170
Abbildung 108: Gasblasen im Elektrolyten direkt nach der Durchflusszelle im Schlauch zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten bei einer Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2}. 171
Abbildung 109: a) schematische Darstellung der Entstehung eins Kurzschlusses, b) Foto von Anode und Kathode vor dem Entladen und c) Foto von Anode und Kathode nach dem ein Kurzschluss entstanden ist.....172
Abbildung 110: RDE-Messung von dem Katalysator PtFeCoNi @ MWCNT $NaBH_4$#1 s300 zur Überprüfung eines Möglichen Einsatzes als bifunktionaler Katalysator in ORR und OER.....177

Abbildung A 1: p-RFA-Spektrum der Pt Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern.....217
Abbildung A 2: p-RFA-Spektrum der Pt_3Co Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern...217
Abbildung A 3: p-RFA-Spektrum der Pt_2Co Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern...218
Abbildung A 4: p-RFA-Spektrum der PtCo Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern. ...218
Abbildung A 5: p-RFA-Spektrum der $PtCo_2$ Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern...219
Abbildung A 6: p-RFA-Spektrum der Pt_2Co_5 Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern..219
Abbildung A 7: p-RFA-Spektrum der $PtCo_3$ Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern...220
Abbildung A 8: p-RFA-Spektrum der Pt_2Co_7 Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern..220
Abbildung A 9: p-RFA-Spektrum der $PtCo_4$ Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern...221
Abbildung A 10: p-RFA-Spektrum der Co Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern. 221
Abbildung A 11: p-RFA-Spektrum der PtFeCoNi Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern. 222
Abbildung A 12: p-RFA-Spektren der Pt_3Co Proben mit unterschiedlicher Katalysatorbeladung. 222
Abbildung A 13: p-RFA-Spektrum des kommerziellen Pt_3Co Katalysator von Tanaka. 223
Abbildung A 14: μ-RFA-Messung von der Pt Probe an 8 Messpunkten. 224
Abbildung A 15: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen.....224

Abbildung A 16: µ-RFA-Messung von der Pt_2Co Probe an 8 Messpunkten. 225
Abbildung A 17: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_2Co-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen. 225
Abbildung A 18: µ-RFA-Messung von der PtCo Probe an 8 Messpunkten. 226
Abbildung A 19: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem PtCo-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen. 226
Abbildung A 20: µ-RFA-Messung von der $PtCo_2$ Probe an 8 Messpunkten. 227
Abbildung A 21: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem $PtCo_2$-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen 227
Abbildung A 22: µ-RFA-Messung von der Pt_2Co_5Probe an 8 Messpunkten. 228
Abbildung A 23: 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_2Co_5-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500. 228
Abbildung A 24: µ-RFA-Messung von der $PtCo_3$ Probe an 8 Messpunkten. 229
Abbildung A 25: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem $PtCo_3$-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen. 229
Abbildung A 26: µ-RFA-Messung von der Pt_2Co_7 Probe an 8 Messpunkten. 230
Abbildung A 27: 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_2Co_7-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500. 230
Abbildung A 28: µ-RFA-Messung von der $PtCo_4$ Probe an 8 Messpunkten. 231
Abbildung A 29: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem $PtCo_4$-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen. 231
Abbildung A 30: µ-RFA-Messung von der Co Probe an 8 Messpunkten. 232
Abbildung A 31: µ-RFA-Messung von dem Katalysator PtFeCoNi @ MWCNT. 233
Abbildung A 32: 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt, Fe, Co und Ni von dem PtFeCoNi-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500. 233
Abbildung A 33: µ-RFA-Messung von dem kommerziellen Katalysator Pt_3Co @ Vulcan von Tanaka. 234

Abbildung A 34: 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem kommerziellen Pt_3Co-Katalysator von Tanaka mit einer Pixelzahl von 22500. 234
Abbildung A 35: µ-RFA-Messung von dem Katalysator Pt_3Co @ MWCNT. 235
Abbildung A 36: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_3Co-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen. 235
Abbildung A 37: µ-RFA-Messung von dem Katalysator Pt_3Co @ MWCNT mit einer Beladung von 30 Gew.-%. 236
Abbildung A 38: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_3Co_30Gew.-%-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen. 236
Abbildung A 39: µ-RFA-Messung von dem Katalysator Pt_3Co @ MWCNT mit einer Beladung von 20 Gew.-%. 237
Abbildung A 40: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_3Co_20Gew.-%-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen. 237
Abbildung A 41: µ-RFA-Messung von dem Katalysator Pt_3Co @ MWCNT mit einer Beladung von 10 Gew.-%. 238
Abbildung A 42: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_3Co_10Gew.-%-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen. 238
Abbildung A 43: µ-RFA-Messung von dem Katalysator Pt_3Co @ MWCNT mit einer Beladung von 5 Gew.-%. 239
Abbildung A 44: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_3Co_5Gew.-%-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen. 239
Abbildung A 45: Röntgendiffraktogramm eines leeren Probenhalter mit Acetat-Folie.....240
Abbildung A 46: Bestimmung der Halbwertsbreite für den Reflex bei ca. 40 °für die Berechnung der mittleren Kristallitgröße nach der Scherrer-Gleichung vor (links) und nach (rechts) dem Sintern für die Katalysatoren Pt_$NaBH_4$#2, Pt_3Co_$NaBH_4$#2, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, Pt_3Co_$NaBH_4$#3 und Pt_3Co_Tanaka 241

Abbildung A 47: Bestimmung der Halbwertsbreite für den Reflex bei ca. 40 °für die Berechnung der mittleren Kristallitgröße nach der Scherrer-Gleichung vor (links) und nach (rechts) dem Sintern für die Katalysatoren PtCo_$NaBH_4$#2, $PtCo_2$_$NaBH_4$#1, Pt_2Co_5_$NaBH_4$#1 und $PtCo_3$_$NaBH_4$#1. 242

Abbildung A 48: Bestimmung der Halbwertsbreite für den Reflex bei ca. 40 ° (bzw 20 ° für Co, Mo-Quelle).für die Berechnung der mittleren Kristallitgröße nach der Scherrer-Gleichung vor (links) und nach (rechts) dem Sintern für die Katalysatoren Pt_2Co_7_$NaBH_4$#1, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1, Co_$NaBH_4$#1 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1. 243

Abbildung A 49: Bestimmung der Halbwertsbreite für den Reflex bei ca. 40 °für die Berechnung der mittleren Kristallitgröße nach der Scherrer-Gleichung für die Pt_3Co-Katalysatoren mit verschiedener Beladung. 244

Abbildung A 50: REM/EDX-Messungen für a) MWCNT und b) f-MWCNT..... 245

Abbildung A 51: REM/EDX-Messungen von a) Pt $NaBH_4$#2 und b) Pt $NaBH_4$#2_s300. 246

Abbildung A 52: REM/EDX-Messungen von a) Pt_3Co $NaBH_4$#2 und b) Pt_3Co $NaBH_4$#2_s300. 247

Abbildung A 53: REM/EDX-Messungen von Pt_3Co $NaBH_4$#3. 248

Abbildung A 54: REM/EDX-Messungen von a) Pt_2Co $NaBH_4$#2 und b) Pt_2Co $NaBH_4$#2_s300. 249

Abbildung A 55: REM/EDX-Messungen von a) PtCo $NaBH_4$#2 und b) PtCo $NaBH_4$#2_s300. 250

Abbildung A 56: REM/EDX-Messungen von a) $PtCo_2$ $NaBH_4$#1 und b) $PtCo_2$ $NaBH_4$#1_s300. 251

Abbildung A 57: REM/EDX-Messungen von a) Pt_2Co_5 $NaBH_4$#1 und b) Pt_2Co_5 $NaBH_4$#1_s300. 252

Abbildung A 58: REM/EDX-Messungen von a) $PtCo_3$ $NaBH_4$#1 und b) $PtCo_3$ $NaBH_4$#1_s300. 253

Abbildung A 59: REM/EDX-Messungen von a) Pt_2Co_7 $NaBH_4$#1 und b) Pt_2Co_7 $NaBH_4$#1_s300. 254

Abbildung A 60: REM/EDX-Messungen von a) $PtCo_4$ $NaBH_4$#1 und b) $PtCo_4$ $NaBH_4$#1_s300. 255

Abbildung A 61: REM/EDX-Messungen von a) Co $NaBH_4$#1 und b) Co $NaBH_4$#1_s300..... 256

Abbildung A 62: REM/EDX-Messungen von a) PtFeCoNi $NaBH_4$#1 und b) PtFeCoNi $NaBH_4$#1_s300. 257
Abbildung A 63: REM/EDX-Messung von Pt_3Co mit einer Beladung von 30 Gew.-%. 258
Abbildung A 64: REM/EDX-Messung von Pt_3Co mit einer Beladung von 20 Gew.-%. 259
Abbildung A 65: REM/EDX-Messung von Pt_3Co mit einer Beladung von 10 Gew.-%. 260
Abbildung A 66: REM/EDX-Messung von Pt_3Co mit einer Beladung von 5 Gew.-%. 261
Abbildung A 67: REM/EDX-Messung von den kommerziellen Pt_3Co @ Vulcan C Katalysator von Tanaka. 262
Abbildung A 68: Vergleich der REM-Aufnahmen von der RRD-Elektrode mit dem Pt_3Co-$NaBH_4$#3 Katalysator vor und nach dem Haltbarkeitstest in 0,1 M NaCl. 263
Abbildung A 69: STEM-HAADF-Aufnahmen von weiteren Nanopartikeln a)-b) des Pt_3Co_$NaBH_4$#3 Katalysators mit Kartierung der Elementverteilung. 264
Abbildung A 70: STEM-HAADF-Aufnahmen von weiteren Nanopartikeln a)-c) des $PtCo_3$_$NaBH_4$#1 Katalysators mit Kartierung der Elementverteilung. 265
Abbildung A 71: STEM-HAADF-Aufnahmen von weiteren Nanopartikeln a)-c) des $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300 Katalysators mit Kartierung der Elementverteilung. 266
Abbildung A 72: STEM-HAADF-Aufnahmen von weiteren Nanopartikeln a)-b) des PtFeCoNi_$NaBH_4$#1 Katalysators mit Kartierung der Elementverteilung. 267
Abbildung A 73: STEM-HAADF-Aufnahmen von weiteren Nanopartikeln a)-d) des PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 Katalysators mit Kartierung der Elementverteilung. 268
Abbildung A 74: REM/EDX-Messungen von a) frischer Kathode Pt/C @ Freudenberg H23C4 und b) frisch pollierter Anode AZ31. 269
Abbildung A 75: REM/EDX-Aufnahmen nach der OCV-Messung M1 für a) Anode und b) Kathode. 270
Abbildung A 76: REM/EDX-Aufnahmen nach der Entladung mit einer Entladestromdichte von 1 mA cm^{-2} (M1) für a) Anode und b) Kathode. 271
Abbildung A 77: REM/EDX-Aufnahmen nach der Entladung mit einer Entladestromdichte von 2.5 mA cm^{-2} (M5) für a) Anode und b) Kathode 272
Abbildung A 78: REM/EDX-Aufnahmen nach der Entladung mit einer Entladestromdichte von 5 mA cm^{-2} (M1) für a) Anode und b) Kathode 273
Abbildung A 79: TG-Analyse von MWCNT. 274
Abbildung A 80: TG-Analyse von funktionalisierten MWCNT. 274

Abbildung A 81: TG-Analyse von dem Katalysator Pt_$NaBH_4$#2. 275
Abbildung A 82: TG-Analyse von dem Katalysator Pt_3Co_$NaBH_4$#2 275
Abbildung A 83: TG-Analyse von dem Katalysator Pt_2Co_$NaBH_4$#2. 276
Abbildung A 84: TG-Analyse von dem Katalysator Pt_2Co_$NaBH_4$#2_s300. 276
Abbildung A 85: TG-Analyse von dem Katalysator PtCo_$NaBH_4$#2..... 277
Abbildung A 86: TG-Analyse von dem Katalysator $PtCo_2$_$NaBH_4$#1. 277
Abbildung A 87: TG-Analyse von dem Katalysator Pt_2Co_5_$NaBH_4$#1 278
Abbildung A 88: TG-Analyse von dem Katalysator $PtCo_3$_$NaBH_4$#1. 278
Abbildung A 89: TG-Analyse von dem Katalysator Pt_2Co_7_$NaBH_4$#1 279
Abbildung A 90: TG-Analyse von dem Katalysator $PtCo_4$_$NaBH_4$#1. 279
Abbildung A 91: TG-Analyse von dem Katalysator Co_$NaBH_4$#1..... 280
Abbildung A 92: TG-Analyse von dem Katalysator PtFeCoNi_$NaBH_4$#1..... 280
Abbildung A 93: TG-Analyse von dem Katalysator PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300..... 281
Abbildung A 94: TG-Analyse von dem Katalysator Pt_3Co_$NaBH_4$#3. 281
Abbildung A 95: TG-Analyse von dem kommerziellen Pt_3Co Katalysator von Tanaka. 282
Abbildung A 96: TG-Analyse von dem Katalysator Pt_3Co mit einer Beladung von 30 Gew.-%. 282
Abbildung A 97: TG-Analyse von dem Katalysator Pt_3Co mit einer Beladung von 20 Gew.-%. 283
Abbildung A 98: TG-Analyse von dem Katalysator Pt_3Co mit einer Beladung von 10 Gew.-%. 283
Abbildung A 99: TG-Analyse von dem Katalysator Pt_3Co mit einer Beladung von 5 Gew.-%. 284
Abbildung A 100: Verlauf der theoretisch berechneten Raman-Phasendiagramme, wenn a) die Banddefektdichte, b) die Punktdefektdichte konstant gehalten wird und wenn c) Punkt- und Banddefektdichte und d) alle Parameter variieren. 285
Abbildung A 101: Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 M KOH nach 0 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition. 286
Abbildung A 102: Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 M KOH nach 100 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition. 287

Abbildung A 103: Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 in 0,1 M KOH nach 200 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition. 288
Abbildung A 104: Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 in 0,1 M KOH nach 300 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition. 289
Abbildung A 105: Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 in 0,1 M KOH nach 500 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition. 290
Abbildung A 106: Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 in 0,1 M KOH nach 1000 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition. 291
Abbildung A 107: Verhältnis der Intensität von I_D/I_G und $I_{D'}/I_G$ für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 in 0,1 M KOH nach a) 0, b) 100, c) 200, d) 300 e) 500 und f) 1000 Zyklen, sowie statistische Auswertung des Verhältnisses 292
Abbildung A 108: Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 in 0,1 M NaCl nach 0 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition. 293
Abbildung A 109: Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 in 0,1 M NaCl nach 100 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition. 294
Abbildung A 110: Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 in 0,1 M NaCl nach 200 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition. 295
Abbildung A 111: Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 in 0,1 M NaCl nach 300 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition. 296
Abbildung A 112: Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 in 0,1 M NaCl nach 500 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition. 297

Abbildung A 113: Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 M NaCl nach 1000 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition. 298
Abbildung A 114: Verhältnis der Intensität von I_D/I_G und $I_{D'}/I_G$ für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 M NaCl nach a) 0, b) 100, c) 200, d) 300 e) 500 und f) 1000 Zyklen, sowie statistische Auswertung des Verhältnisses. 299
Abbildung A 115: Bestimmung des Integrals zur Berechnung der Ladung für die ECSA in N_2-gespühlter 0,1 M KOH für die Katalysatoren Pt_$NaBH_4$#2, Pt_3Co_$NaBH_4$#2, Pt_2Co_$NaBH_4$#2 und PtCo_$NaBH_4$#2 vor (links) und nach (rechts) dem Sintern mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s^{-1}. 300
Abbildung A 116: Bestimmung des Integrals zur Berechnung der Ladung für die ECSA in N_2-gespühlter 0,1 M KOH für die Katalysatoren $PtCo_2$_$NaBH_4$#1, Pt_2Co_5_$NaBH_4$#1, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1 und Pt_2Co_7_$NaBH_4$#2 vor (links) und nach (rechts) dem Sintern mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} 301
Abbildung A 117: Bestimmung des Integrals zur Berechnung der Ladung für die ECSA in N_2-gespühlter 0,1 M KOH für die Katalysatoren $PtCo_4$_$NaBH_4$#1, Co_$NaBH_4$#1 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1 vor (links) und nach (rechts) dem Sintern sowie Pt_3Co_$NaBH_4$#3 und Pt_3Co_Tanaka mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s^{-1}. 302
Abbildung A 118: Bestimmung des Integrals zur Berechnung der Ladung für die ECSA in N_2-gespühlter 0,1 M KOH für die Pt_3Co-Katalysatoren mit verschiedener Beladung. mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s^{-1}. 303
Abbildung A 119: Wasserstoffperoxidausbeute für die gemessenen Katalysatoren in dem Potentialbereich von -850 bis -100 mV vs. Ag/AgCl ermittelt mit RRDE-Methode. 304
Abbildung A 120: Anzahl an der Reaktion beteiligte Elektronen für die gemessenen Katalysatoren in dem Potentialbereich von -850 bis -100 mV vs. Ag/AgCl ermittelt mit RRDE-Methode. 305
Abbildung A 121: Koutecky-Levichgraph für den Co_$NaBH_4$#1-Katalysator in 0,1 M KOH. 306
Abbildung A 122: Koutecky-Levichgraph für den Co_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH. 306
Abbildung A 123: Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_4$_$NaBH_4$#1 –Katalysator in 0,1 M KOH. 307

Abbildung A 124: Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH. 307
Abbildung A 125: Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_7_$NaBH_4$#1 -Katalysator in 0,1 M KOH. 308
Abbildung A 126: Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_7_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH. 308
Abbildung A 127: Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_3$_$NaBH_4$#1-Katalysator in 0,1 M KOH. 309
Abbildung A 128: Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH. 309
Abbildung A 129: Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_5_$NaBH_4$#1 -Katalysator in 0,1 M KOH 310
Abbildung A 130: Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_5_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH 310
Abbildung A 131: Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_2$_$NaBH_4$#1 -Katalysator in 0,1 M KOH. 311
Abbildung A 132: Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_2$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH. 311
Abbildung A 133: Koutecky-Levichgraph für den PtCo_$NaBH_4$#2-Katalysator in 0,1 M KOH. 312
Abbildung A 134: Koutecky-Levichgraph für den PtCo_$NaBH_4$#2_s300-Katalysator in 0,1 M KOH. 312
Abbildung A 135: Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_$NaBH_4$#2-Katalysator in 0,1 M KOH. 313
Abbildung A 136: Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_$NaBH_4$#2_s300-Katalysator in 0,1 M KOH. 313
Abbildung A 137: Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co_$NaBH_4$#2-Katalysator in 0,1 M KOH. 314
Abbildung A 138: Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co_$NaBH_4$#2_s300-Katalysator in 0,1 M KOH. 314
Abbildung A 139: Koutecky-Levichgraph für den Pt_$NaBH_4$#2-Katalysator in 0,1 M KOH. ..315

Abbildung A 140: Koutecky-Levichgraph für den Pt_$NaBH_4$#2_s300-Katalysator in 0,1 M KOH. 315
Abbildung A 141: Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co_$NaBH_4$#3-Katalysator in 0,1 M KOH. 316
Abbildung A 142: Koutecky-Levichgraph für den kommerziellen Pt_3Co –Katalysator von Tanaka in 0,1 M KOH. 316
Abbildung A 143: Koutecky-Levichgraph für den PtFeCoNi_$NaBH_4$#1-Katalysator in 0,1 M KOH. 317
Abbildung A 144: Koutecky-Levichgraph für den PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH. 317
Abbildung A 145: Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co-Katalysator mit einer Beladung von 30 Gew.-% in 0,1 M KOH. 318
Abbildung A 146: Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co-Katalysator mit einer Beladung von 20 Gew.-% in 0,1 M KOH. 318
Abbildung A 147: Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co-Katalysator mit einer Beladung von 10 Gew.-% in 0,1 M KOH. 319
Abbildung A 148: Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co-Katalysator mit einer Beladung von 5 Gew.-% in 0,1 M KOH. 319
Abbildung A 149: Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co_$NaBH_4$#3-Katalysator in 0,1 M NaOH. 320
Abbildung A 150: Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_$NaBH_4$#2-Katalysator in 0,1 M NaOH. 320
Abbildung A 151: Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M NaOH. 321
Abbildung A 152: Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M NaOH. 321
Abbildung A 153: Koutecky-Levichgraph für den PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M NaOH. 322
Abbildung A 154: Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co_$NaBH_4$#3-Katalysator in 0,1 M NaCl. 322
Abbildung A 155: Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_$NaBH_4$#2-Katalysator in 0,1 M NaCl. 323

Abbildung A 156: Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M NaCl. 323
Abbildung A 157: Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M NaCl. 324
Abbildung A 158: Koutecky-Levichgraph für den PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M NaCl. 324
Abbildung A 159: Haltbarkeitstests von Pt_3Co@MWCNTs_$NaBH_4$_#3 in 0,1 M KOH und 0,1 M NaCl mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. 325
Abbildung A 160: Haltbarkeitstests von Pt_2Co@MWCNTs_$NaBH_4$_#2 in 0,1 M KOH und 0,1 M NaCl mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. 325
Abbildung A 161: Haltbarkeitstests von $PtCo_3$@MWCNTs_$NaBH_4$_#1_s300 in 0,1 M KOH und 0,1 M NaCl mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. 326
Abbildung A 162: Haltbarkeitstests von $PtCo_4$@MWCNTs_$NaBH_4$_#1_s300 in 0,1 M KOH und 0,1 M NaCl mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. 326
Abbildung A 163: Haltbarkeitstests von PtFeNiCo@MWCNTs_$NaBH_4$_#1_s300 in 0,1 M KOH und 0,1 M NaCl mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. 327
Abbildung A 164: Verlauf des Zellpotentials der OCV-Messungen und den dazugehörigen pH-Wert Verläufe. 328
Abbildung A 165: Verlauf der Entladekurven bei einer Entladestromdichte von 1 mA cm^{-2} und den dazugehörigen pH-Wert Verläufe. 329
Abbildung A 166: Verlauf der Entladekurven bei einer Entladestromdichte von 2.5 mA cm^{-2} und den dazugehörigen pH-Wert Verläufe. 329
Abbildung A 167: Verlauf der Entladekurven bei einer Entladestromdichte von 5 mA cm^{-2} und den dazugehörigen pH-Wert Verläufe. 330
Abbildung A 168: Verlauf der Sauerstoff-Konzentration des 0.5 M NaCl-Elektrolyten für verschiedene Stromdichten. 330

6.4. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Reaktionsparameter für die Polyol-Methode für eine theoretische Beladung von 40 Gew.-% Pt_xCo_y auf f-MWCNT. 49

Tabelle 2: Reaktionsparameter für die Synthese mit $NaBH_4$ für eine theoretische Beladung von 40 Gew.-% Pt_xCo_y auf f-MWCNT..... 50

Tabelle 3: Reaktionsparameter für die Mikrowellensynthese für eine theoretische Beladung von 40 Gew.-% Pt_xCo_y auf f-MWCNT..... 51

Tabelle 4: Zusammensetzung der synthetisierten PtCo-Katalysatoren durch Röntgenfluoreszenzanalyse in Klammern stehen die Werte für die gesinterten Proben bei 300 °C gemessen an einem pRFA. 62

Tabelle 5: Metallzusammensetzung der synthetisierten PtCo-Katalysatoren gemessen an einem µRFA. 63

Tabelle 6: Vergleich der mittleren Kristallitgröße der synthetisierten PtCo-Nanopartikel als Katalysator mittels XRD. 69

Tabelle 7: Positionen der metallischen Pt 4f Signale sowie die berechnete Spin-Bahn Aufspaltung. 71

Tabelle 8: Oberflächenzusammensetzung der synthetisierten PtCo-Katalysatoren durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Werte in Klammer stehen für die gesinterten Materialien. 79

Tabelle 9: Zusammensetzung der synthetisierten PtCo-Katalysatoren und die Katalysatorbeladung durch REM-EDX in Klammern stehen die Werte für die gesinterten Katalysatoren. 80

Tabelle 10: Zusammenfassung der BET-und BHJ-Analyse (bei einem relativen Druck von 0,99) sowie der Porendurchmesser nach NL-DFT (Im Gleichgewicht am Desorptionszweig, der Fett geschriebene Durchmesser entspricht dem höchsten Anteil). 89

Tabelle 11: Zusammenfassung der Auswertung der Raman-Messungen. 92

Tabelle 12: Restmasse der thermogravimetrischen Analyse bei einer Temperatur von 999,4 °C und die daraus ermittelte Katalysatorbeladung (Abzüglich der Restmasse von f-MWCNT)..... 96

Tabelle 13: Vergleich der elektrochemischen aktiven Oberfläche von Platin der Hergestellten PtCo-Katalysatoren bestimmt in 0,1 molarer KOH-Lösung. 98

Tabelle 14: Zusammenfassung der Vergleichsparameter für die wie synthetisierten Pt_xCo_y-Katalysatoren auf MWCNTs in 0,1 M KOH bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. Die Potentiale E haben die Einheit [V] gegen Ag/AgCl, die Stromdichten J haben die Einheit [mA cm-

^{2}], die spezifische Massenaktivität MA hat die Einheit [A g^{-1}_{Pt}] und die spezifische Flächenaktivität FA hat die Einheit [A m^{-2}_{Pt}].....100
Tabelle 15: Zusammenfassung der Vergleichsparameter für die gesinterten Pt_xCo_y-Katalysatoren auf MWCNTs in 0,1 M KOH bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. Die Potentiale E haben die Einheit [V] gegen Ag/AgCl, die Stromdichten J haben die Einheit [mA cm^{-2}], die spezifische Massenaktivität MA hat die Einheit [A g^{-1}_{Pt}] und die spezifische Flächenaktivität FA hat die Einheit [A m^{-2}_{Pt}].....101
Tabelle 16: Vergleich weiterer Parameter für die elektrochemische Aktivität in der ORR.....107
Tabelle 17: Zusammenfassung der Vergleichsparameter für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 M NaOH bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. Die Potentiale E haben die Einheit [V] gegen Ag/AgCl, die Stromdichten J haben die Einheit [mA cm^{-2}], die spezifische Massenaktivität MA hat die Einheit [A g^{-1}_{Pt}], die Steigung der Tafelgerade sTG hat die Einheit [mV $log(j_k)^{-1}$], die Wasserstoffperoxidausbeute H_2O_2 hat die Einheit [%] und die Anzahl an beteiligten Elektronen in der ORR ist dimensionslos. 110
Tabelle 18: Zusammenfassung der Vergleichsparameter für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 M NaCl bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. Die Potentiale E haben die Einheit [V] gegen Ag/AgCl, die Stromdichten J haben die Einheit [mA cm^{-2}], die spezifische Massenaktivität MA hat die Einheit [A g^{-1}_{Pt}], die Steigung der Tafelgerade sTG hat die Einheit [mV $log(j_k)^{-1}$], die Wasserstoffperoxidausbeute H_2O_2 hat die Einheit [%] und die Anzahl an beteiligten Elektronen in der ORR ist dimensionslos. 110
Tabelle 19: Zusammenfassung der elektrochemischen Aktivität der Pt_3Co-Katalysatoren mit verschiedenen Beladungen bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm. 119
Tabelle 20: Vergleich der geometrischen ORR-Aktivität und dem limitierenden Strom für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 M KOH bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm bei Zyklus 1 und Zyklus 500. Die Potentiale E haben die Einheit [V] gegen Ag/AgCl, die Ströme haben die Einheit [mA]. 123
Tabelle 21: Vergleich der geometrischen ORR-Aktivität und dem limitierenden Strom für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_2Co_$NaBH_4$#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 in 0,1 M NaOH bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm bei

Zyklus 1 und Zyklus 500. Die Potentiale E haben die Einheit [V] gegen Ag/AgCl, die Ströme haben die Einheit [mA] 123
Tabelle 22: Vergleich der Integralfläche des Deckschichtdiagrammes und dem limitierenden Strom zwischen 0,1 molarer KOH-Lösung und 0,1 molaren NaCl-Lösung nach 0, 100, 200, 300, 500 und 1000 Zyklen für den PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator. 134
Tabelle 23: Vergleich des normierten limitierenden Stroms der Haltbarkeits-Experimente mit Mg-Zugabe und ohne (Werte in Klammern)in 0,1 molarer NaCl-Lösung. Bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm und einem Potential von – 600 mV vs. Ag/AgCl für die Katalysatoren Pt_3Co_$NaBH_4$_#2/#3, Pt_2Co_$NaBH_4$_#2, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300. Stromwerte nach einer Zyklenzahl von 1, 200, 300 und 500 sowie die prozentuale Abweichung der Stromwerte zwischen 1 – 200, 200 – 300 und 300 – 500. 141
Tabelle 24: Vergleich der Zusammensetzung von verschiedenen Pt_3Co-Katalysatoren und für $PtCo_4$ ermittelt durch µRFA, EDX und XPS..... 144
Tabelle 25: Vergleich der durchschnittlichen Zellpotentiale bei den Entladestromdichten von 1, 5, 10, 20 und 30 mA cm^{-2} für die Kathoden Freudenberg_H23C4 mit den Katalysatoren Pt/C(5Gew.-%), Pt_3Co_Tanaka, Pt_3Co_$NaBH_4$#3, Pt_3Co_5Gew.-%, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300, PtFeCoNi_$NaBH_4$#1_s300 und Co_$NaBH_4$#1. Bei * markierte Werte, brach die Zellspannung innerhalb der 90 Minuten ein..... 160
Tabelle 26: Durchschnittliche Potentiale innerhalb der ersten 8 Stunden der verschiedenen Kathodenmaterialien bei einer konstanten Entladestromdichte von 10 mA cm^{-2} mit AZ31 als Anode und 0,5 molare NaCl-Lösung als Elektrolyt. 163
Tabelle 27: Durchschnittliche Potentiale innerhalb der ersten 4 Stunden der verschiedenen Kathodenmaterialien bei einer konstanten Entladestromdichte von 20 mA cm^{-2} mit AZ31 als Anode und 0,5 molare NaCl-Lösung als Elektrolyt..... 166

6.5. Charakterisierung

6.5.1. Röntgenfluoreszenzanalyse

6.5.1.1. pRFA Bruker Tracer G5

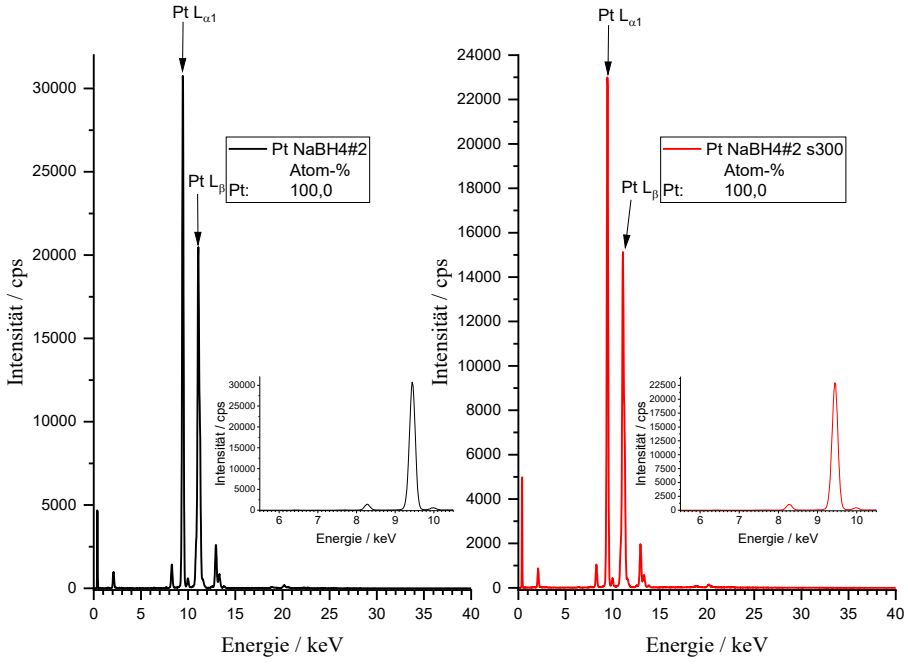


Abbildung A 1: *p-RFA-Spektrum der Pt Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern.*

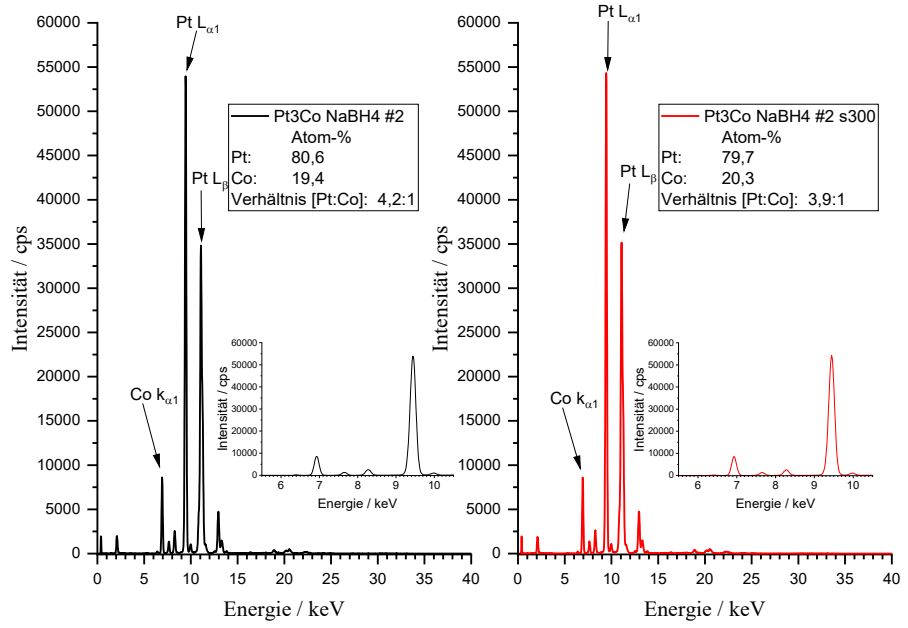


Abbildung A 2: *p-RFA-Spektrum der Pt_3Co Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern.*

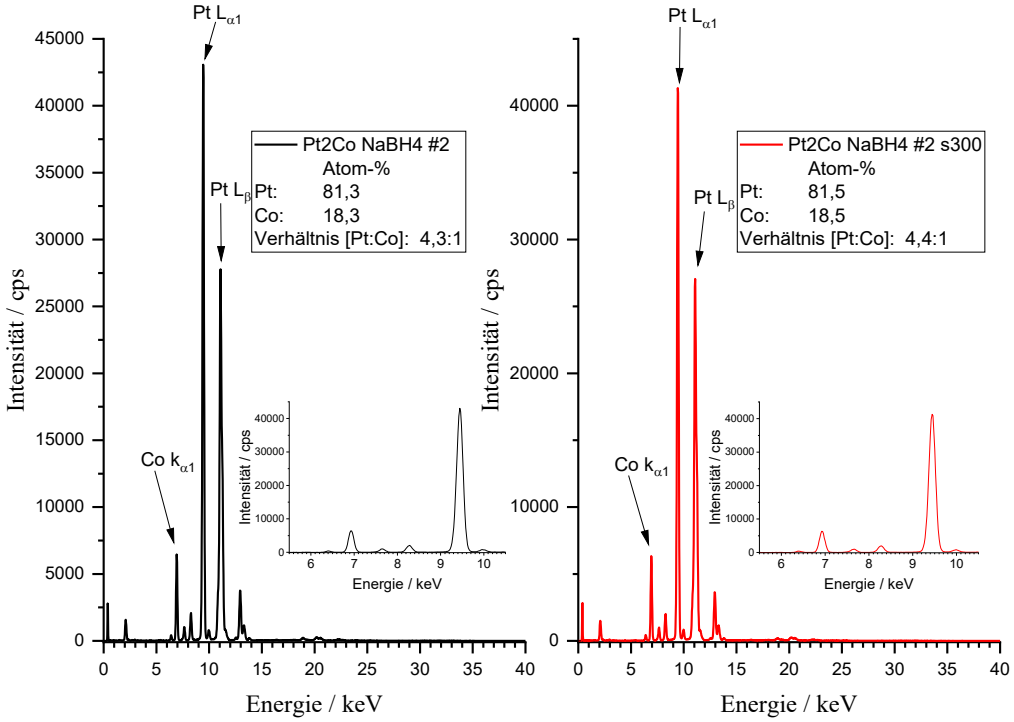


Abbildung A 3: *p-RFA-Spektrum der Pt_2Co Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern.*

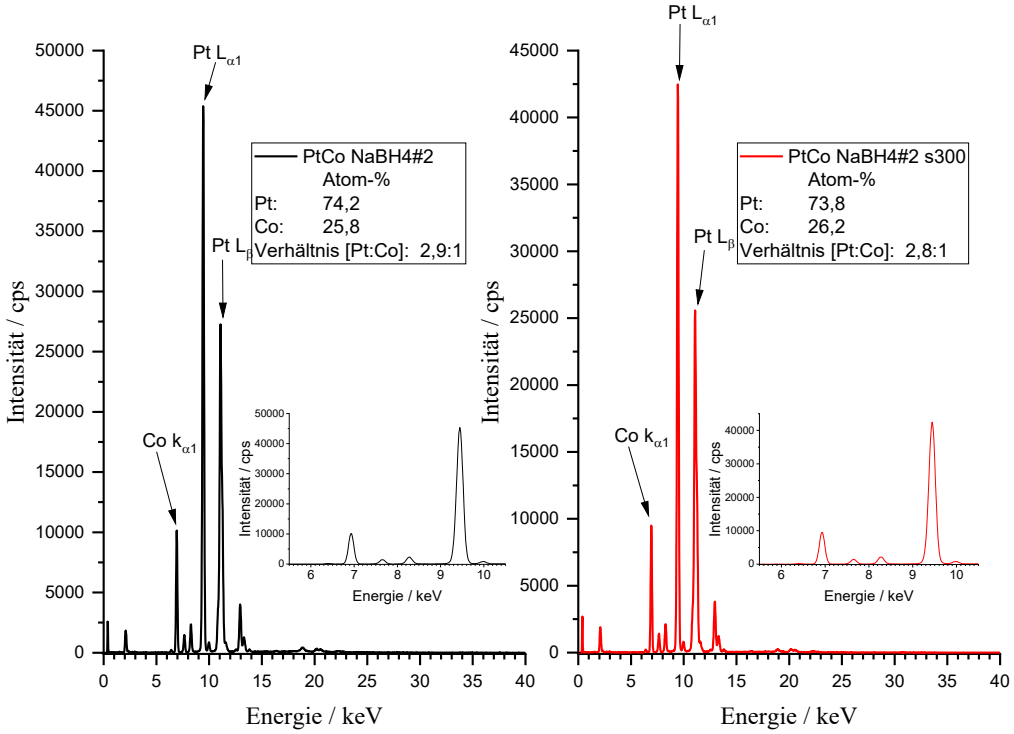


Abbildung A 4: *p-RFA-Spektrum der PtCo Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern.*

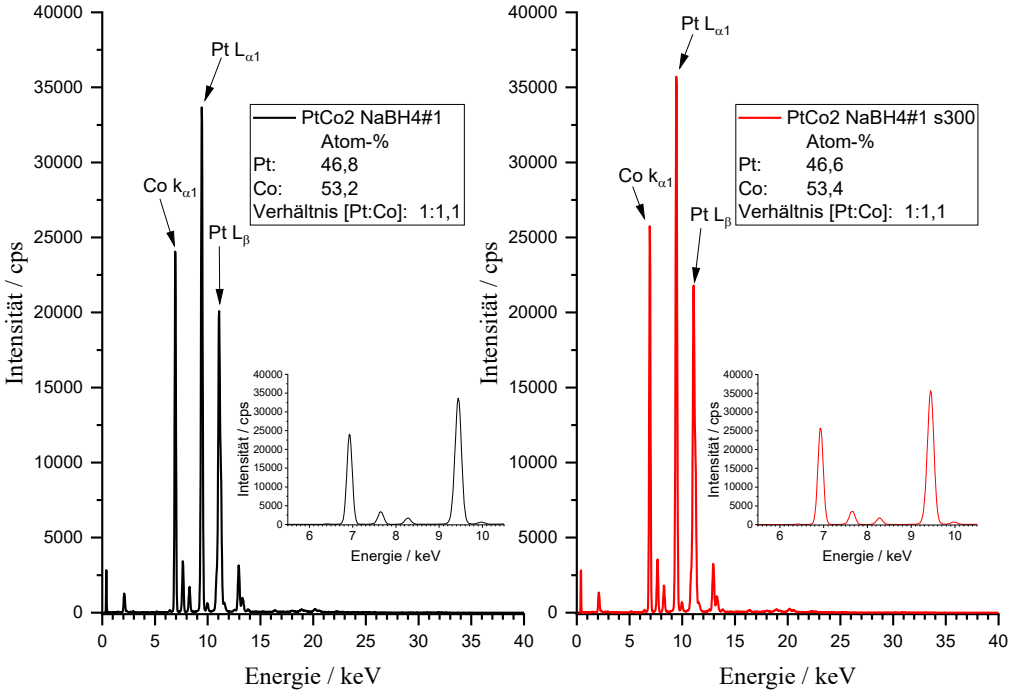


Abbildung A 5: *p-RFA-Spektrum der $PtCo_2$ Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern.*

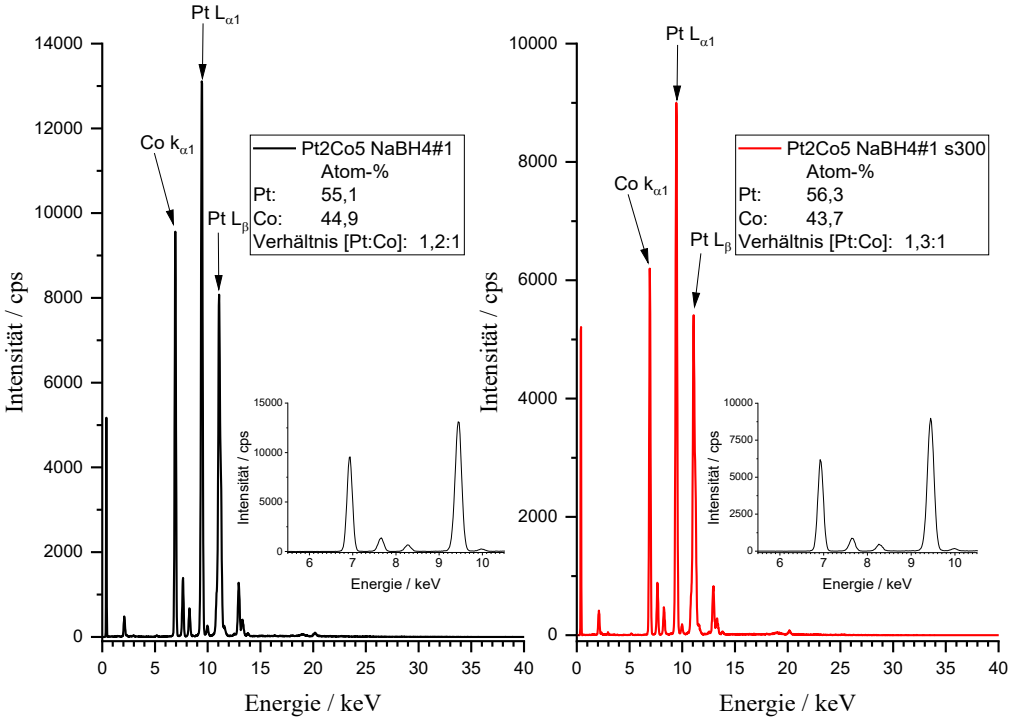


Abbildung A 6: *p-RFA-Spektrum der Pt_2Co_5 Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern.*

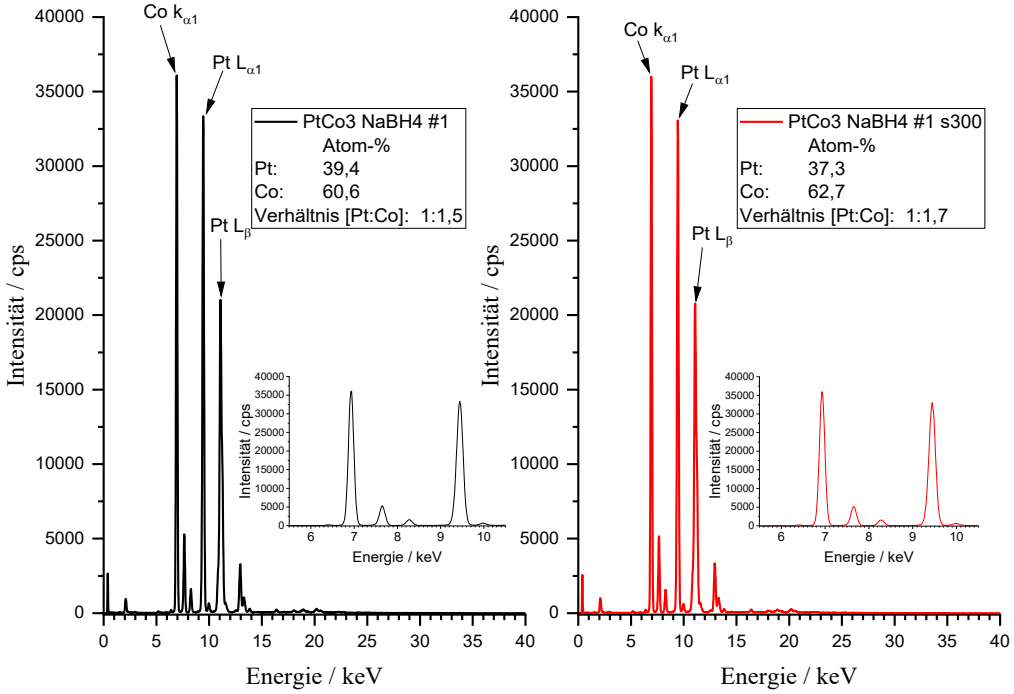


Abbildung A 7: *p-RFA-Spektrum der $PtCo_3$ Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern.*

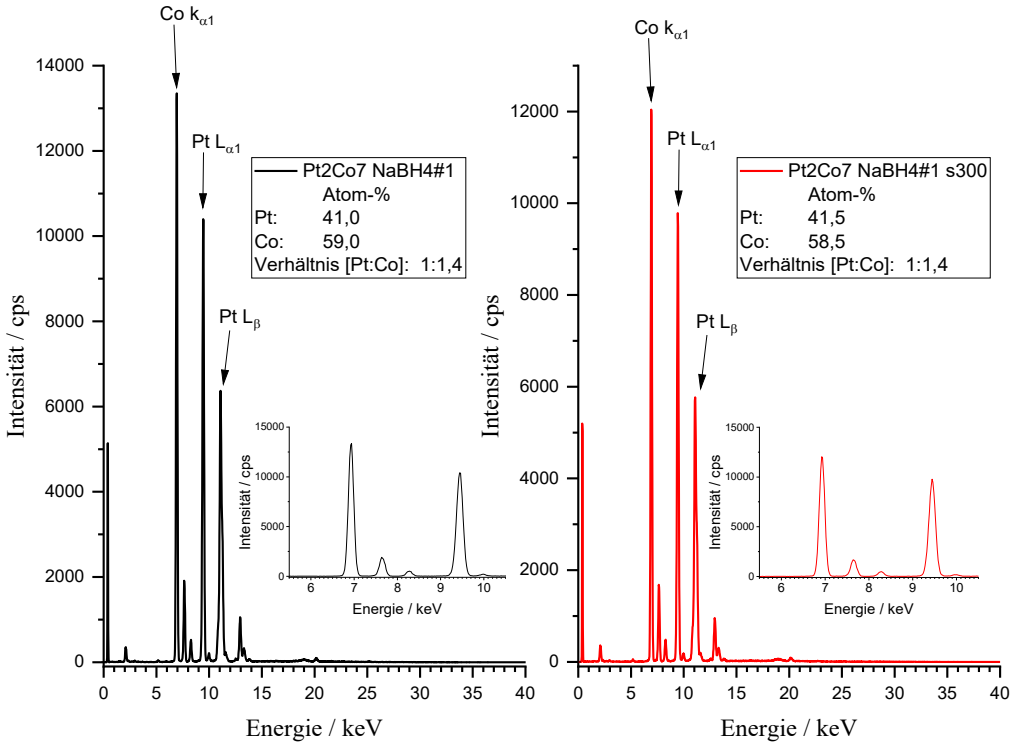


Abbildung A 8: *p-RFA-Spektrum der Pt_2Co_7 Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern.*

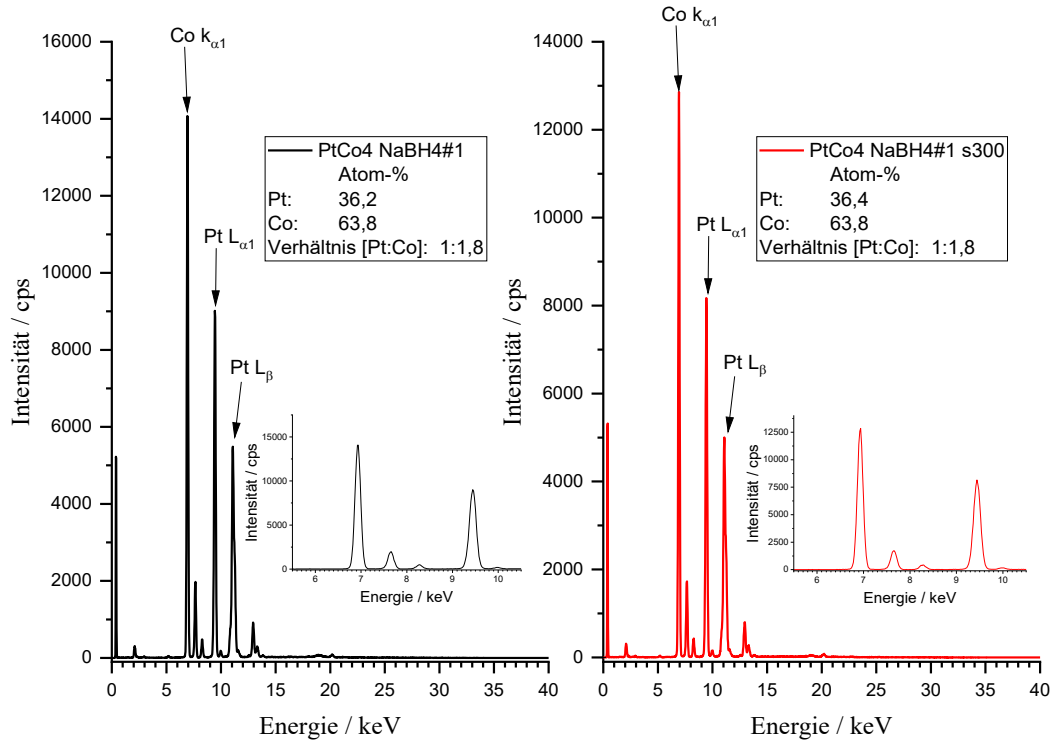


Abbildung A 9: *p-RFA-Spektrum der $PtCo_4$ Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern.*

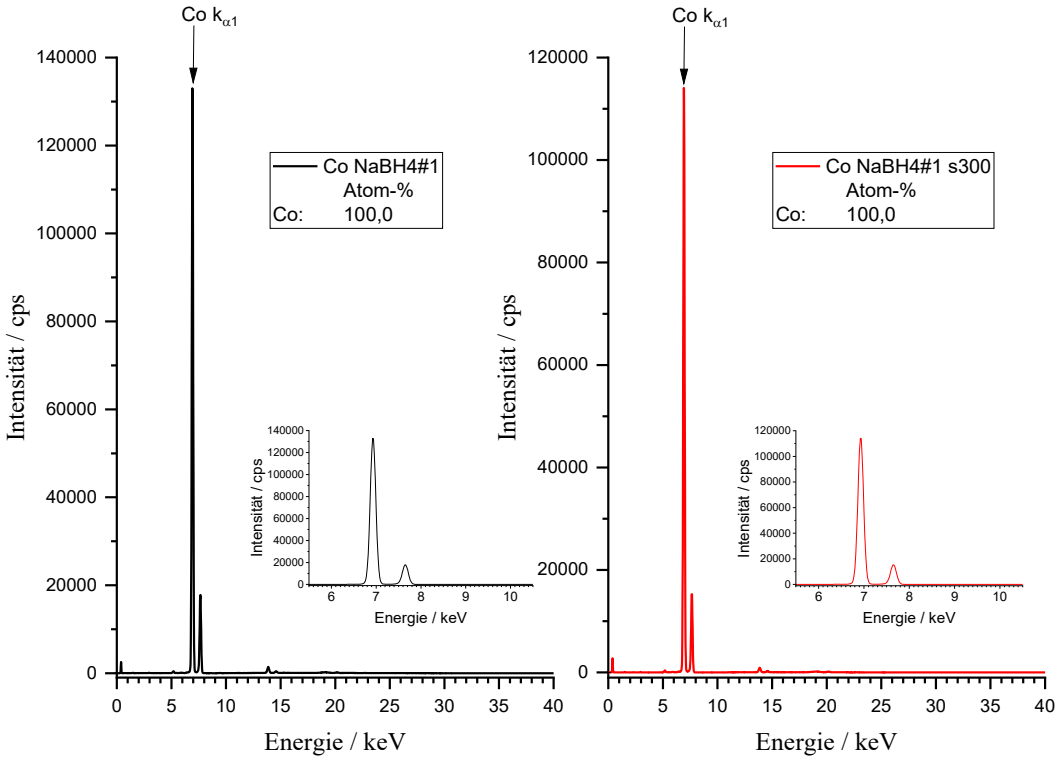


Abbildung A 10: *p-RFA-Spektrum der Co Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern.*

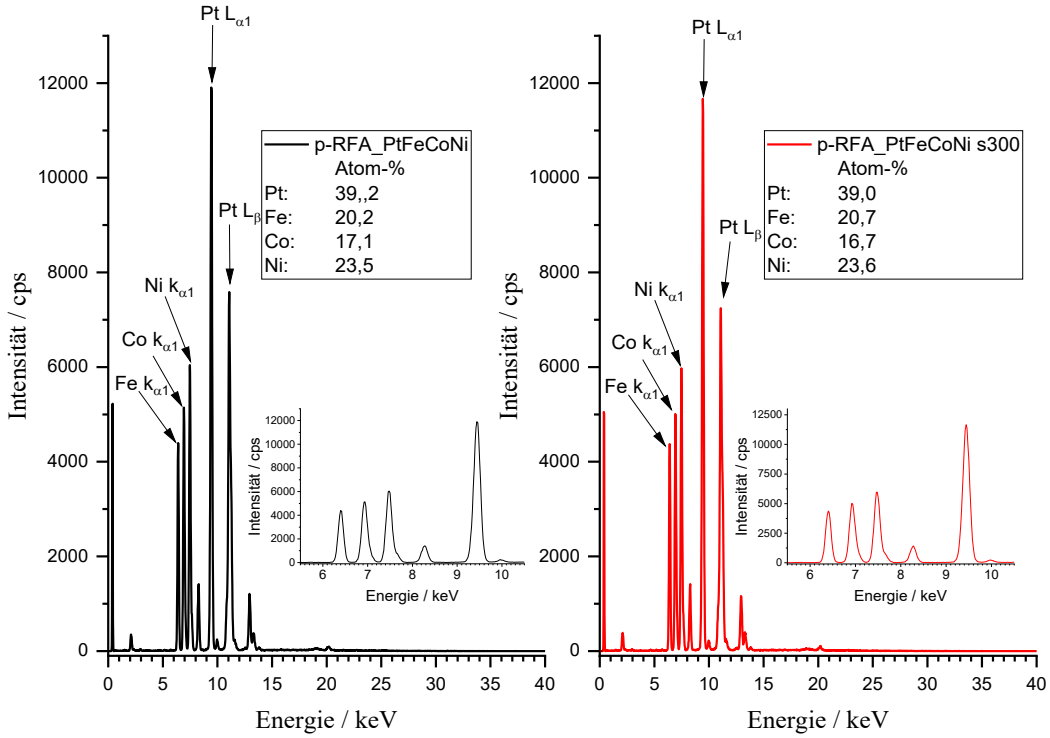


***Abbildung A 11**: p-RFA-Spektrum der PtFeCoNi Probe vor(links) und nach(rechts) dem Sintern.*

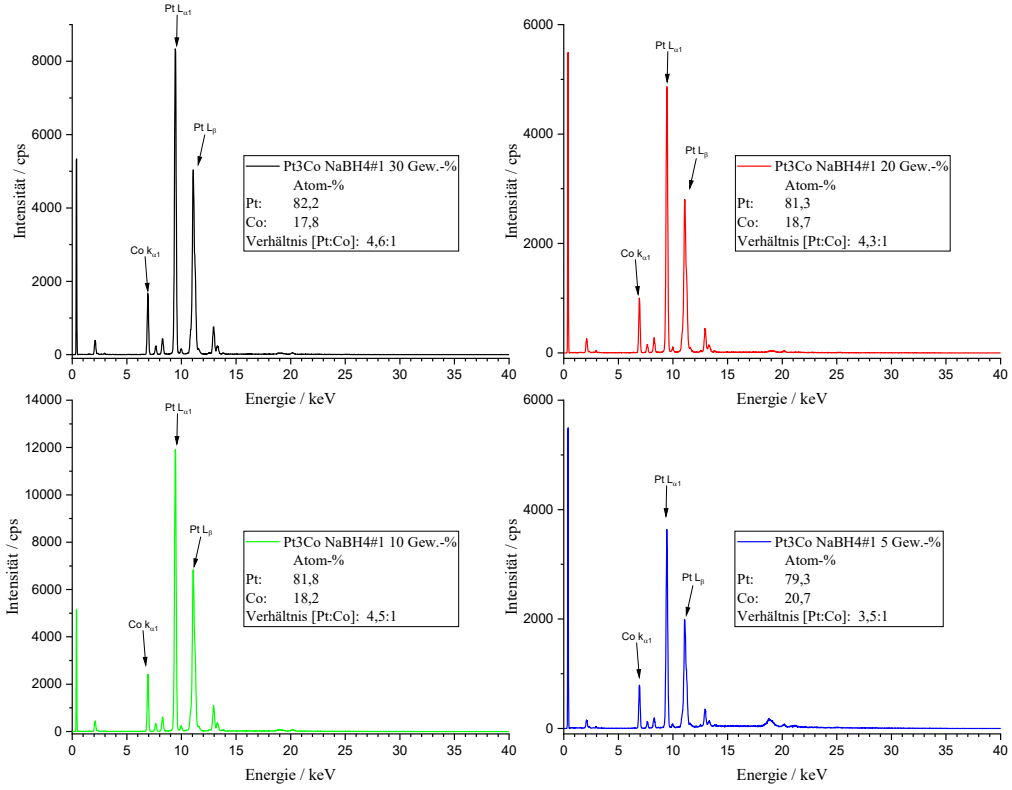


***Abbildung A 12:** p-RFA-Spektren der Pt_3Co Proben mit unterschiedlicher Katalysatorbeladung.*

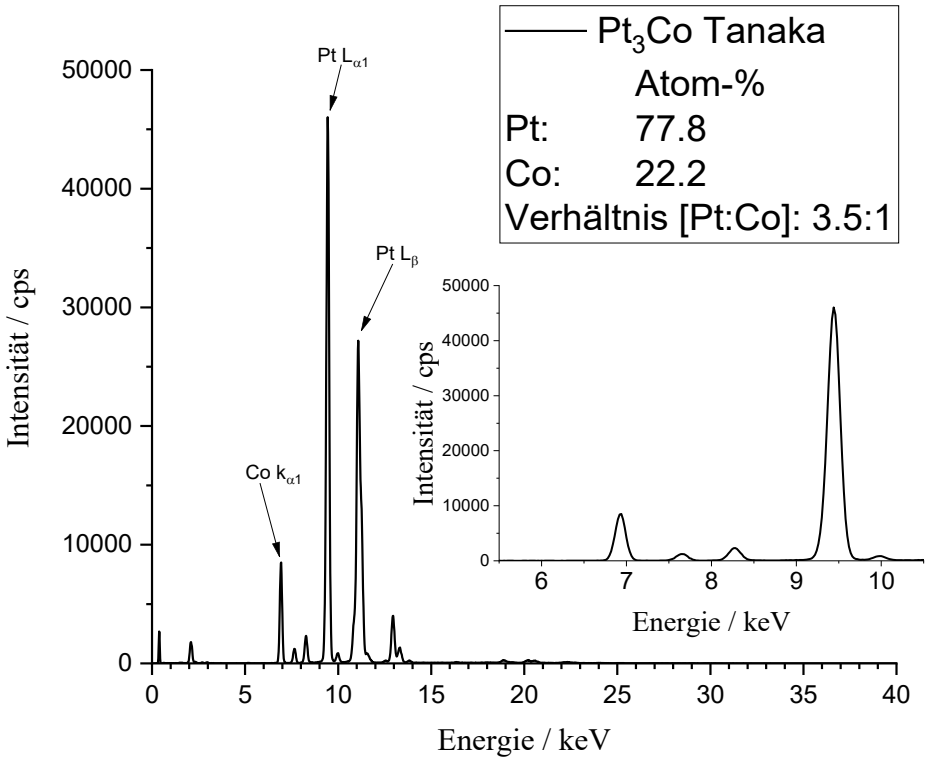


Abbildung A 13: *p-RFA-Spektrum des kommerziellen Pt_3Co Katalysator von Tanaka.*

6.5.1.2. µRFA Bruker M4 Tornado

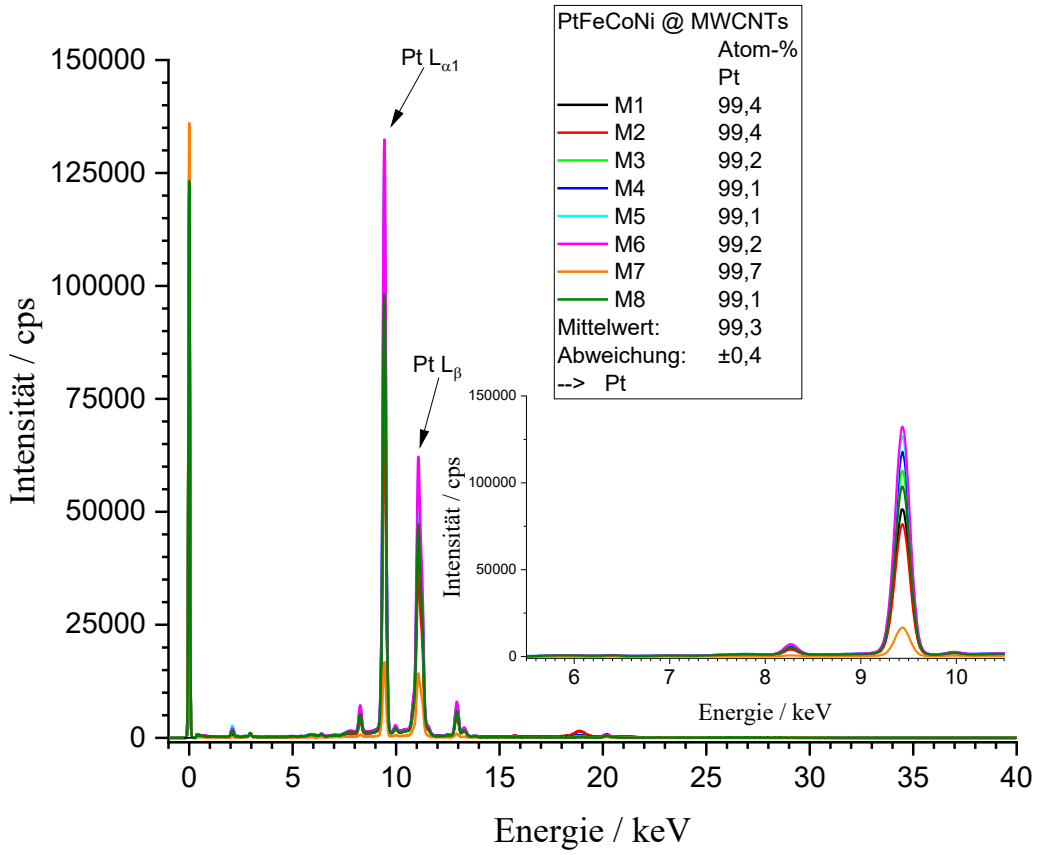


Abbildung A 14: *µ-RFA-Messung von der Pt Probe an 8 Messpunkten.*

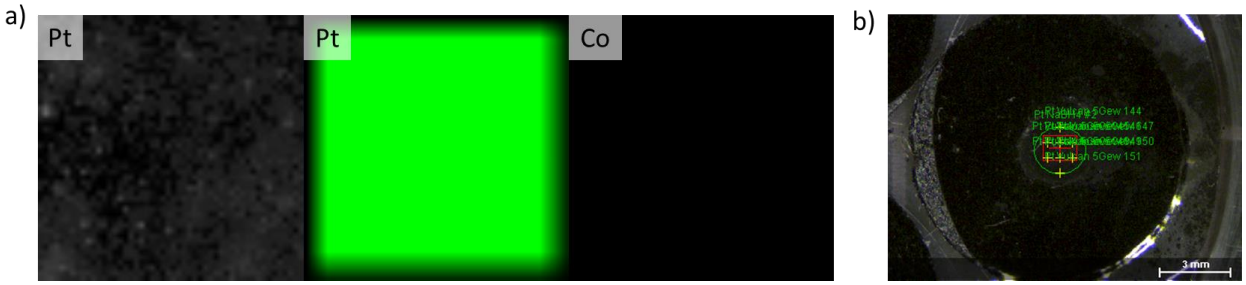


Abbildung A 15: *a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen.*

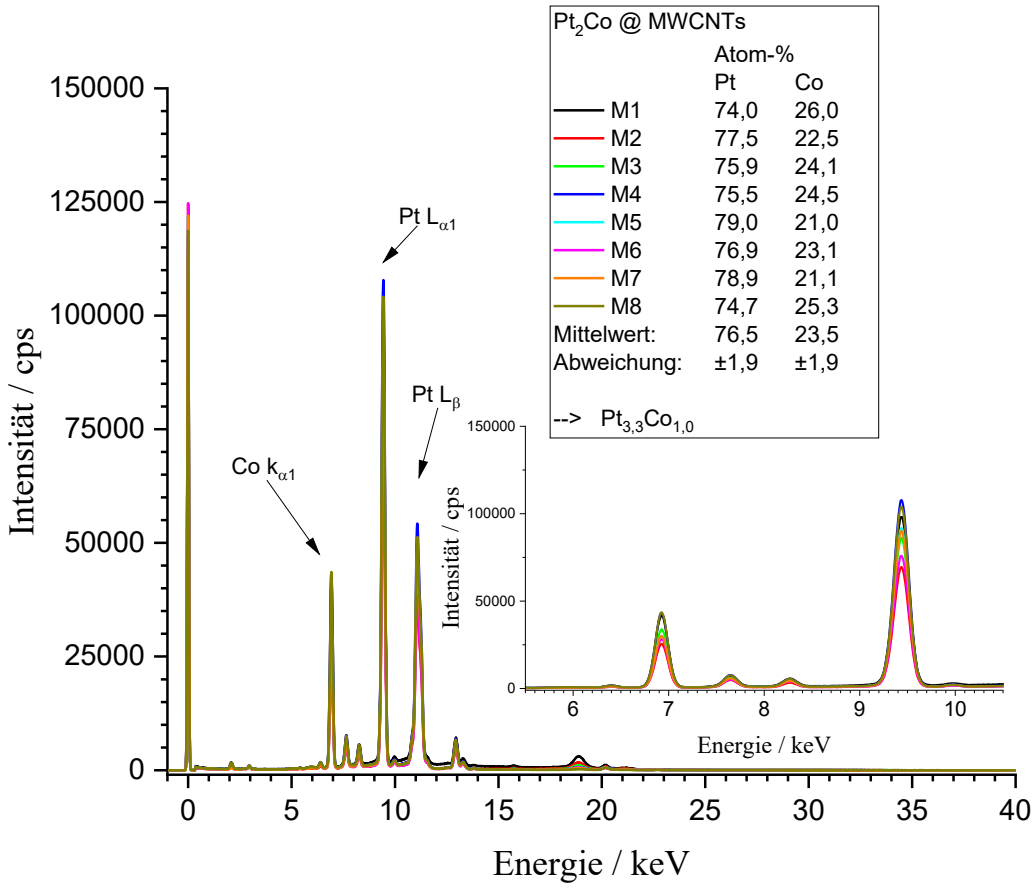


Abbildung A 16: *µ-RFA-Messung von der Pt_2Co Probe an 8 Messpunkten.*

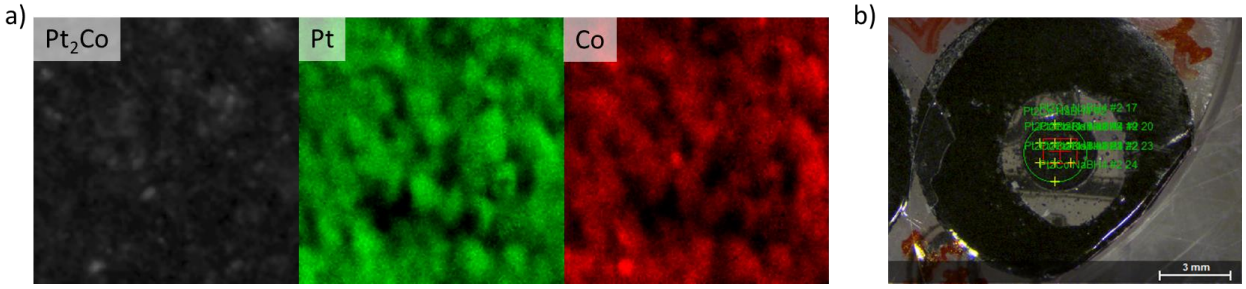


Abbildung A 17: *a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_2Co-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen.*

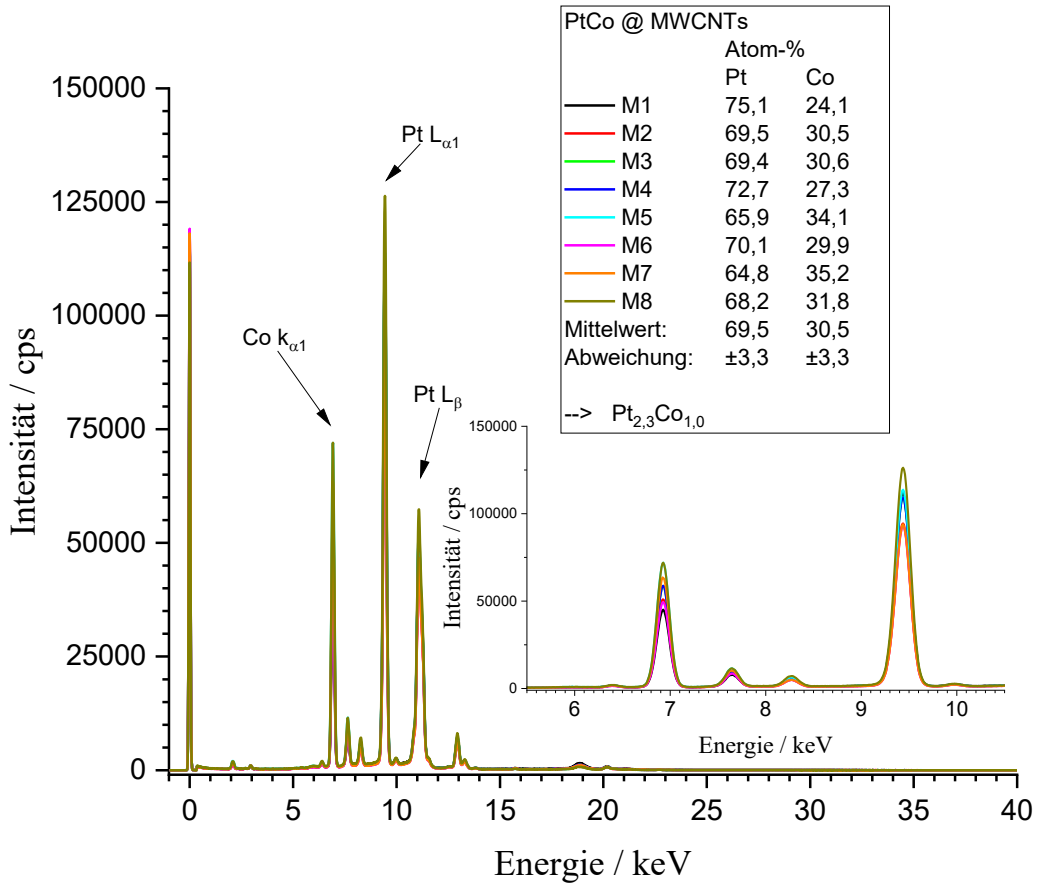


Abbildung A 18: *µ-RFA-Messung von der PtCo Probe an 8 Messpunkten.*

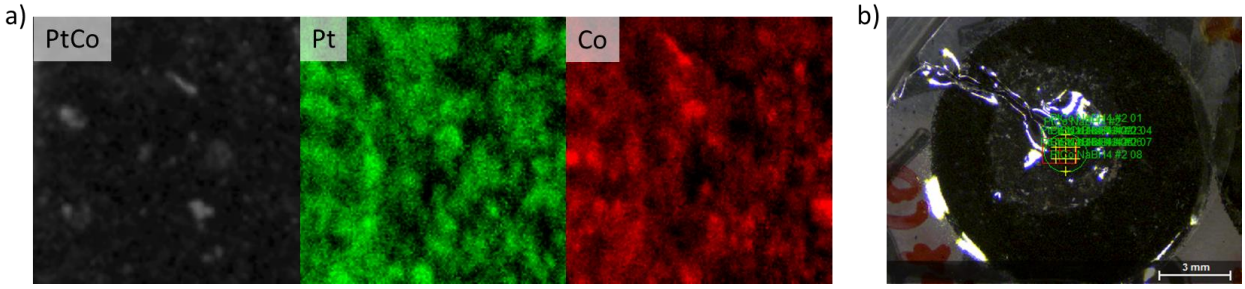


Abbildung A 19: *a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem PtCo-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen.*

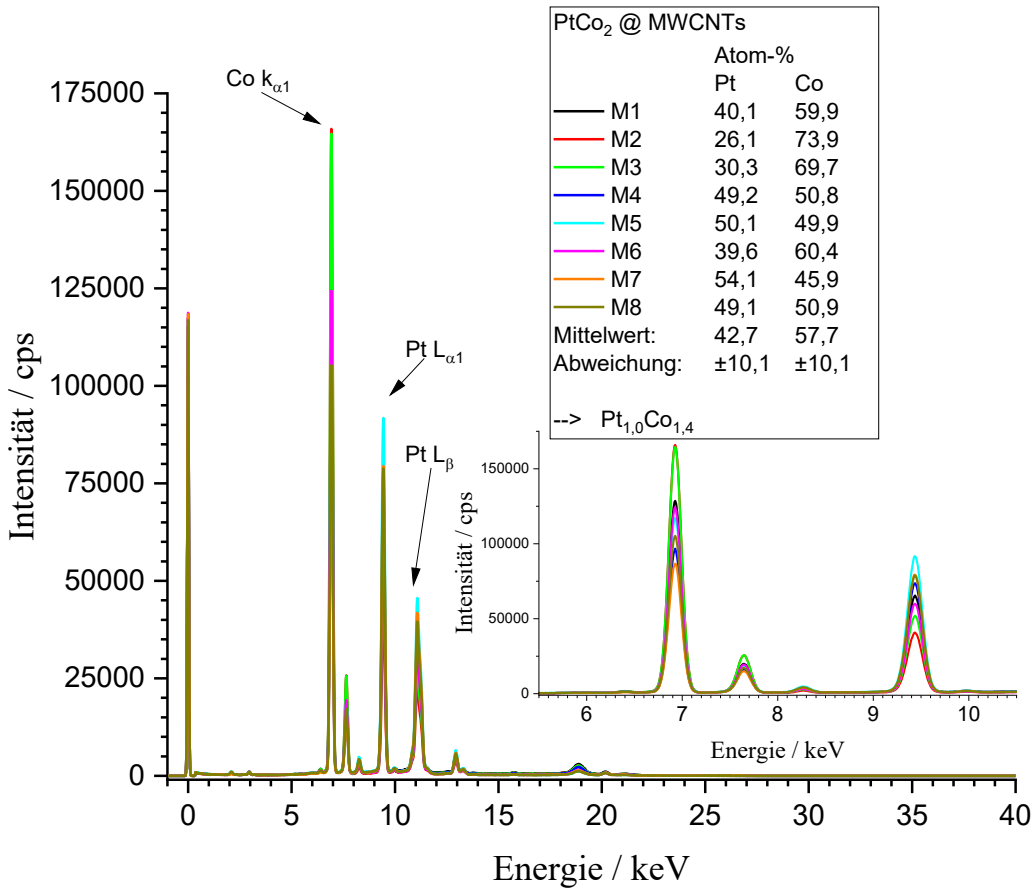


Abbildung A 20: *µ-RFA-Messung von der $PtCo_2$ Probe an 8 Messpunkten.*

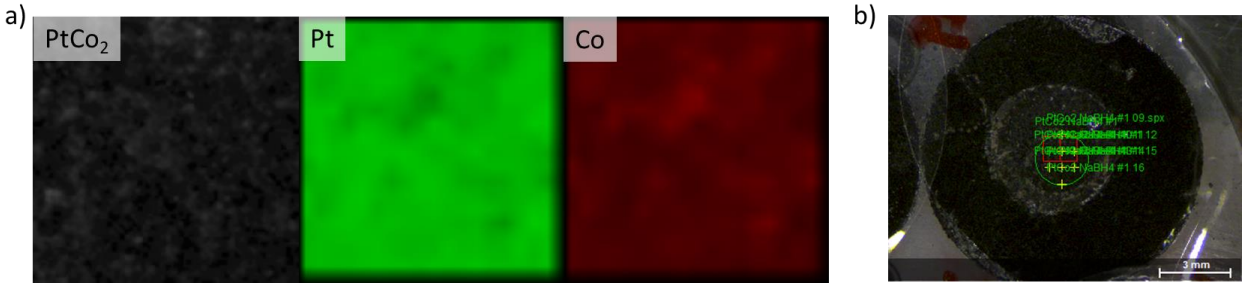


Abbildung A 21: *a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem $PtCo_2$-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen*

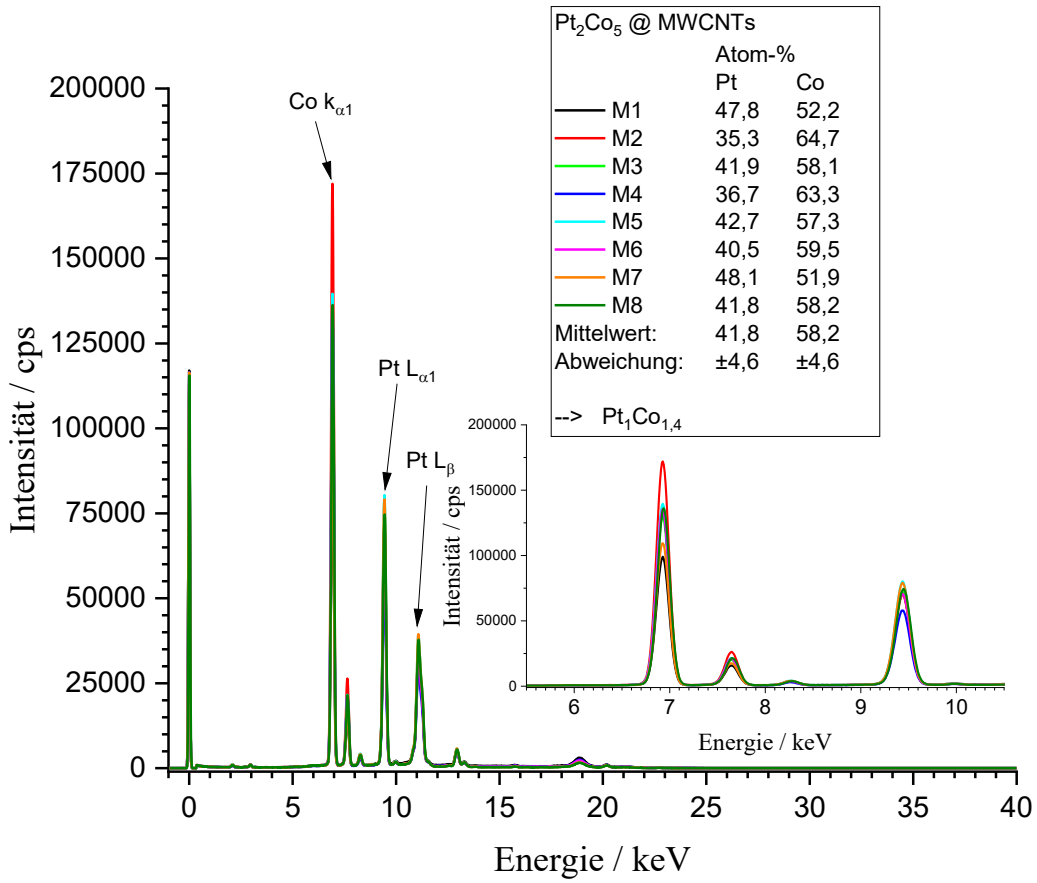


Abbildung A 22: *µ-RFA-Messung von der Pt_2Co_5Probe an 8 Messpunkten.*

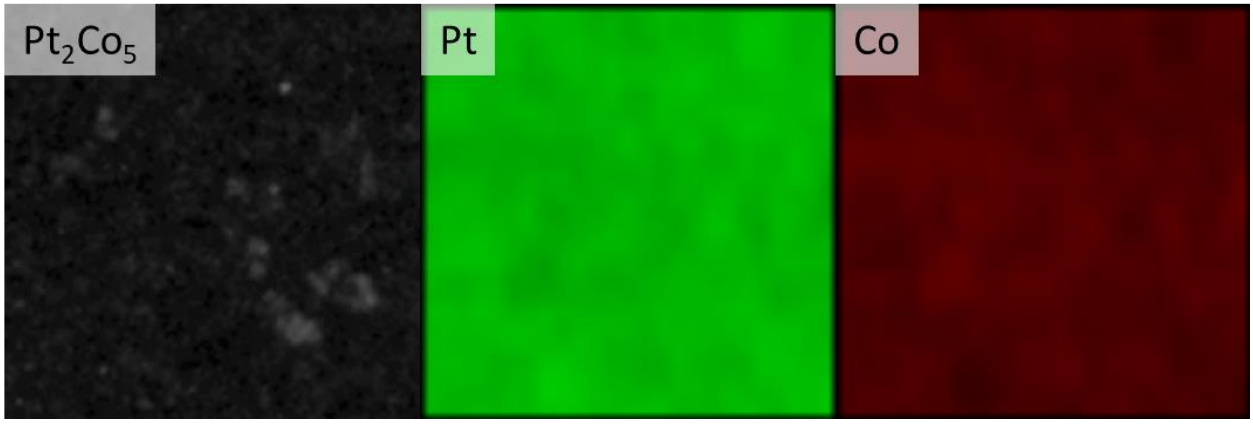


Abbildung A 23: *1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_2Co_5-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500.*

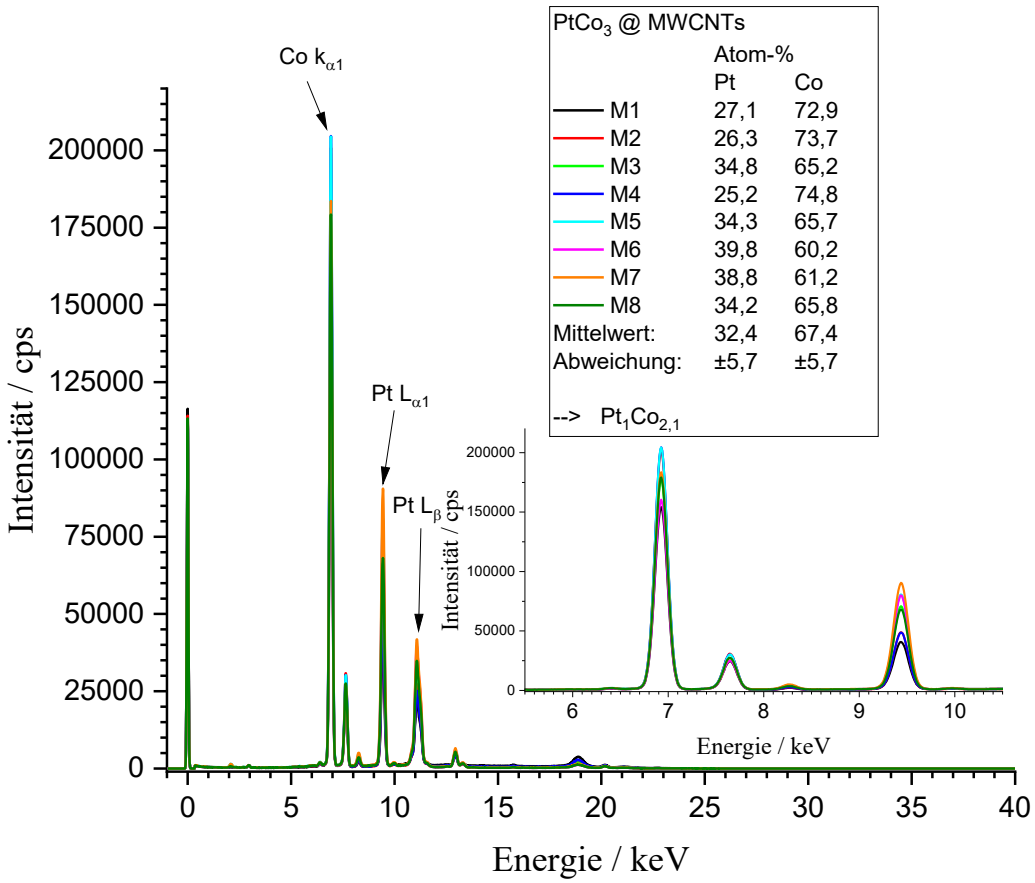


Abbildung A 24: *μ-RFA-Messung von der $PtCo_3$ Probe an 8 Messpunkten.*

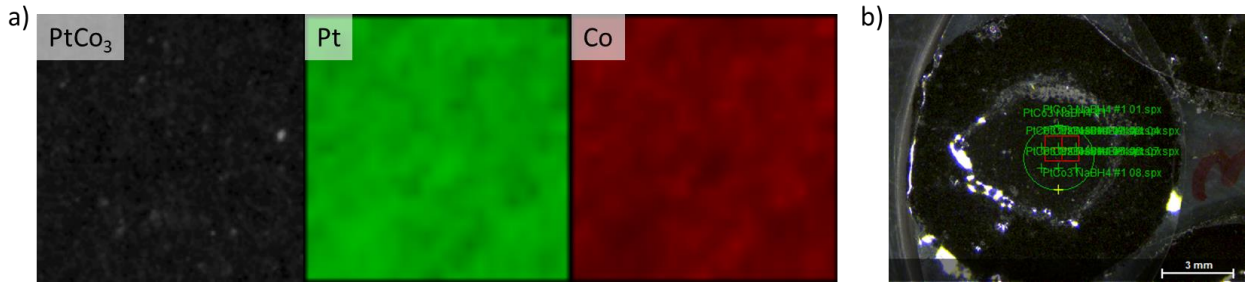


Abbildung A 25: *a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem $PtCo_3$-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen.*

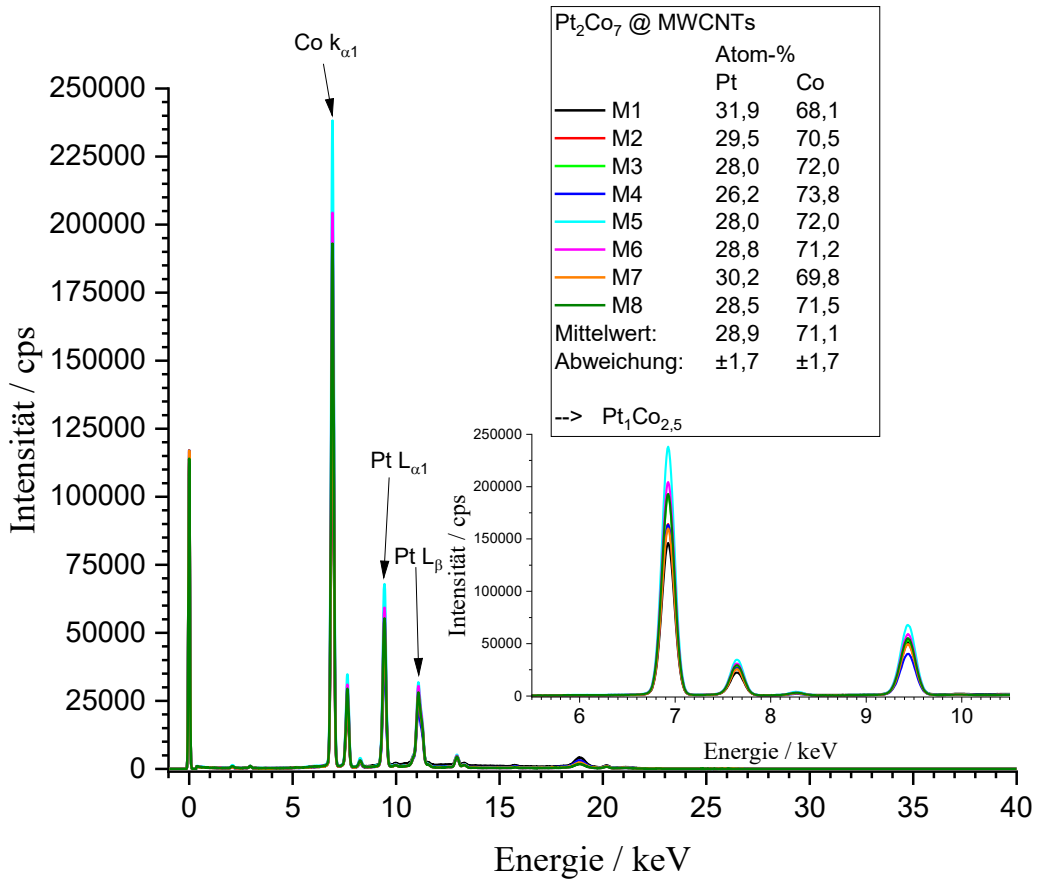


Abbildung A 26: *µ-RFA-Messung von der Pt_2Co_7 Probe an 8 Messpunkten.*

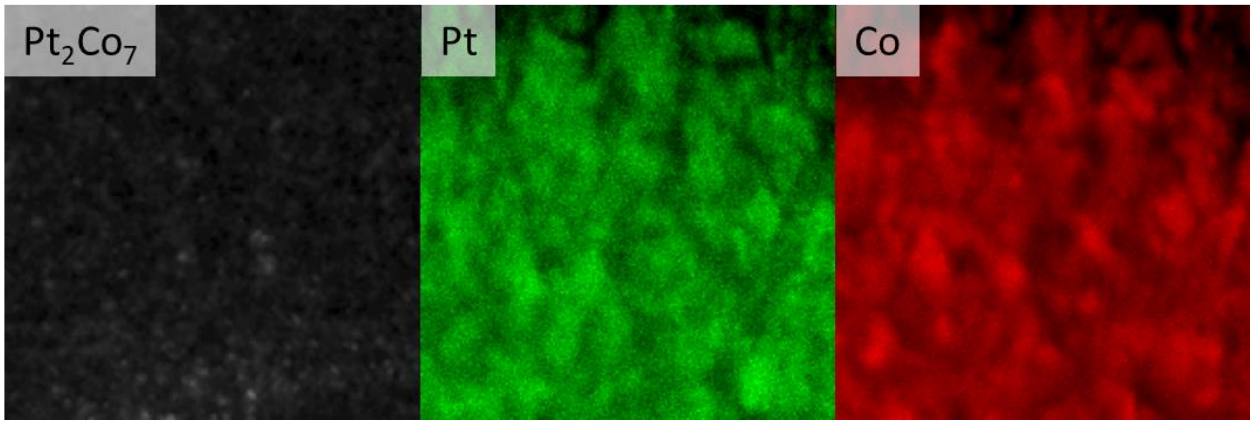


Abbildung A 27: *1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_2Co_7-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500.*

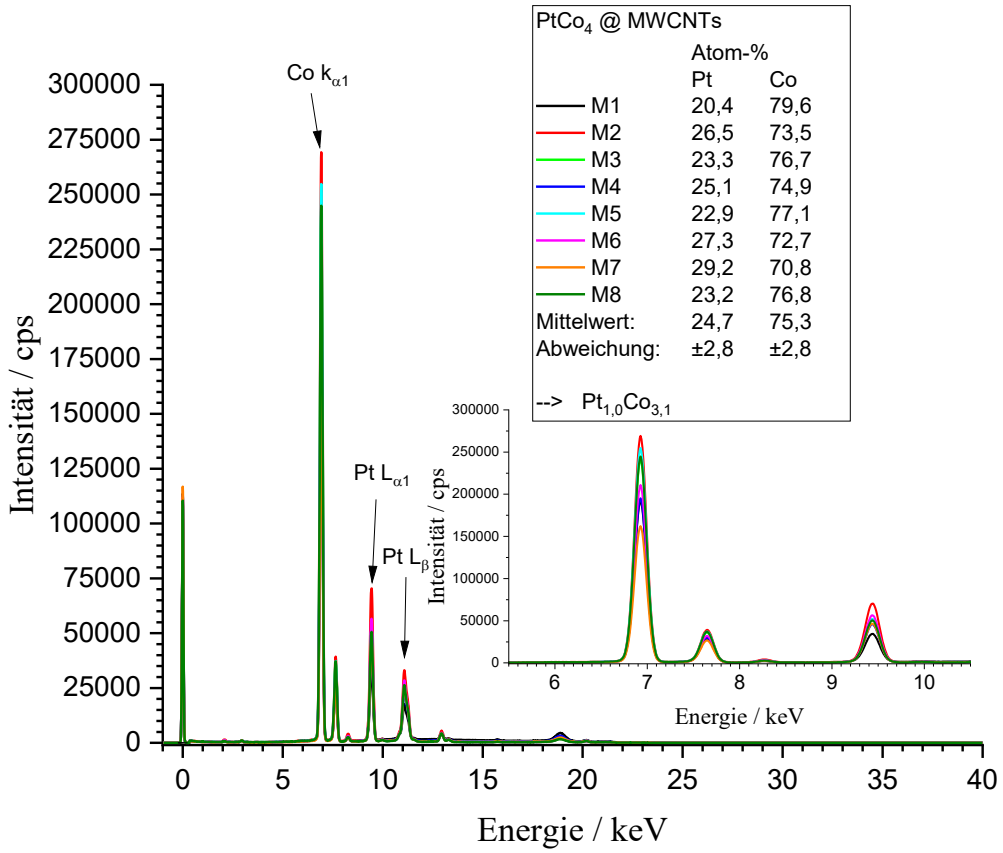


Abbildung A 28: µ-RFA-Messung von der $PtCo_4$ Probe an 8 Messpunkten.

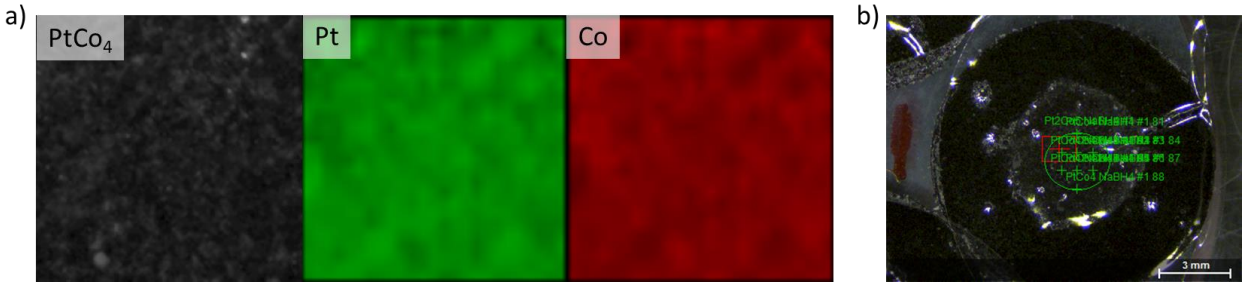


Abbildung A 29: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem $PtCo_4$-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen.

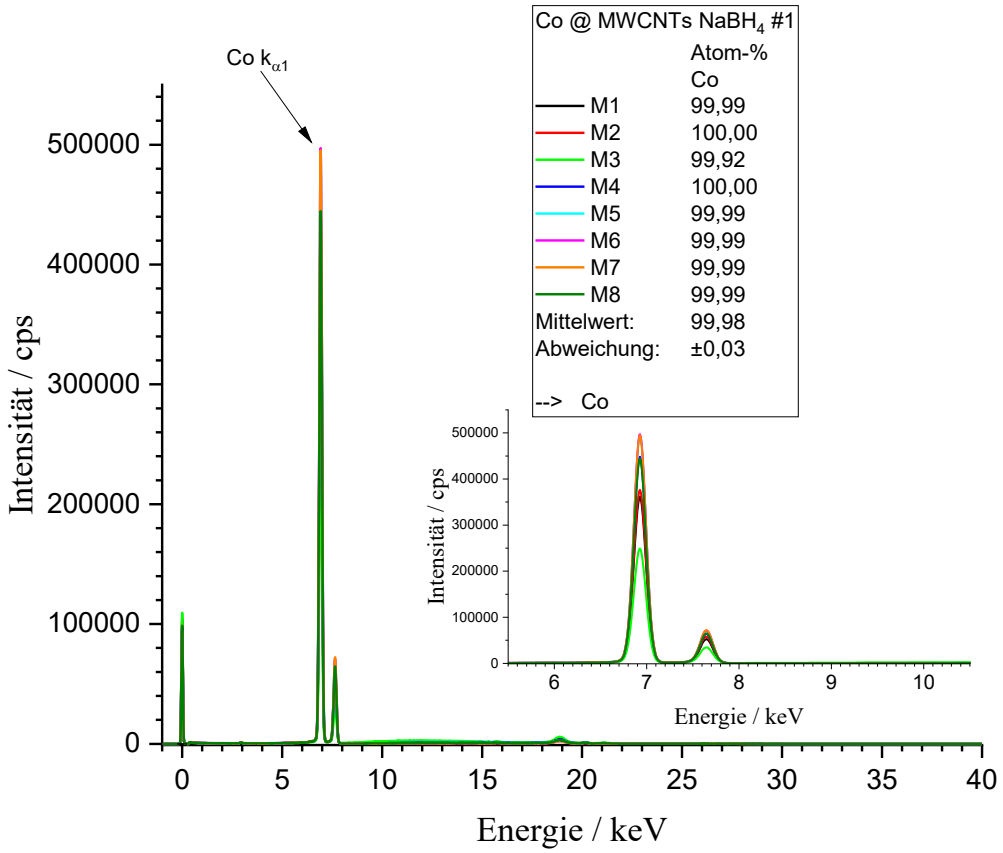


Abbildung A 30: *µ-RFA-Messung von der Co Probe an 8 Messpunkten.*

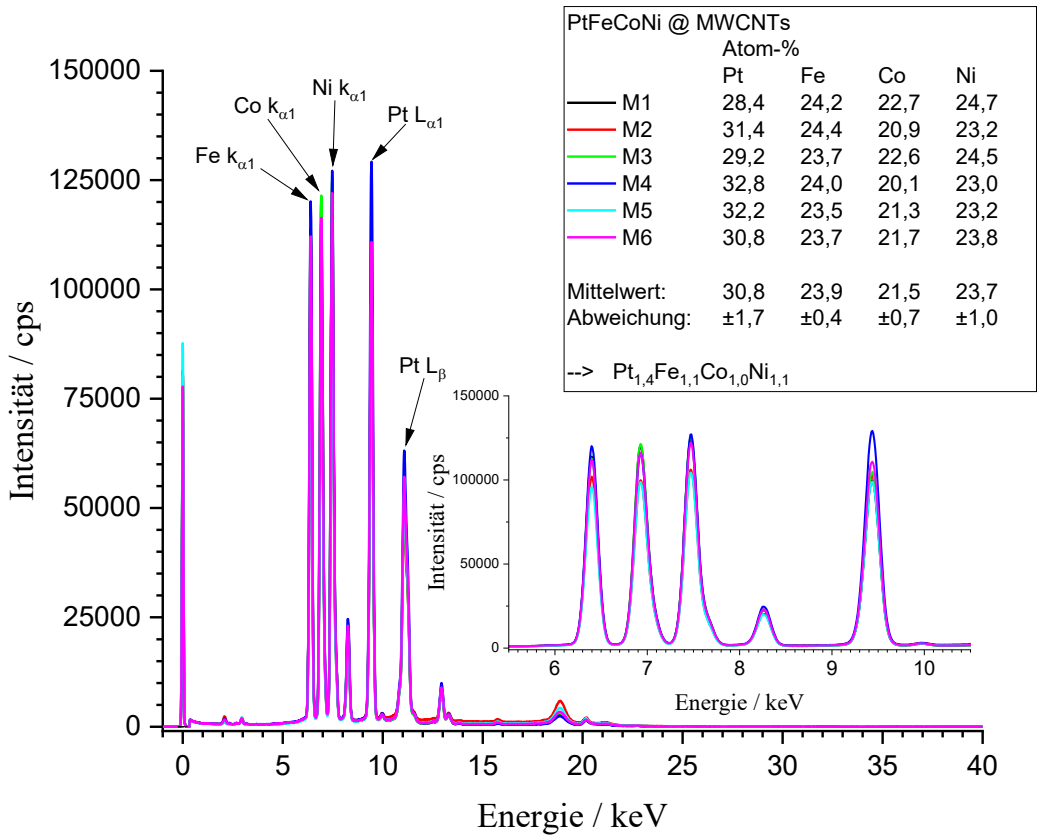


Abbildung A 31: *µ-RFA-Messung von dem Katalysator PtFeCoNi @ MWCNT.*

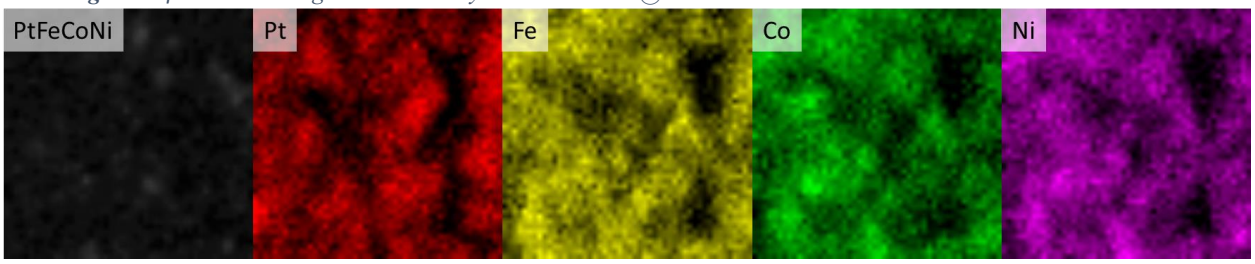


Abbildung A 32: *1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt, Fe, Co und Ni von dem PtFeCoNi-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500.*

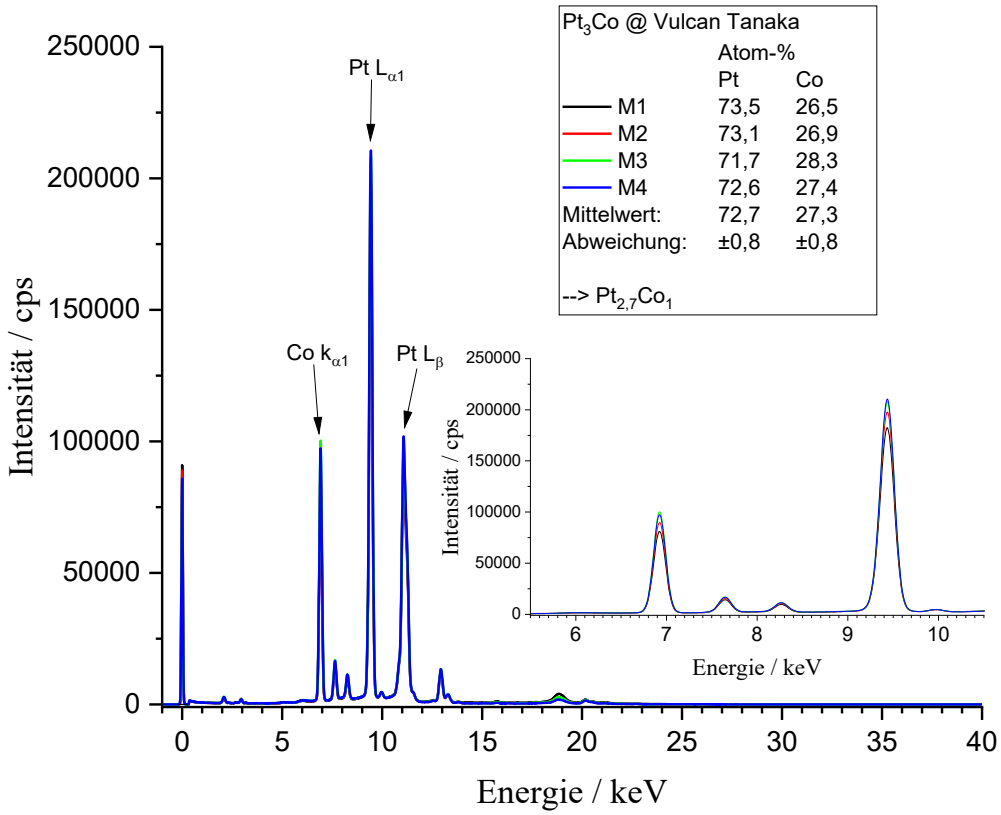


Abbildung A 33: *μ-RFA-Messung von dem kommerziellen Katalysator Pt_3Co @ Vulcan von Tanaka.*

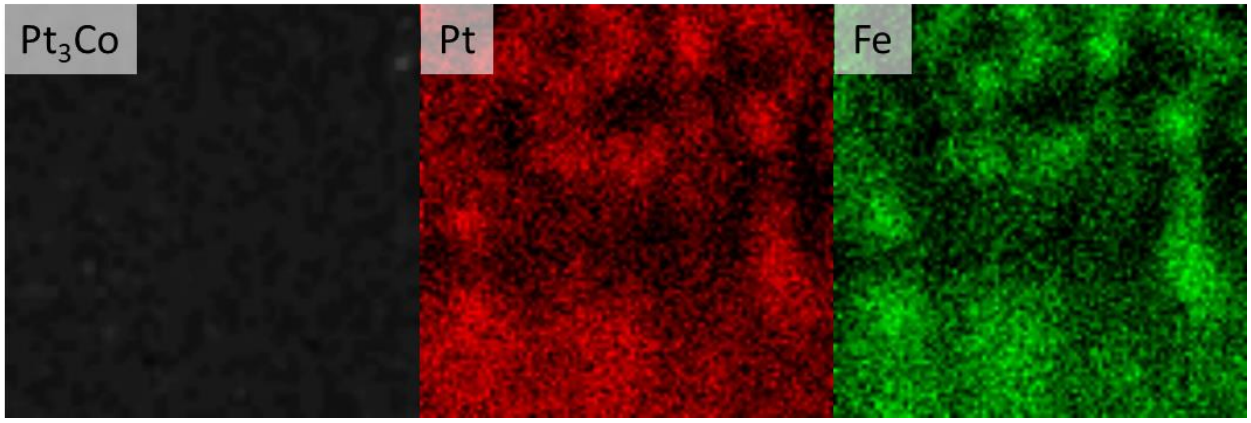


Abbildung A 34: *1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem kommerziellen Pt_3Co-Katalysator von Tanaka mit einer Pixelzahl von 22500.*

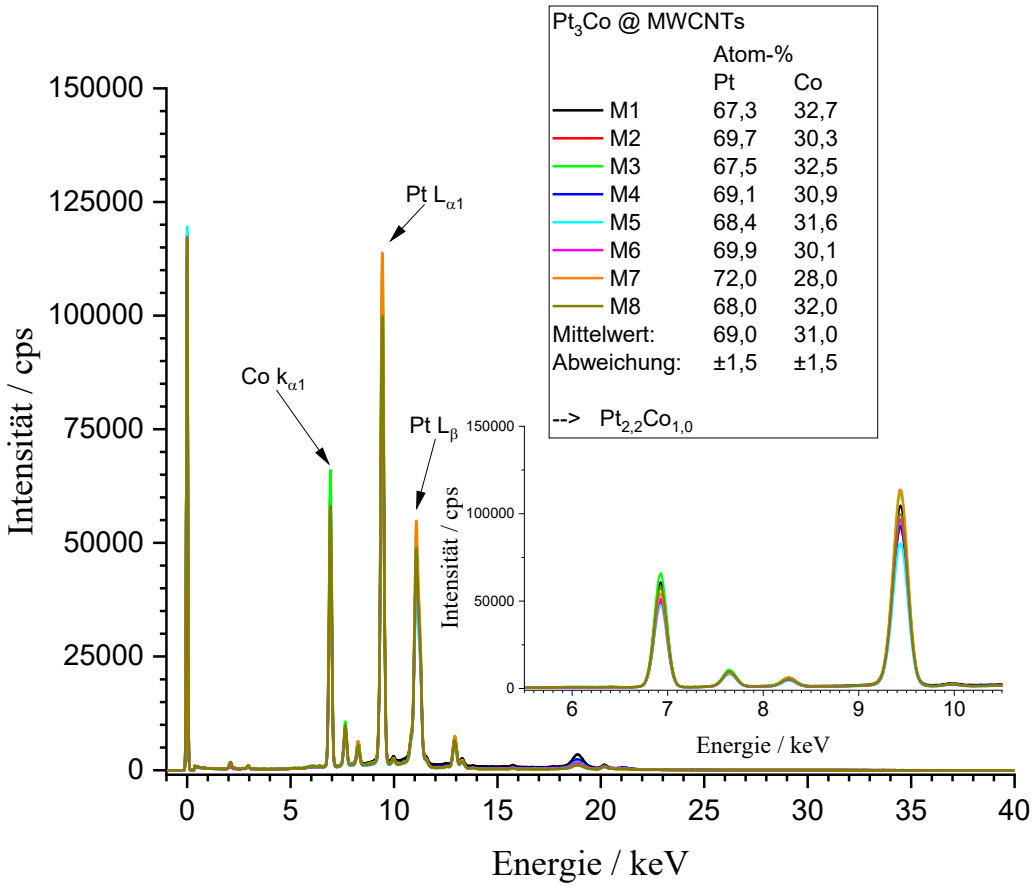


Abbildung A 35: *µ-RFA-Messung von dem Katalysator Pt_3Co @ MWCNT.*

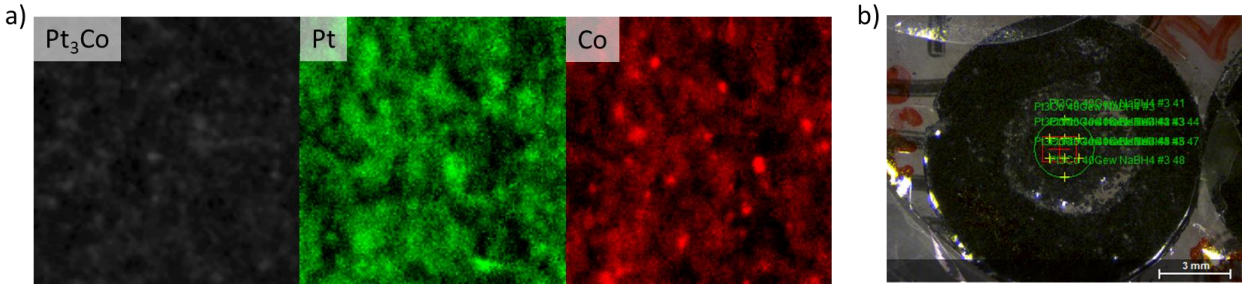


Abbildung A 36: *a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_3Co-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen.*

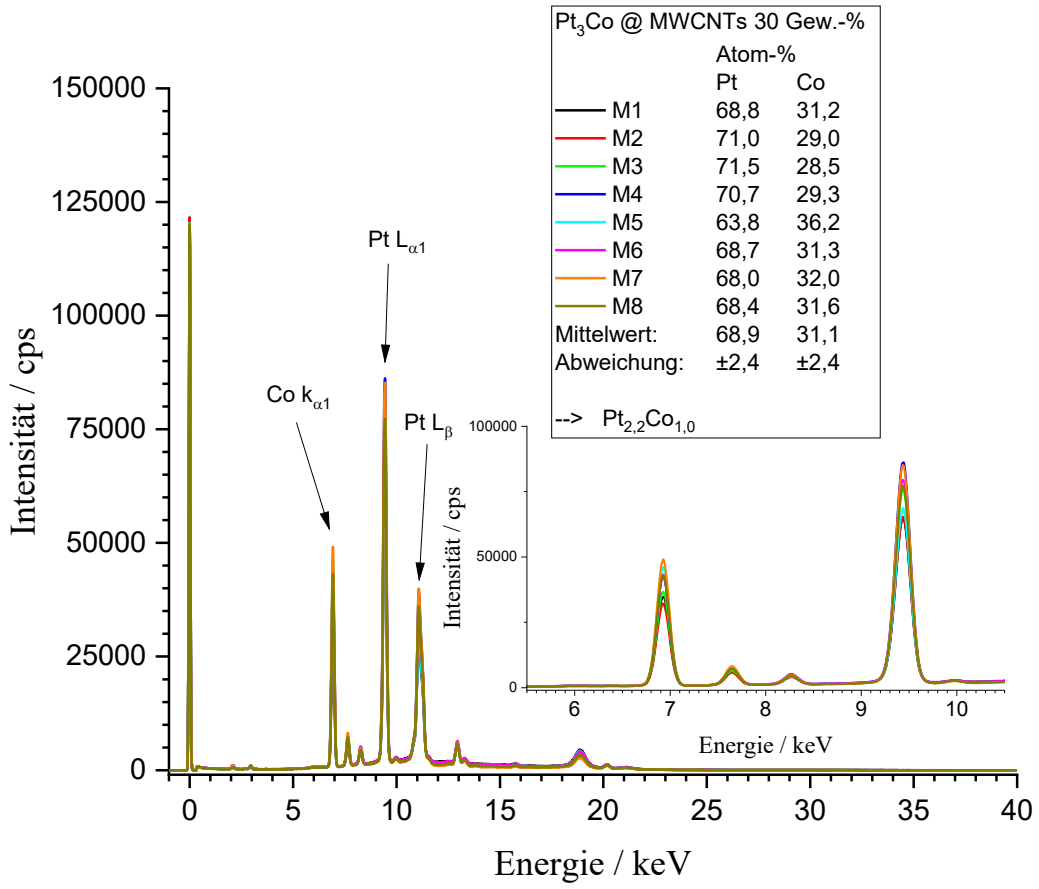


Abbildung A 37: µ-RFA-Messung von dem Katalysator Pt₃Co @ MWCNT mit einer Beladung von 30 Gew.-%.

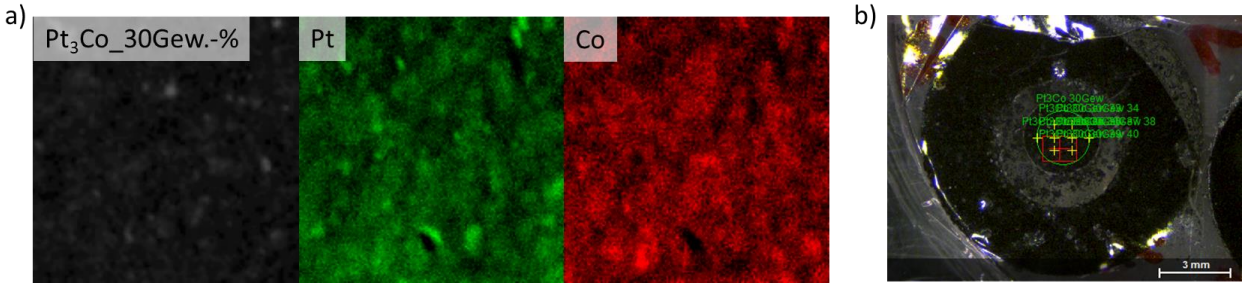


Abbildung A 38: a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt₃Co_30Gew.-%-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen.

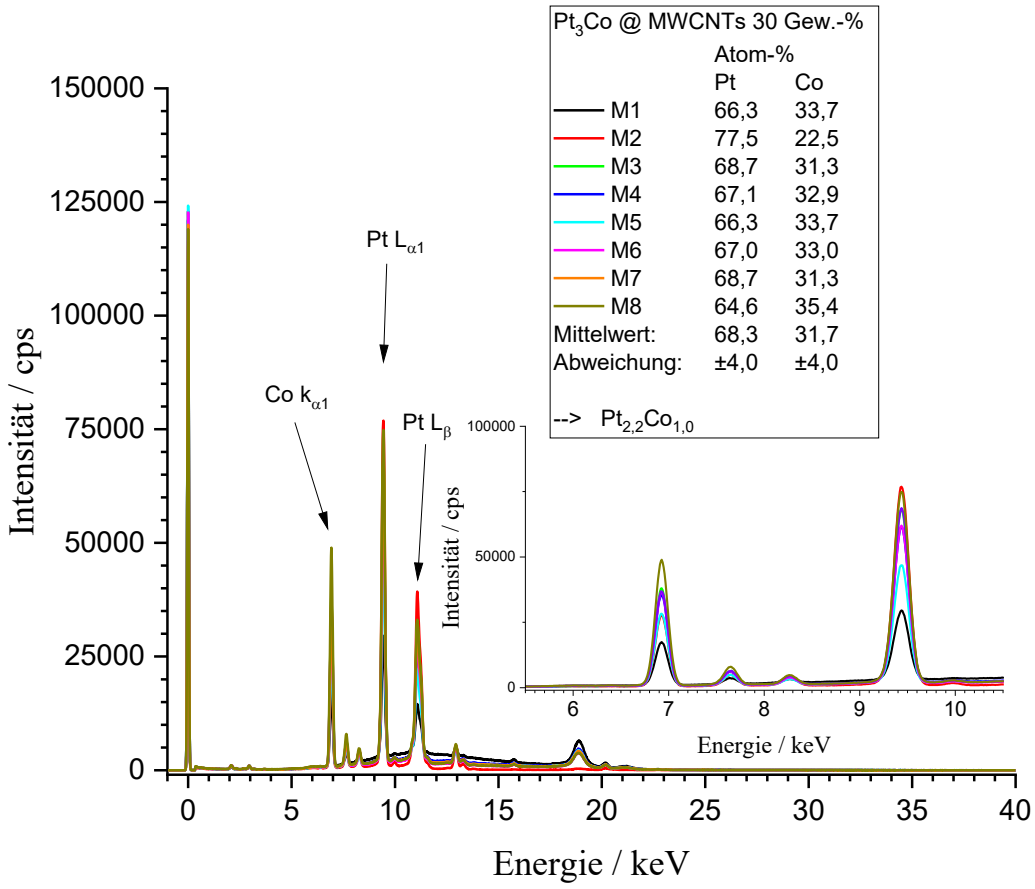


Abbildung A 39: *μ-RFA-Messung von dem Katalysator Pt_3Co @ MWCNT mit einer Beladung von 20 Gew.-%.*

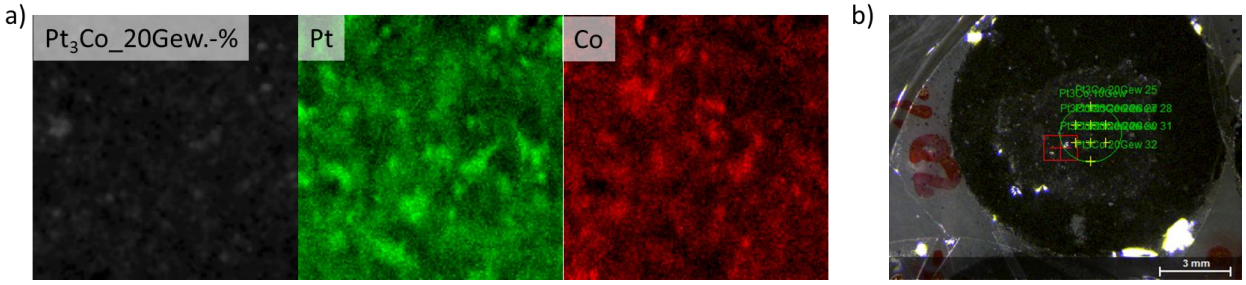


Abbildung A 40: *a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_3Co_20Gew.-%-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen.*

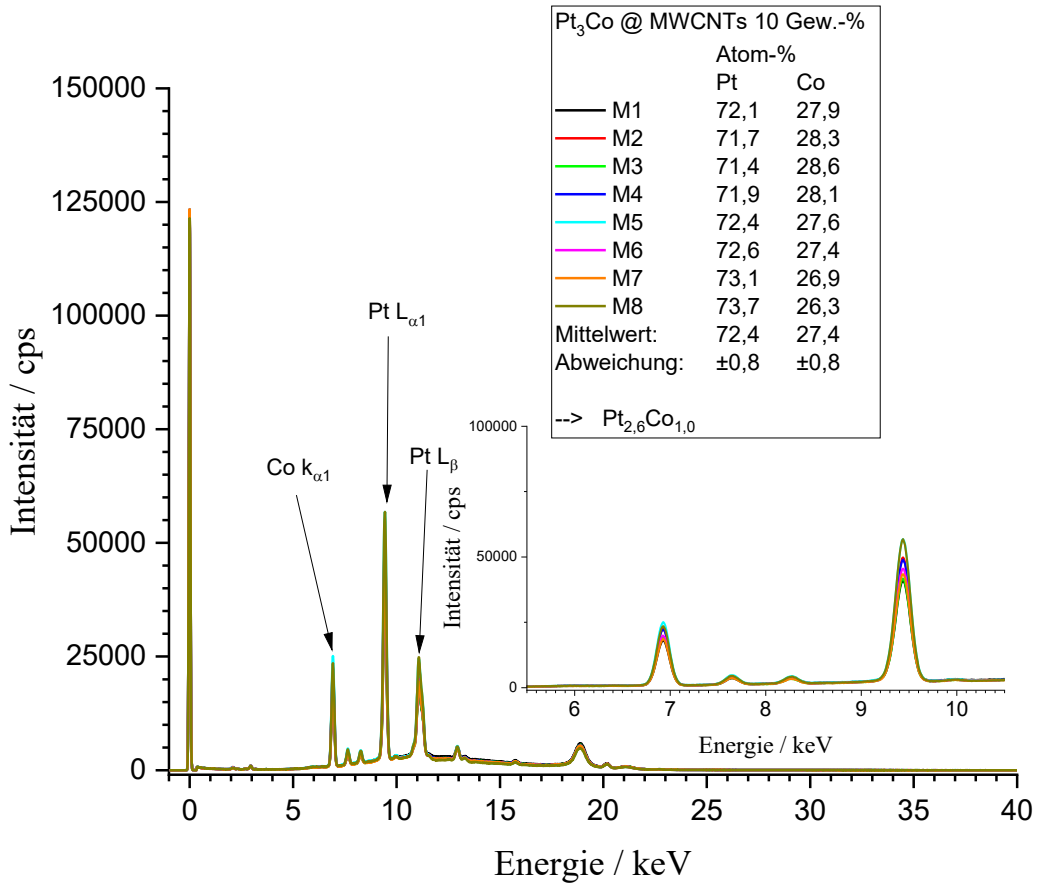


Abbildung A 41: *µ-RFA-Messung von dem Katalysator Pt_3Co @ MWCNT mit einer Beladung von 10 Gew.-%.*

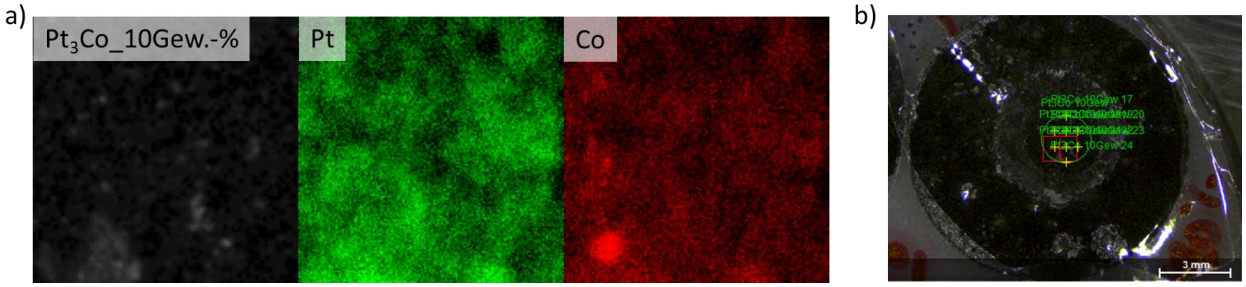


Abbildung A 42: *a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_3Co_10Gew.-%-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen.*

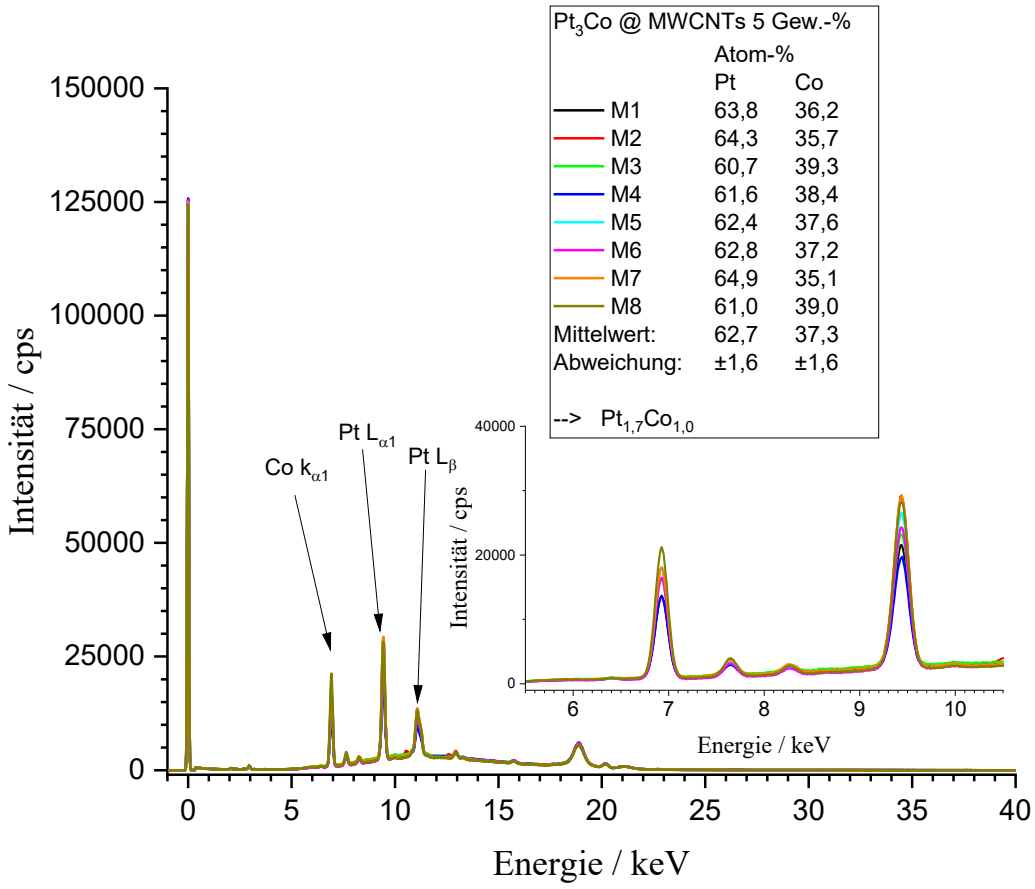


Abbildung A 43: *µ-RFA-Messung von dem Katalysator Pt_3Co @ MWCNT mit einer Beladung von 5 Gew.-%.*

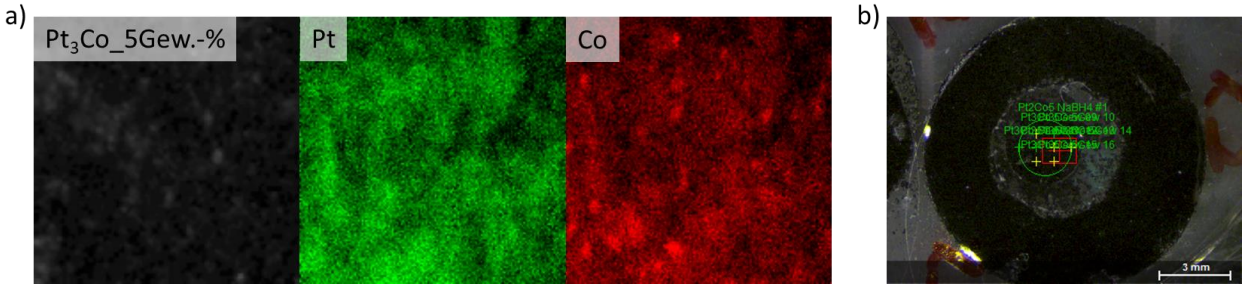


Abbildung A 44: *a) 1.5 mm x 1.5 mm Kartierung der Elementverteilung von Pt und Co von dem Pt_3Co_5Gew.-%-Katalysator mit einer Pixelzahl von 22500; b) Messauschnitt für die 8 Punktmessungen.*

6.5.2. Röntgendiffraktometrie

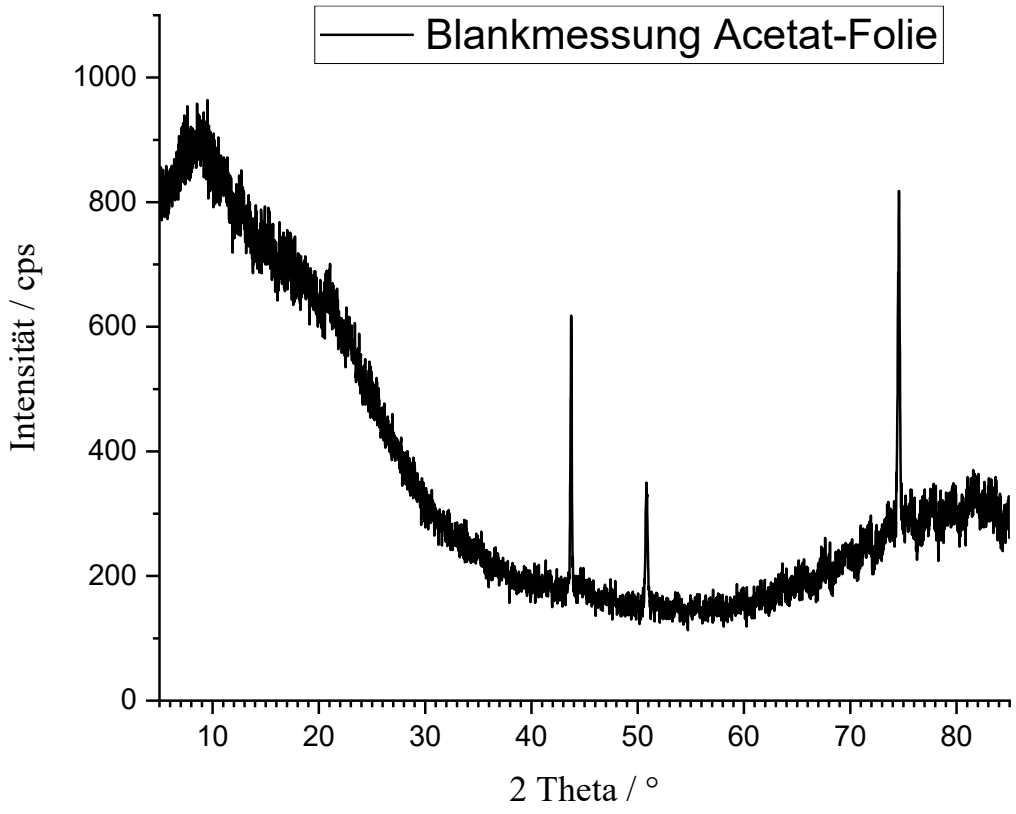


Abbildung A 45: *Röntgendiffraktogramm eines leeren Probenhalter mit Acetat-Folie.*

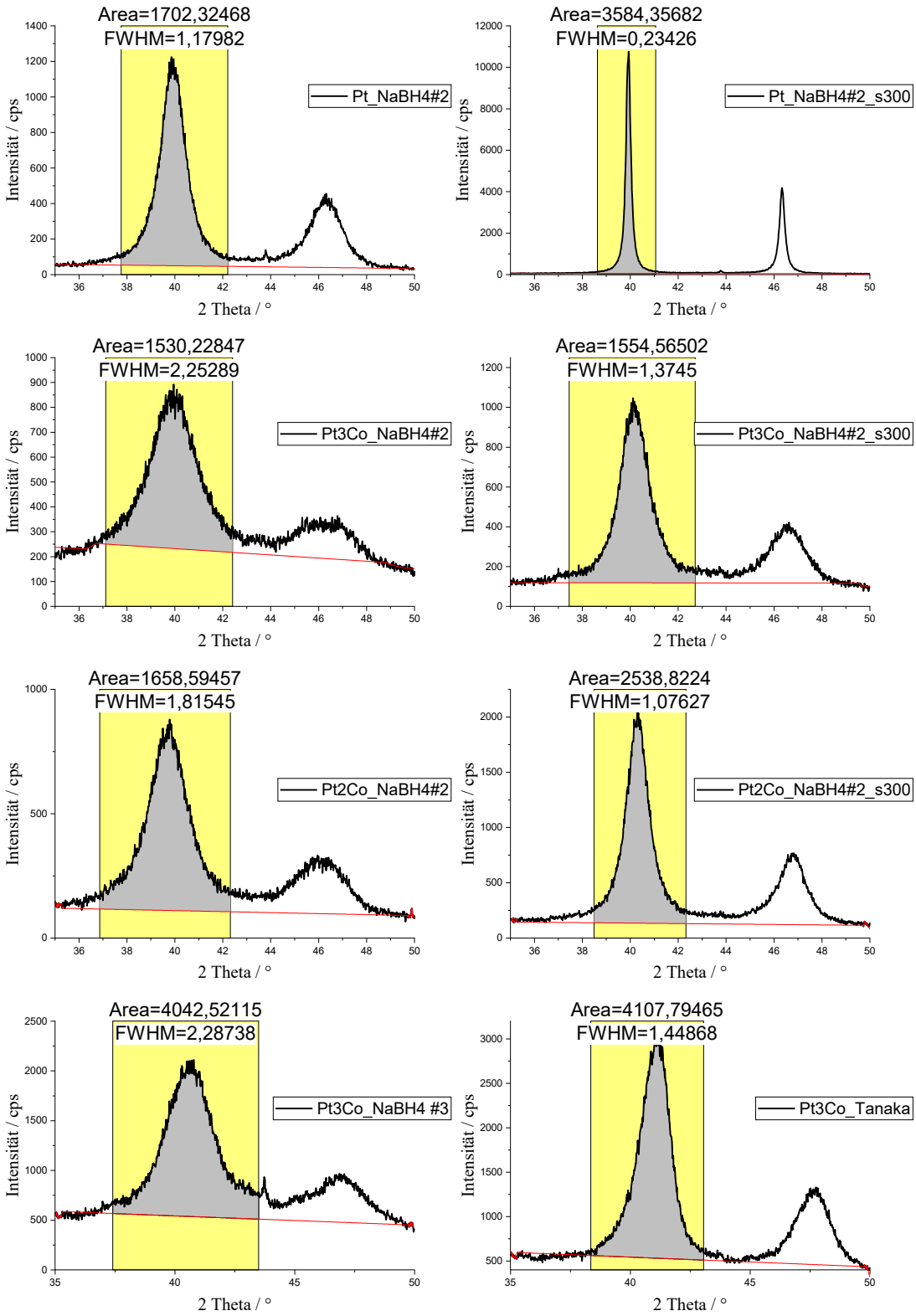


Abbildung A 46: *Bestimmung der Halbwertsbreite für den Reflex bei ca. 40 °für die Berechnung der mittleren Kristallitgröße nach der Scherrer-Gleichung vor (links) und nach (rechts) dem Sintern für die Katalysatoren Pt_NaBH₄#2, Pt₃Co_NaBH₄#2, Pt₂Co_NaBH₄#2, Pt₃Co_NaBH₄#3 und Pt₃Co_Tanaka*

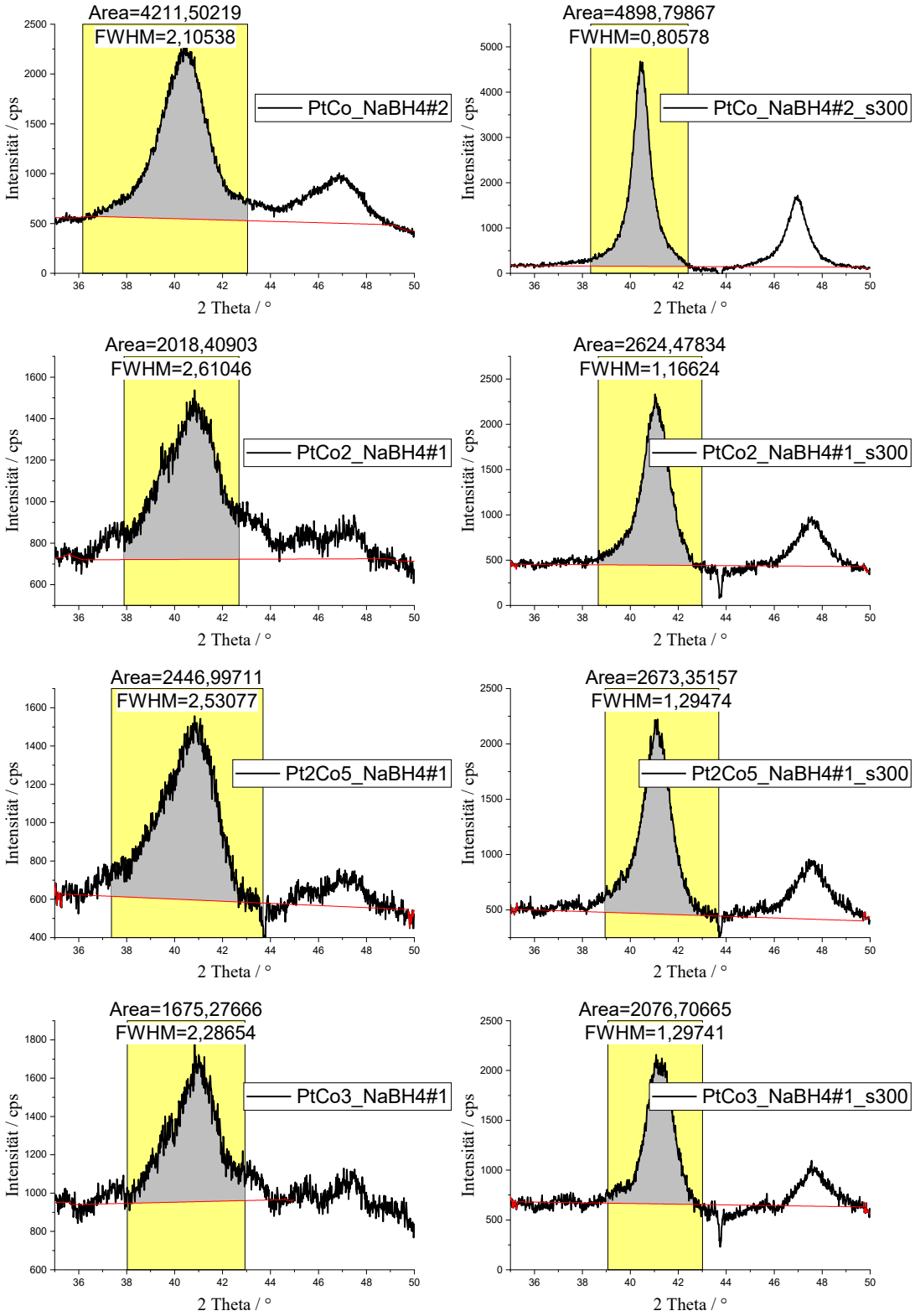


Abbildung A 47: *Bestimmung der Halbwertsbreite für den Reflex bei ca. 40 °für die Berechnung der mittleren Kristallitgröße nach der Scherrer-Gleichung vor (links) und nach (rechts) dem Sintern für die Katalysatoren PtCo_NaBH₄#2, PtCo₂_NaBH₄#1, Pt₂Co₅_NaBH₄#1 und PtCo₃_NaBH₄#1.*

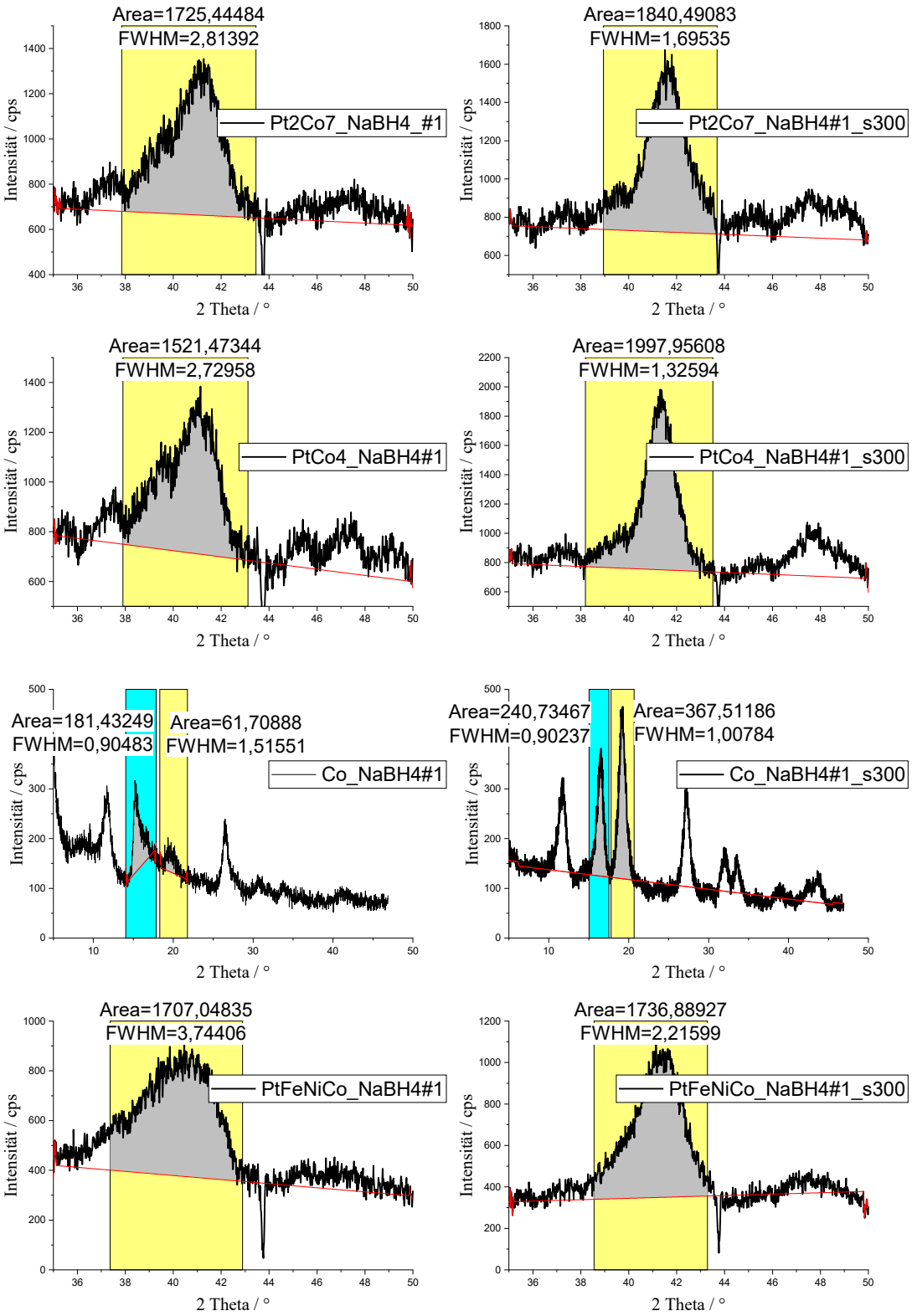


Abbildung A 48: *Bestimmung der Halbwertsbreite für den Reflex bei ca. 40 ° (bzw 20 ° für Co, Mo-Quelle).für die Berechnung der mittleren Kristallitgröße nach der Scherrer-Gleichung vor (links) und nach (rechts) dem Sintern für die Katalysatoren Pt_2Co_7_$NaBH_4$#1, $PtCo_4$_$NaBH_4$#1, Co_$NaBH_4$#1 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1.*

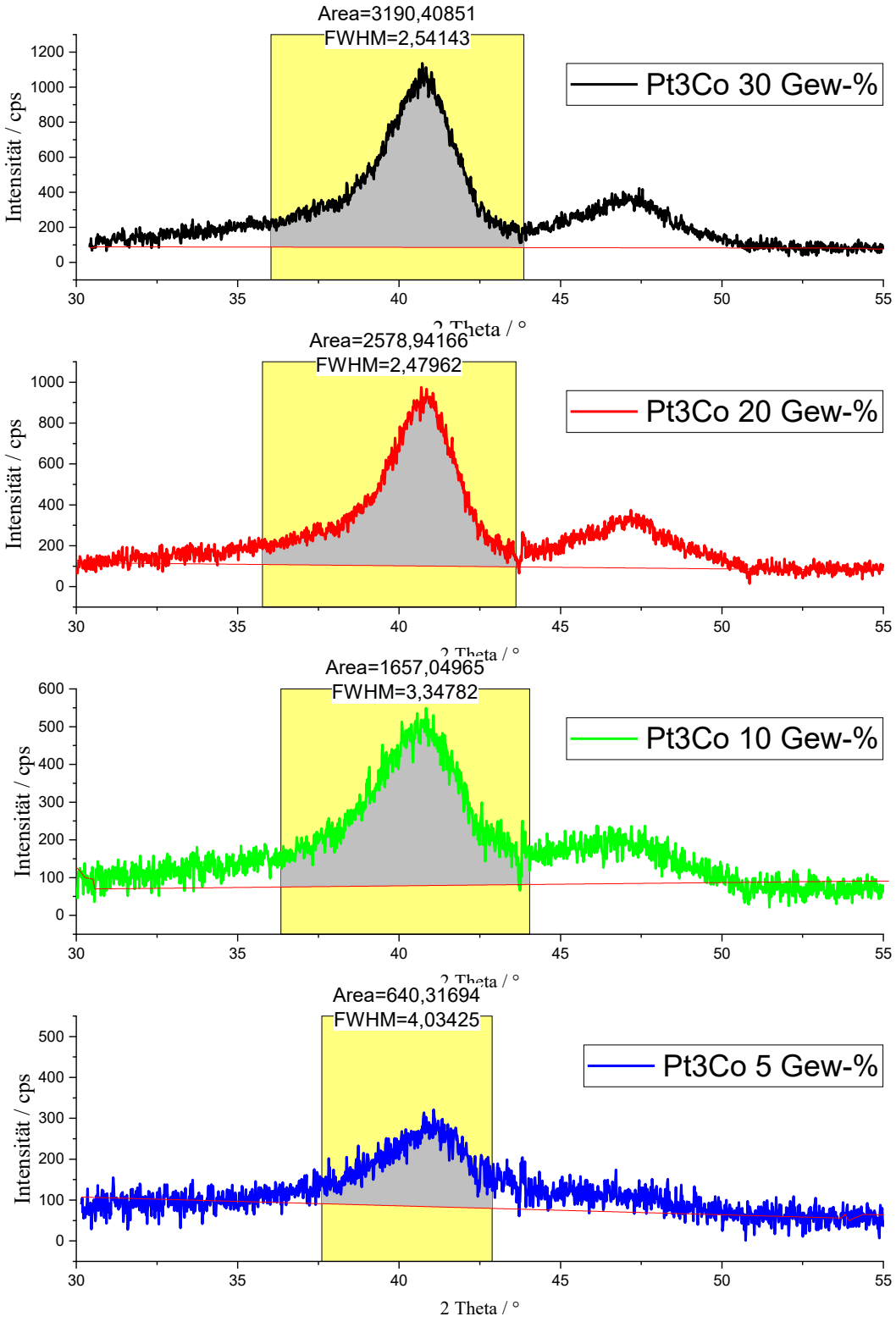


Abbildung A 49: *Bestimmung der Halbwertsbreite für den Reflex bei ca. 40 °für die Berechnung der mittleren Kristallitgröße nach der Scherrer-Gleichung für die Pt_3Co-Katalysatoren mit verschiedener Beladung.*

6.5.3. Elektronenmikroskopie REM & TEM

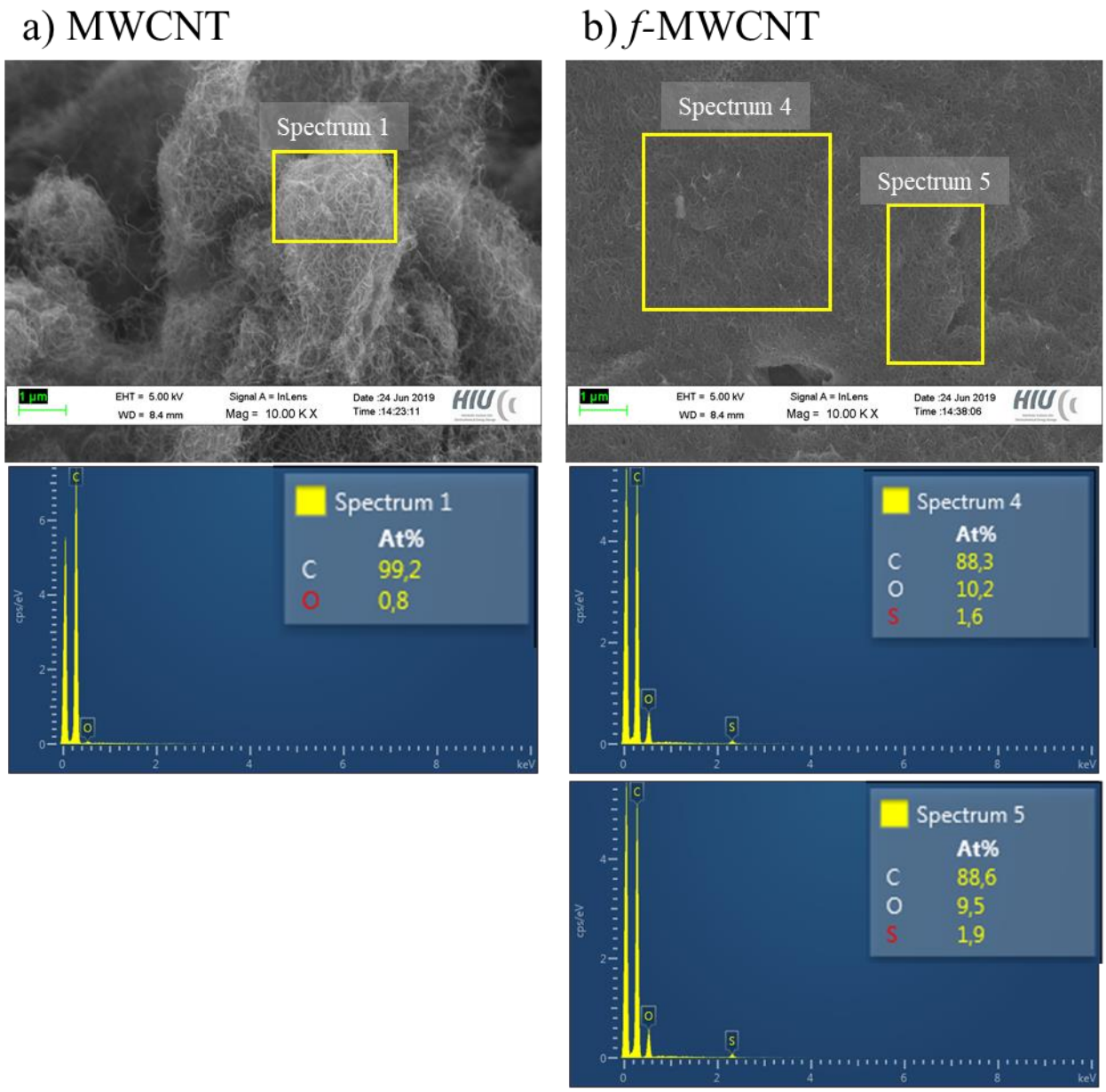


Abbildung A 50: *REM/EDX-Messungen für a) MWCNT und b) f-MWCNT.*

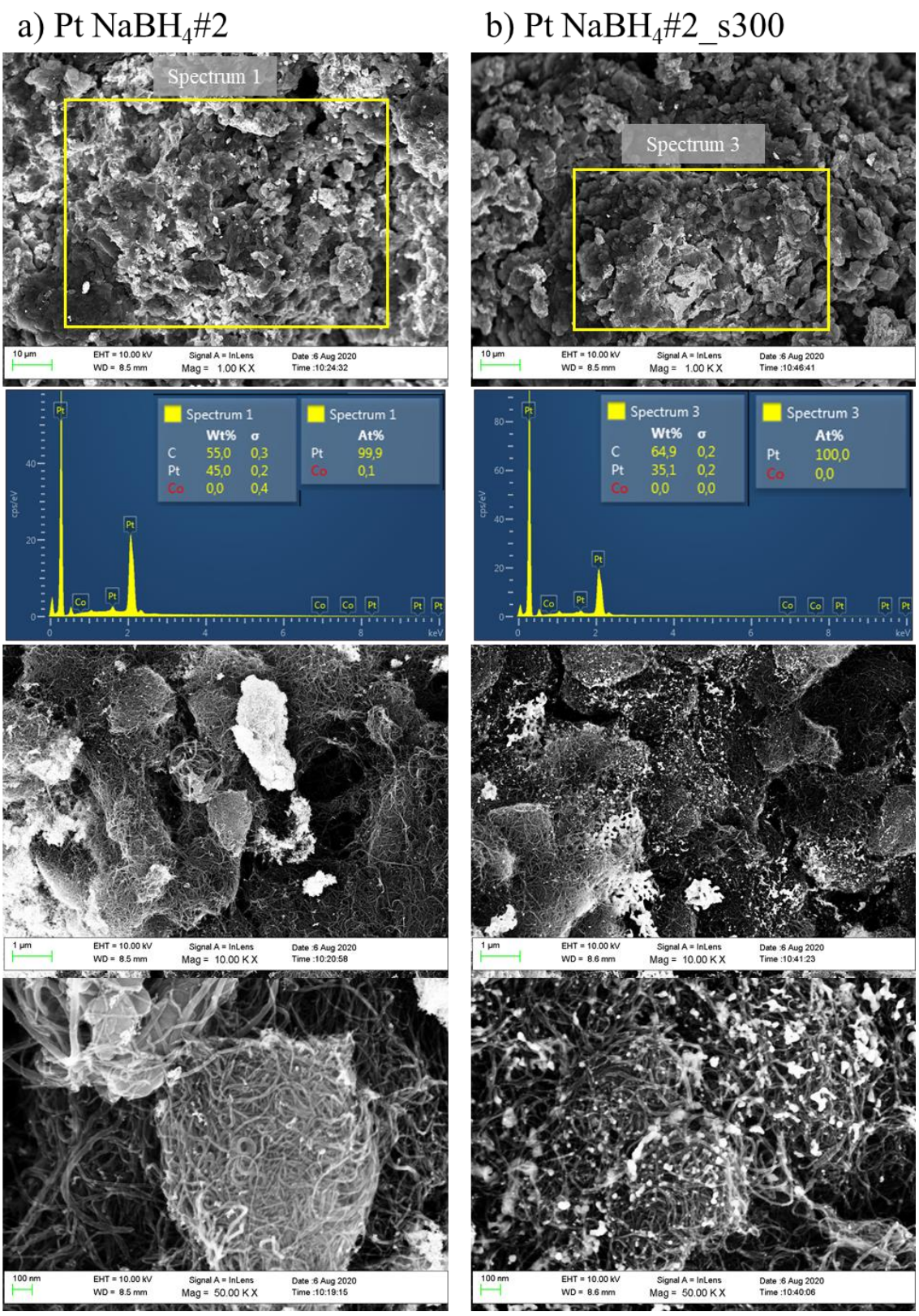


Abbildung A 51: *REM/EDX-Messungen von a) Pt $NaBH_4$#2 und b) Pt $NaBH_4$#2_s300.*

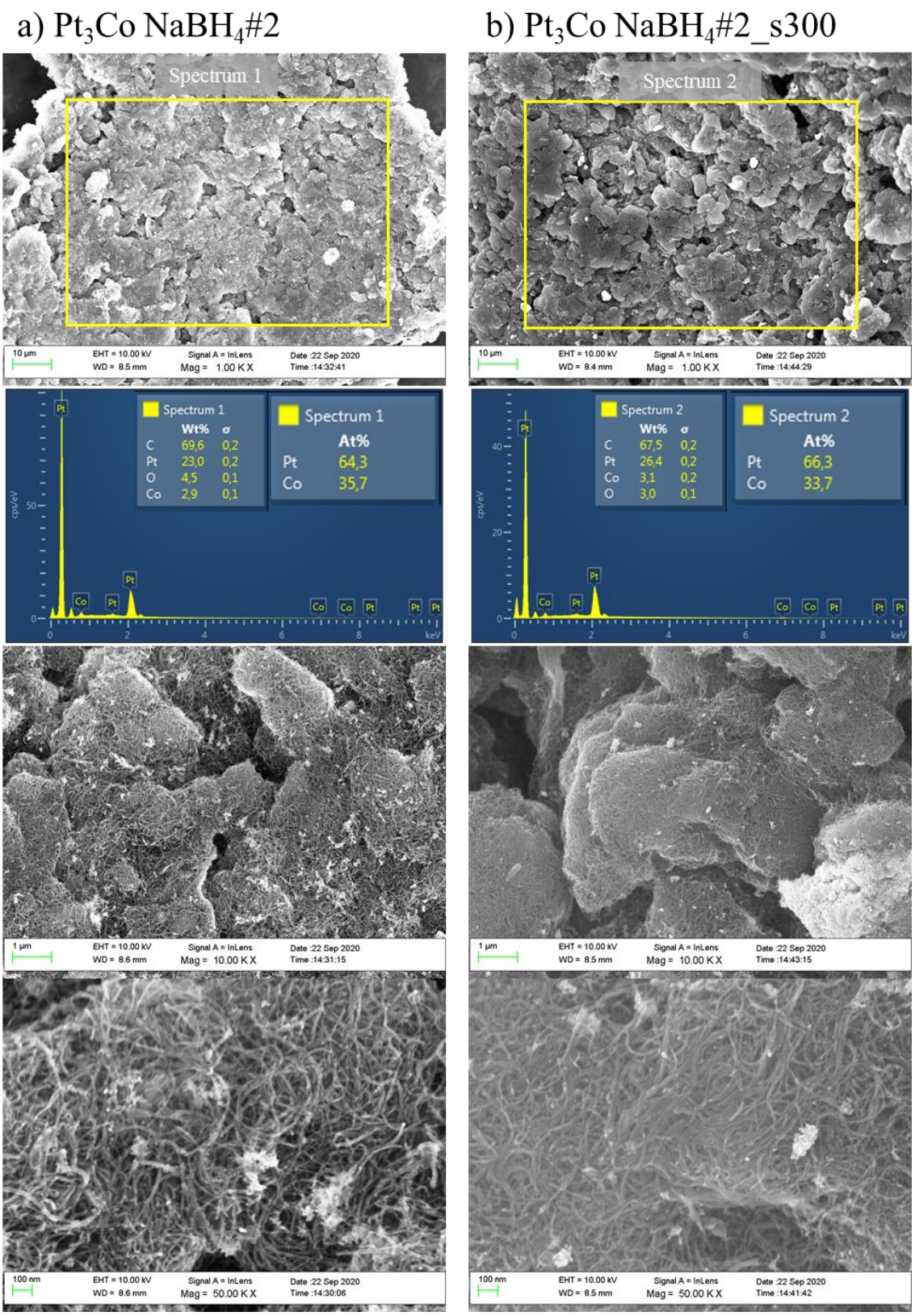


***Abbildung A 52**: REM/EDX-Messungen von a) Pt_3Co $NaBH_4$#2 und b) Pt_3Co $NaBH_4$#2_s300.*

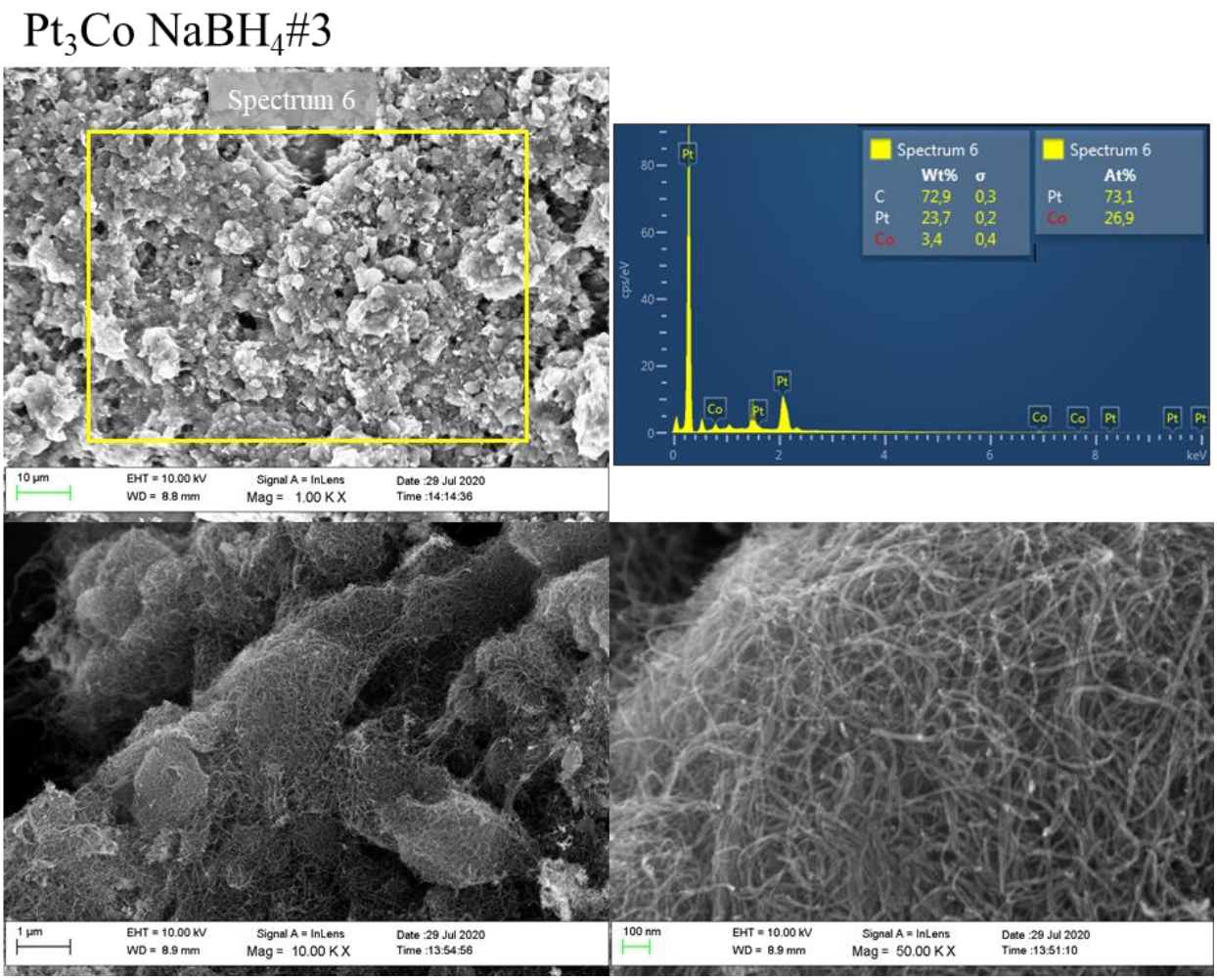


Abbildung A 53: *REM/EDX-Messungen von $Pt_3Co\ NaBH_4$#3.*

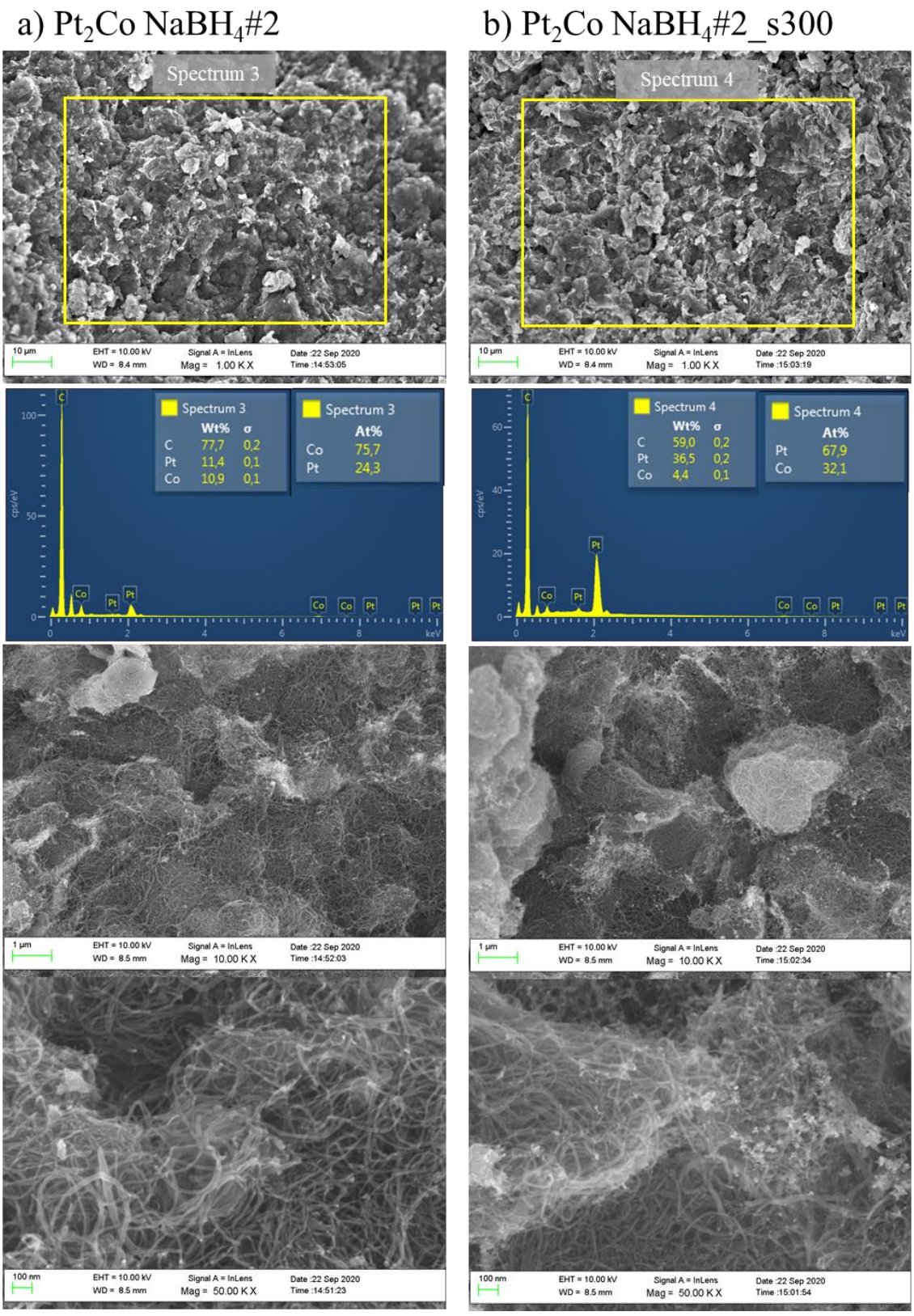


Abbildung A 54: *REM/EDX-Messungen von a) $Pt_2Co\ NaBH_4$#2 und b) $Pt_2Co\ NaBH_4$#2_s300.*

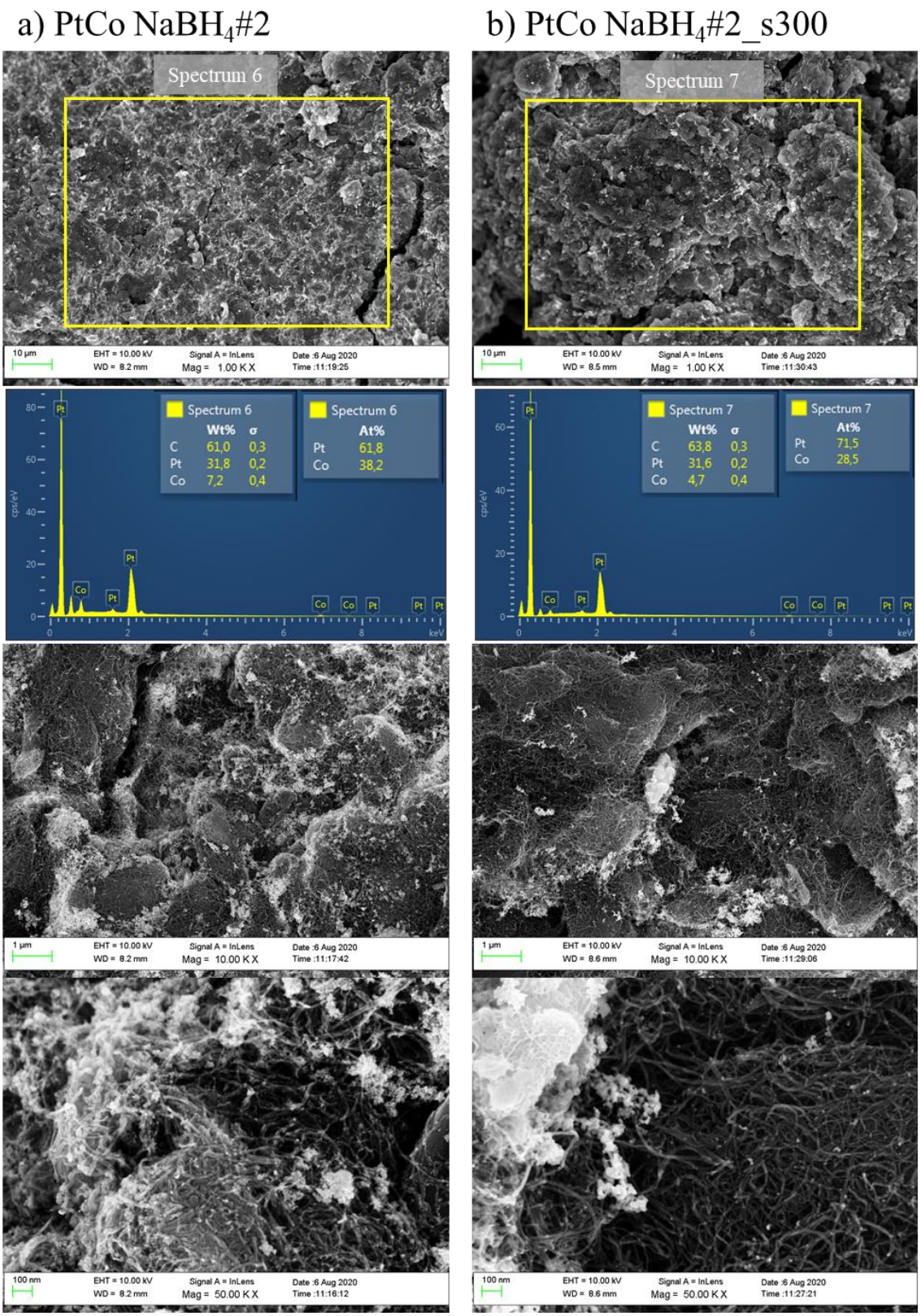


Abbildung A 55: *REM/EDX-Messungen von a) PtCo $NaBH_4$#2 und b) PtCo $NaBH_4$#2_s300.*

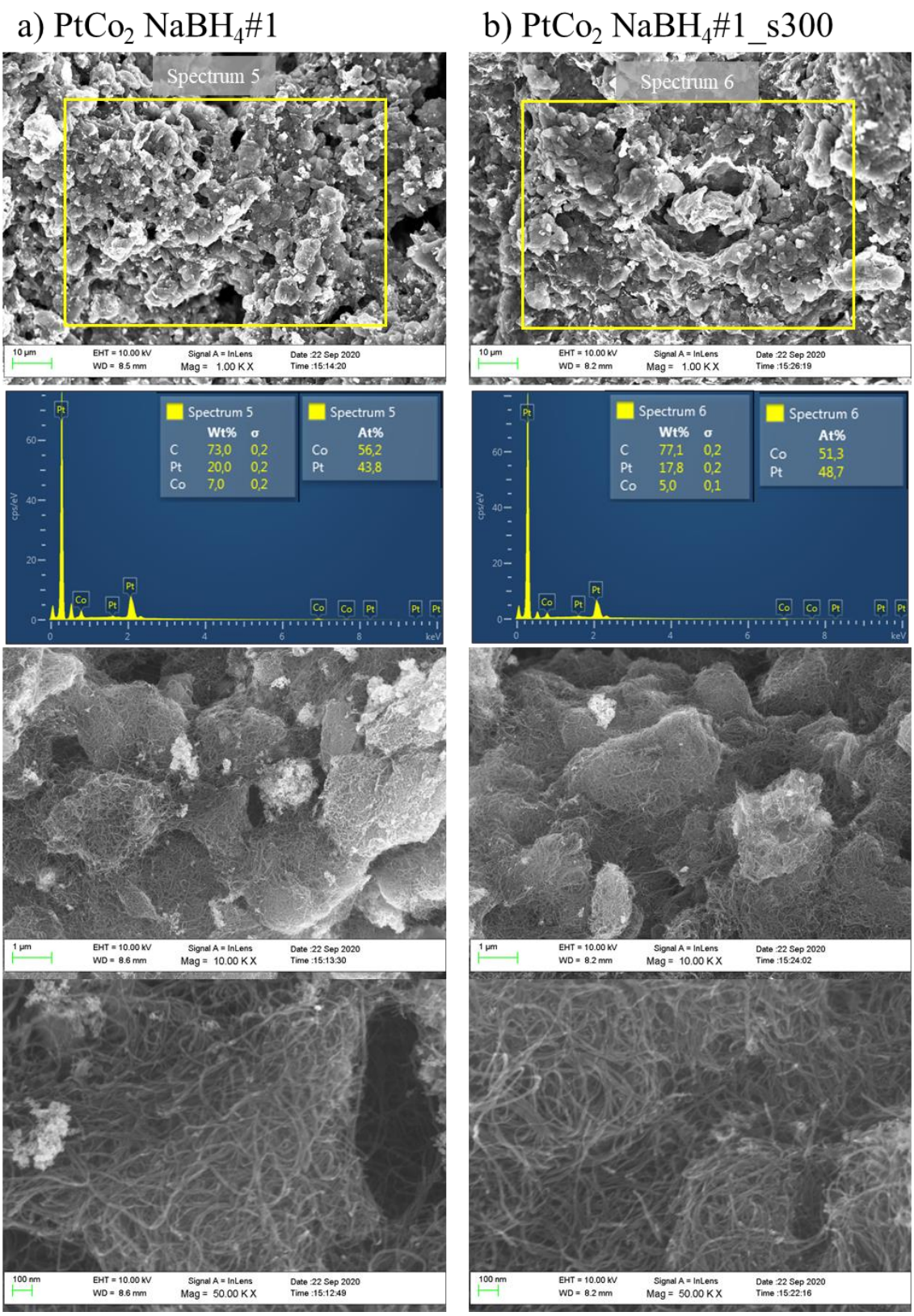


Abbildung A 56: *REM/EDX-Messungen von a) $PtCo_2$ $NaBH_4$#1 und b) $PtCo_2$ $NaBH_4$#1_s300.*

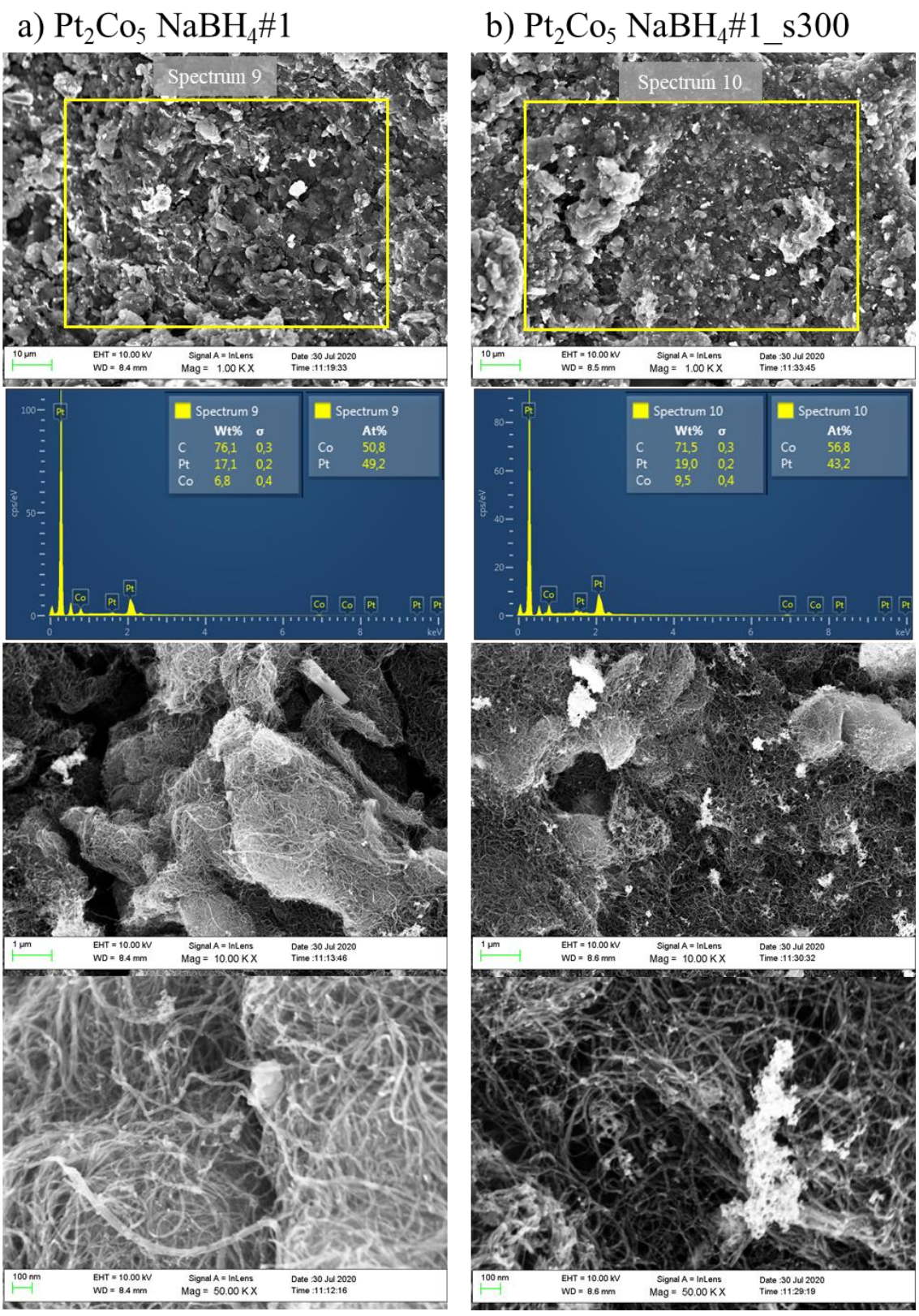


Abbildung A 57: *REM/EDX-Messungen von a) Pt_2Co_5 $NaBH_4$#1 und b) Pt_2Co_5 $NaBH_4$#1_s300.*

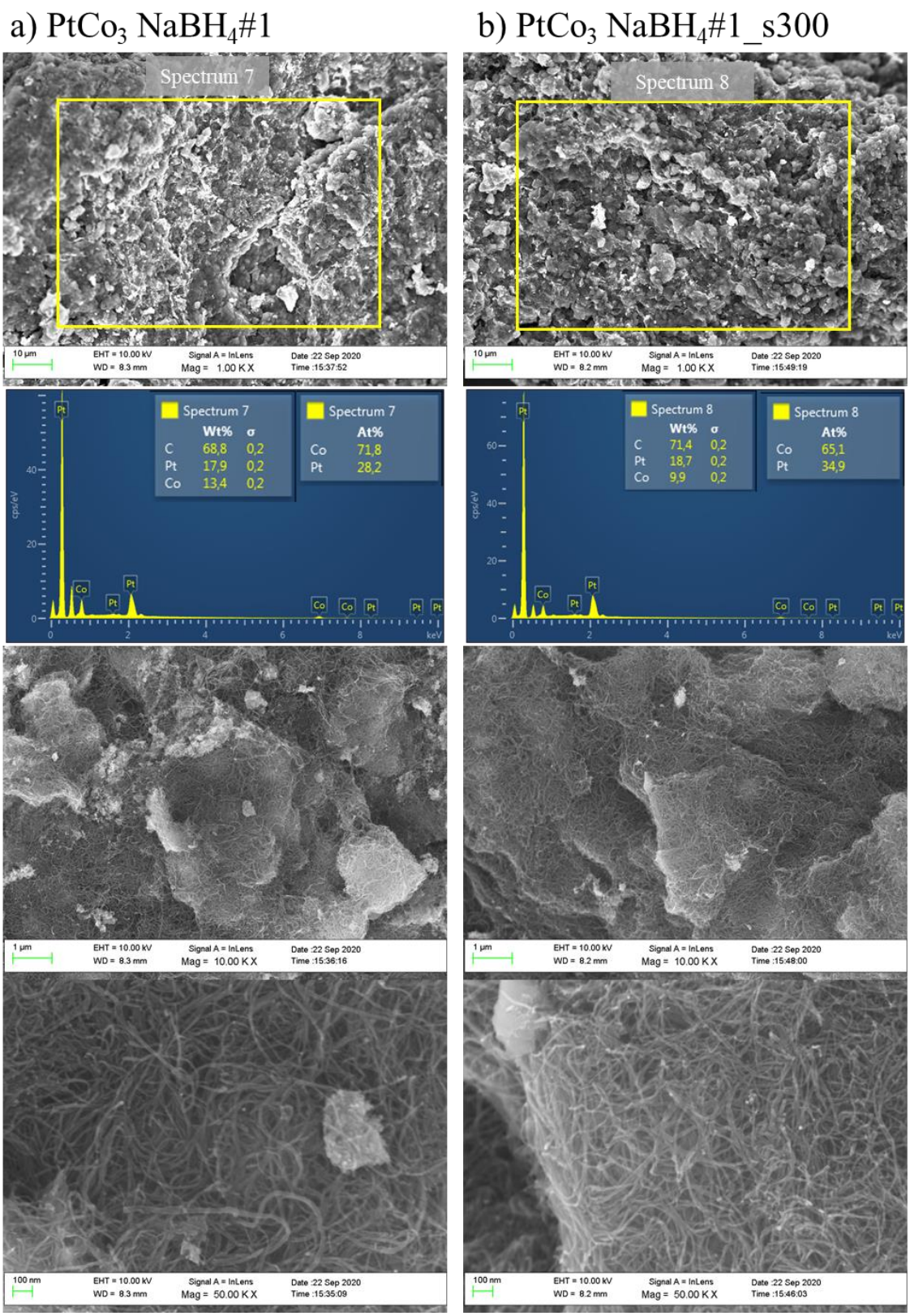


Abbildung A 58: *REM/EDX-Messungen von a) $PtCo_3$ $NaBH_4$#1 und b) $PtCo_3$ $NaBH_4$#1_s300.*

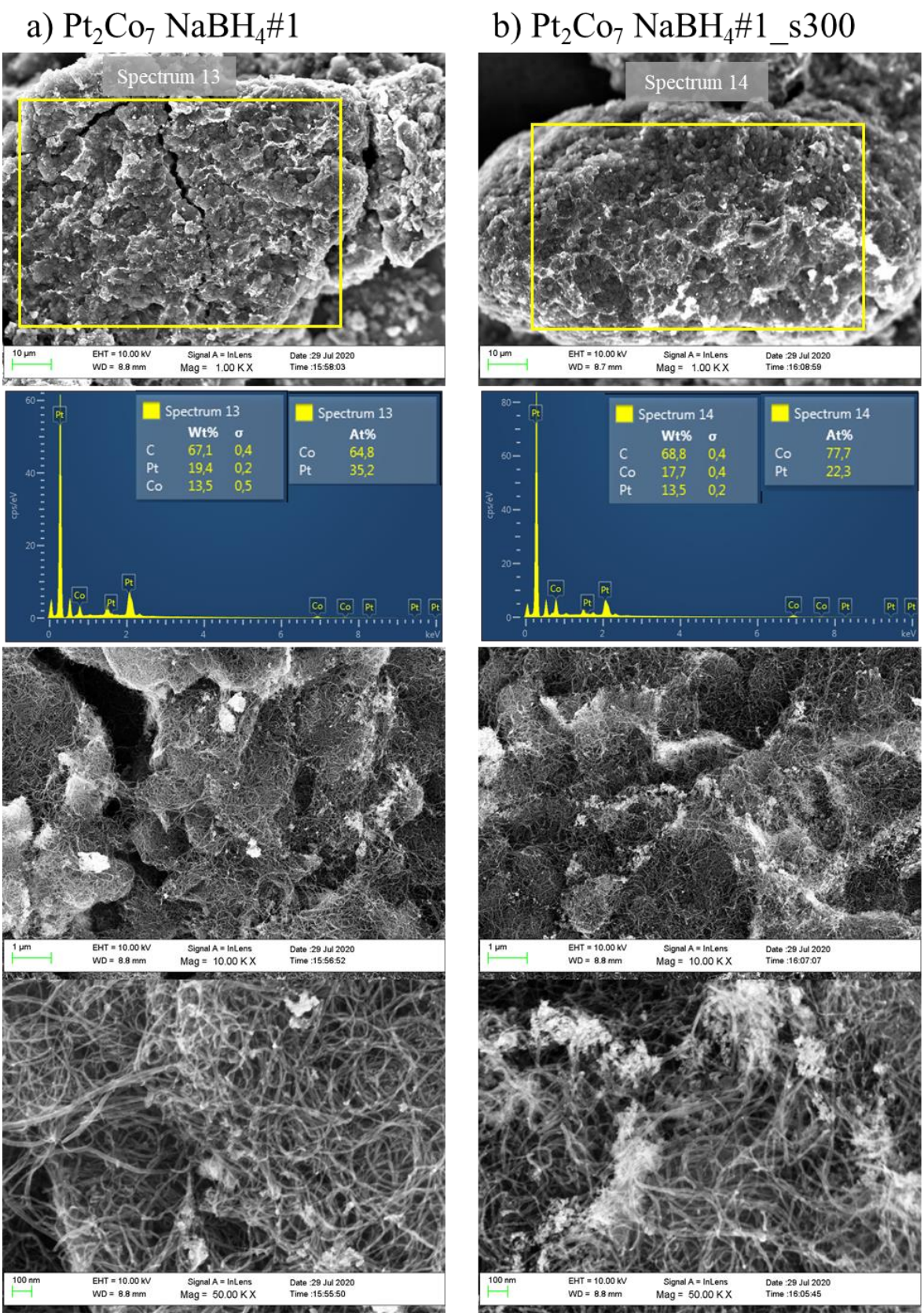


Abbildung A 59: *REM/EDX-Messungen von a) Pt_2Co_7 $NaBH_4$#1 und b) Pt_2Co_7 $NaBH_4$#1_s300.*

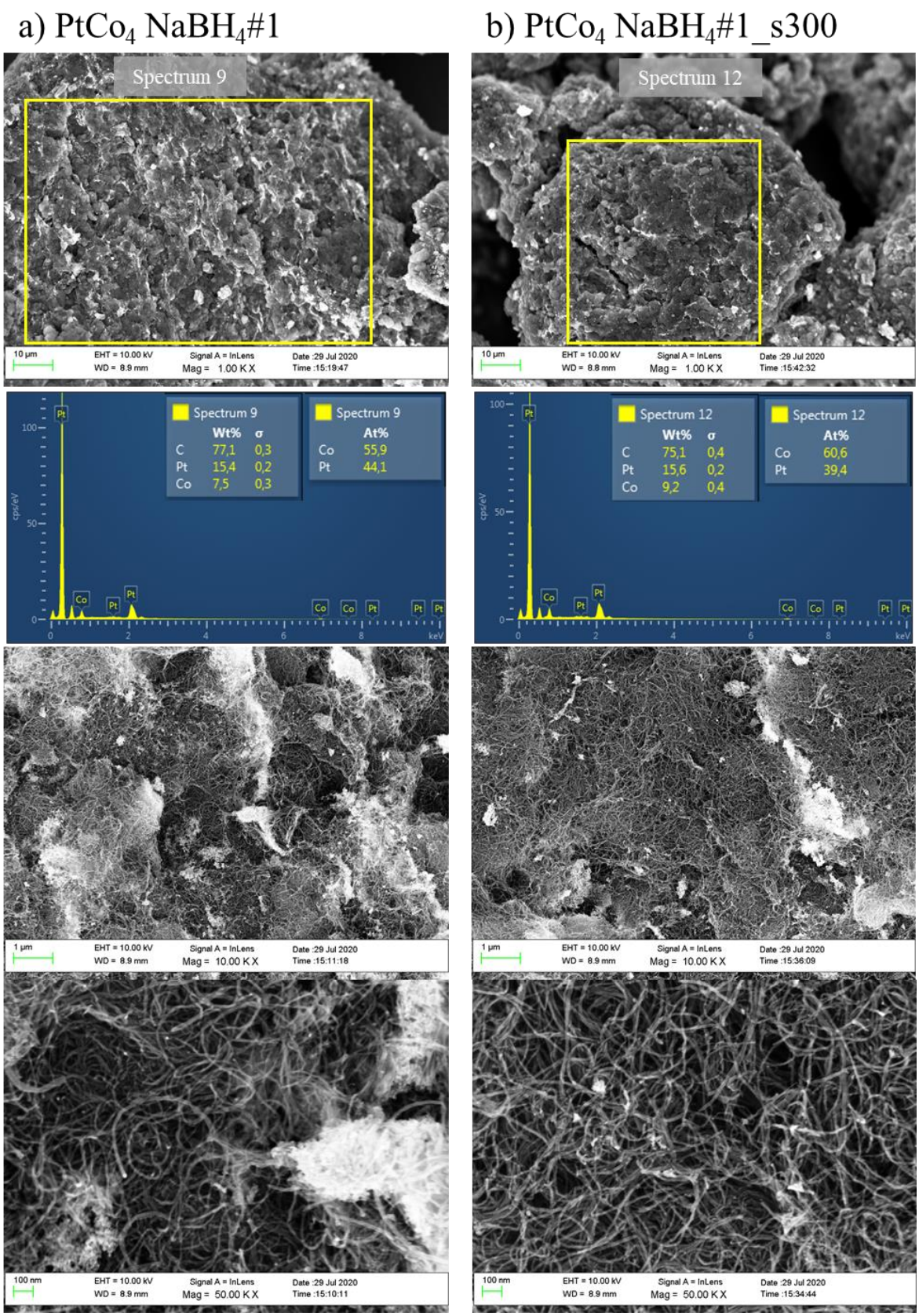


Abbildung A 60: *REM/EDX-Messungen von a) $PtCo_4$ $NaBH_4$#1 und b) $PtCo_4$ $NaBH_4$#1_s300.*

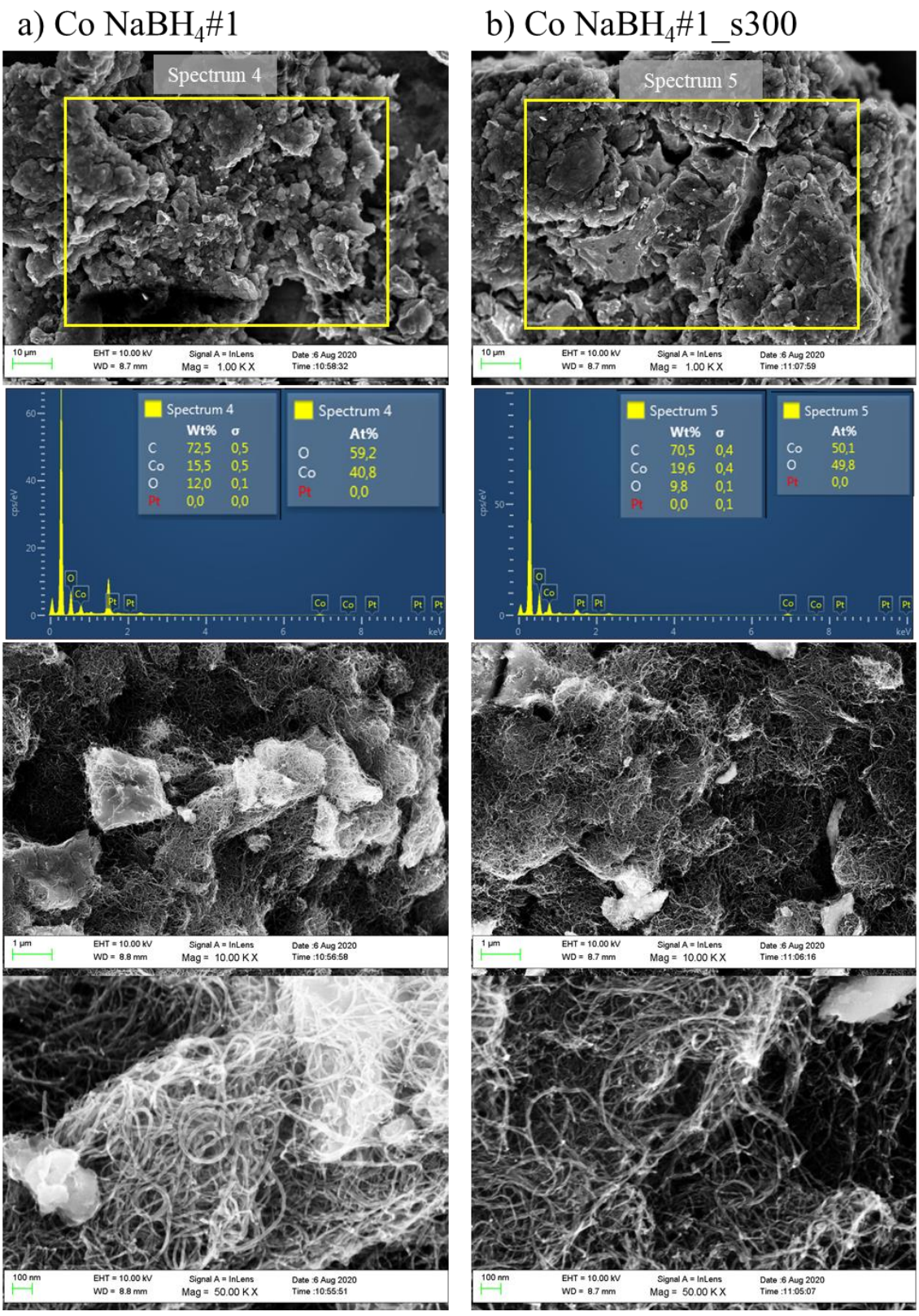


Abbildung A 61: *REM/EDX-Messungen von a) Co NaBH4#1 und b) Co NaBH4#1_s300.*

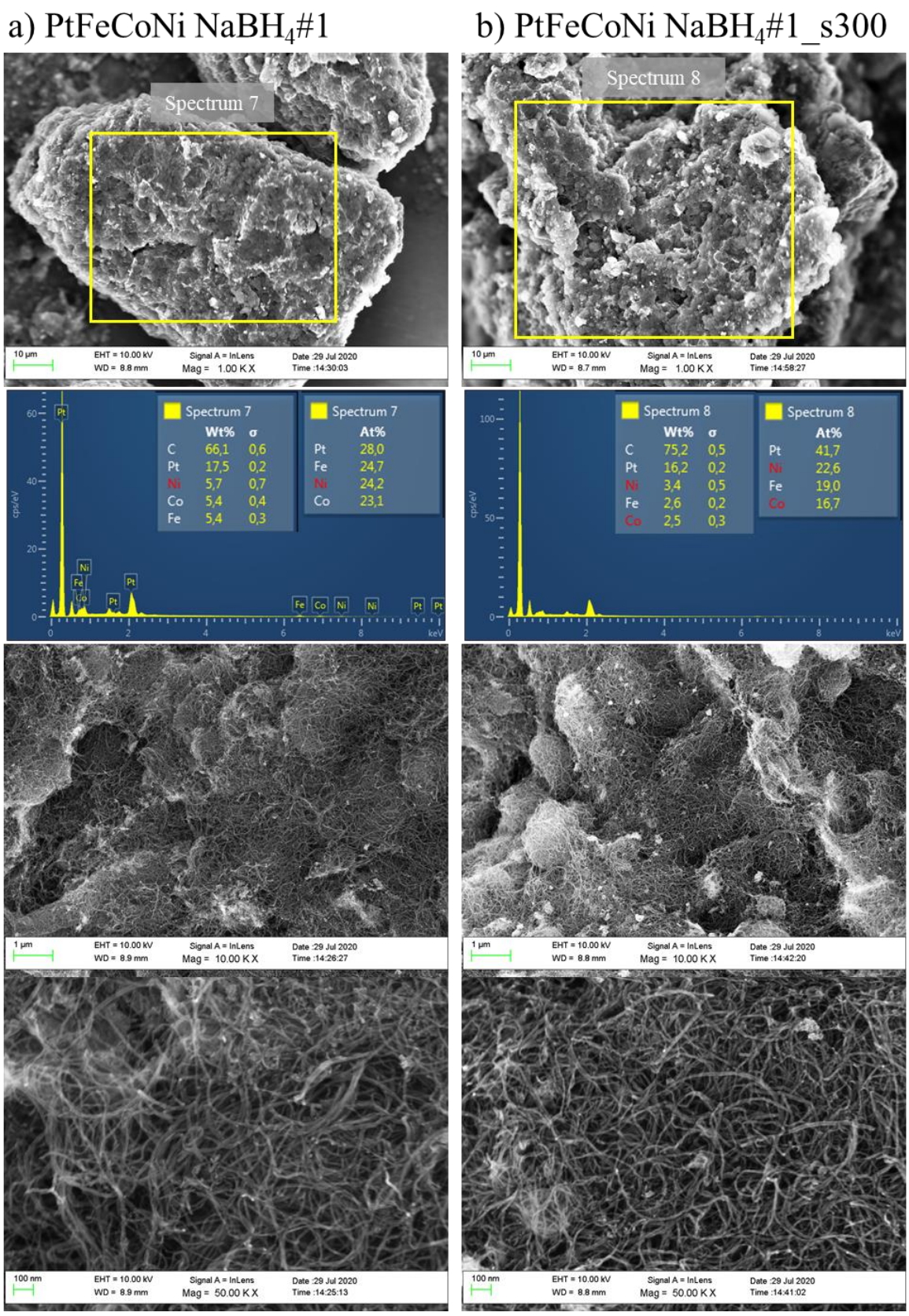


Abbildung A 62: *REM/EDX-Messungen von a) PtFeCoNi NaBH4#1 und b) PtFeCoNi NaBH4#1_s300.*

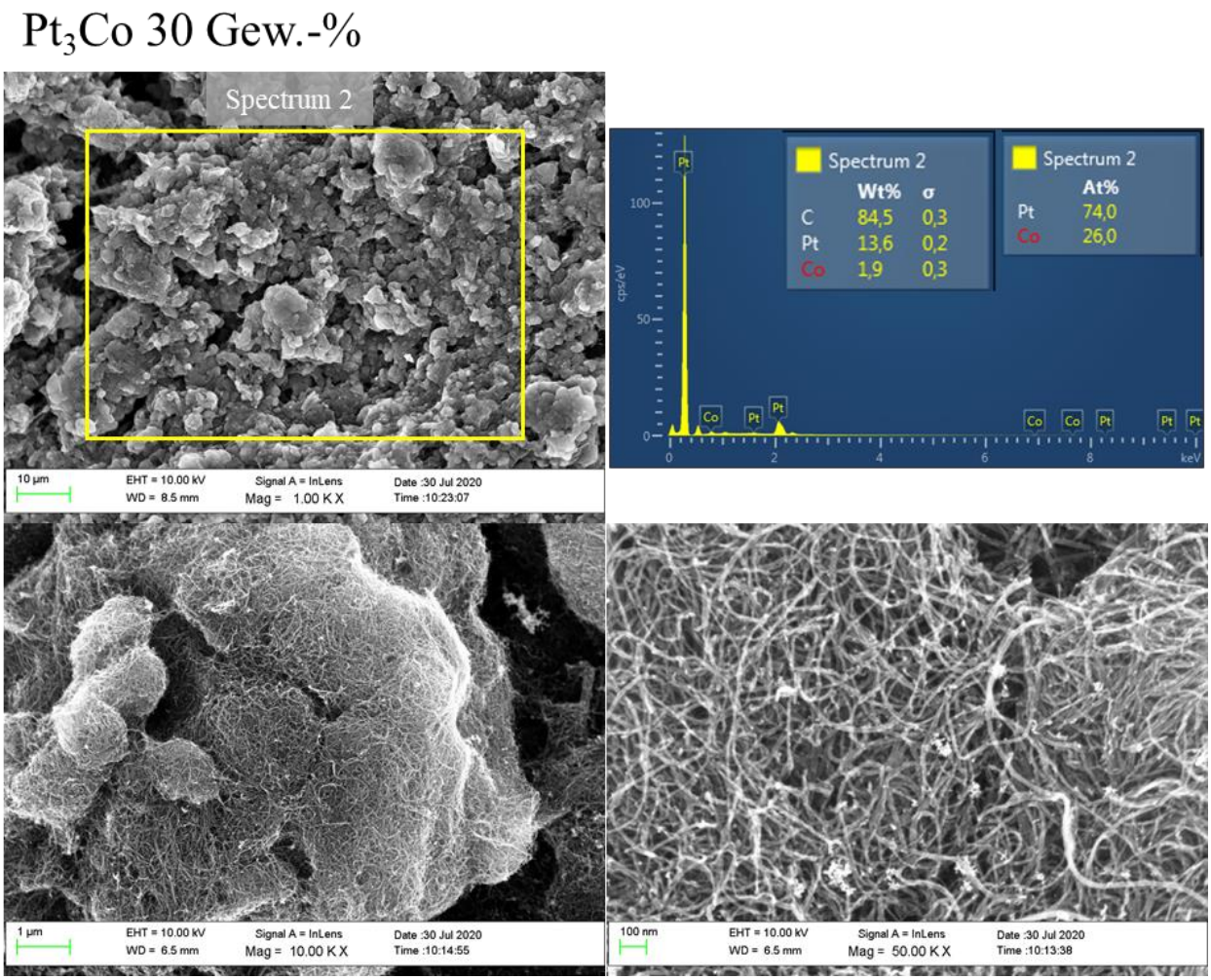


Abbildung A 63: *REM/EDX-Messung von Pt_3Co mit einer Beladung von 30 Gew.-%.*

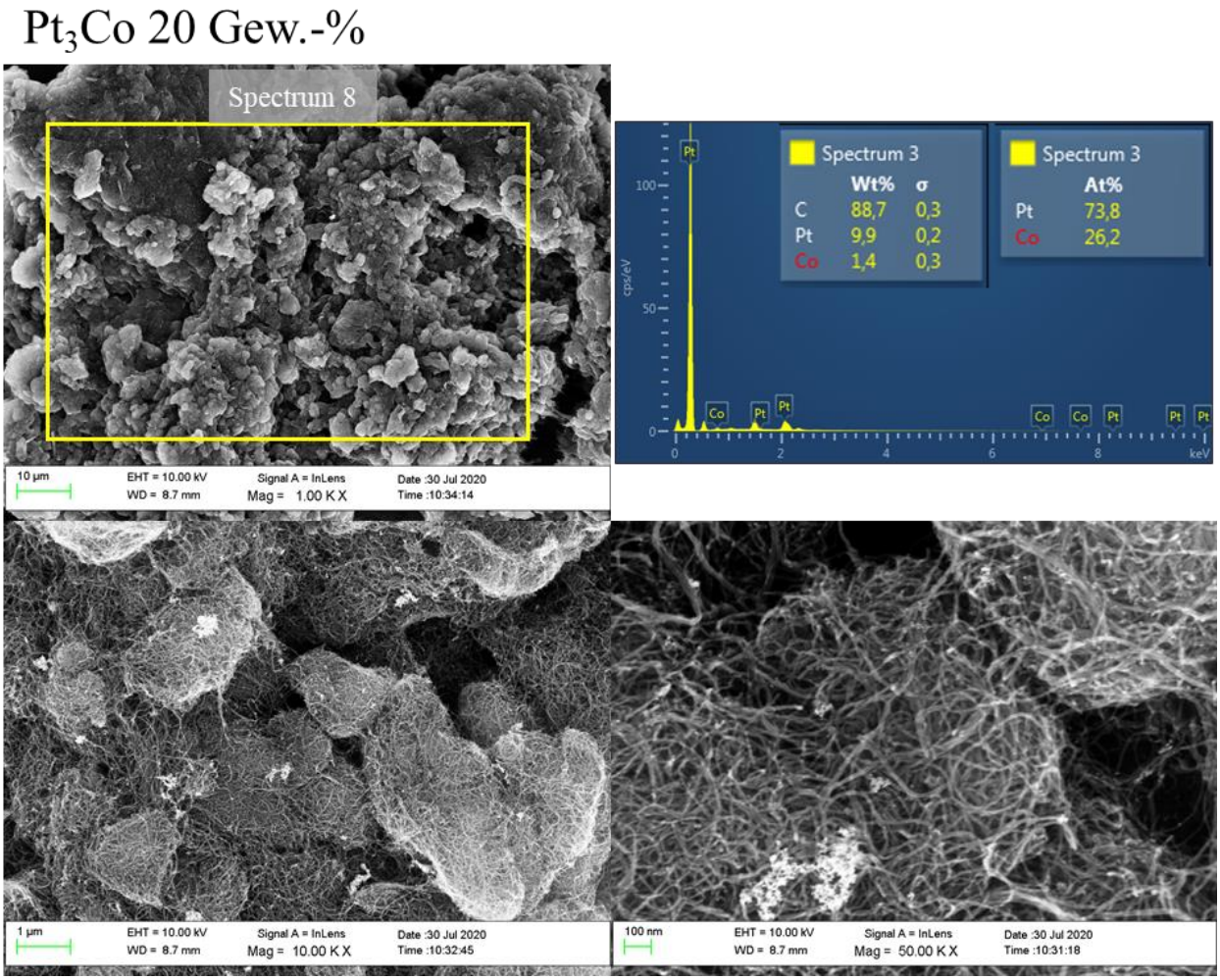


Abbildung A 64: *REM/EDX-Messung von Pt_3Co mit einer Beladung von 20 Gew.-%.*

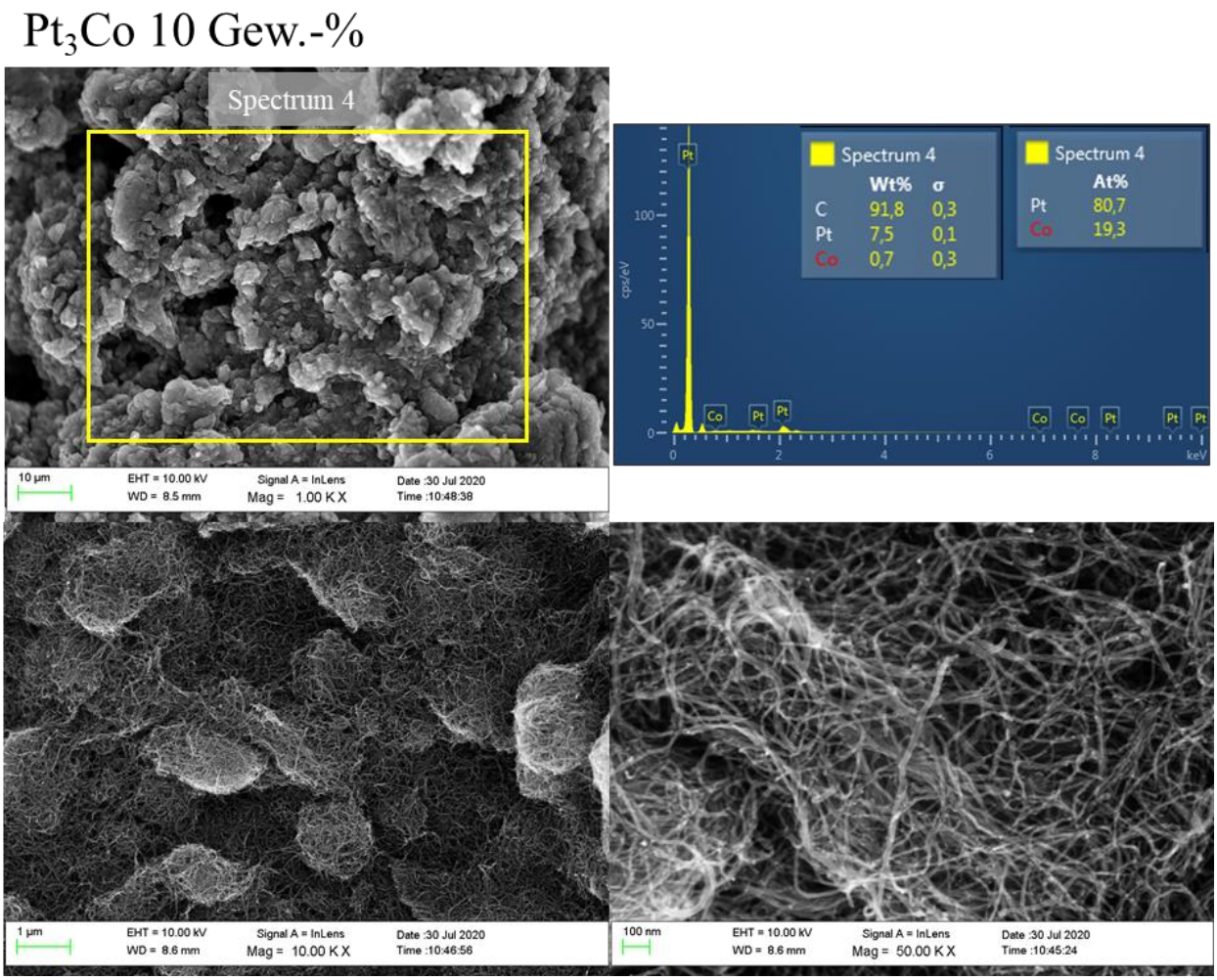


Abbildung A 65: *REM/EDX-Messung von Pt_3Co mit einer Beladung von 10 Gew.-%.*

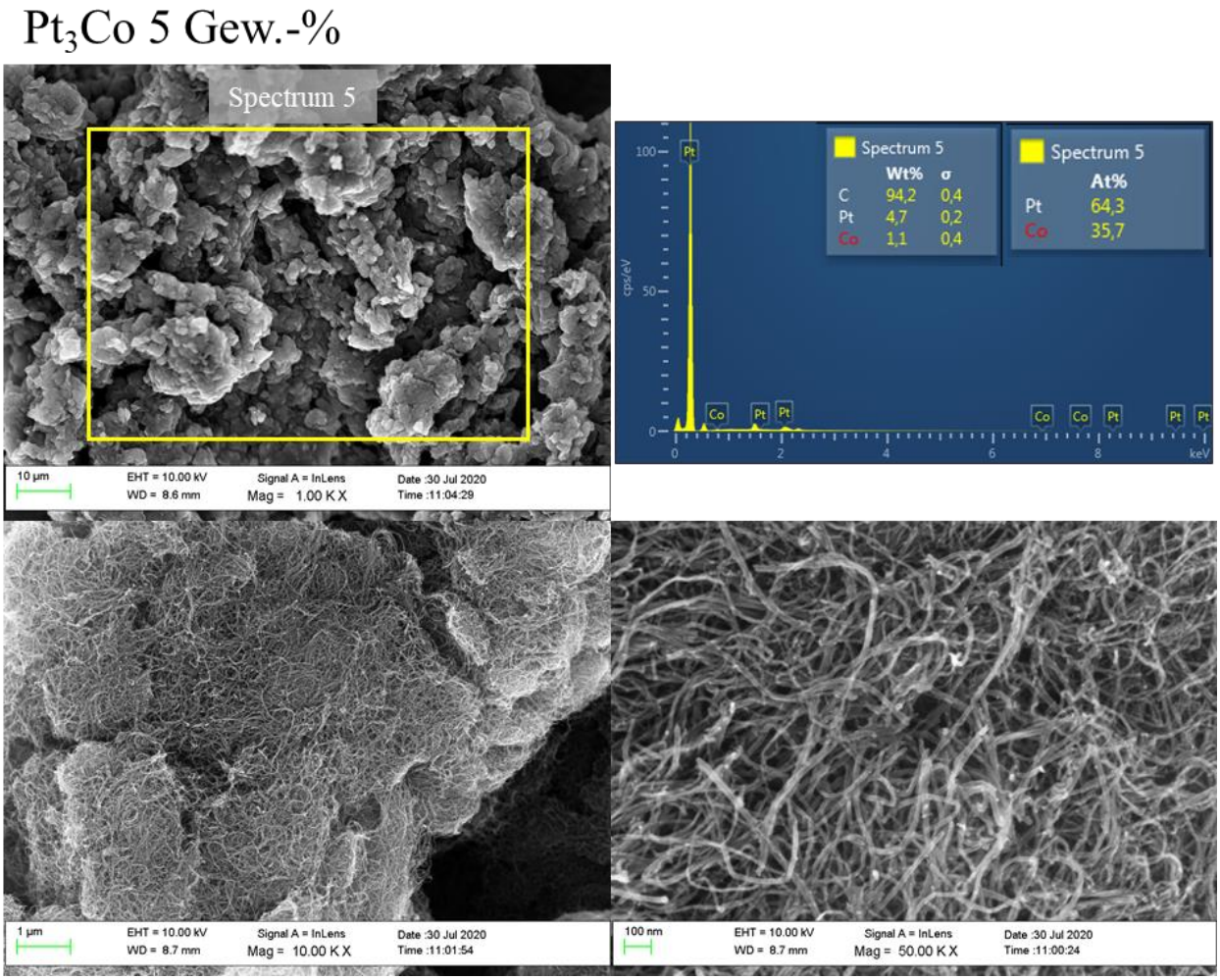


Abbildung A 66: *REM/EDX-Messung von Pt_3Co mit einer Beladung von 5 Gew.-%.*

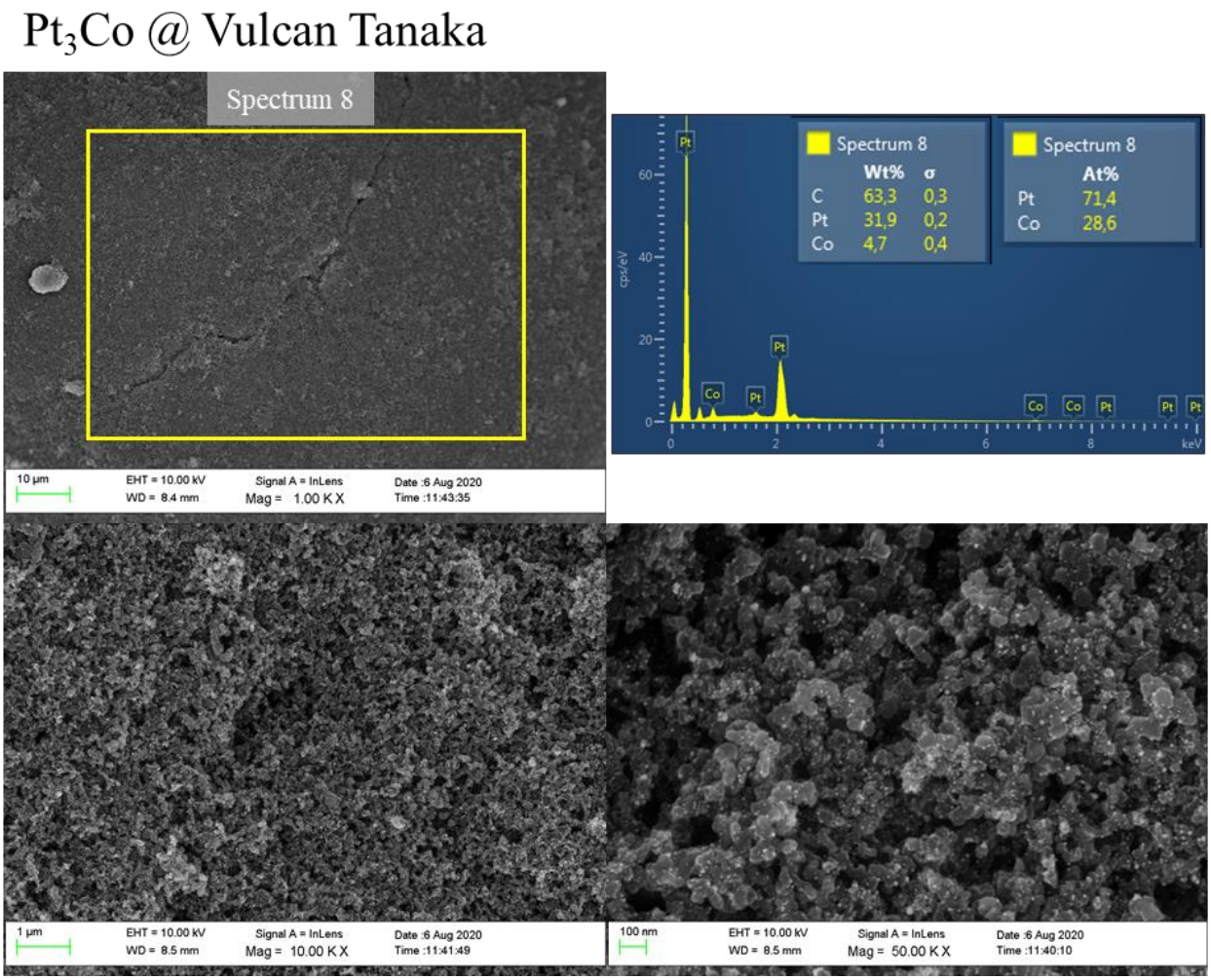


***Abbildung A 67**: REM/EDX-Messung von den kommerziellen Pt_3Co @ Vulcan C Katalysator von Tanaka.*

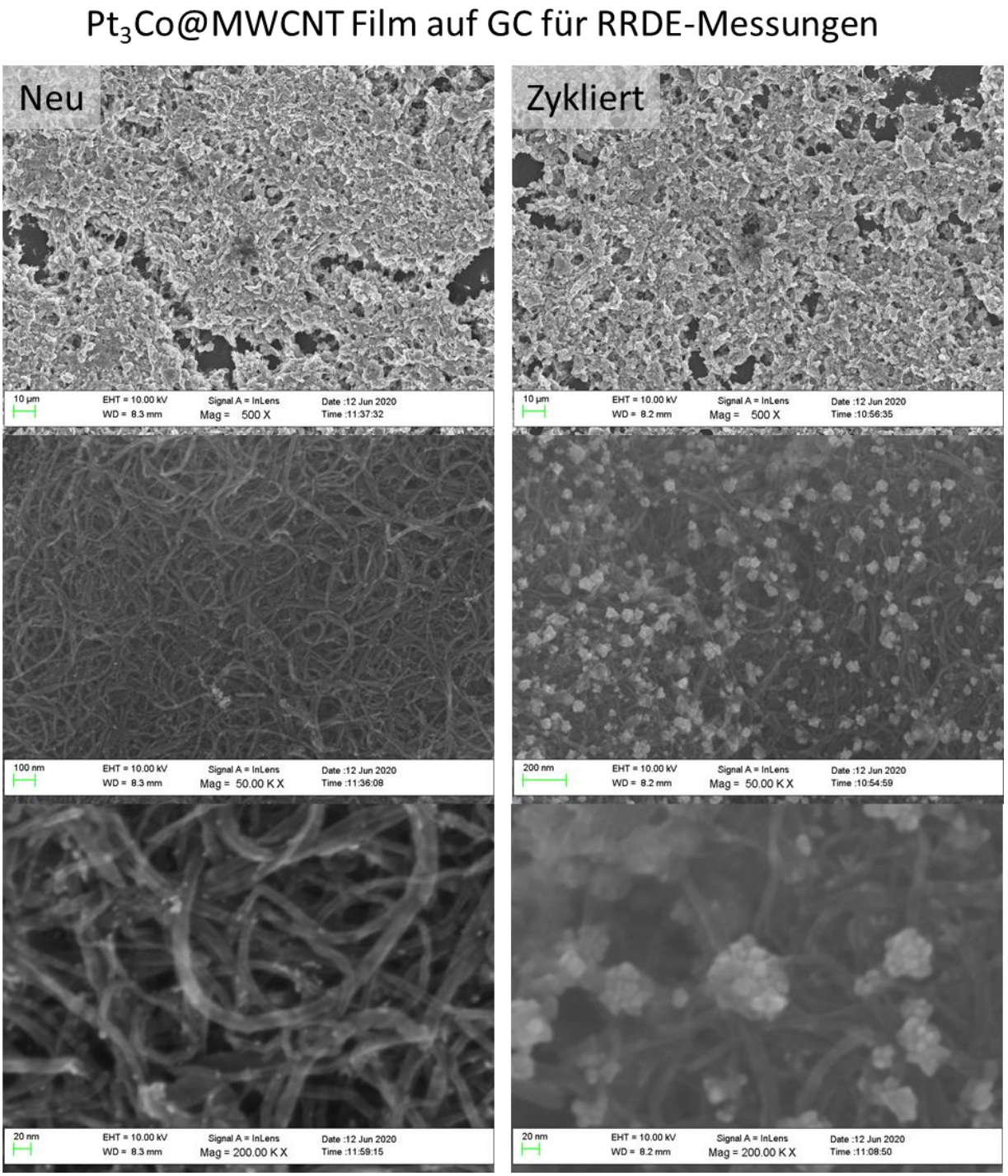
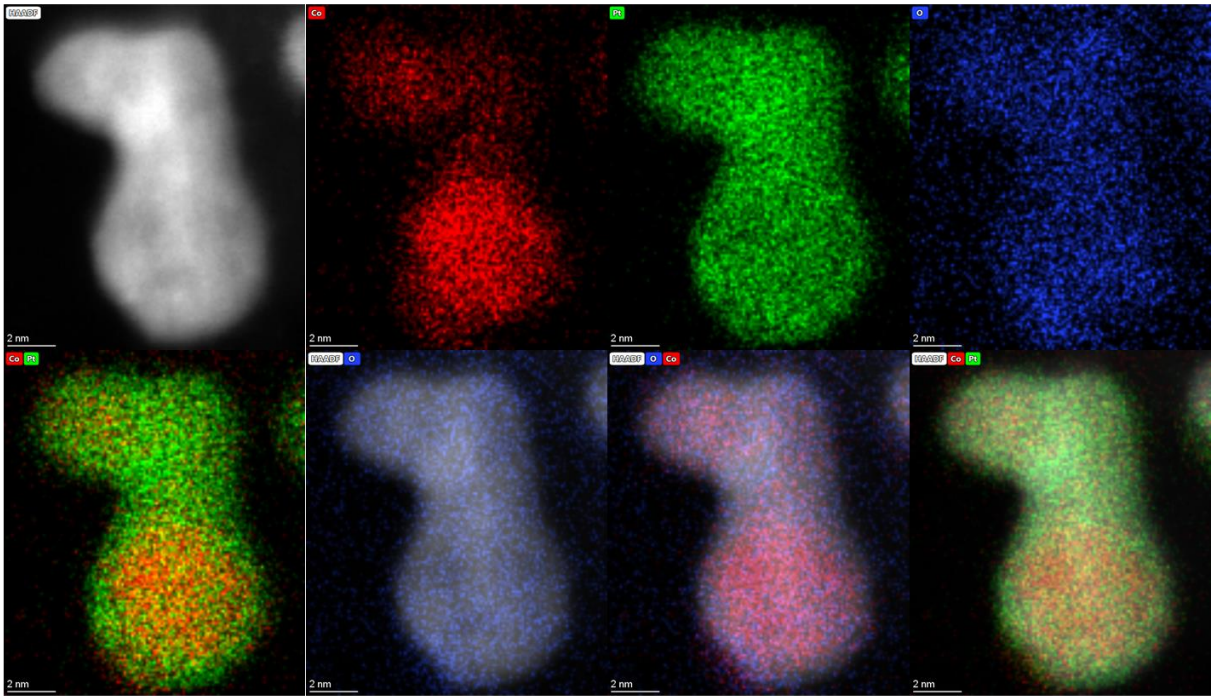


Abbildung A 68: *Vergleich der REM-Aufnahmen von der RRD-Elektrode mit dem Pt_3Co-$NaBH_4$#3 Katalysator vor und nach dem Haltbarkeitstest in 0,1 M NaCl.*

a) $Pt_3Co_NaBH_4$#3 | NP_1



b) $Pt_3Co_NaBH_4$#3 | NP_2

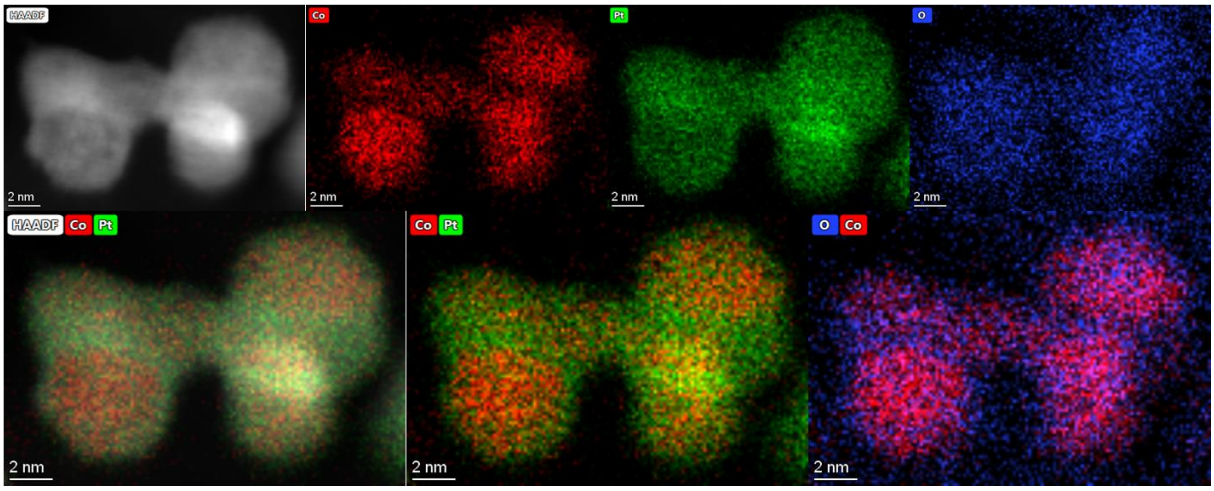
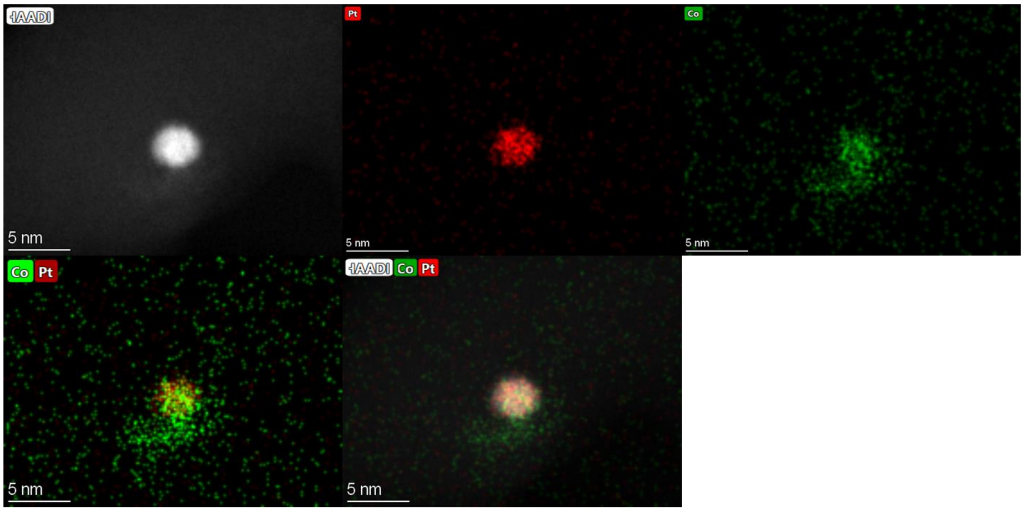
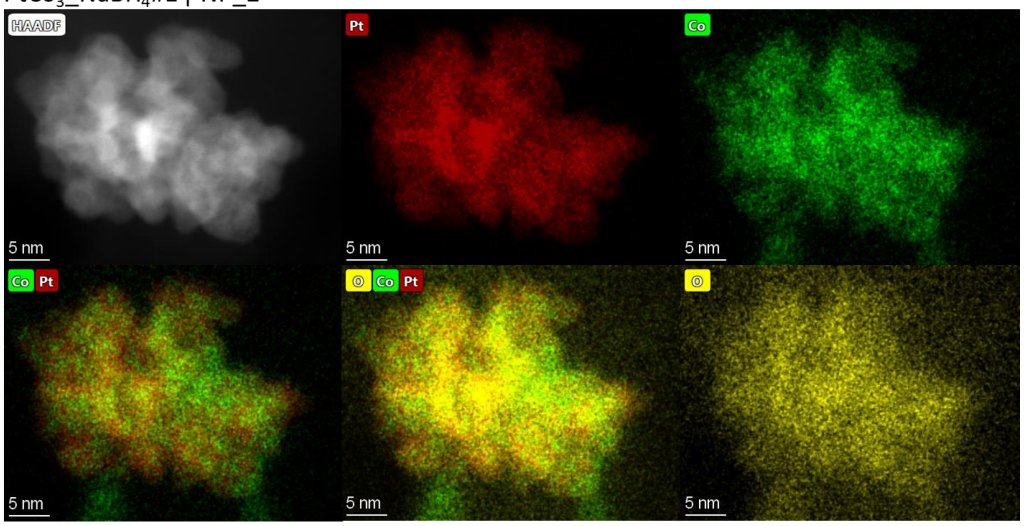


Abbildung A 69: *STEM-HAADF-Aufnahmen von weiteren Nanopartikeln a)-b) des $Pt_3Co_NaBH_4$#3 Katalysators mit Kartierung der Elementverteilung.*

a) $PtCo_3$_$NaBH_4$#1 | NP_1



b) $PtCo_3$_$NaBH_4$#1 | NP_2



c) $PtCo_3$_$NaBH_4$#1 | NP_3

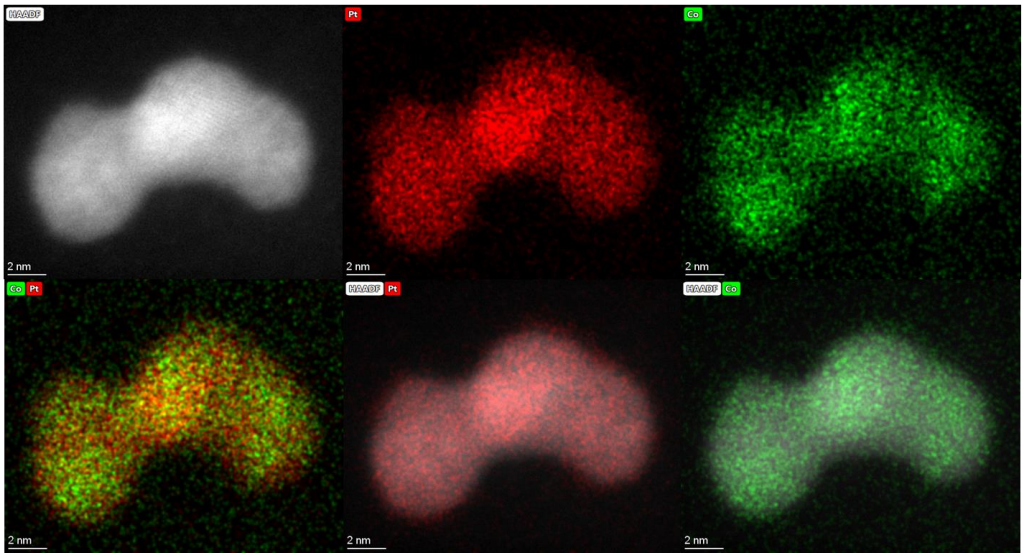


Abbildung A 70: *STEM-HAADF-Aufnahmen von weiteren Nanopartikeln a)-c) des $PtCo_3$_$NaBH_4$#1 Katalysators mit Kartierung der Elementverteilung.*

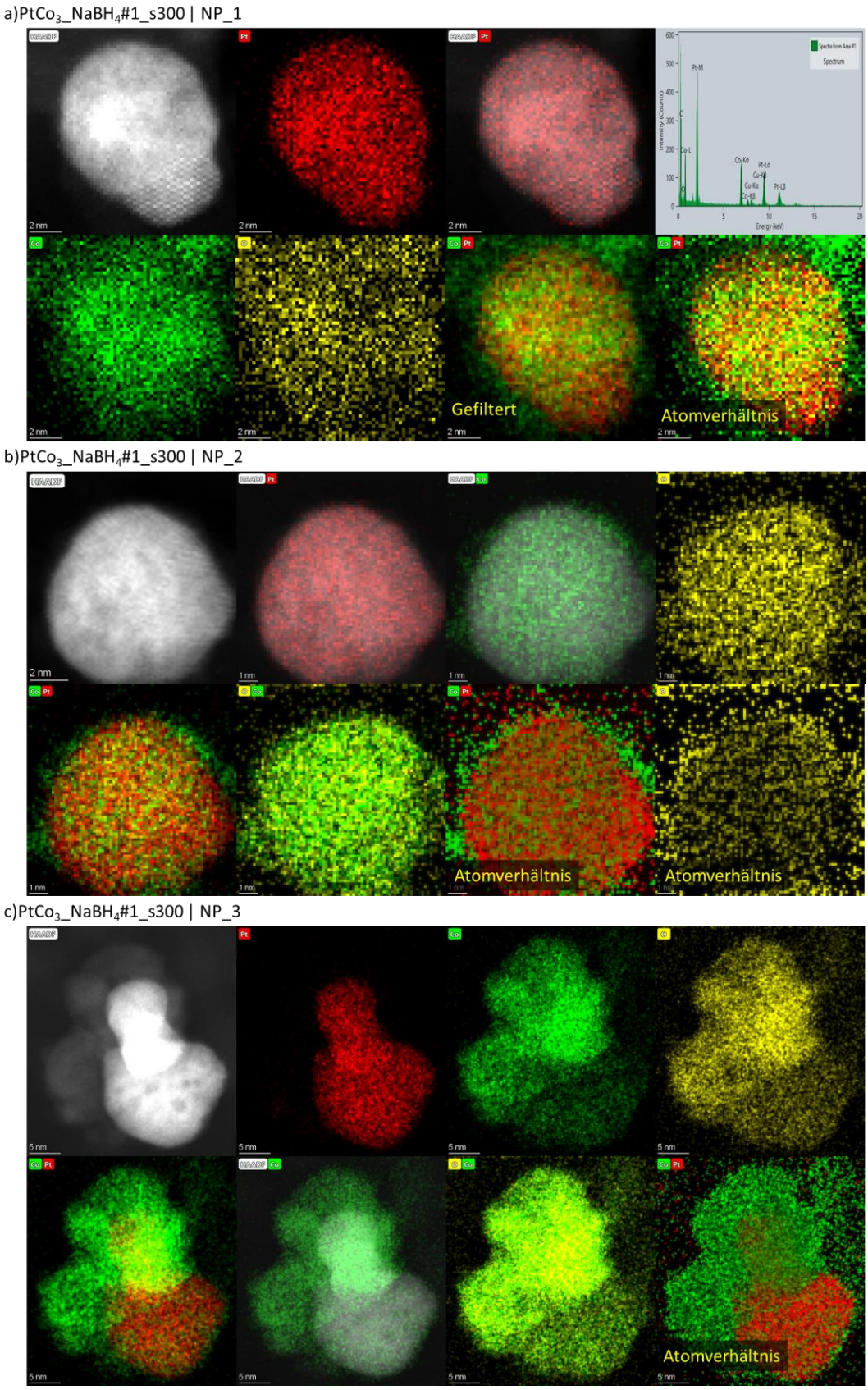
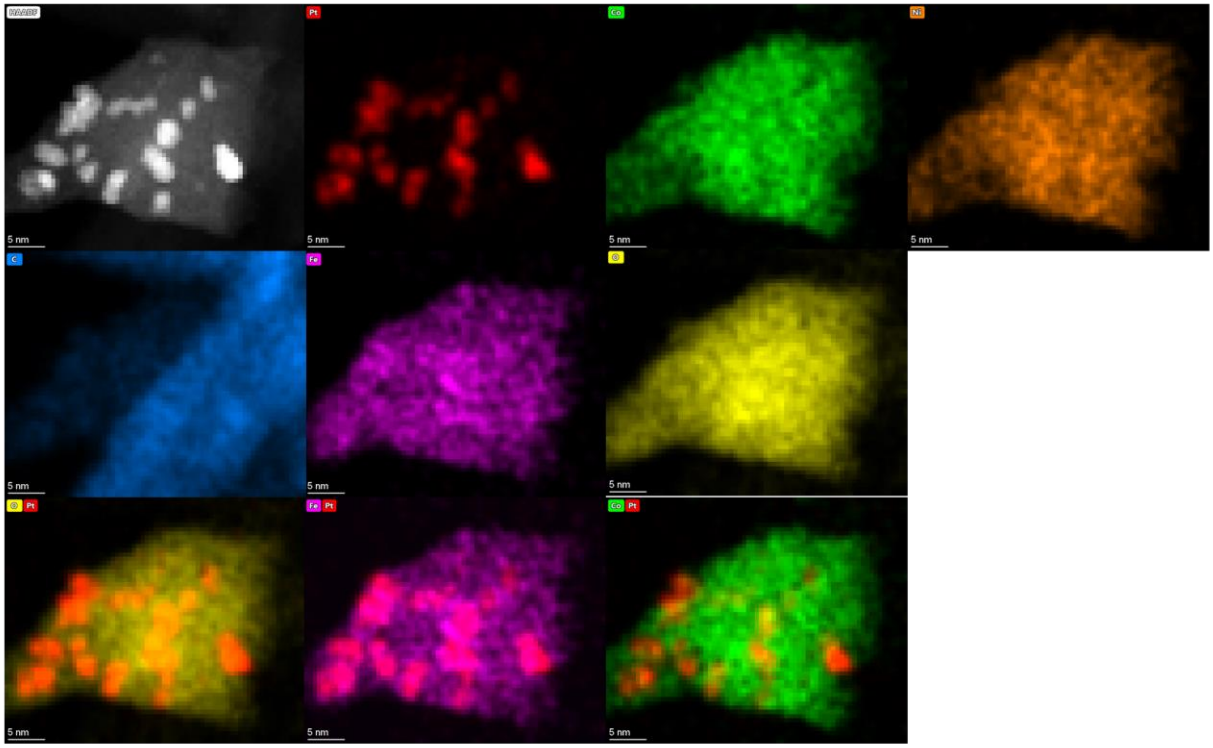


Abbildung A 71: *STEM-HAADF-Aufnahmen von weiteren Nanopartikeln a)-c) des $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300 Katalysators mit Kartierung der Elementverteilung.*

a) PtFeCoNi_NaBH$_4$#1 | NP_1



b) PtFeCoNi_NaBH$_4$#1 | NP_2

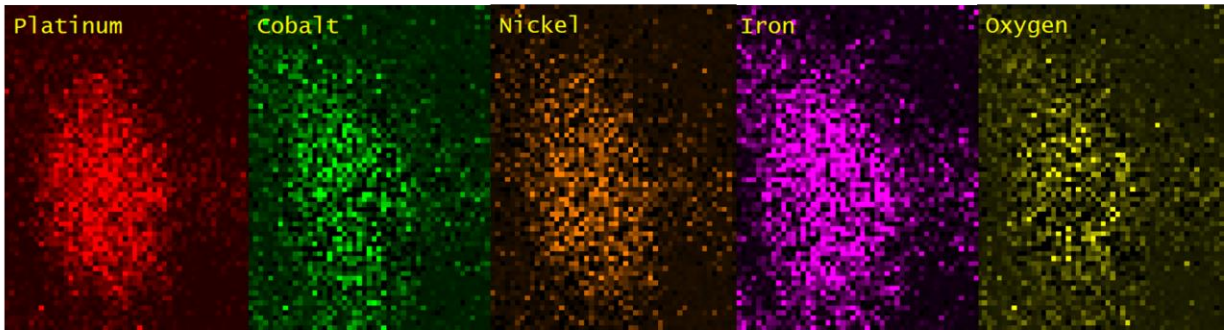
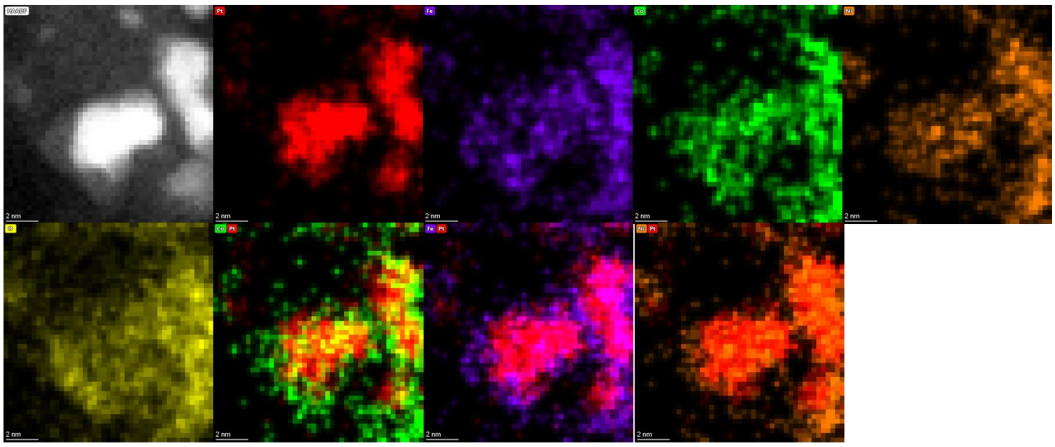
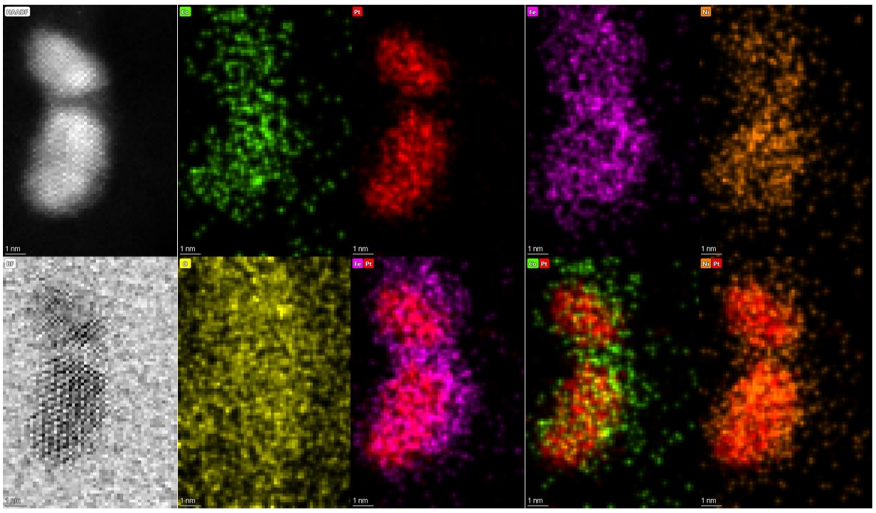


Abbildung A 72: *STEM-HAADF-Aufnahmen von weiteren Nanopartikeln a)-b) des PtFeCoNi_NaBH$_4$#1 Katalysators mit Kartierung der Elementverteilung.*

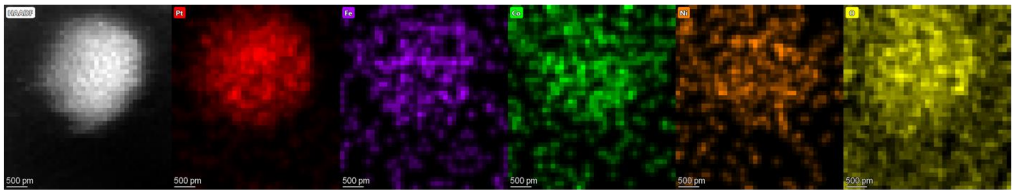
a) PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 | NP_1



b) PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 | NP_2



c) PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 | NP_3



d) PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 | NP_4

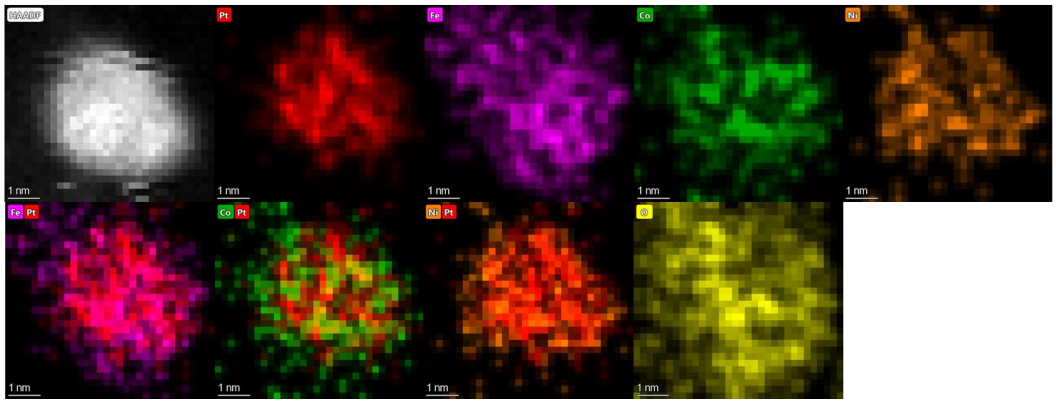


Abbildung A 73: *STEM-HAADF-Aufnahmen von weiteren Nanopartikeln a)-d) des PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 Katalysators mit Kartierung der Elementverteilung.*

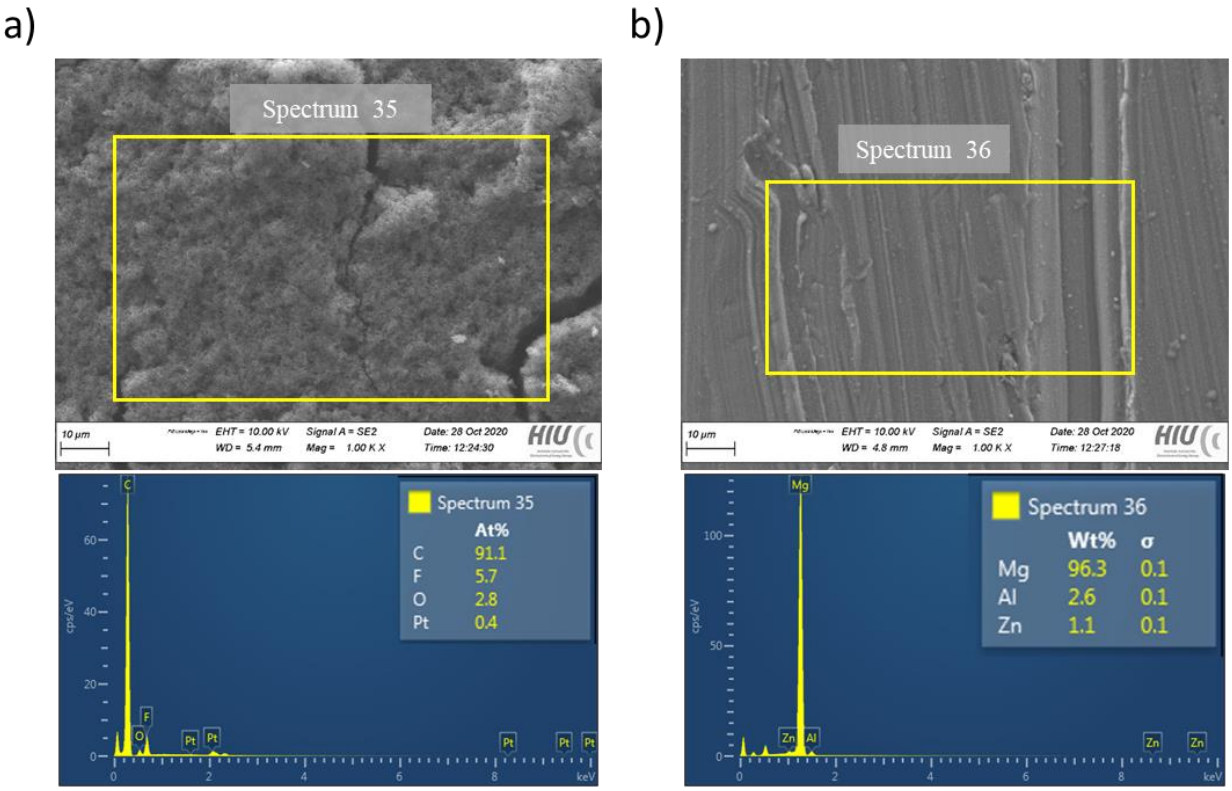


Abbildung A 74: *REM/EDX-Messungen von a) frischer Kathode Pt/C @ Freudenberg H23C4 und b) frisch pollierter Anode AZ31.*

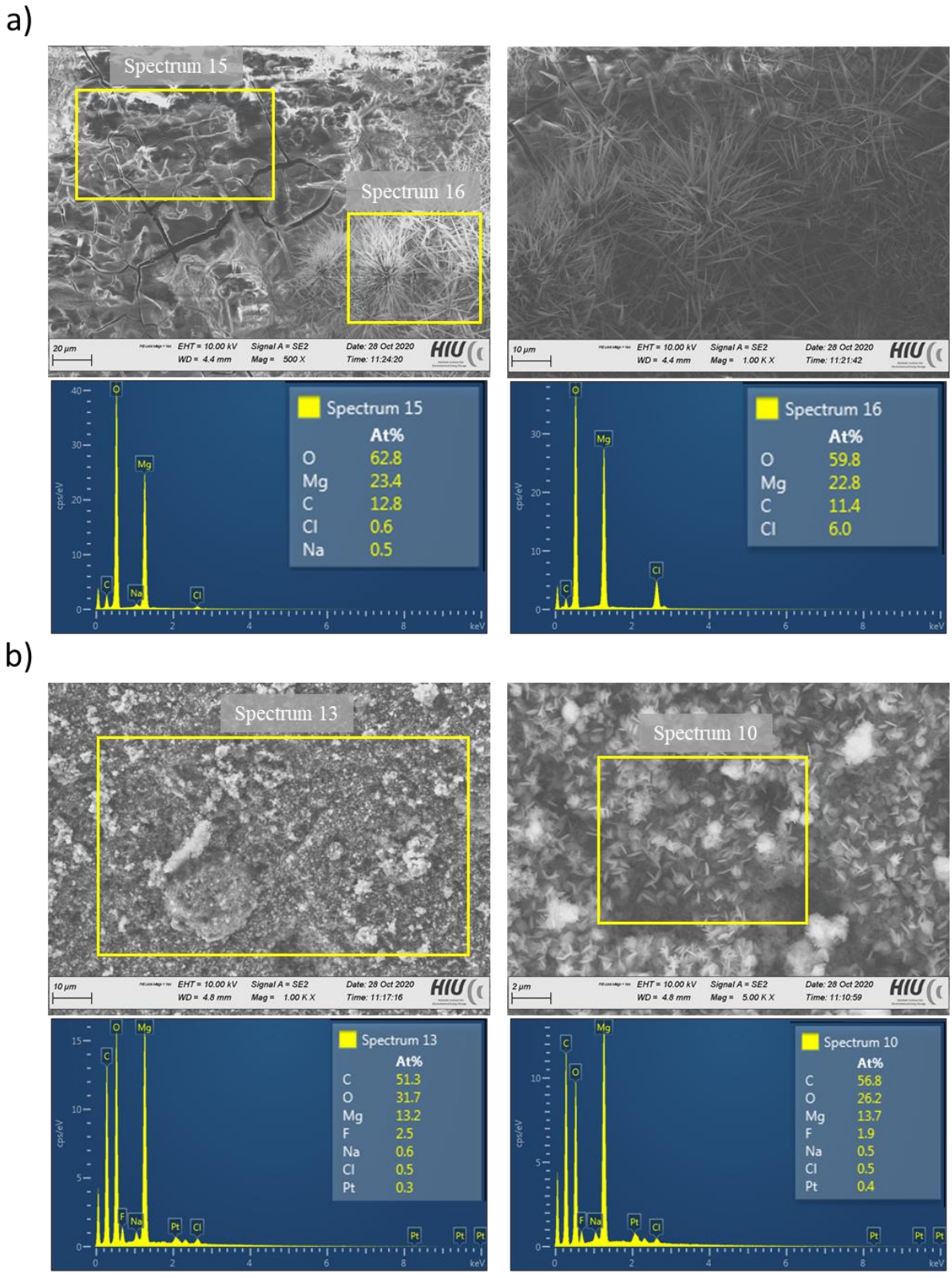
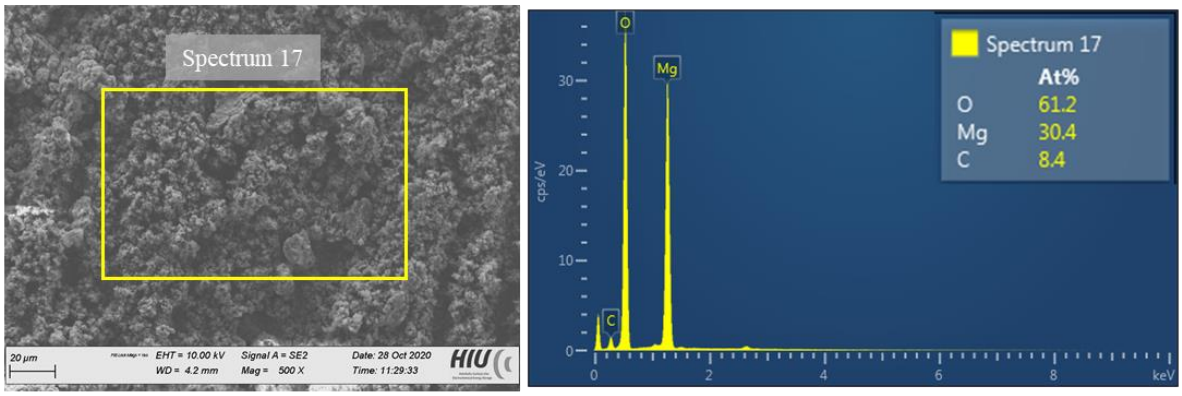


Abbildung A 75: *REM/EDX-Aufnahmen nach der OCV-Messung M1 für a) Anode und b) Kathode.*

a)



b)

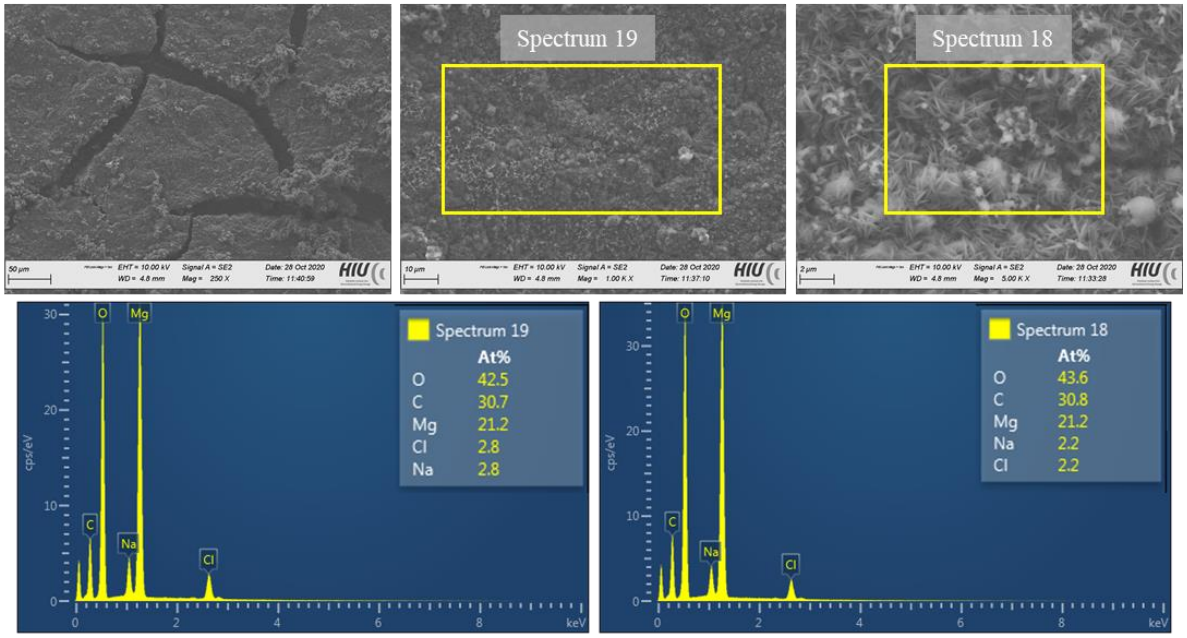
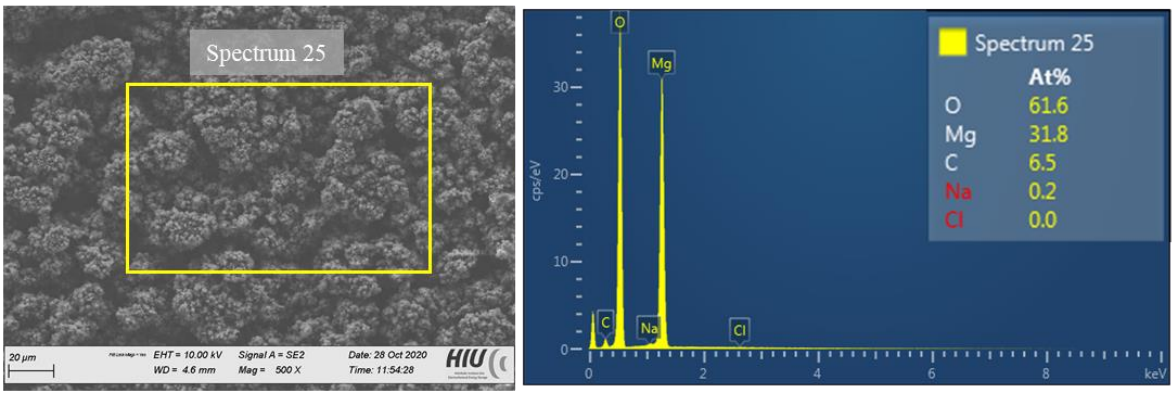


Abbildung A 76: *REM/EDX-Aufnahmen nach der Entladung mit einer Entladestromdichte von 1 mA cm^{-2} (M1) für a) Anode und b) Kathode.*

a)



b)

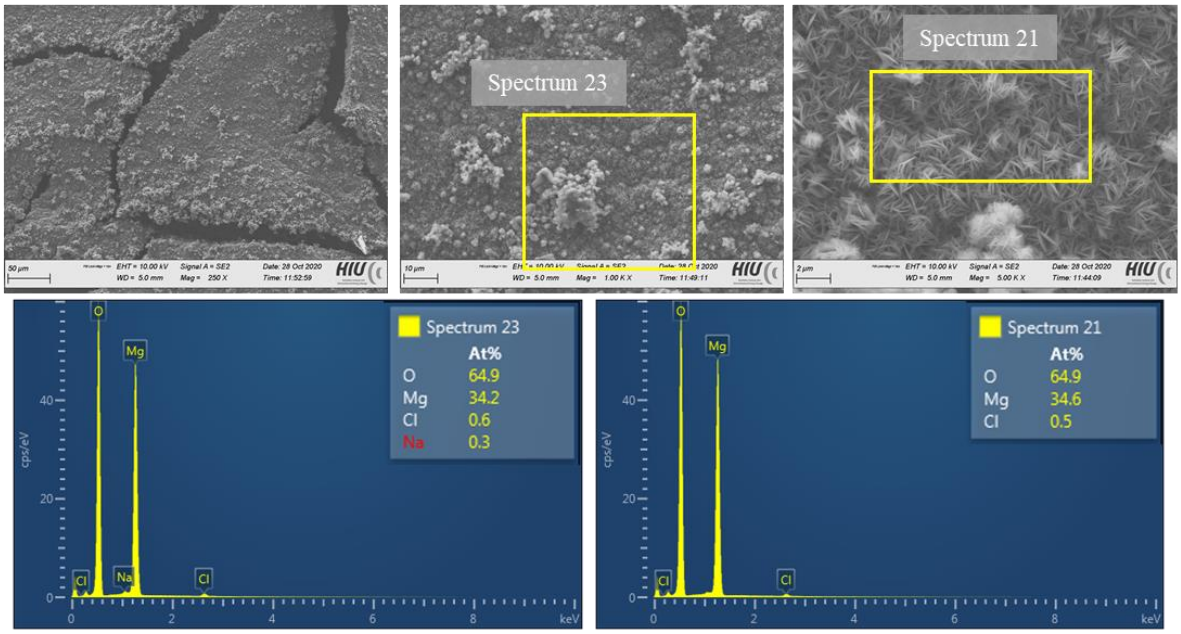


Abbildung A 77: *REM/EDX-Aufnahmen nach der Entladung mit einer Entladestromdichte von 2.5 mA cm^{-2} (M5) für a) Anode und b) Kathode*

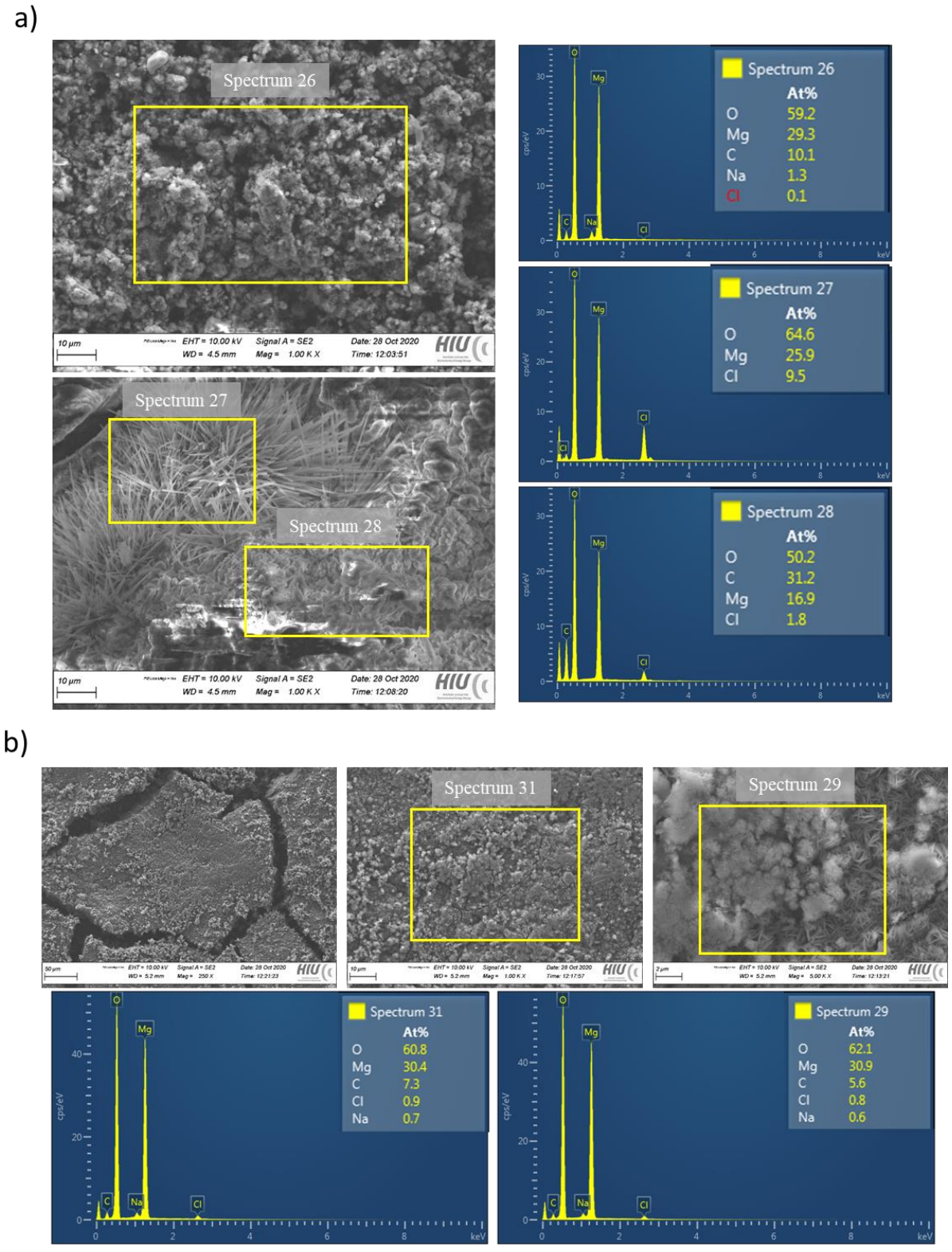


Abbildung A 78: *REM/EDX-Aufnahmen nach der Entladung mit einer Entladestromdichte von 5 mA cm^{-2} (M1) für a) Anode und b) Kathode*

6.5.4. Thermogravimetrische Analyse TGA

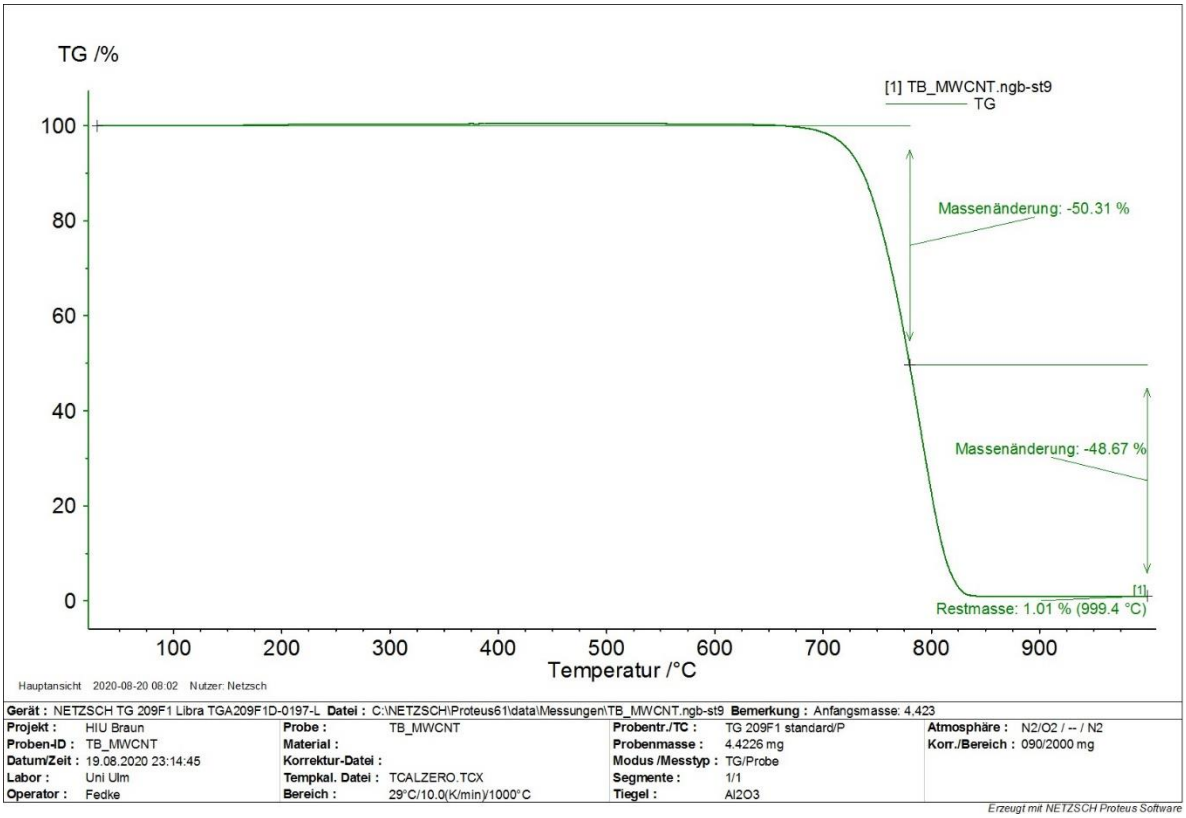


Abbildung A 79: *TG-Analyse von MWCNT.*

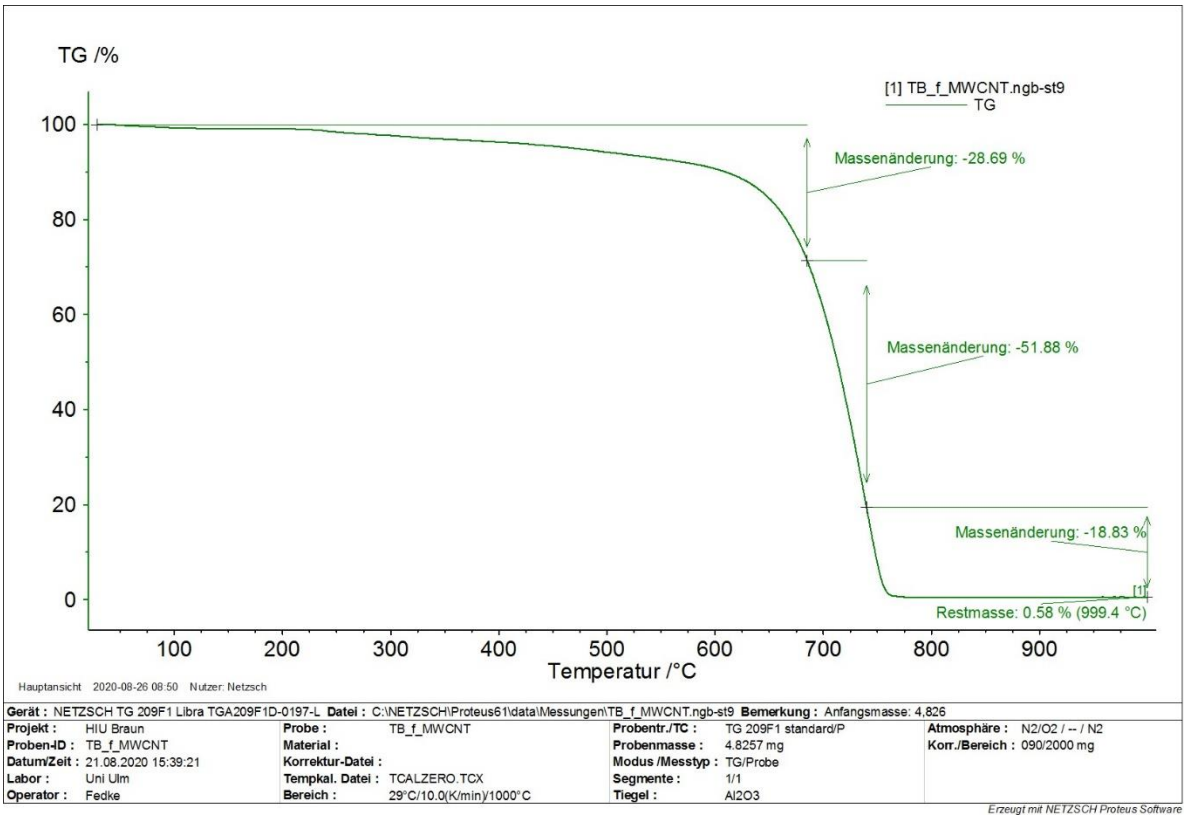


Abbildung A 80: *TG-Analyse von funktionalisierten MWCNT.*

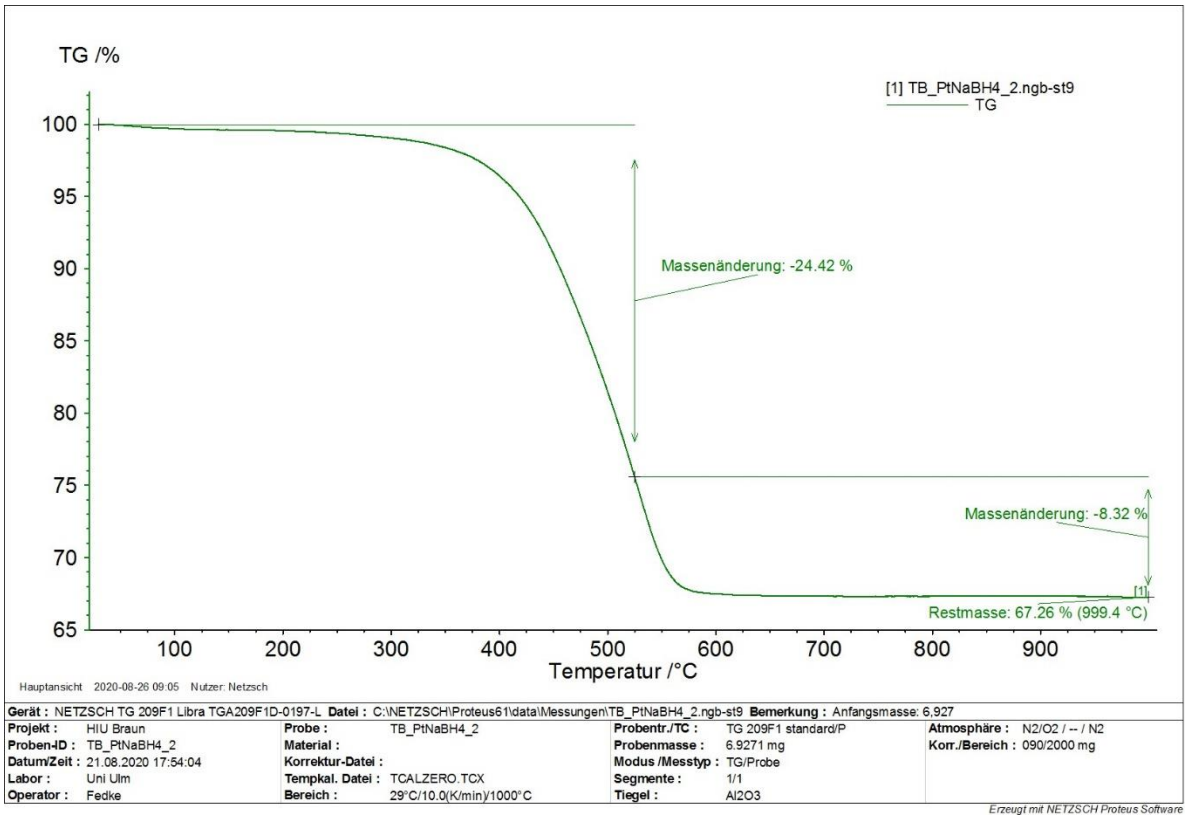


Abbildung A 81: *TG-Analyse von dem Katalysator Pt_NaBH₄#2.*

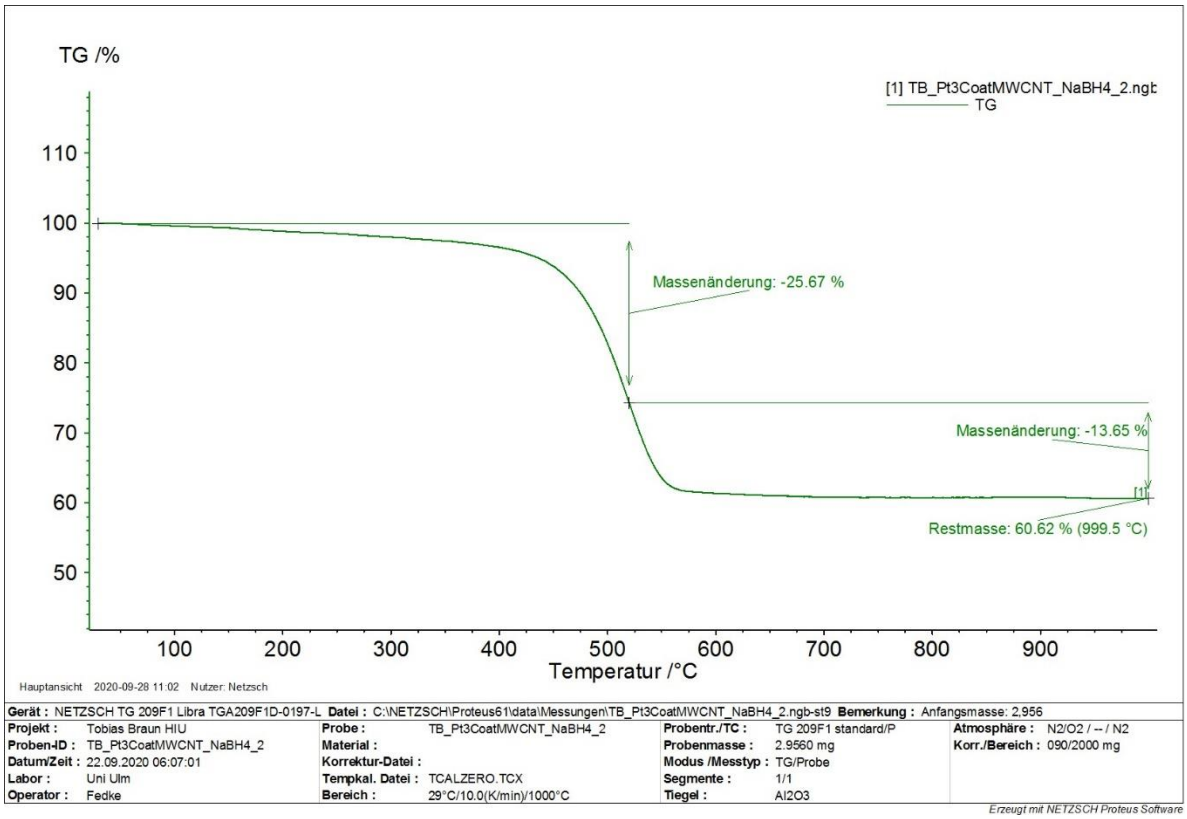


Abbildung A 82: *TG-Analyse von dem Katalysator Pt₃Co_NaBH₄#2*

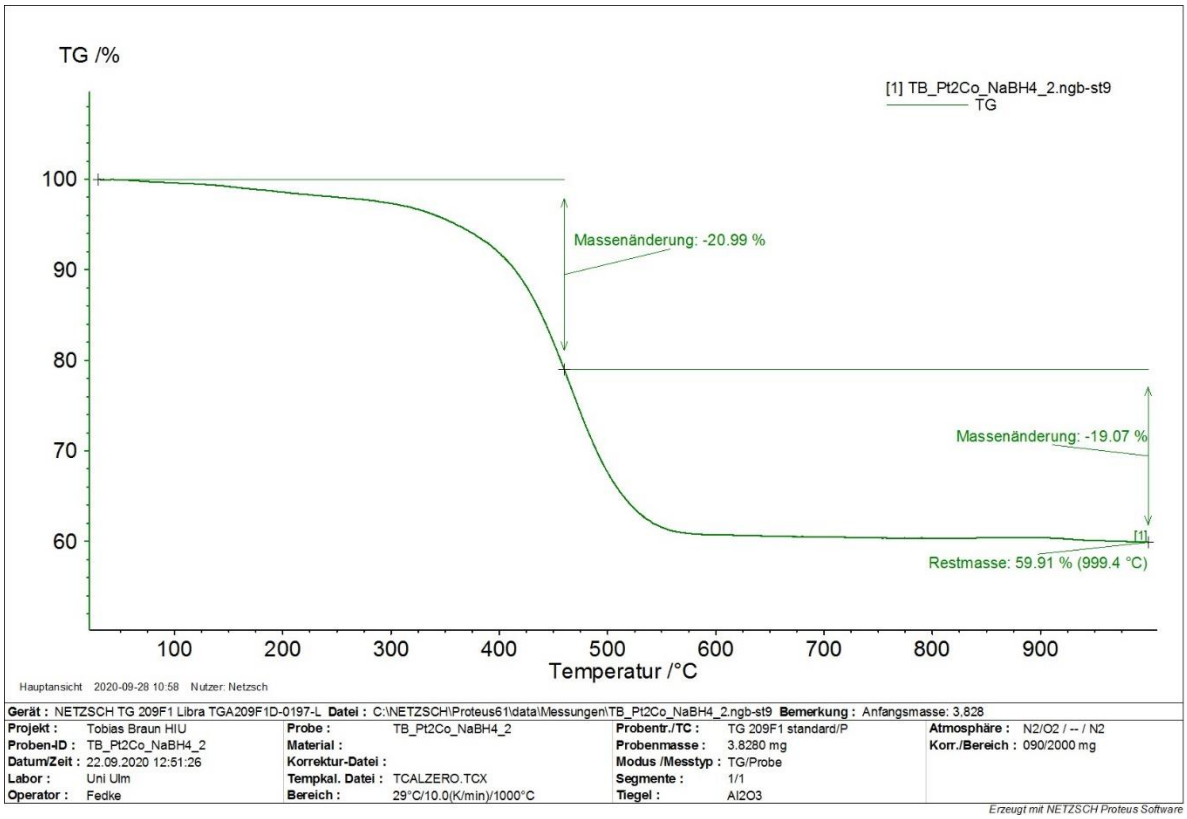


Abbildung A 83: *TG-Analyse von dem Katalysator $Pt_2Co_NaBH_4$#2.*

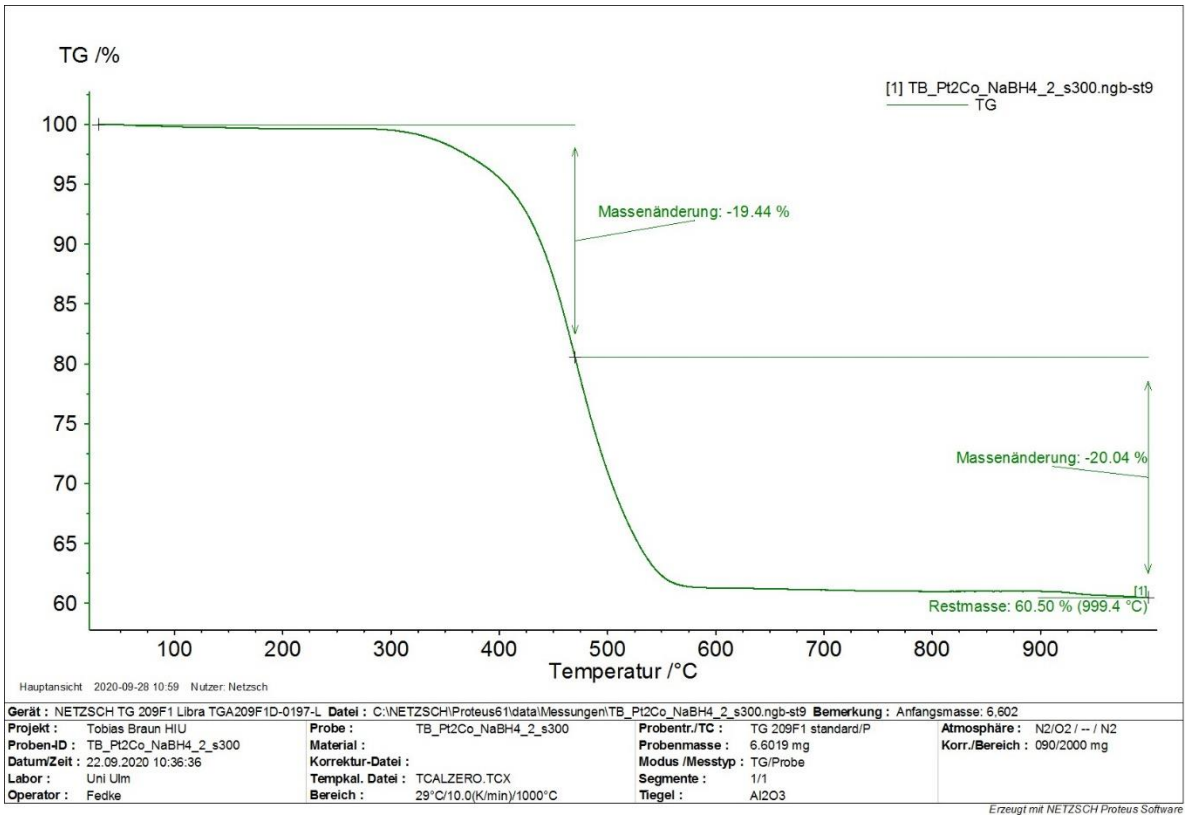


Abbildung A 84: *TG-Analyse von dem Katalysator $Pt_2Co_NaBH_4$#2_s300.*

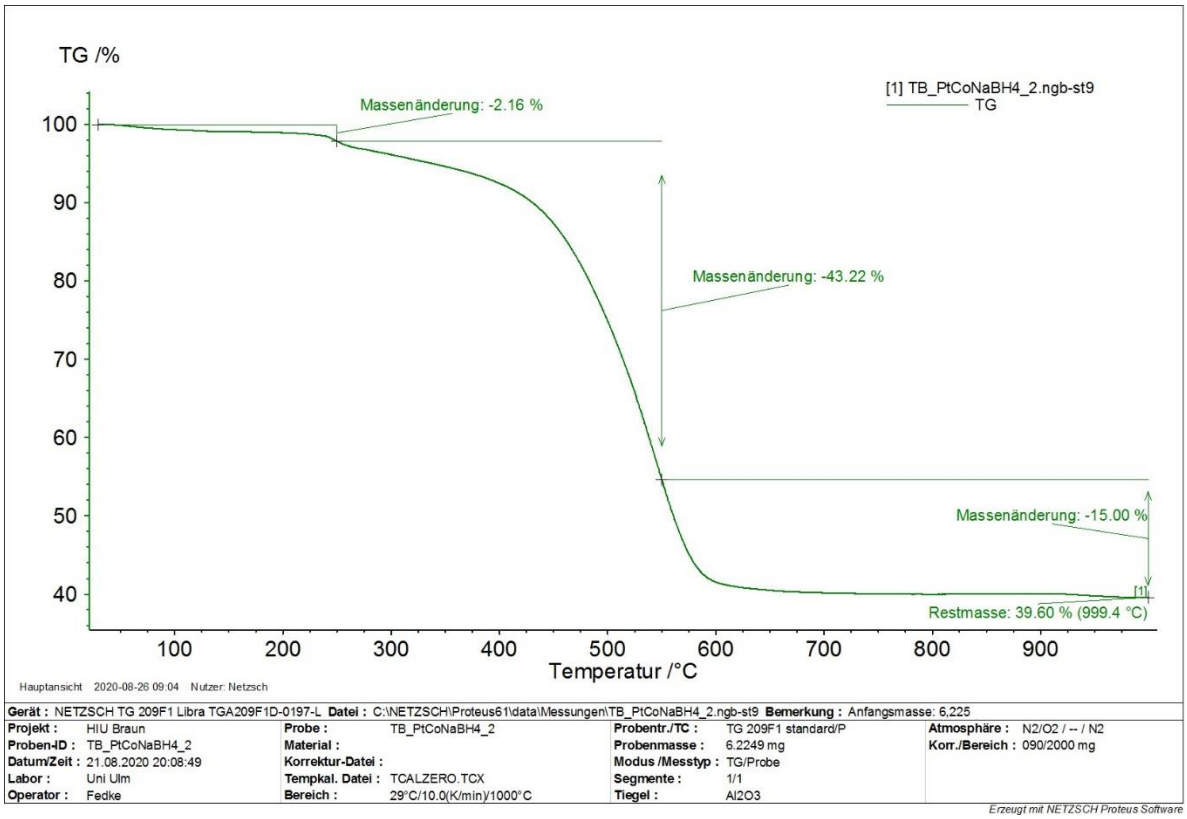


Abbildung A 85: *TG-Analyse von dem Katalysator PtCo_NaBH4#2.*

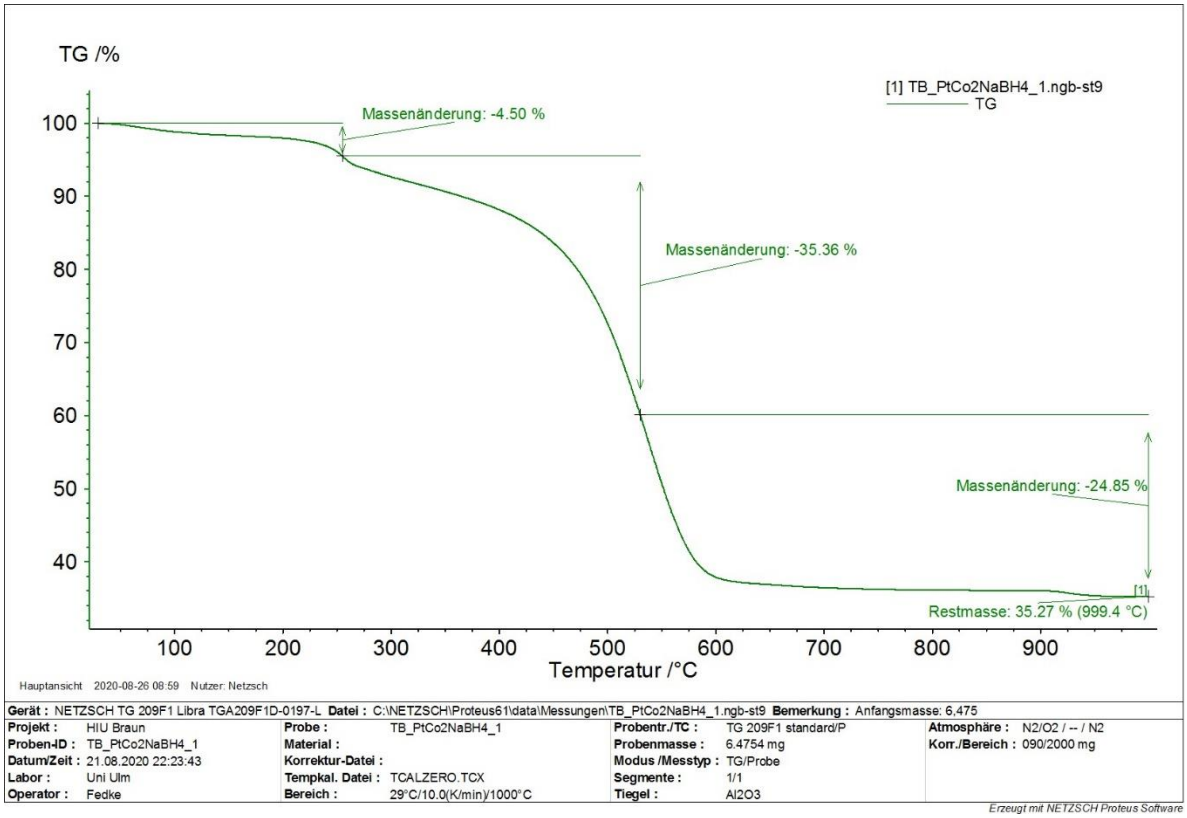


Abbildung A 86: *TG-Analyse von dem Katalysator PtCo2_NaBH4#1.*

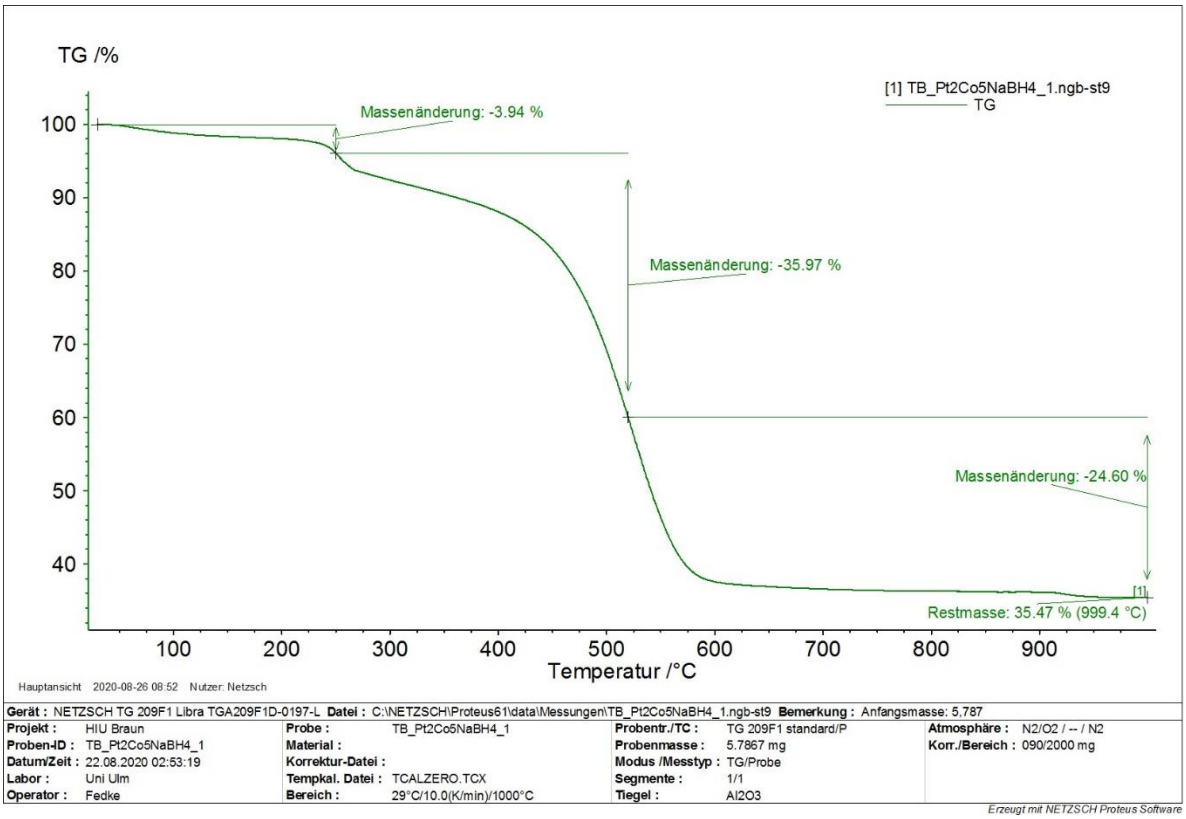


Abbildung A 87: *TG-Analyse von dem Katalysator Pt_2Co_5_$NaBH_4$#1*

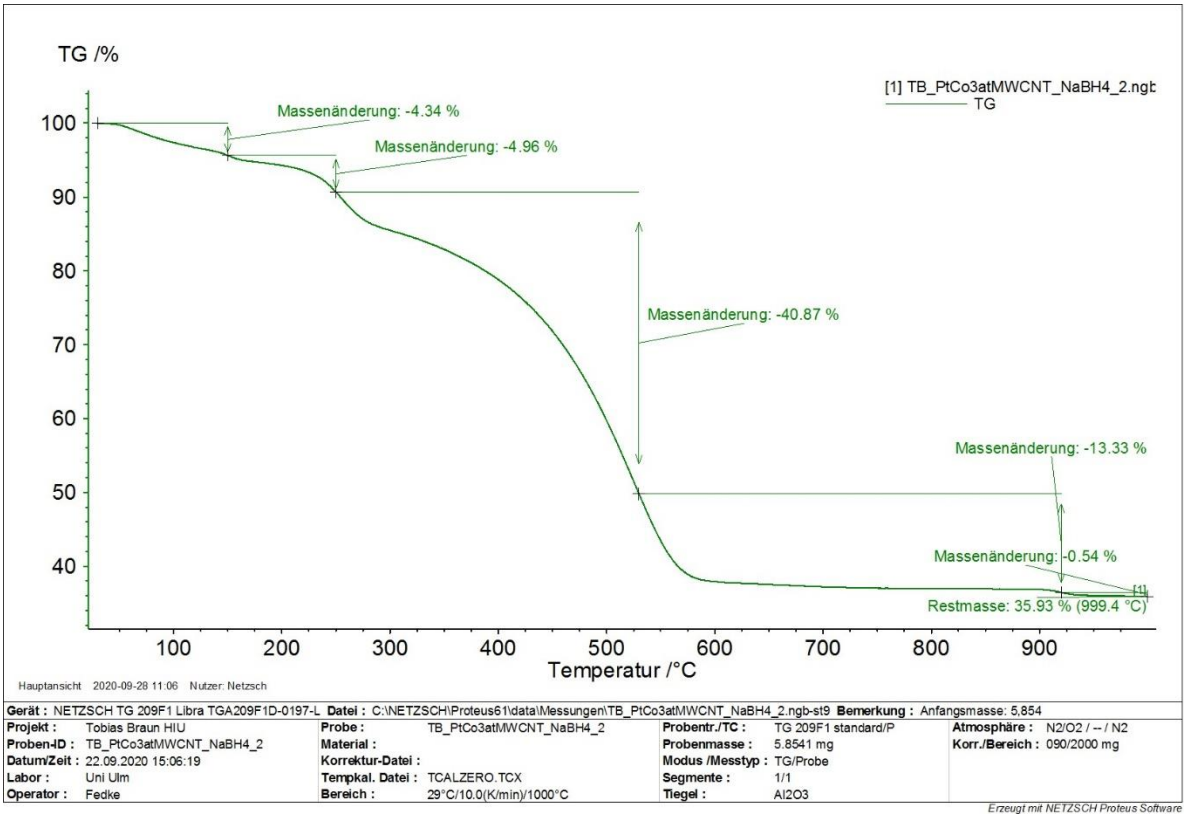


Abbildung A 88: *TG-Analyse von dem Katalysator $PtCo_3$_$NaBH_4$#1.*

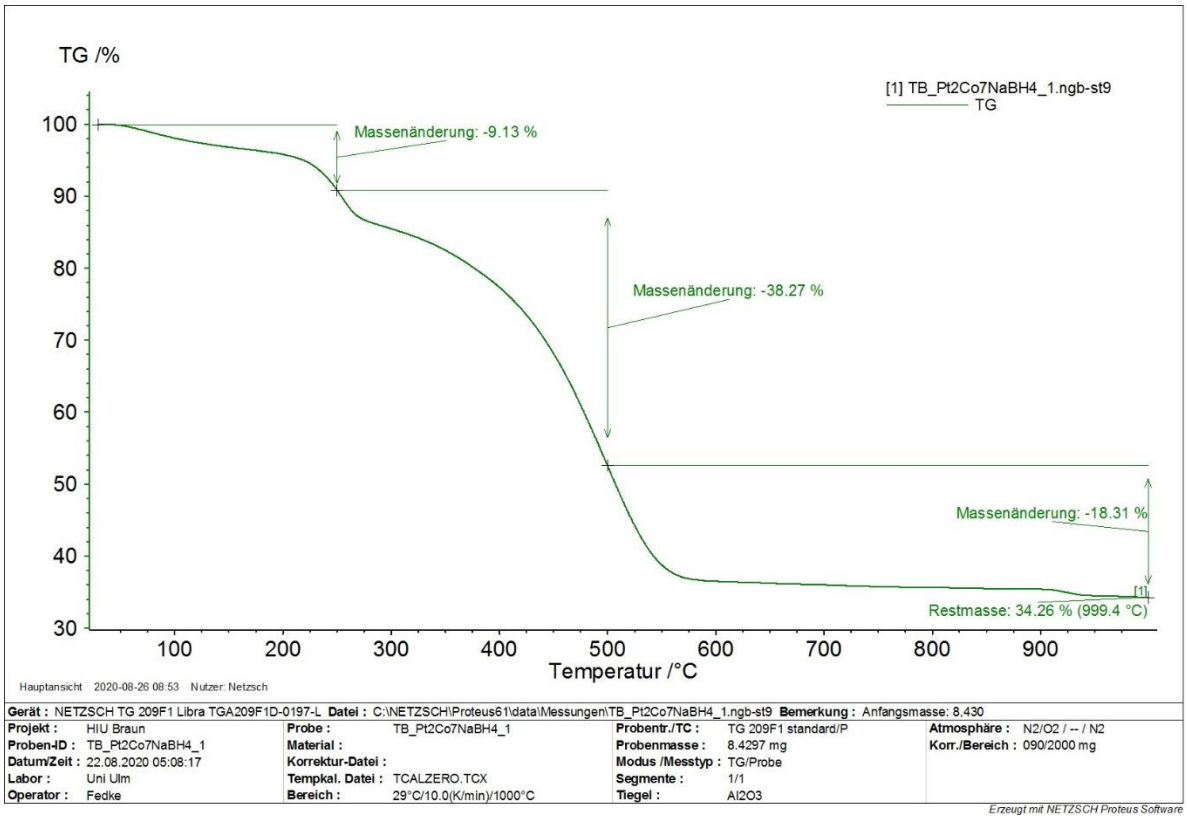


Abbildung A 89: *TG-Analyse von dem Katalysator Pt_2Co_7_$NaBH_4$#1*

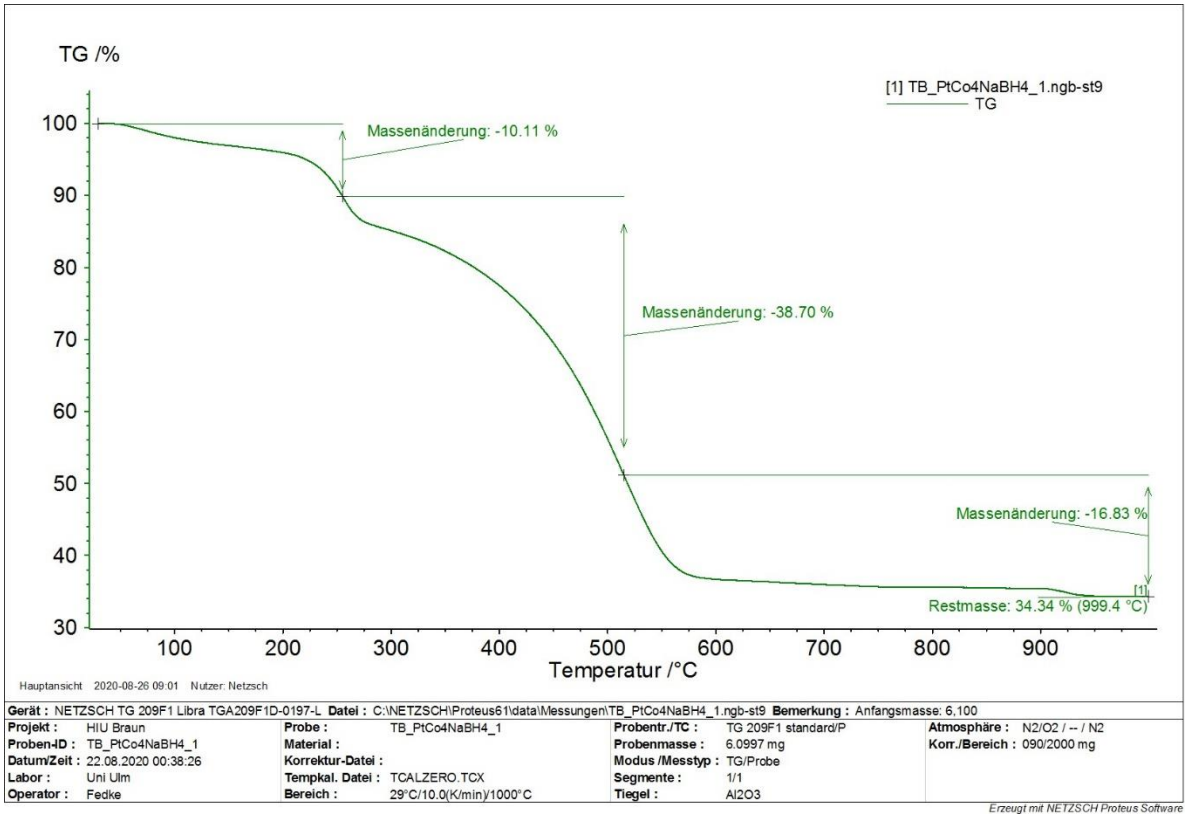


Abbildung A 90: *TG-Analyse von dem Katalysator $PtCo_4$_$NaBH_4$#1.*

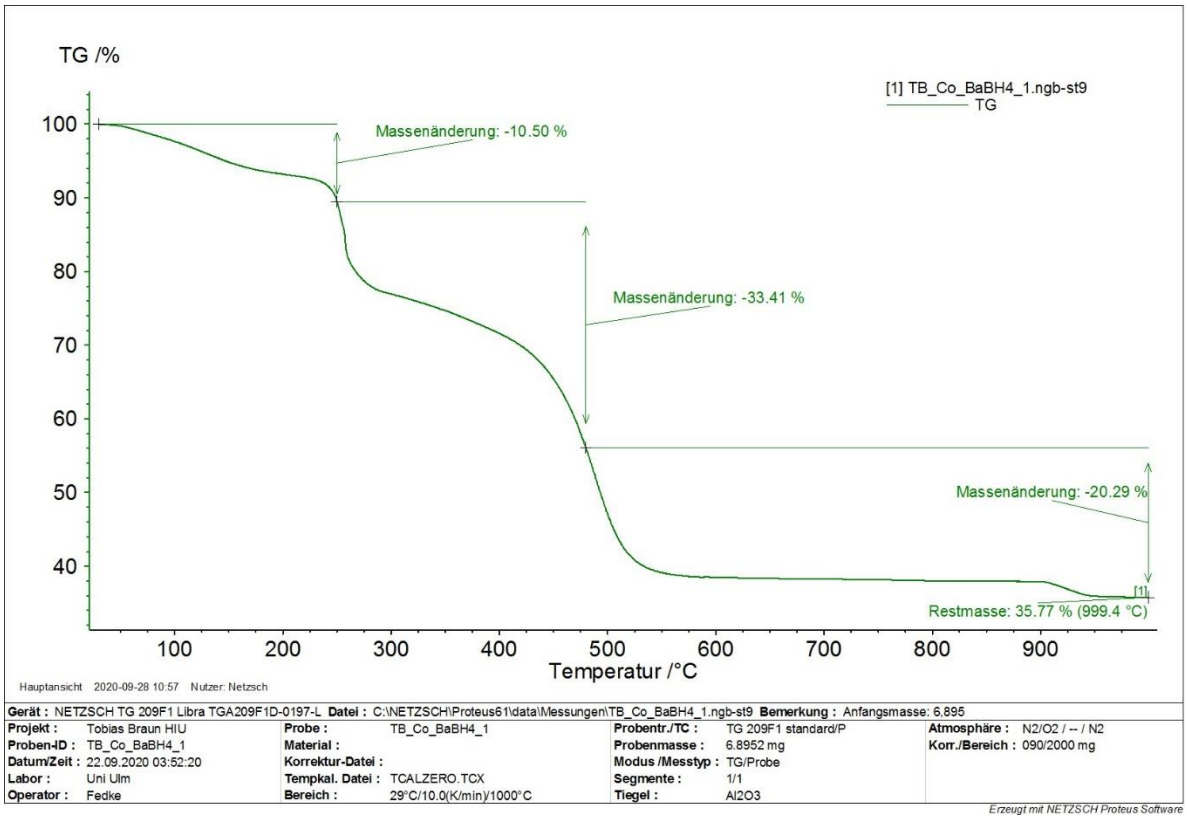


Abbildung A 91: *TG-Analyse von dem Katalysator Co_NaBH4#1.*

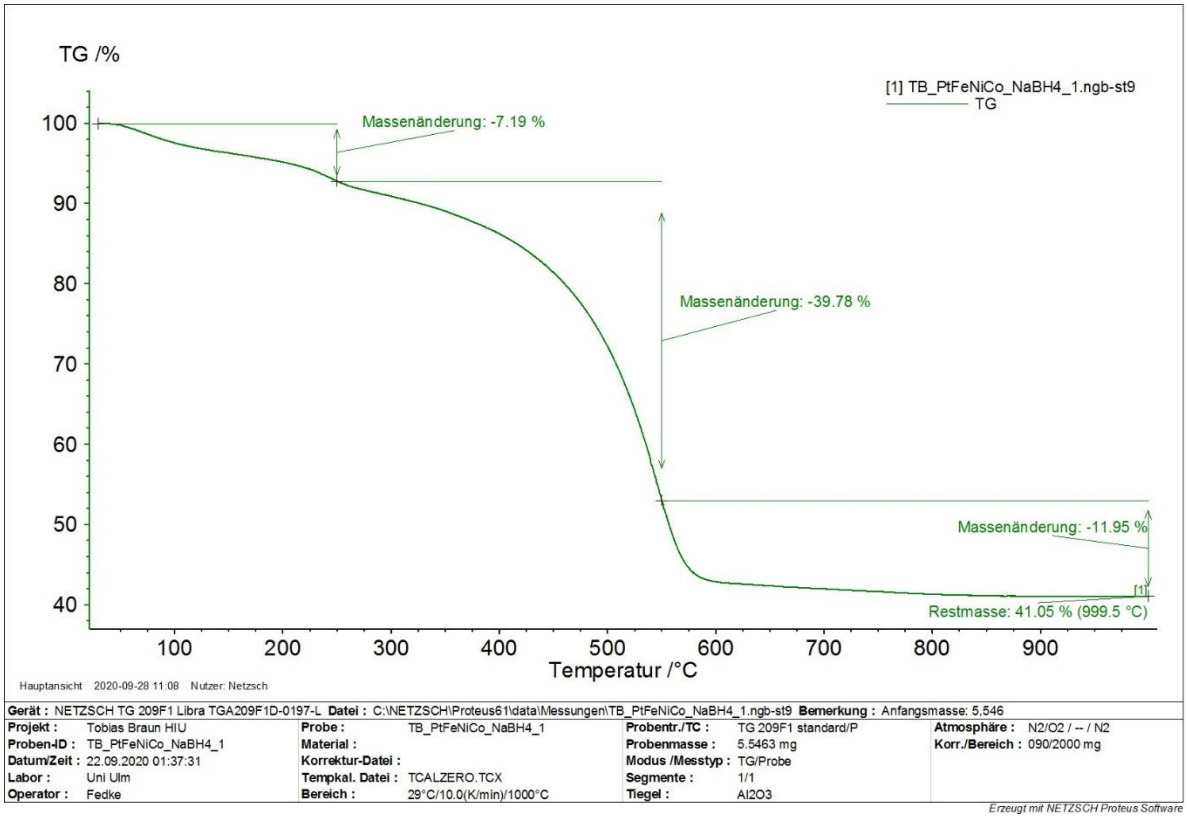


Abbildung A 92: *TG-Analyse von dem Katalysator PtFeCoNi_NaBH4#1.*

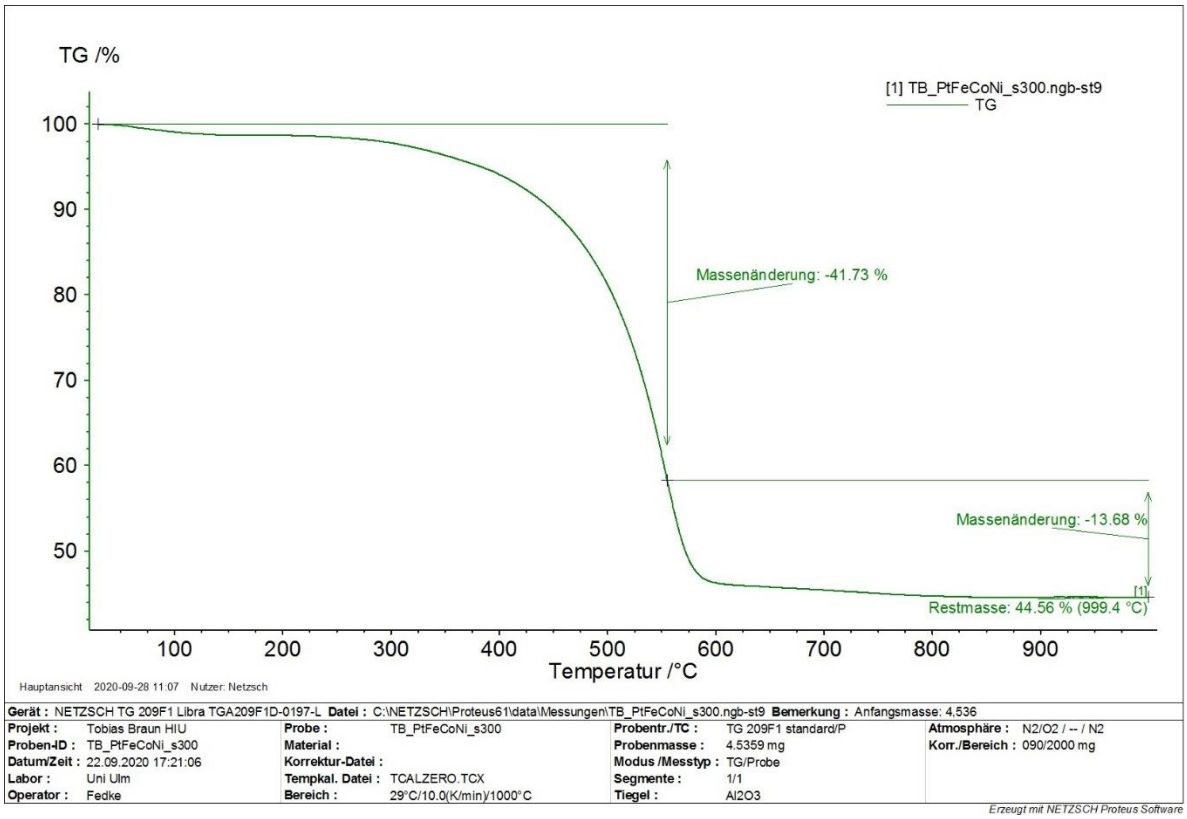


Abbildung A 93: *TG-Analyse von dem Katalysator PtFeCoNi_NaBH₄#1_s300.*

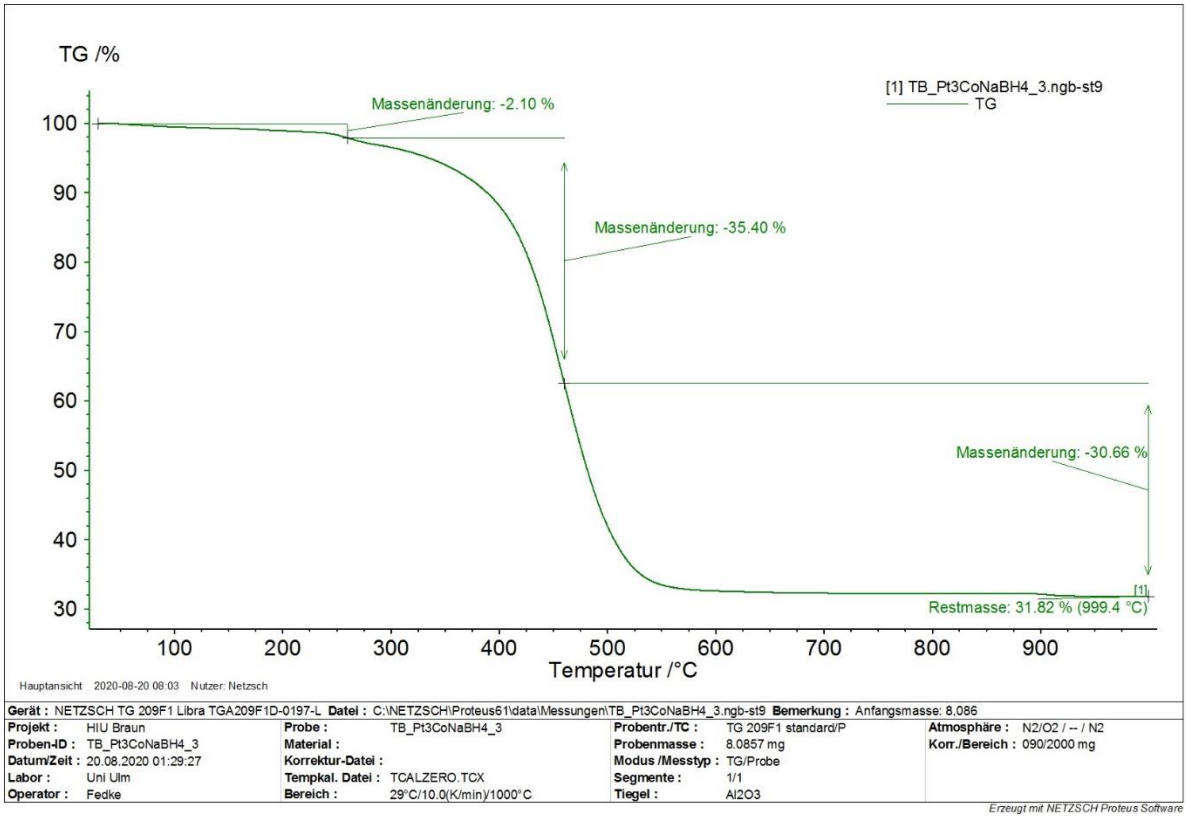


Abbildung A 94: *TG-Analyse von dem Katalysator Pt_3Co_$NaBH_4$#3.*

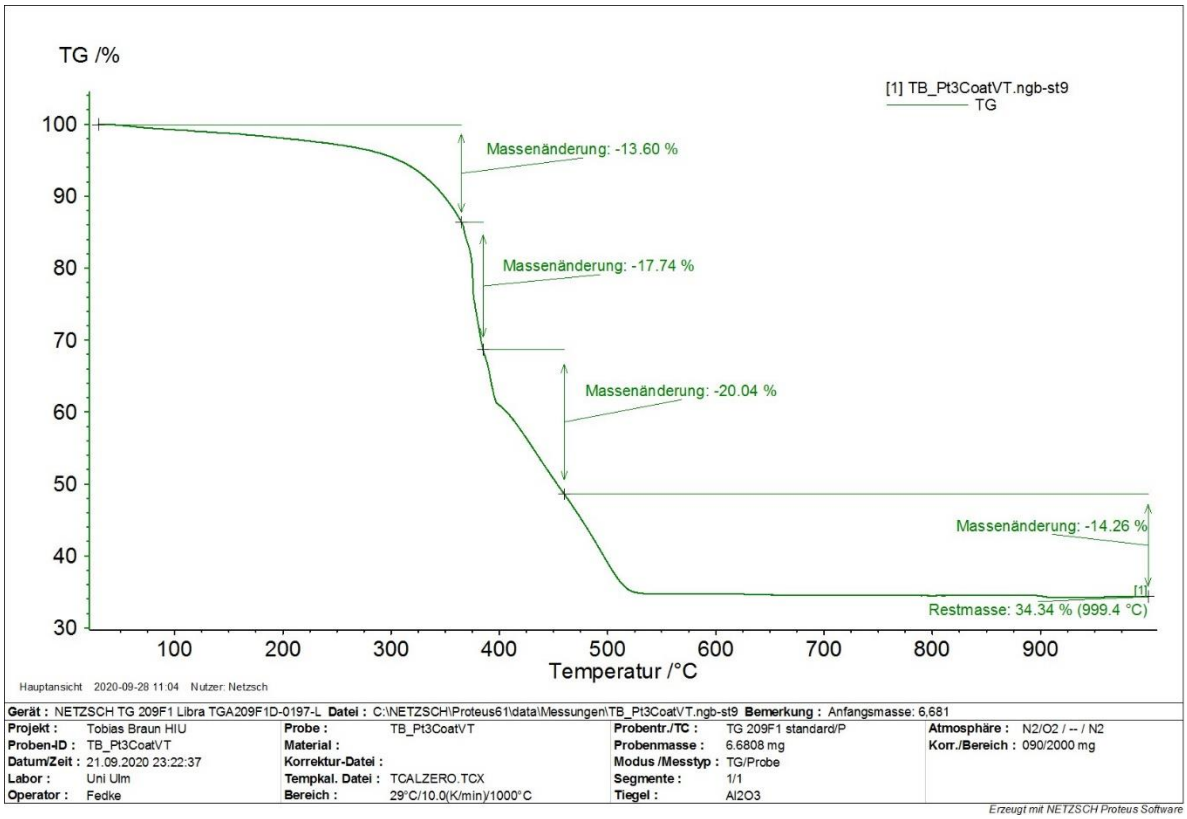


Abbildung A 95: *TG-Analyse von dem kommerziellen Pt_3Co Katalysator von Tanaka.*

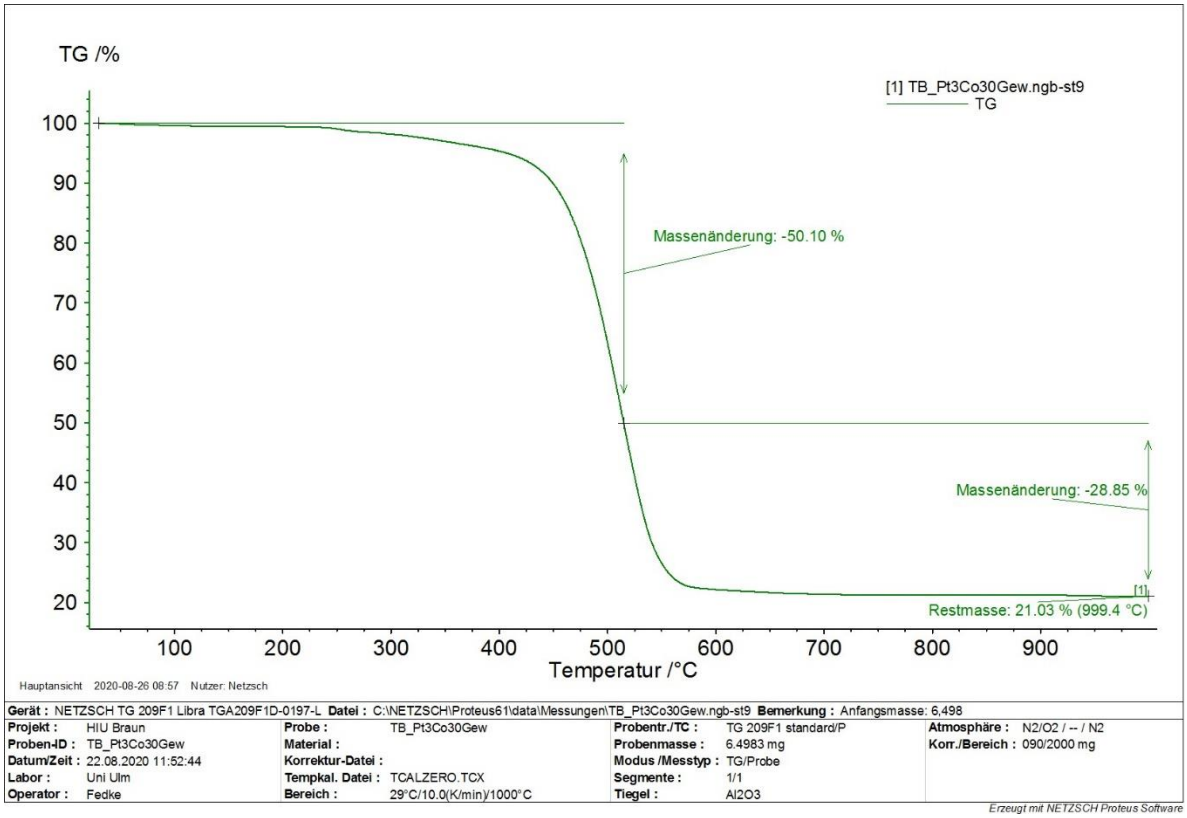


Abbildung A 96: *TG-Analyse von dem Katalysator Pt_3Co mit einer Beladung von 30 Gew.-%.*

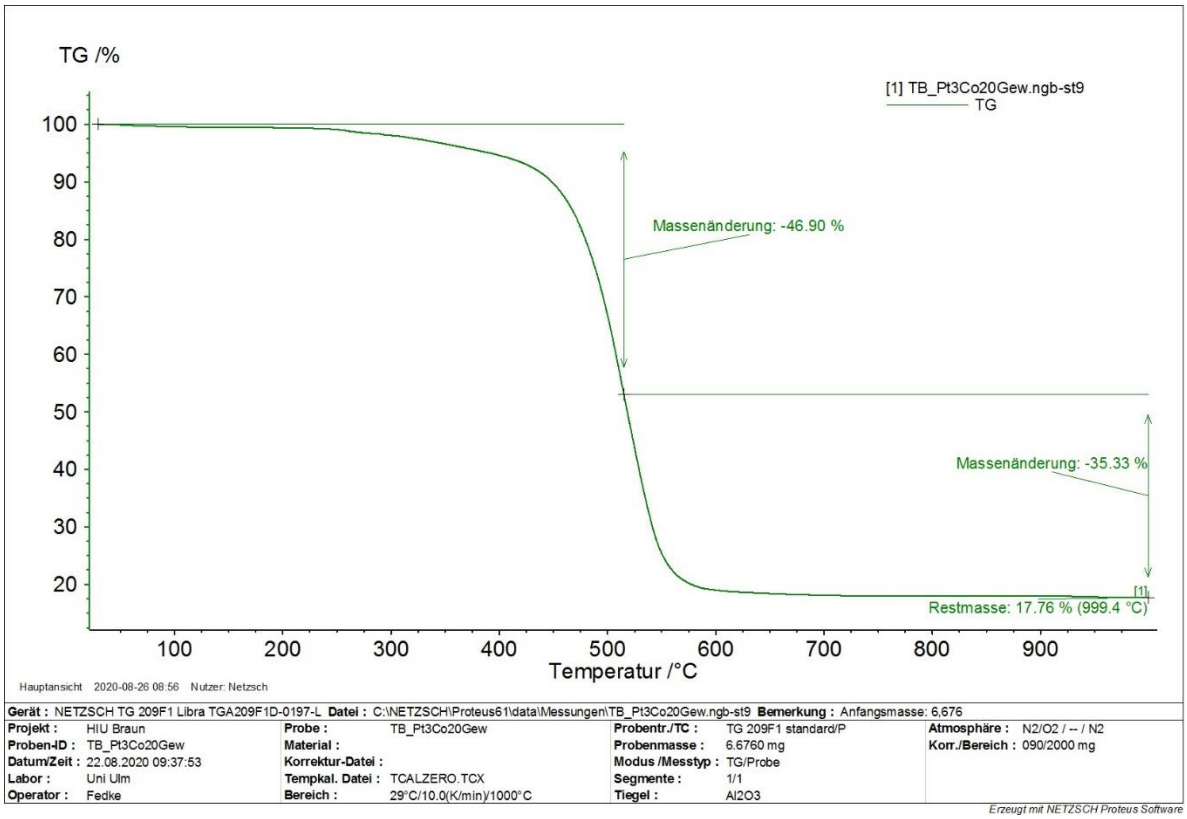


Abbildung A 97: *TG-Analyse von dem Katalysator Pt_3Co mit einer Beladung von 20 Gew.-%.*

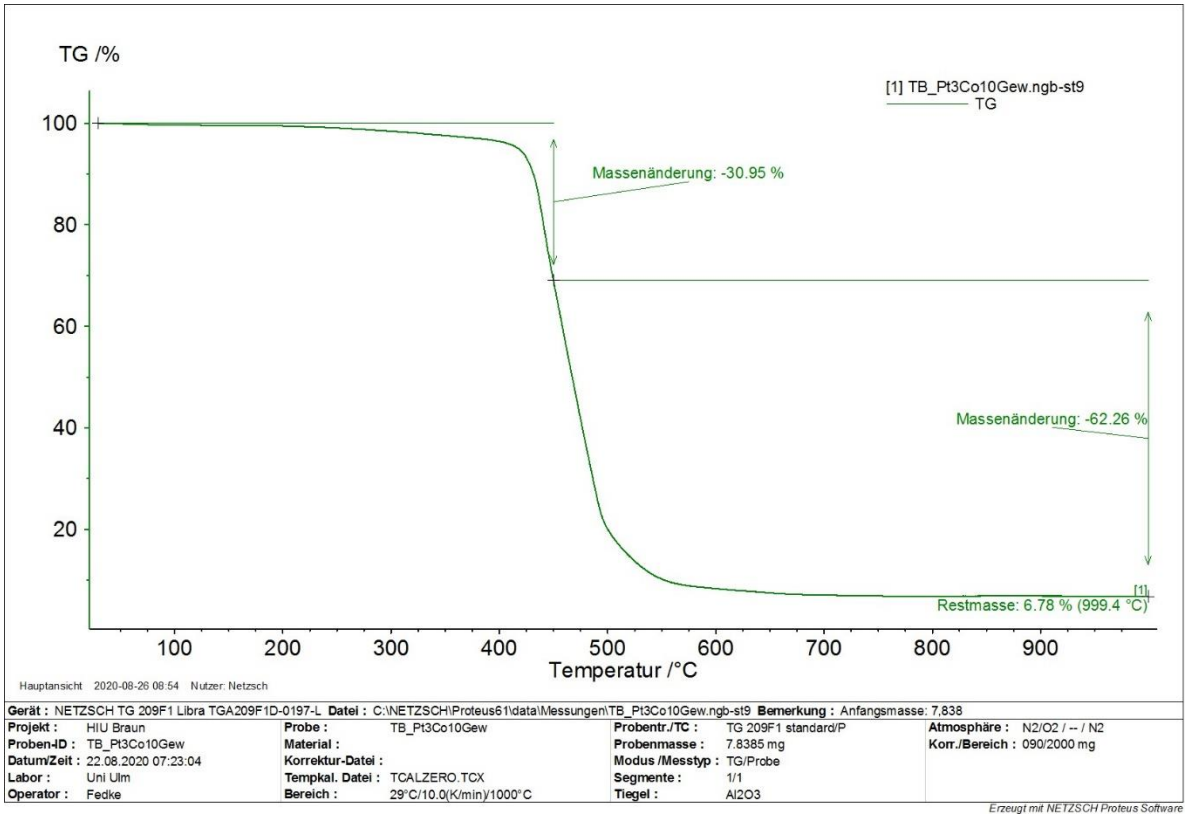


Abbildung A 98: *TG-Analyse von dem Katalysator Pt_3Co mit einer Beladung von 10 Gew.-%.*

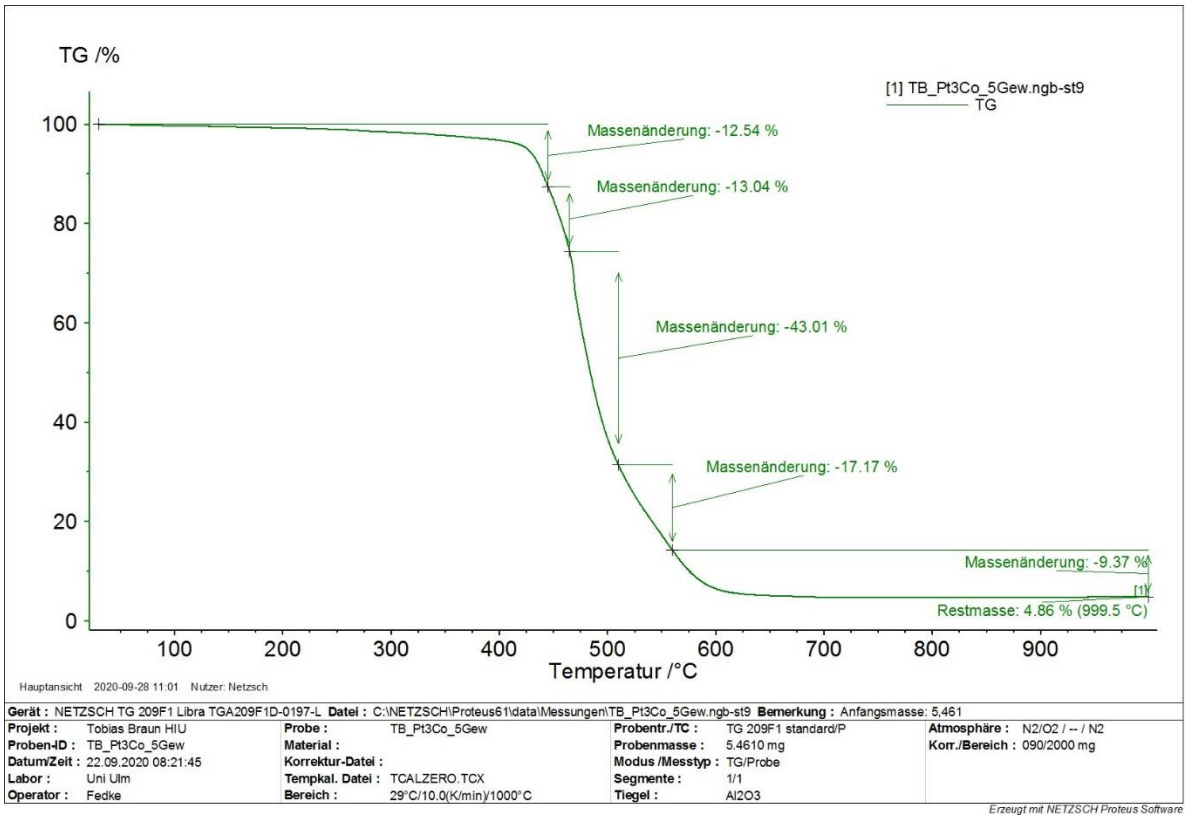


Abbildung A 99: *TG-Analyse von dem Katalysator Pt_3Co mit einer Beladung von 5 Gew.-%.*

6.5.5. Raman

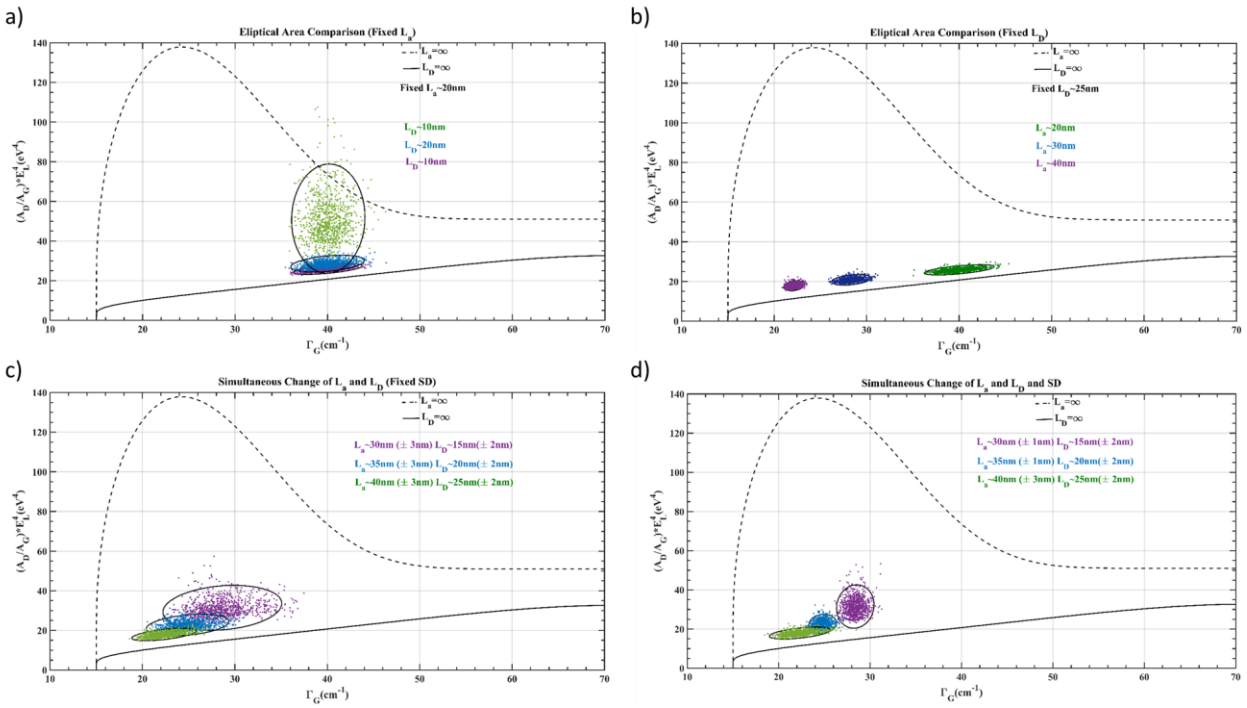


Abbildung A 100: *Verlauf der theoretisch berechneten Raman-Phasendiagramme, wenn a) die Banddefektdichte, b) die Punktdefektdichte konstant gehalten wird und wenn c) Punkt- und Banddefektdichte und d) alle Parameter variieren.*

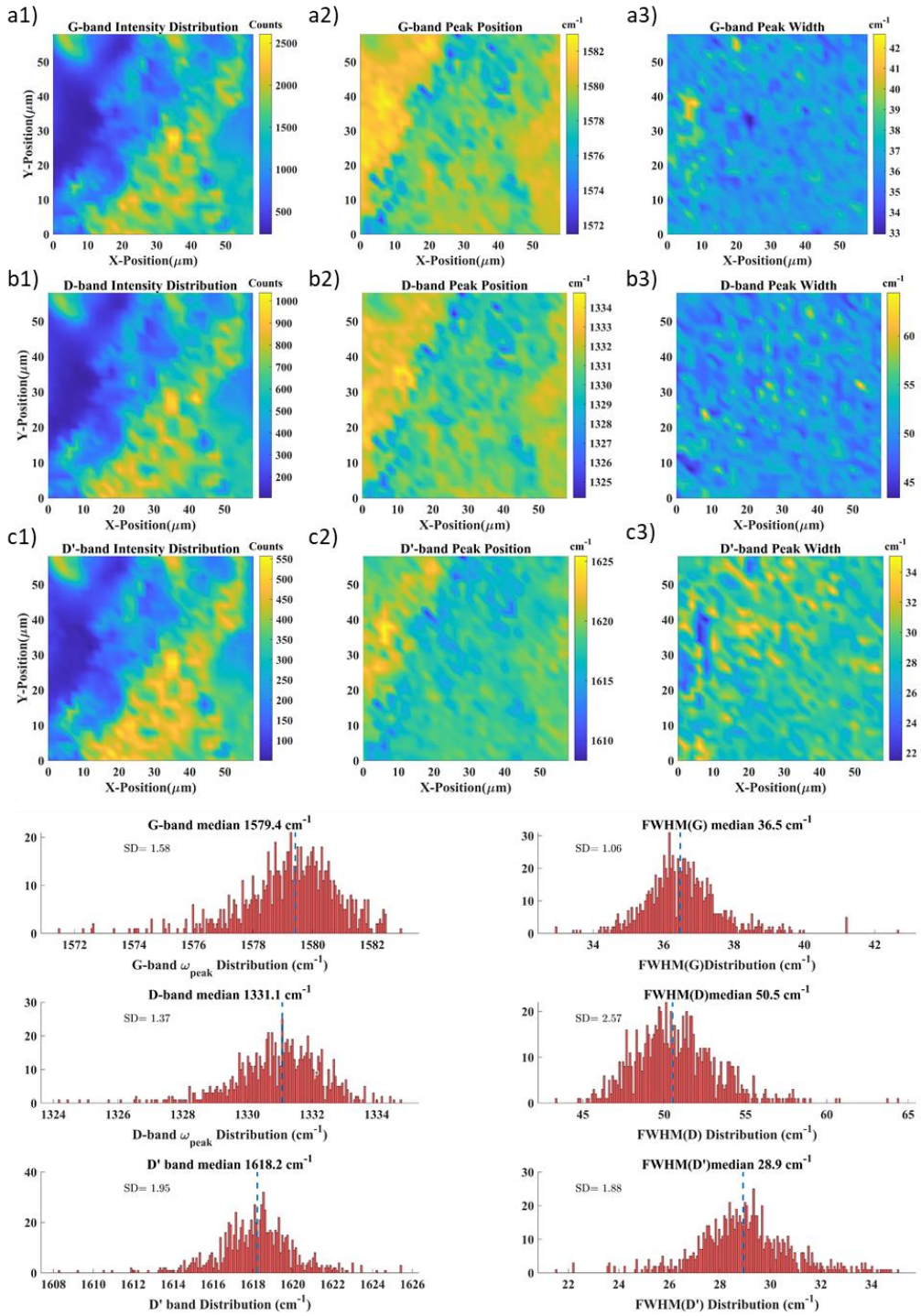


Abbildung A 101: *Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH4#1_s300 in 0,1 M KOH nach 0 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition.*

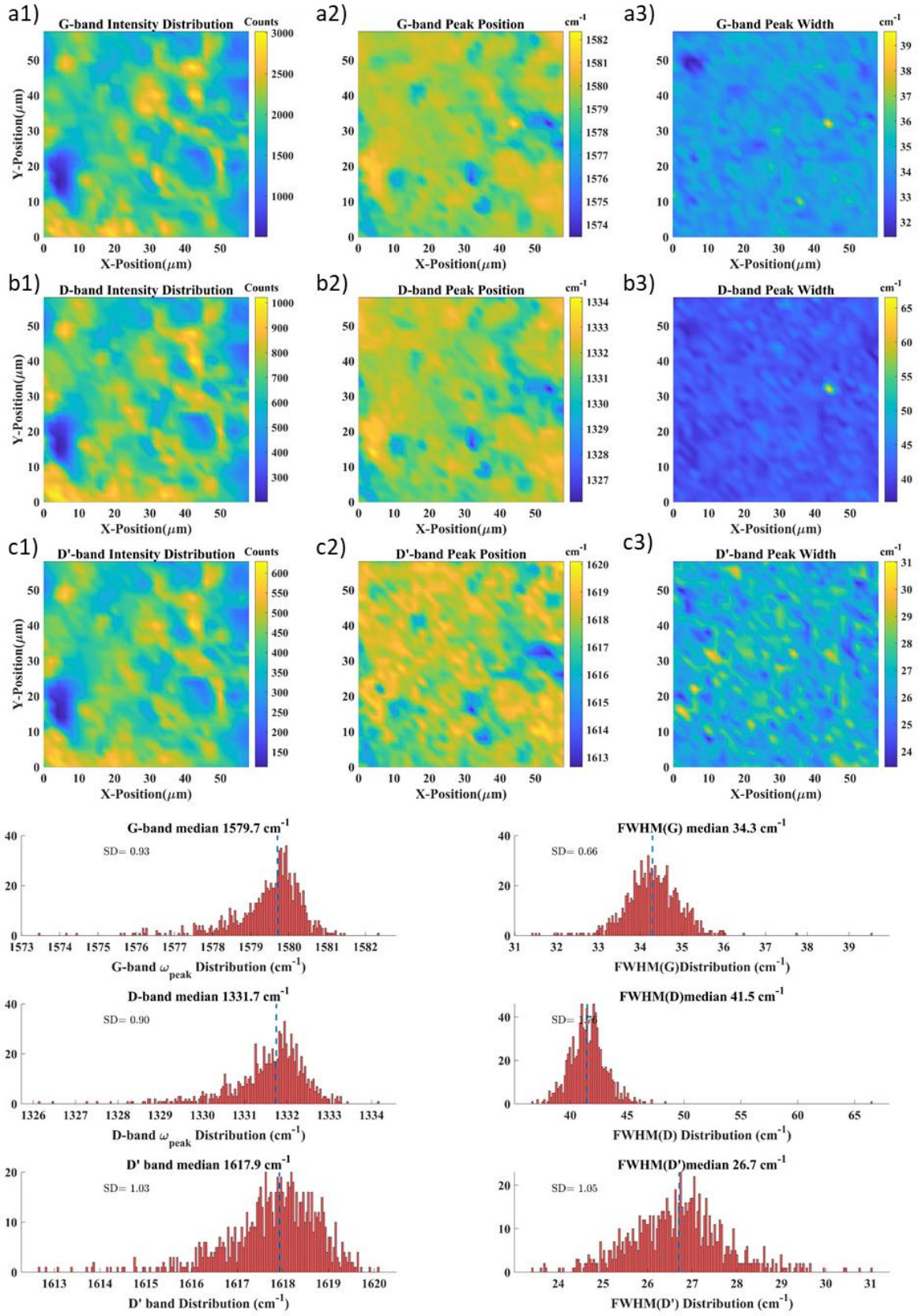


Abbildung A 102: *Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH₄#1_s300 in 0,1 M KOH nach 100 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition.*

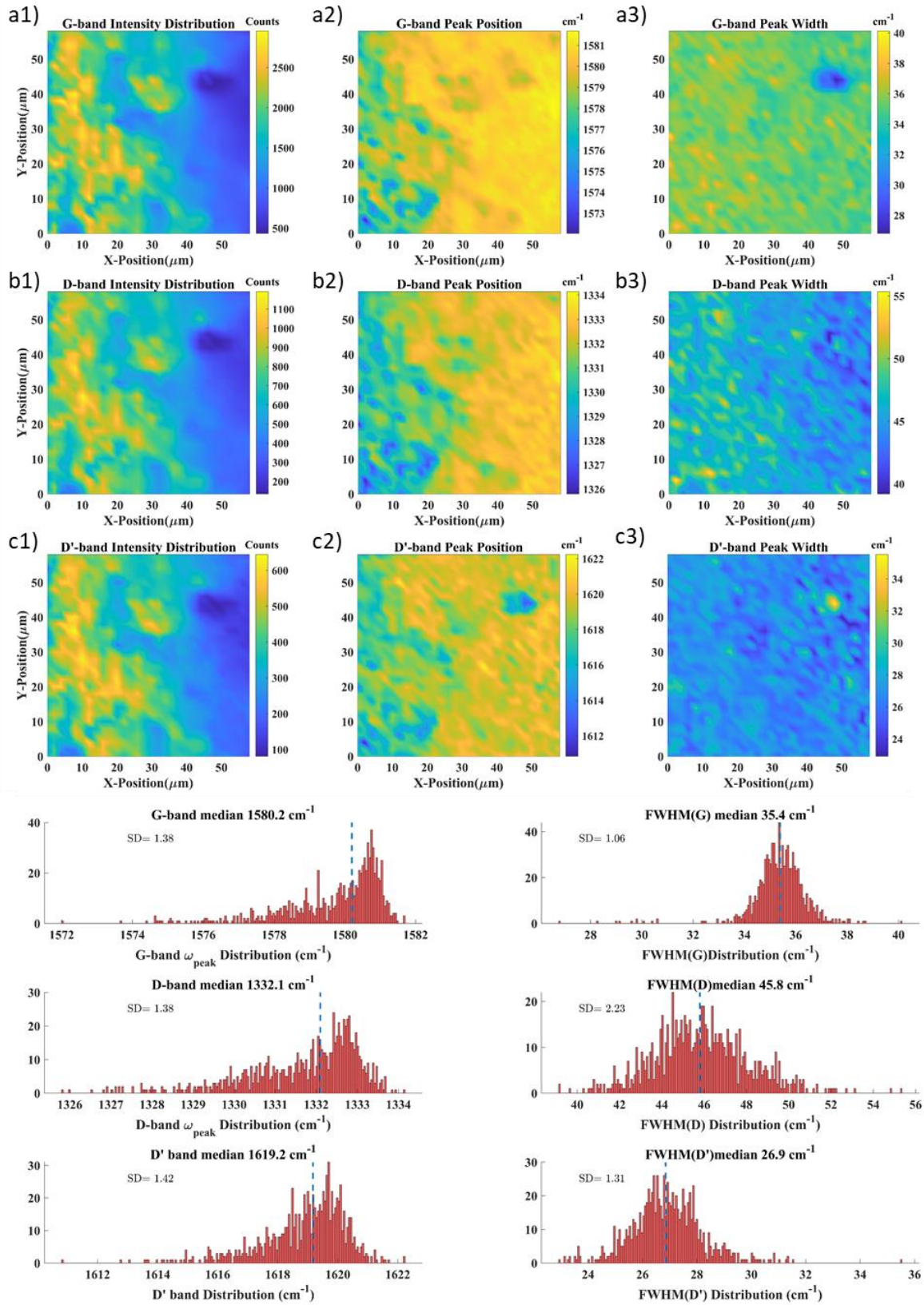


Abbildung A 103: *Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH4#1_s300 in 0,1 M KOH nach 200 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition.*

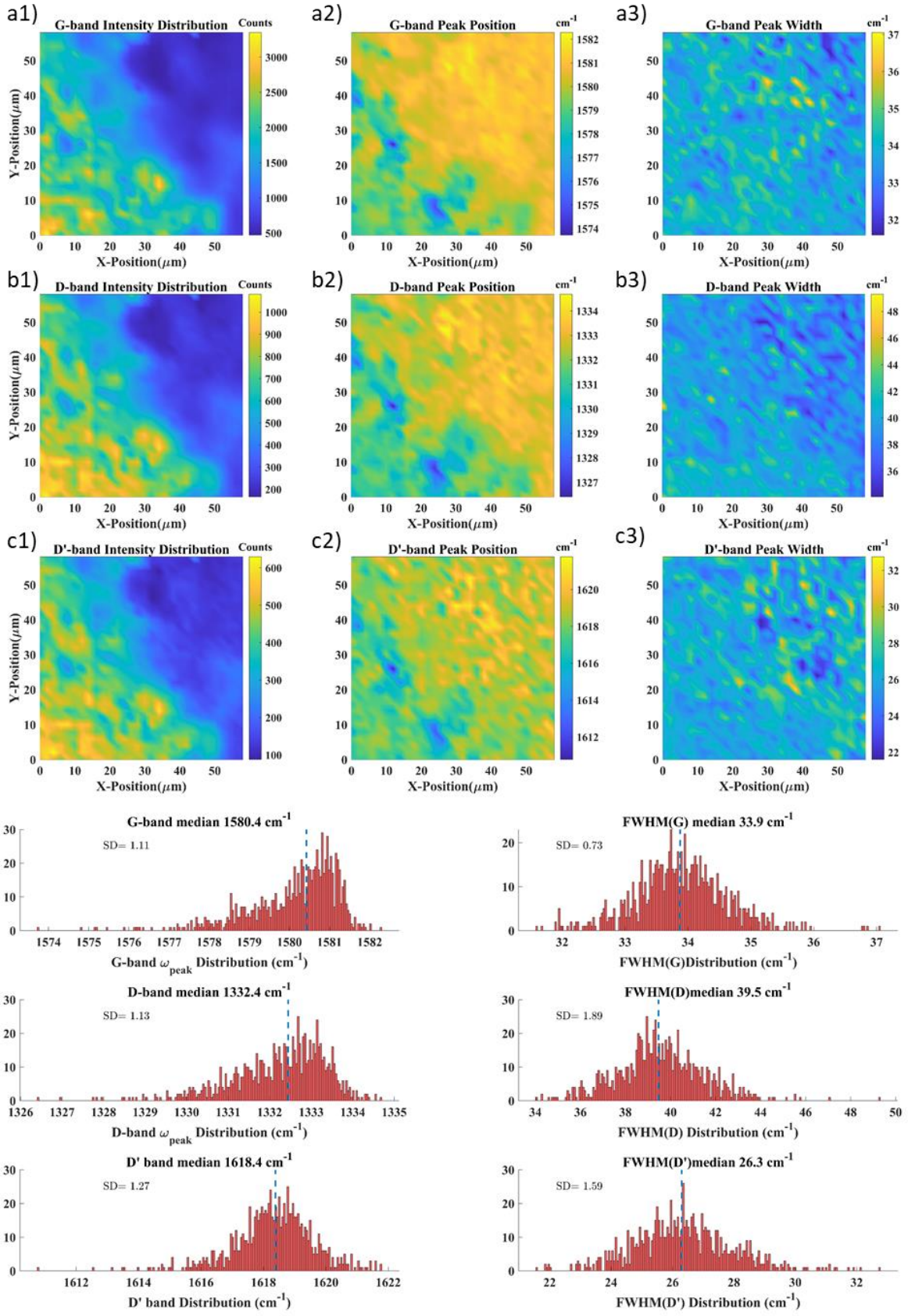


Abbildung A 104: *Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH₄#1_s300 in 0,1 M KOH nach 300 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition.*

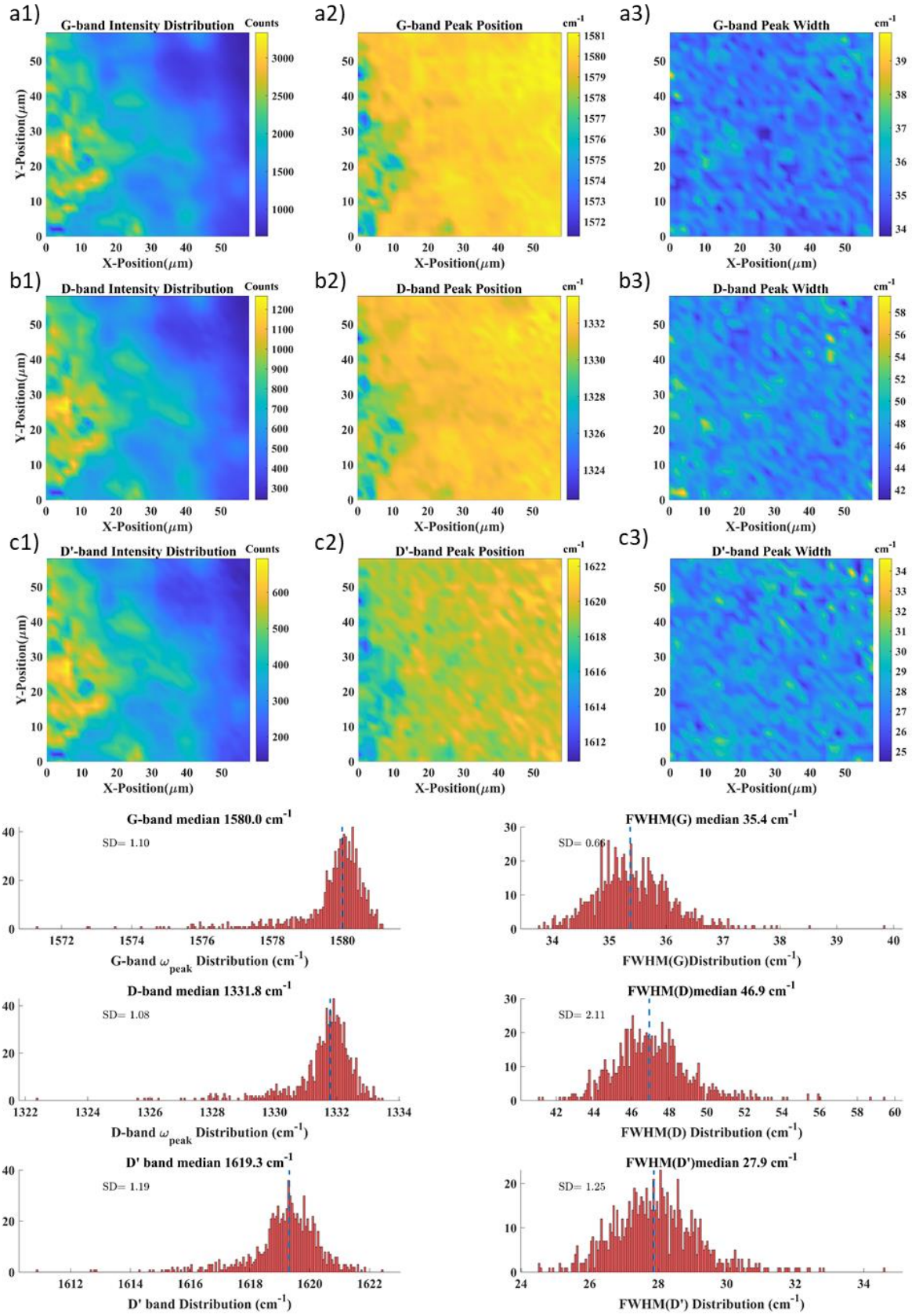


Abbildung A 105: *Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH₄#1_s300 in 0,1 M KOH nach 500 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition.*

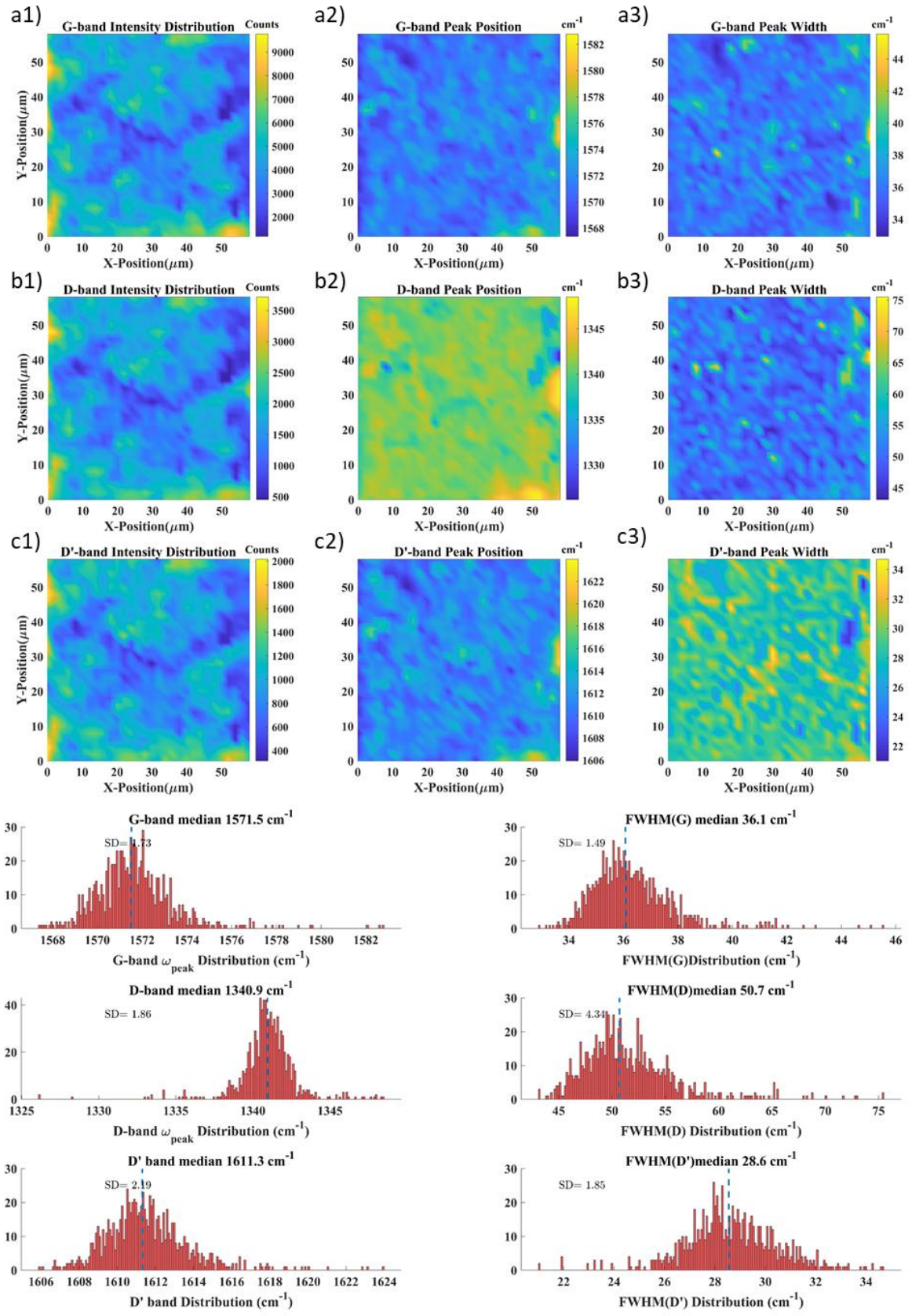


Abbildung A 106: *Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH4#1_s300 in 0,1 M KOH nach 1000 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition.*

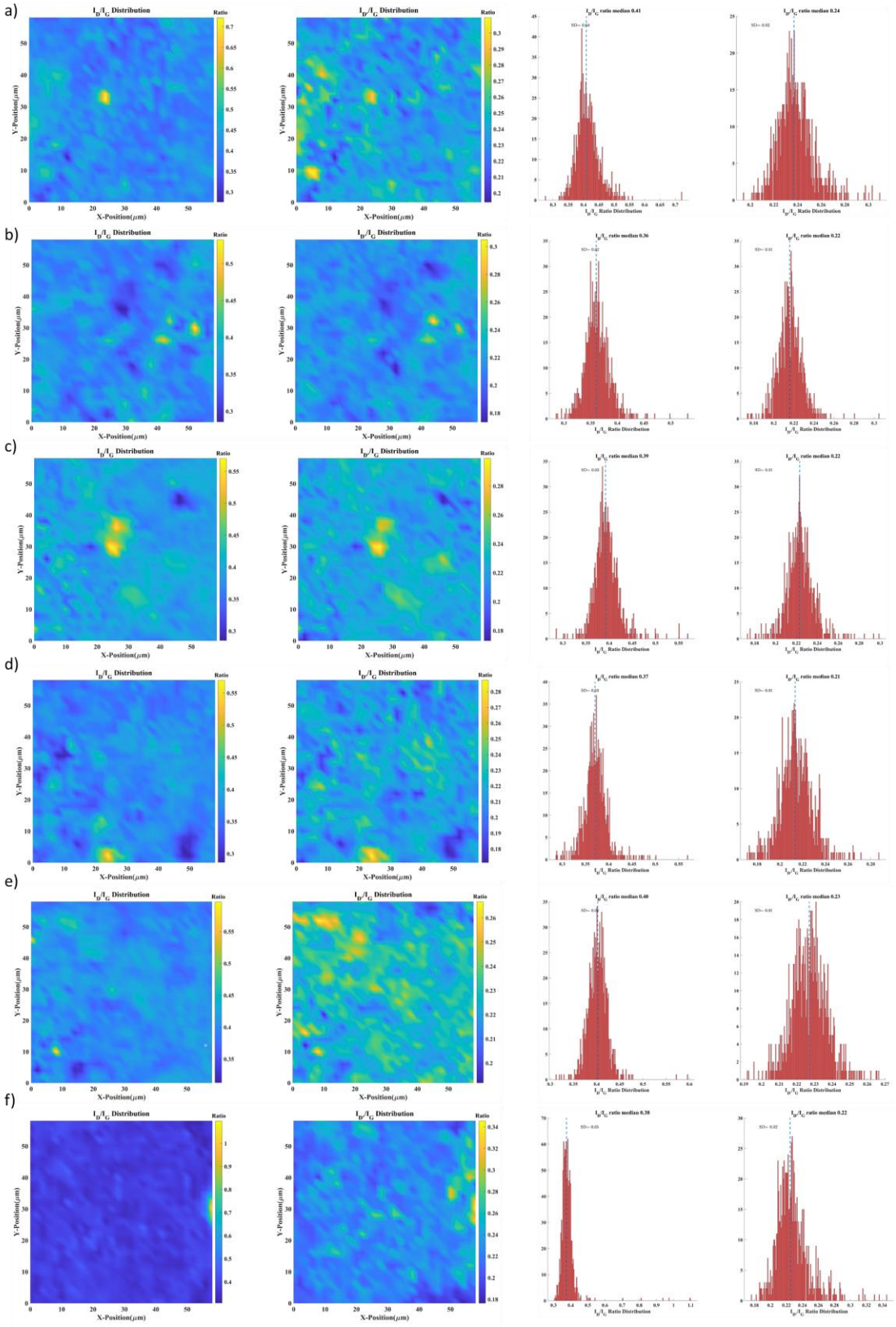


Abbildung A 107: *Verhältnis der Intensität von I_D/I_G und $I_{D'}/I_G$ für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300 in 0,1 M KOH nach a) 0, b) 100, c) 200, d) 300 e) 500 und f) 1000 Zyklen, sowie statistische Auswertung des Verhältnisses*

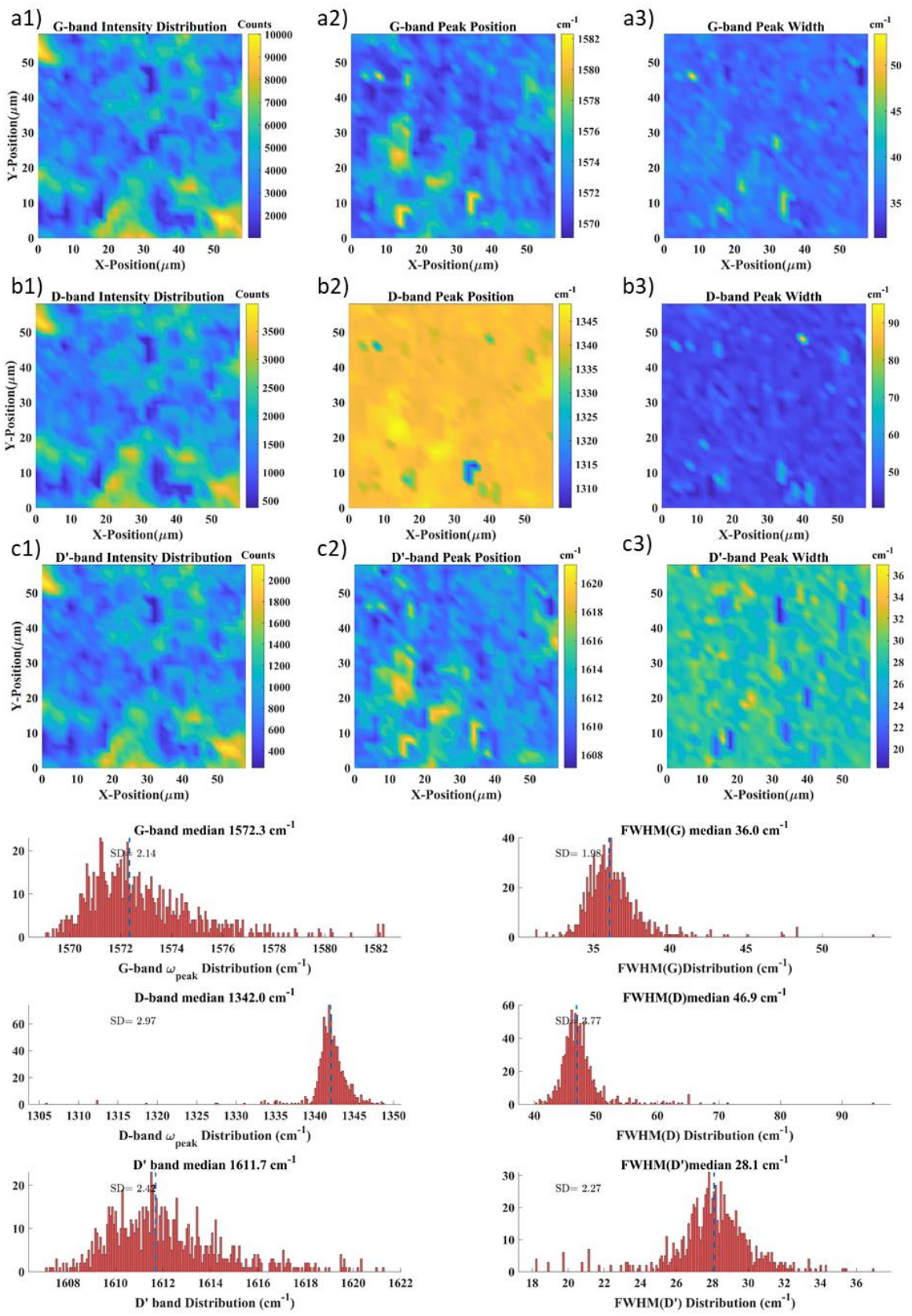


Abbildung A 108: *Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH4#1_s300 in 0,1 M NaCl nach 0 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition.*

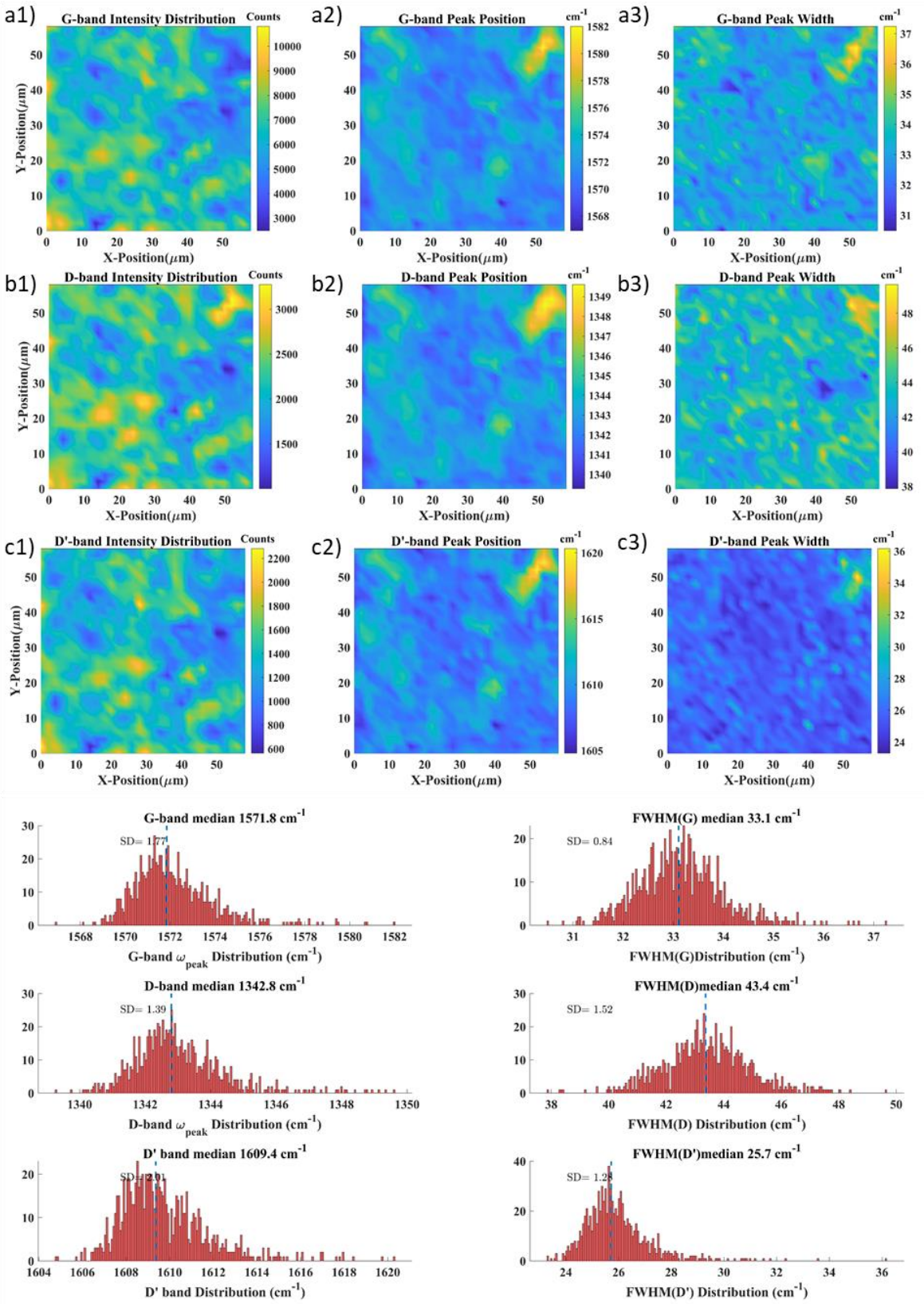


Abbildung A 109: *Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH₄#1_s300 in 0,1 M NaCl nach 100 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition.*

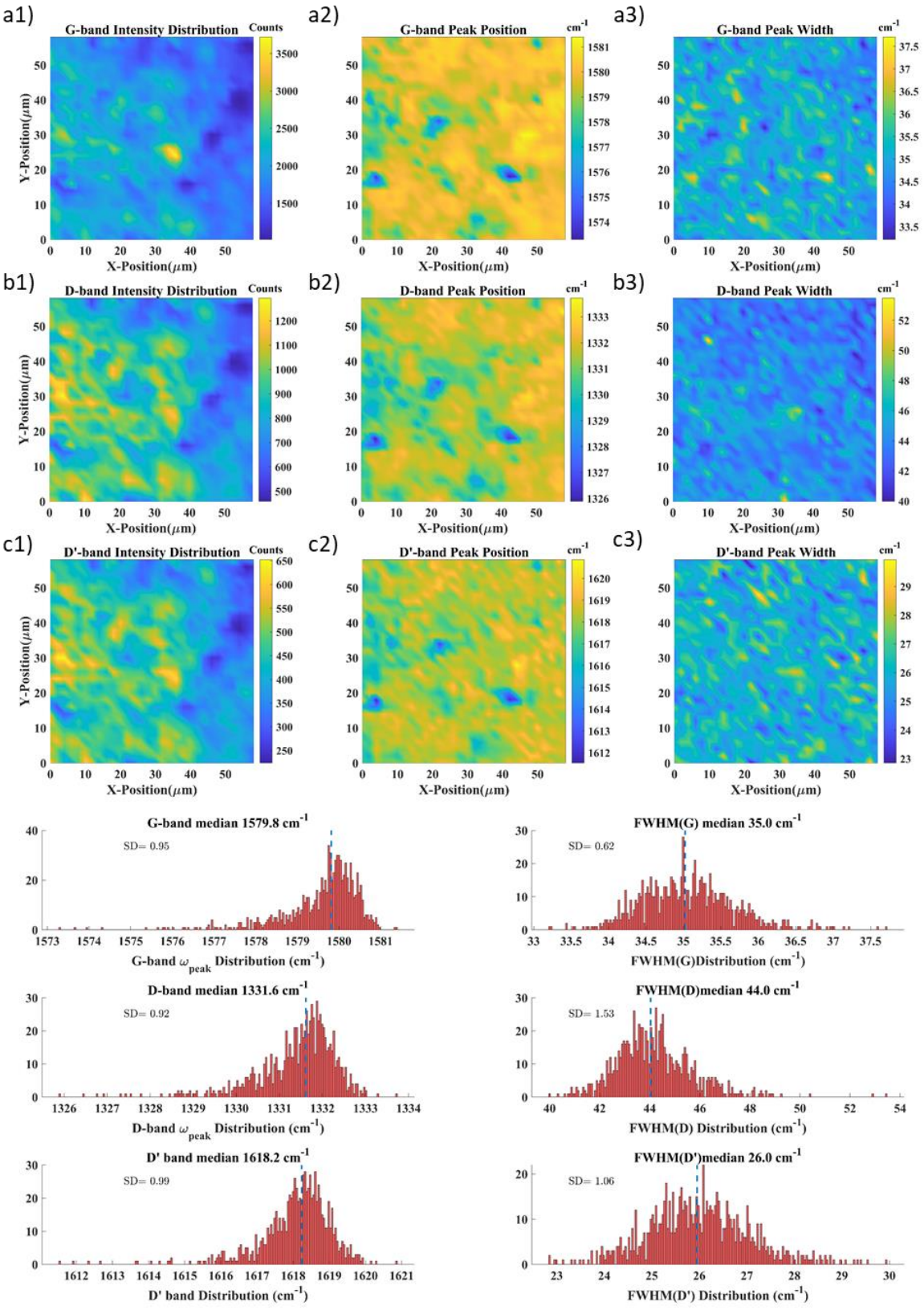


Abbildung A 110: *Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH4#1_s300 in 0,1 M NaCl nach 200 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition.*

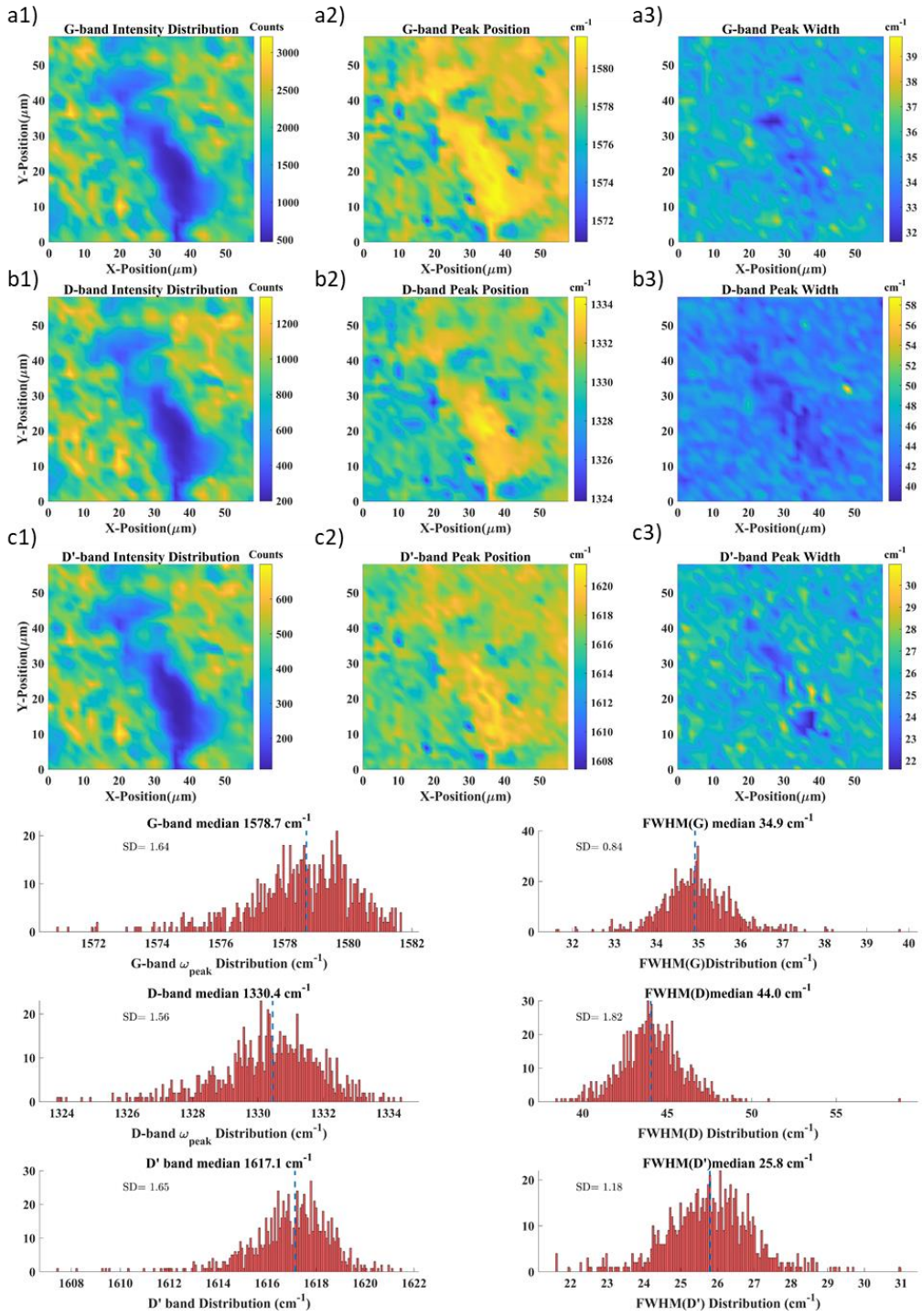


Abbildung A 111: *Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH₄#1_s300 in 0,1 M NaCl nach 300 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition.*

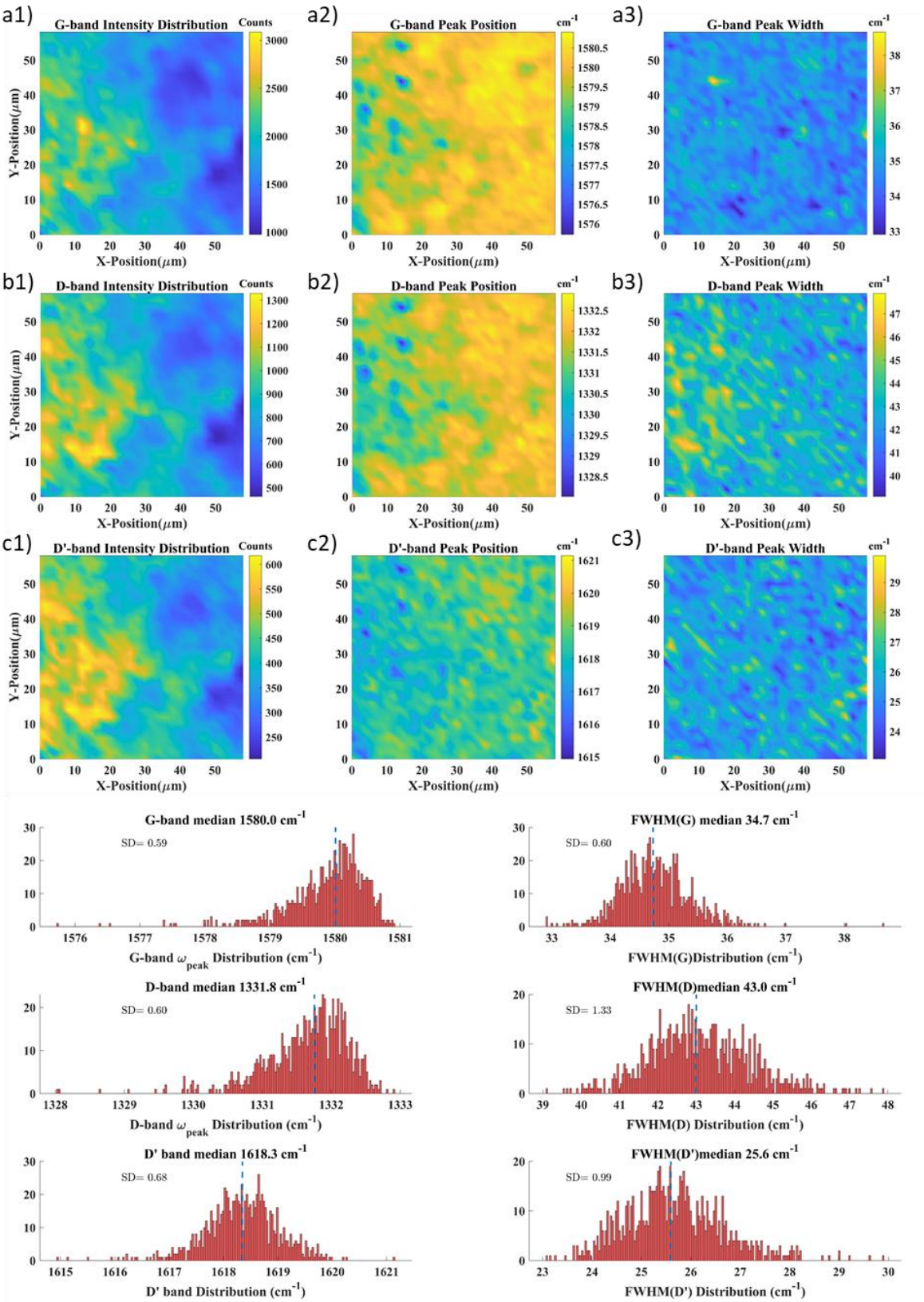


Abbildung A 112: *Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH4#1_s300 in 0,1 M NaCl nach 500 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition.*

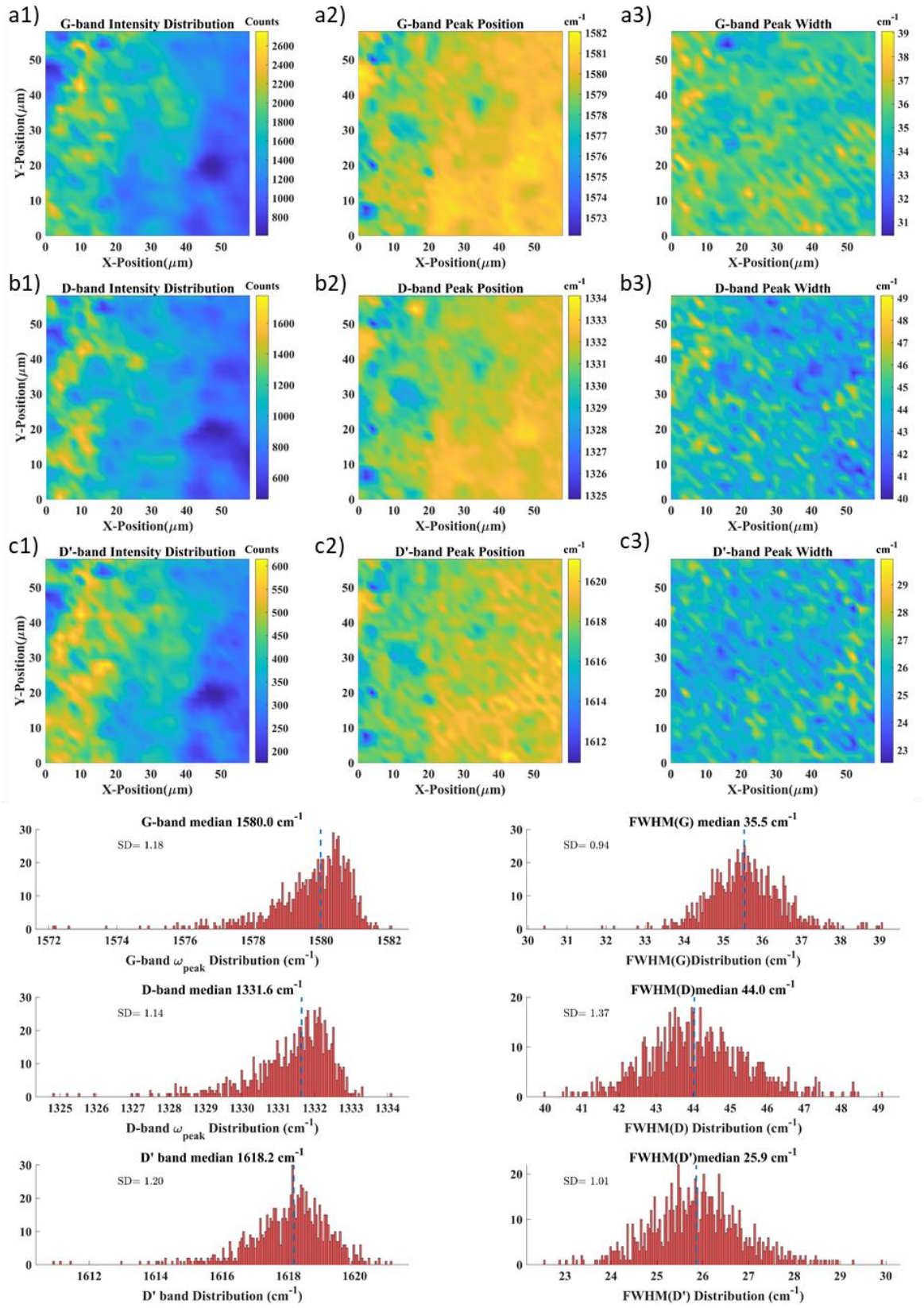


Abbildung A 113: *Raman-Signal des a) G-Band, b) D-Band und c) D'-Band für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH4#1_s300 in 0,1 M NaCl nach 1000 Zyklen, sowie statistische Auswertung der Signalposition.*

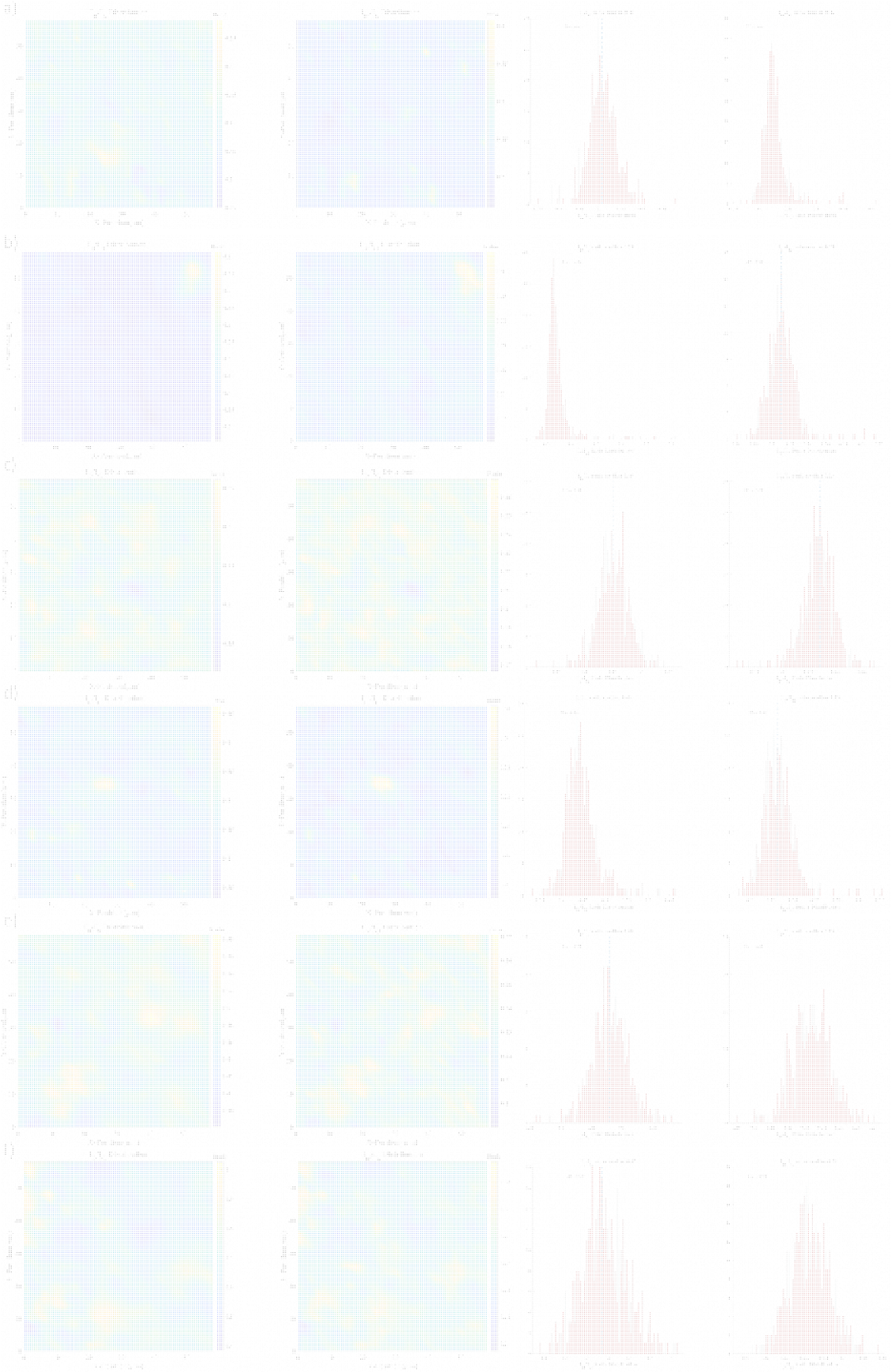


Abbildung A 114: *Verhältnis der Intensität von I_D/I_G und $I_{D'}/I_G$ für eine Fläche von 60 x 60 µm der RRD-Elektrode PtFeCoNi_NaBH₄#1_s300 in 0,1 M NaCl nach a) 0, b) 100, c) 200, d) 300 e) 500 und f) 1000 Zyklen, sowie statistische Auswertung des Verhältnisses.*

6.6. Elektrochemische Aktivität in der ORR

6.6.1. Elektrochemische aktive Oberfläche von Platin

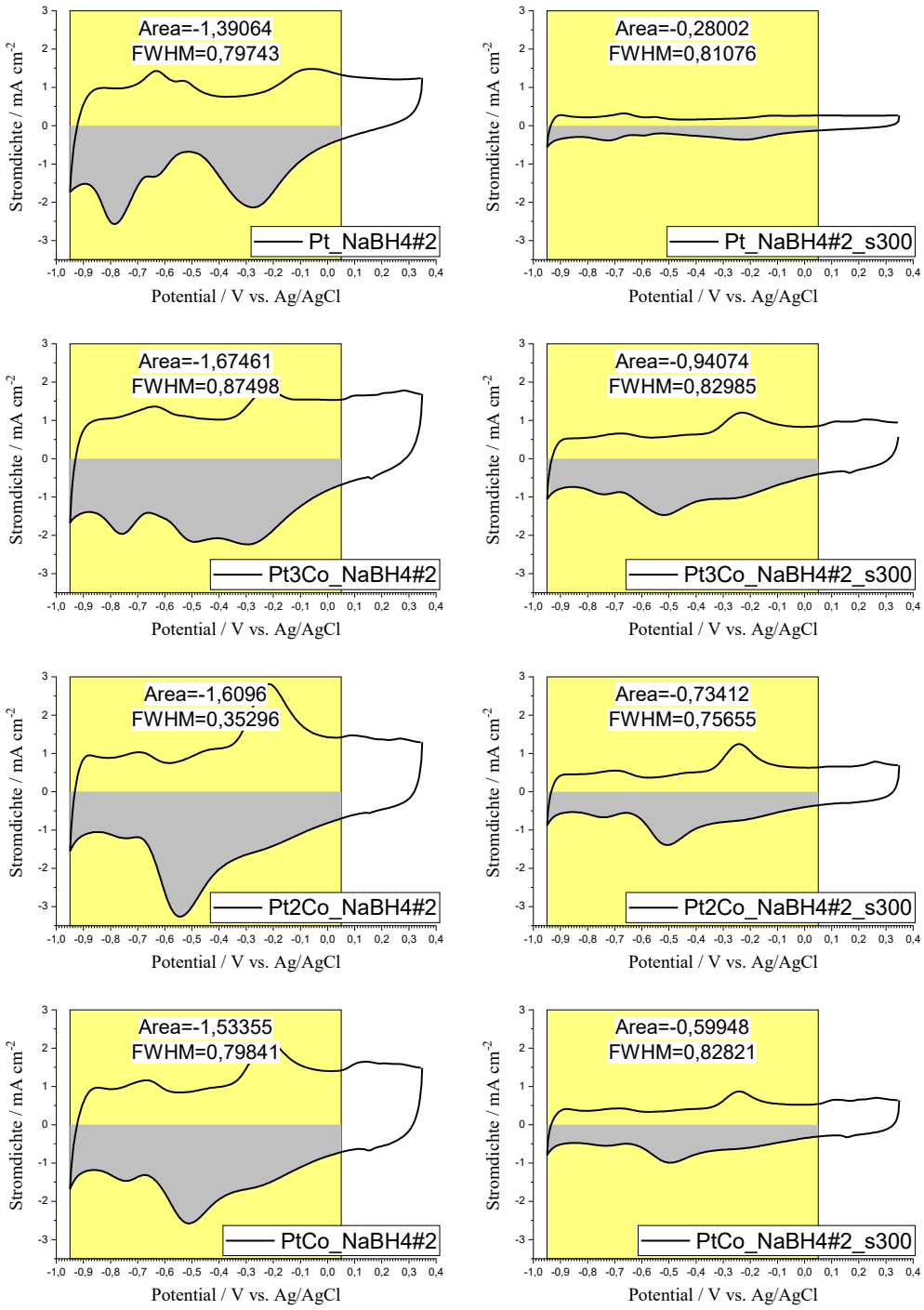


Abbildung A 115: *Bestimmung des Integrals zur Berechnung der Ladung für die ECSA in N_2-gespühlter 0,1 M KOH für die Katalysatoren Pt_NaBH$_4$#2, Pt$_3$Co_NaBH$_4$#2, Pt$_2$Co_NaBH$_4$#2 und PtCo_NaBH$_4$#2 vor (links) und nach (rechts) dem Sintern mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s^{-1}.*

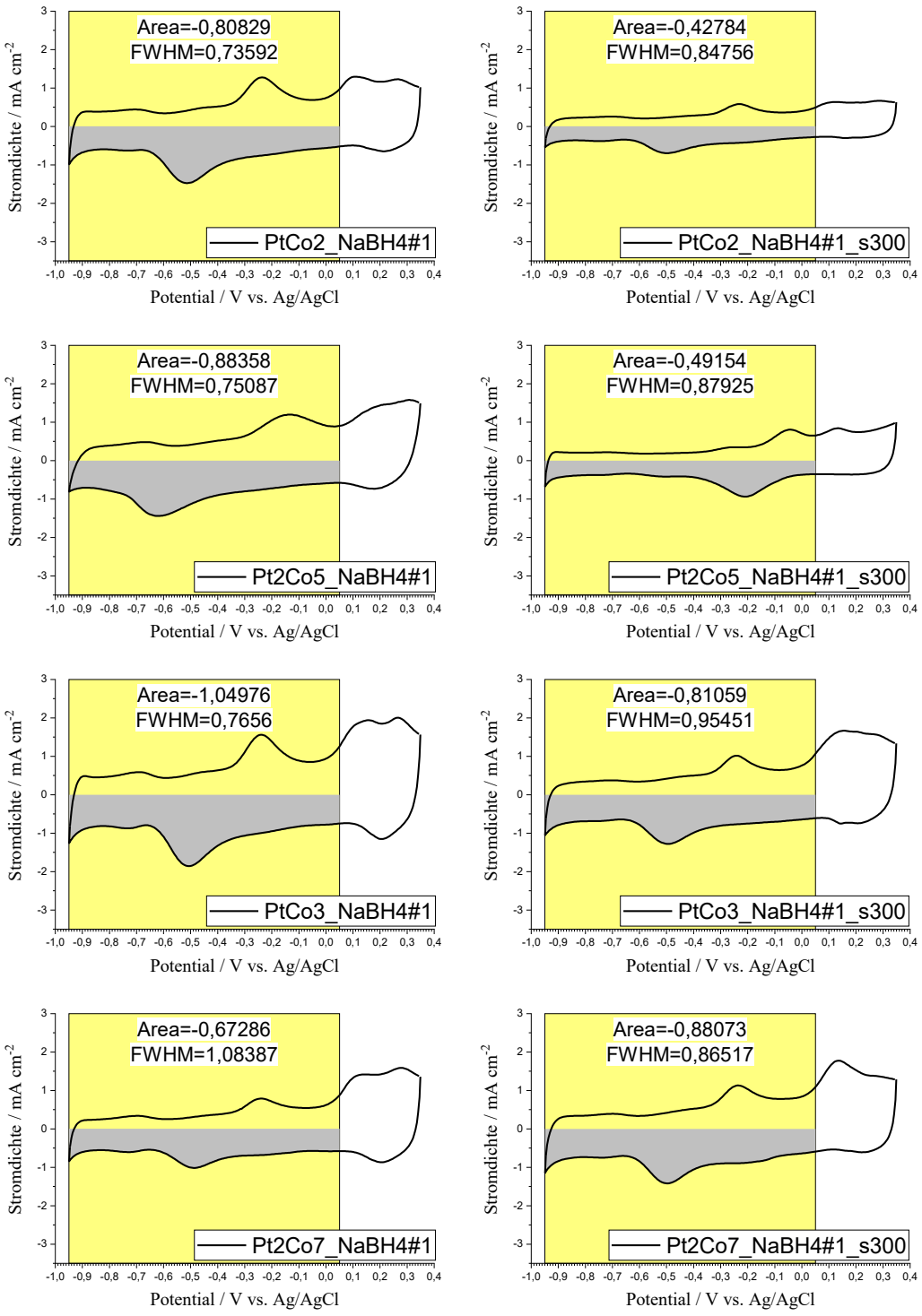


Abbildung A 116: *Bestimmung des Integrals zur Berechnung der Ladung für die ECSA in N_2-gespühlter 0,1 M KOH für die Katalysatoren $PtCo_2$_$NaBH_4$#1, Pt_2Co_5_$NaBH_4$#1, $PtCo_3$_$NaBH_4$#1 und Pt_2Co_7_$NaBH_4$#2 vor (links) und nach (rechts) dem Sintern mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s^{-1}.*

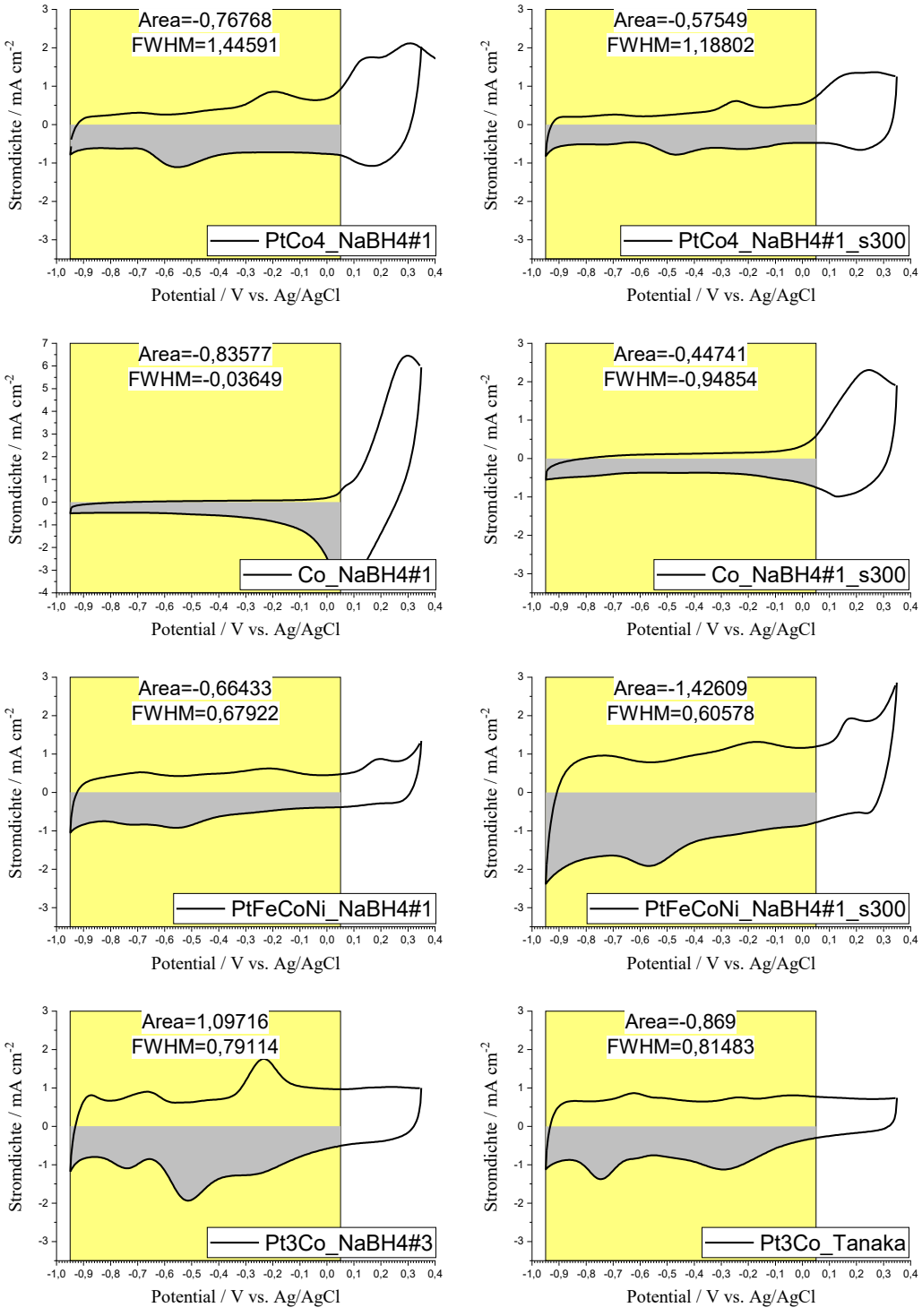


Abbildung A 117: *Bestimmung des Integrals zur Berechnung der Ladung für die ECSA in N_2-gespühlter 0,1 M KOH für die Katalysatoren $PtCo_4$_$NaBH_4$#1, Co_$NaBH_4$#1 und PtFeCoNi_$NaBH_4$#1 vor (links) und nach (rechts) dem Sintern sowie Pt_3Co_$NaBH_4$#3 und Pt_3Co_Tanaka mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s^{-1}.*

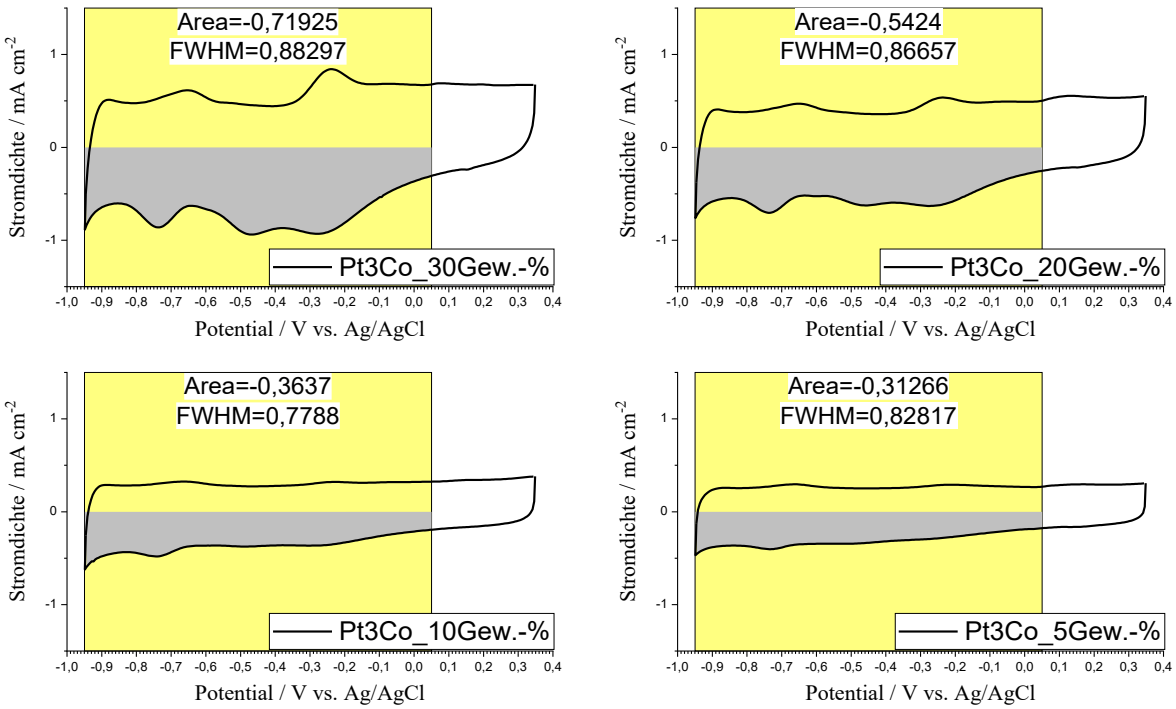


Abbildung A 118: *Bestimmung des Integrals zur Berechnung der Ladung für die ECSA in N_2-gespühlter 0,1 M KOH für die Pt_3Co-Katalysatoren mit verschiedener Beladung. mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s^{-1}.*

6.6.2. Rotierende Ring-/Scheiben- Elektrode

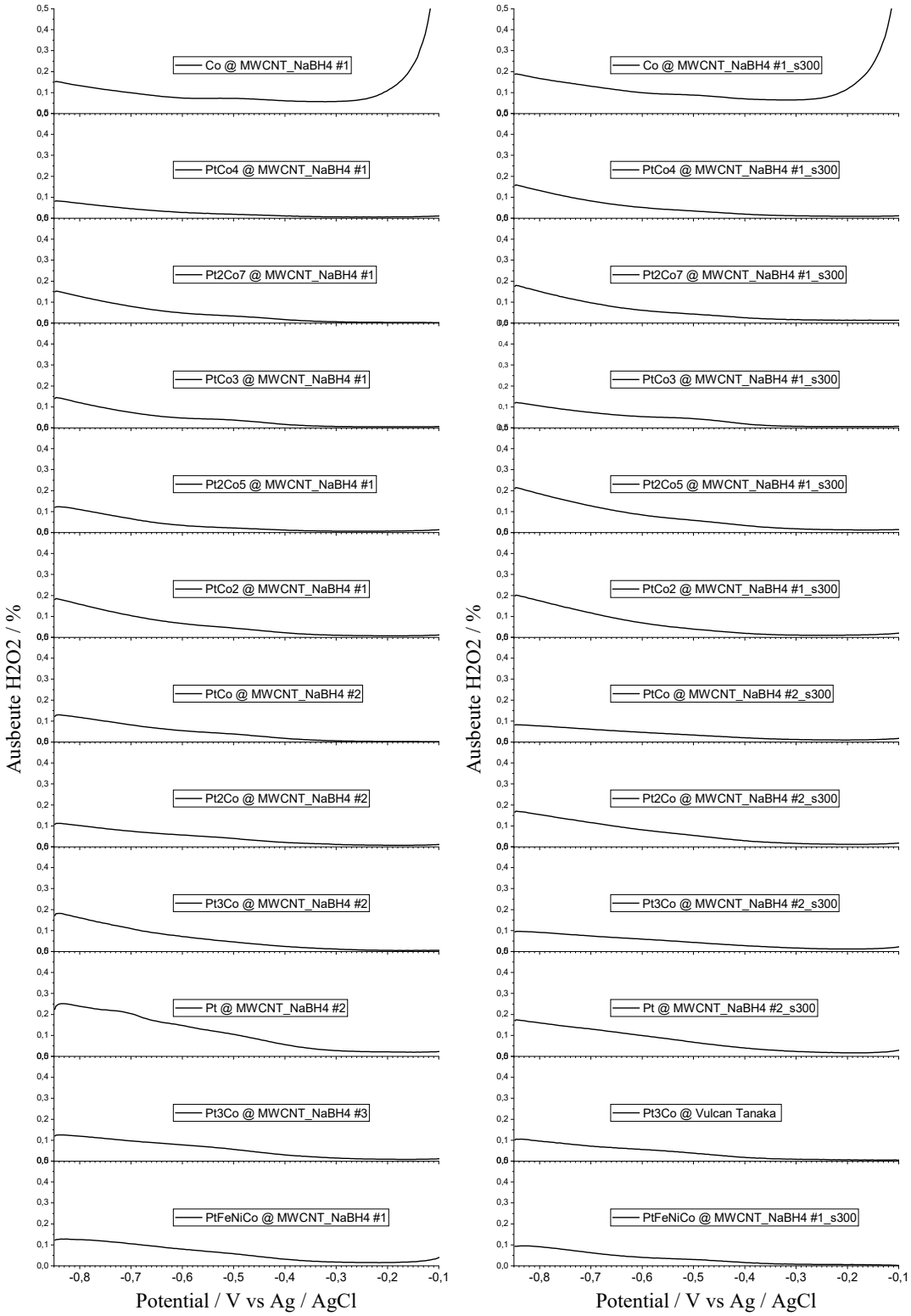


Abbildung A 119: *Wasserstoffperoxidausbeute für die gemessenen Katalysatoren in dem Potentialbereich von -850 bis -100 mV vs. Ag/AgCl ermittelt mit RRDE-Methode.*

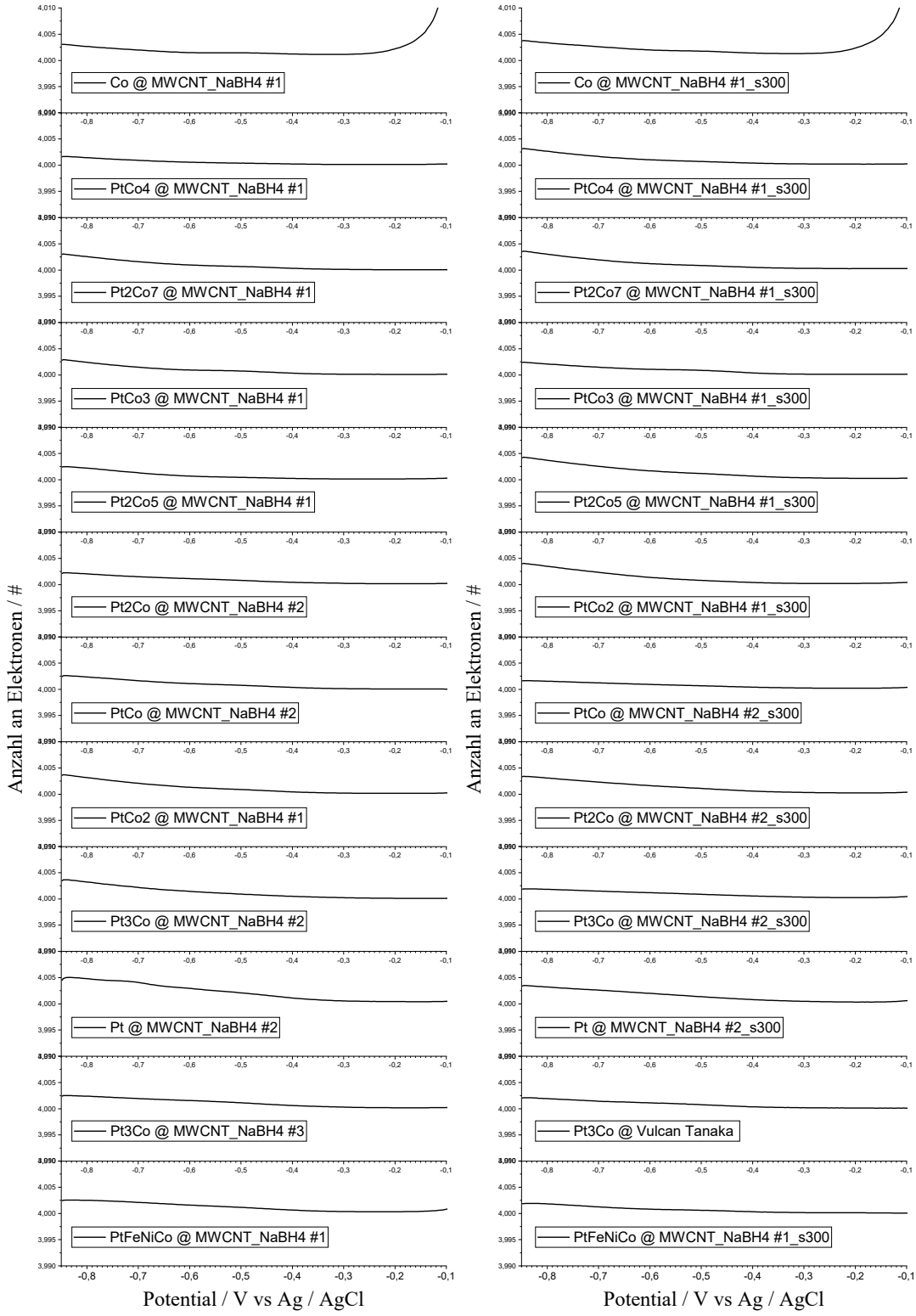


Abbildung A 120: *Anzahl an der Reaktion beteiligte Elektronen für die gemessenen Katalysatoren in dem Potentialbereich von -850 bis -100 mV vs. Ag/AgCl ermittelt mit RRDE-Methode.*

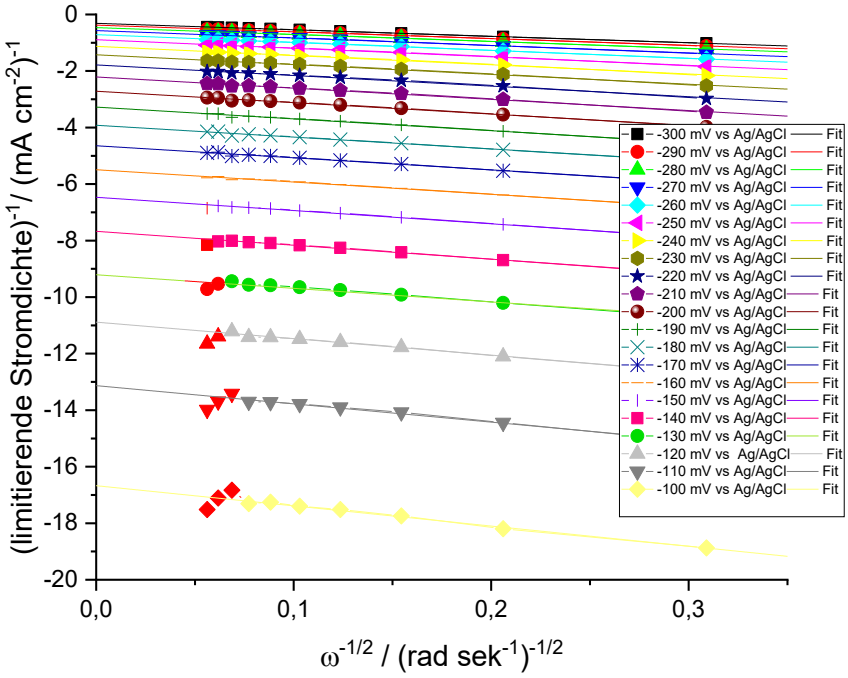


Abbildung A 121: *Koutecky-Levichgraph für den Co_NaBH$_4$#1-Katalysator in 0,1 M KOH.*

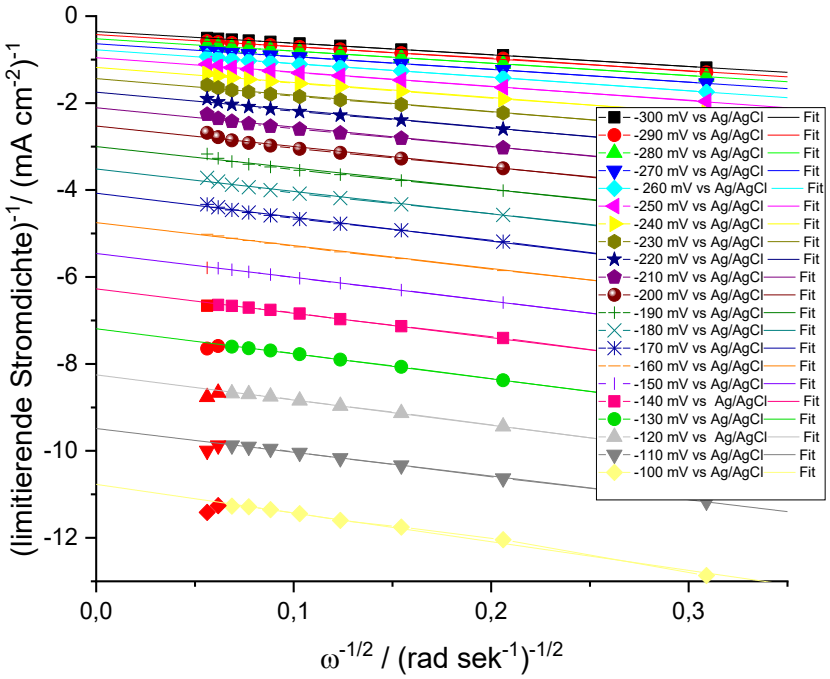


Abbildung A 122: *Koutecky-Levichgraph für den Co_NaBH$_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH.*

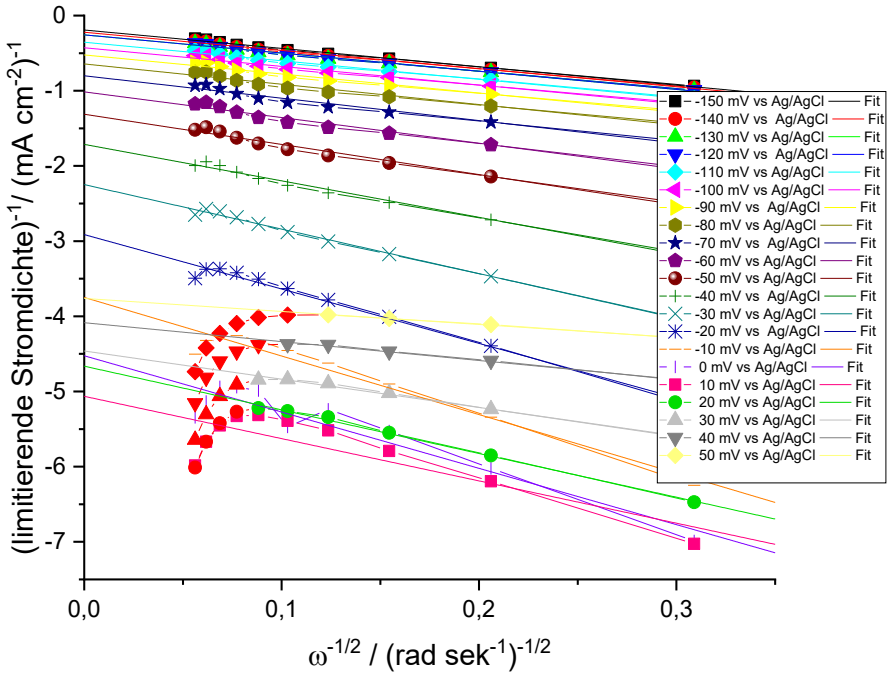


Abbildung A 123: *Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_4$_$NaBH_4$#1 –Katalysator in 0,1 M KOH.*

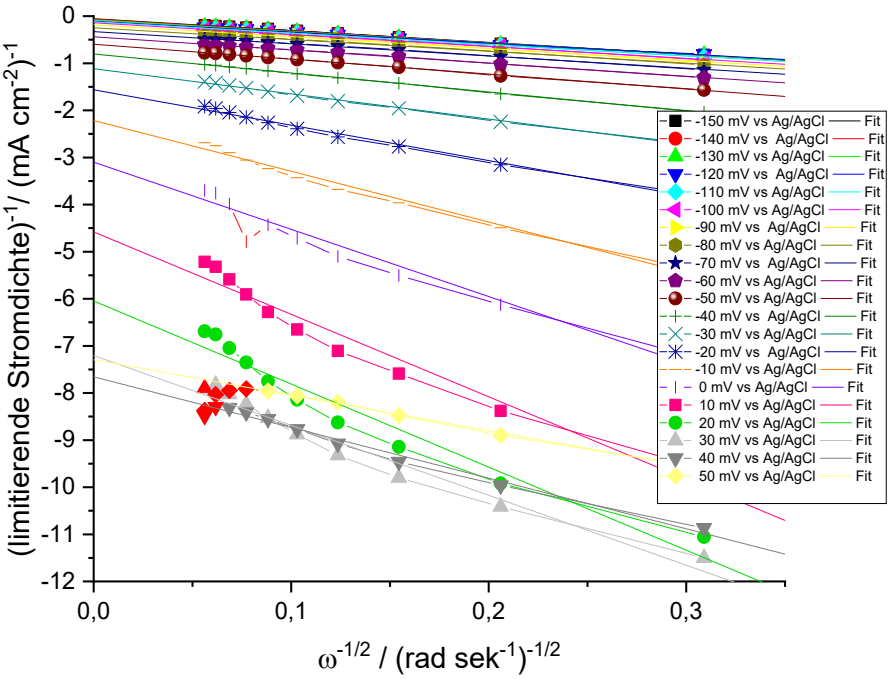


Abbildung A 124: *Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH.*

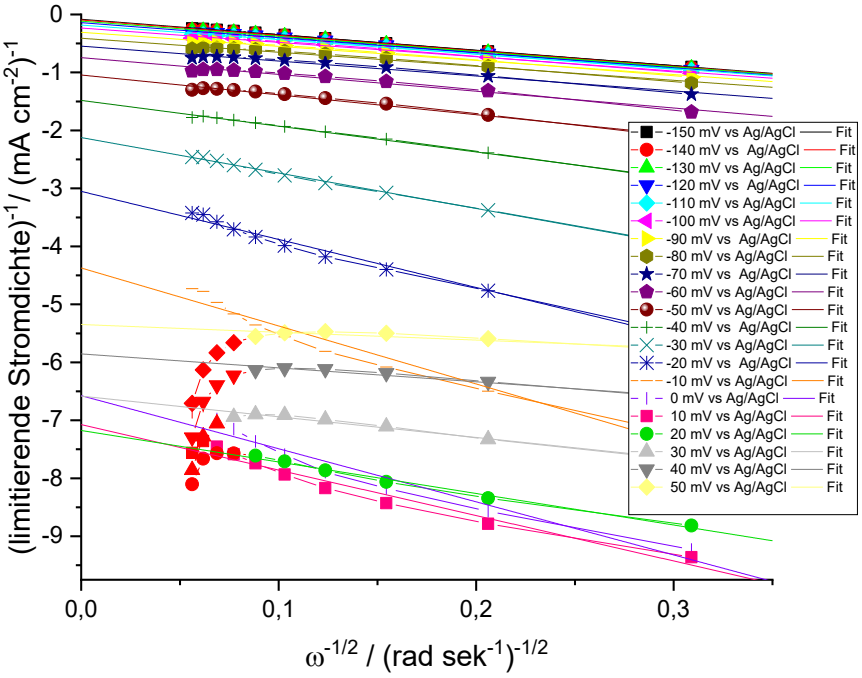


Abbildung A 125: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_7_$NaBH_4$#1 -Katalysator in 0,1 M KOH.*

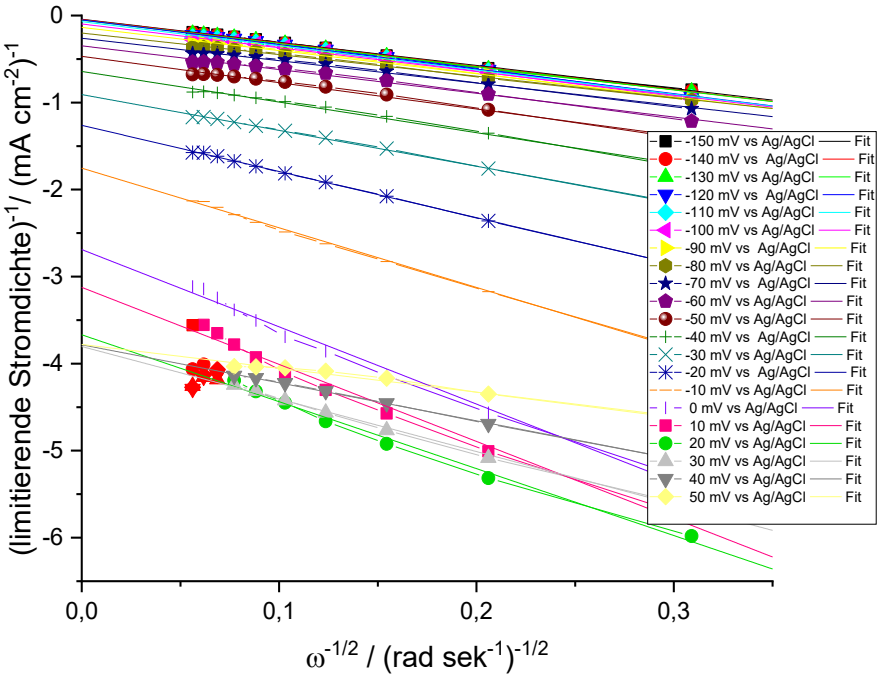


Abbildung A 126: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_7_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH.*

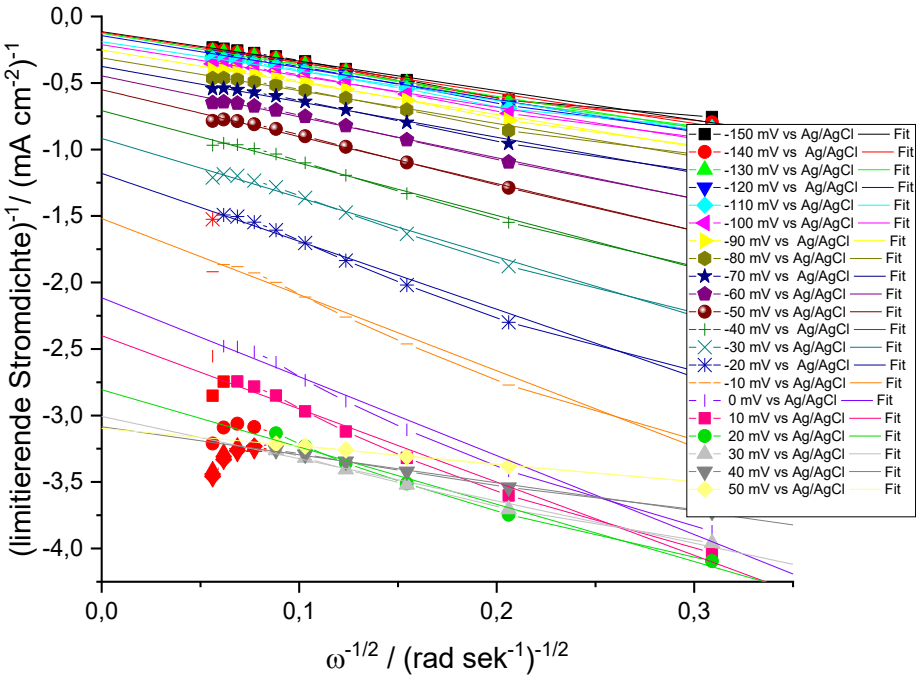


Abbildung A 127: *Koutecky-Levichgraph für den PtCo$_3$_NaBH$_4$#1-Katalysator in 0,1 M KOH.*

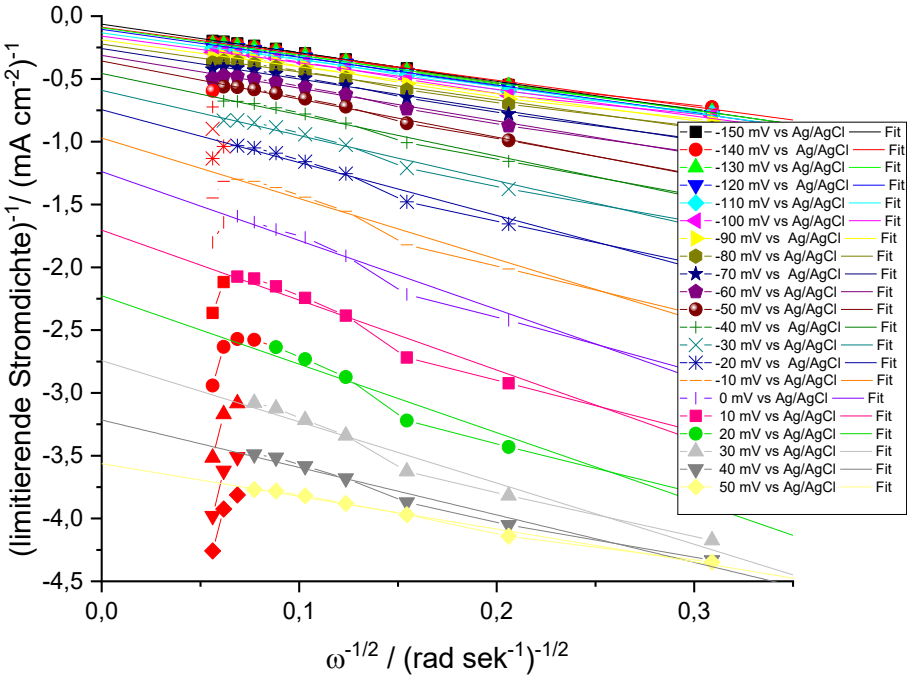


Abbildung A 128: *Koutecky-Levichgraph für den PtCo$_3$_NaBH$_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH.*

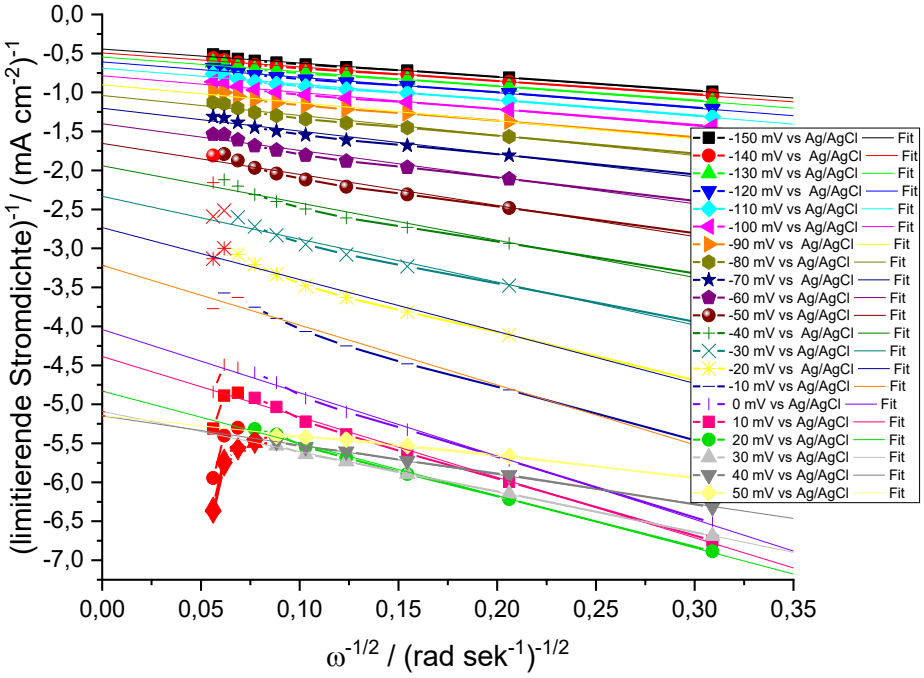


Abbildung A 129: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_5_$NaBH_4$#1 -Katalysator in 0,1 M KOH*

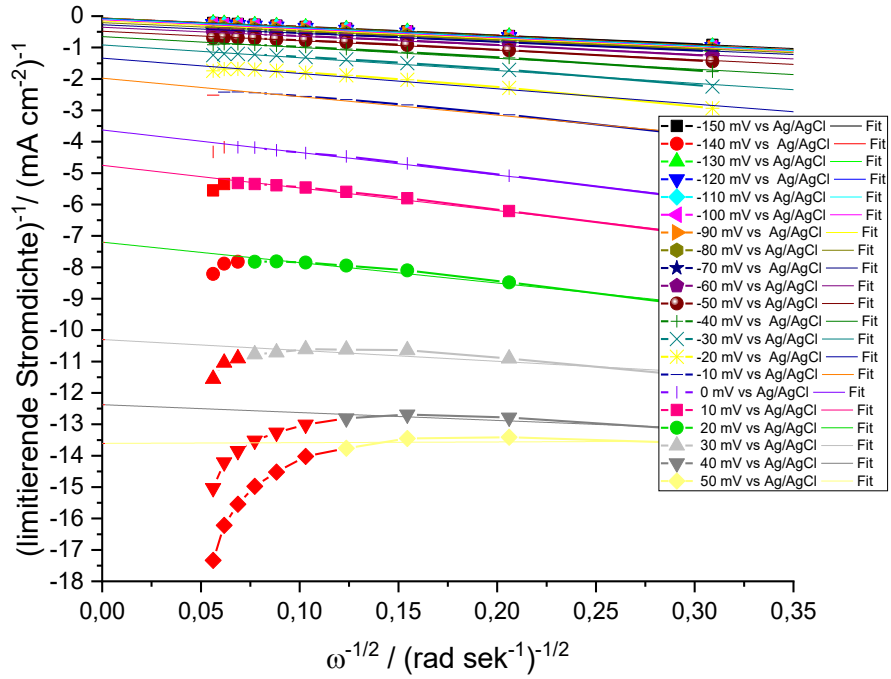


Abbildung A 130: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_5_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH*

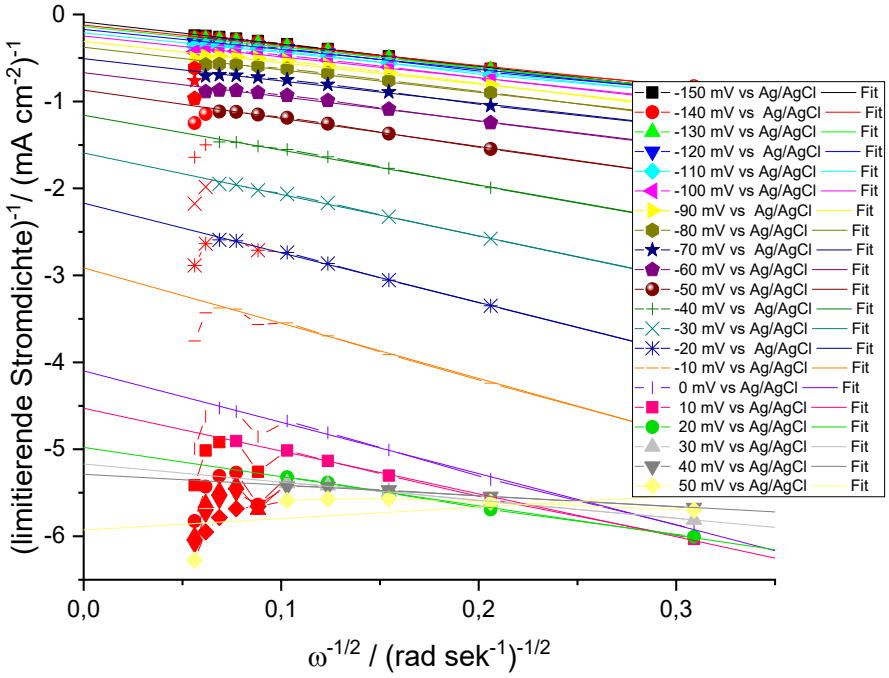


Abbildung A 131: *Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_2$_$NaBH_4$#1 -Katalysator in 0,1 M KOH.*

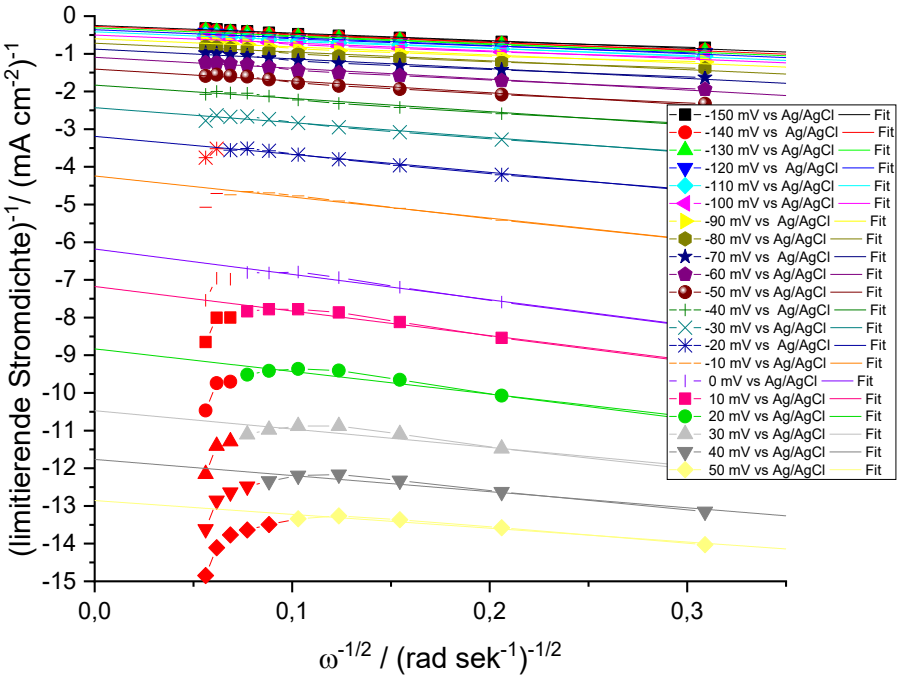


Abbildung A 132: *Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_2$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH.*

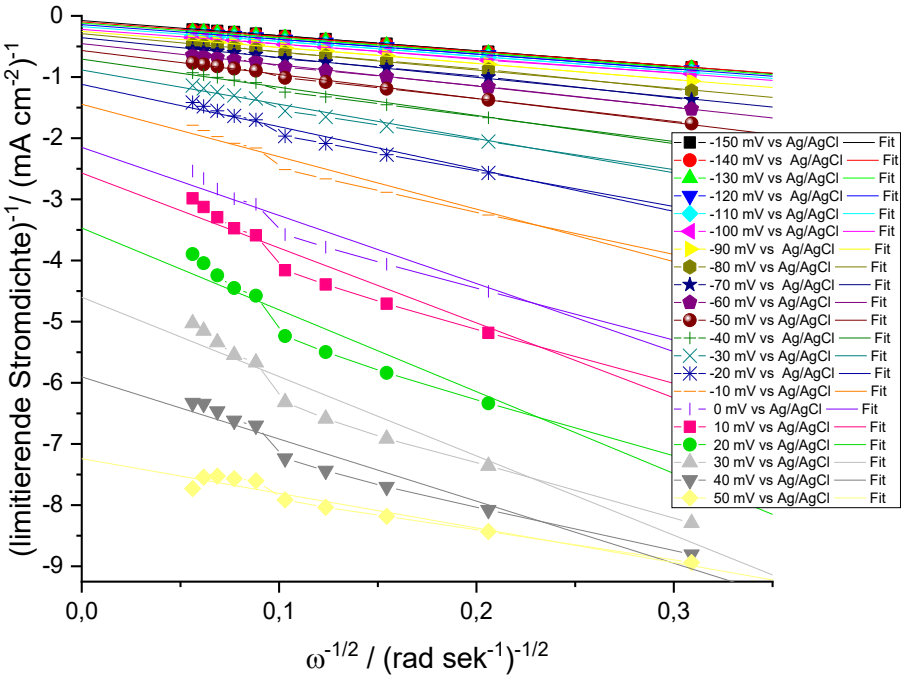


Abbildung A 133: *Koutecky-Levichgraph für den PtCo_NaBH₄#2-Katalysator in 0,1 M KOH.*

Abbildung A 134: *Koutecky-Levichgraph für den PtCo_NaBH₄#2_s300-Katalysator in 0,1 M KOH.*

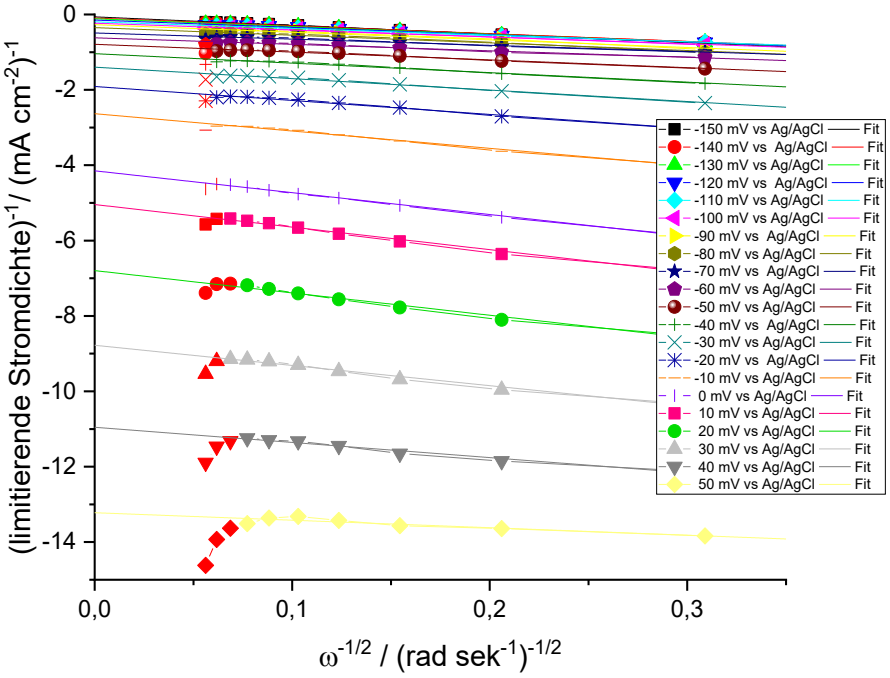


Abbildung A 135: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_$NaBH_4$#2-Katalysator in 0,1 M KOH.*

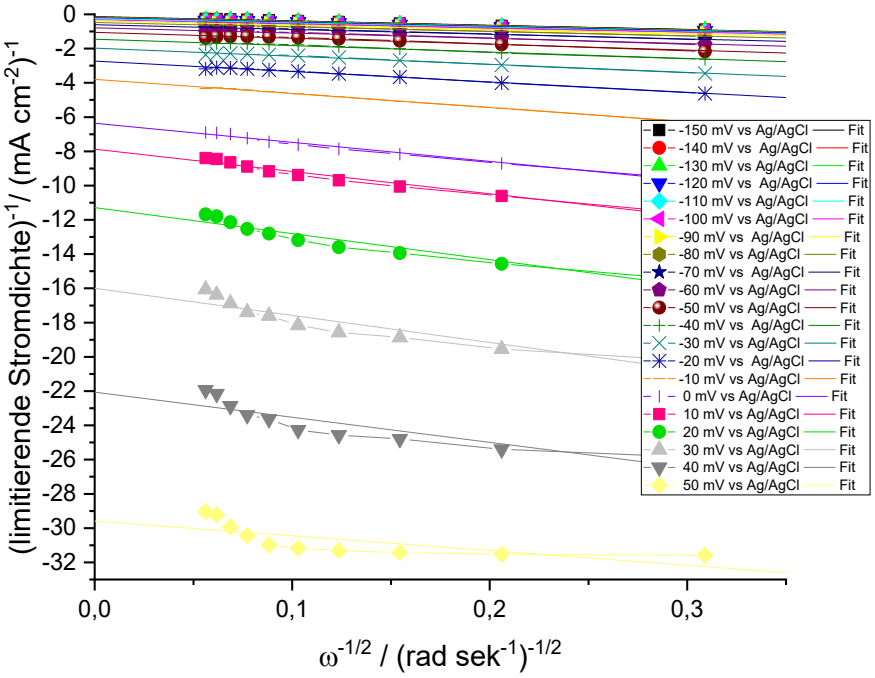


Abbildung A 136: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_$NaBH_4$#2_s300-Katalysator in 0,1 M KOH.*

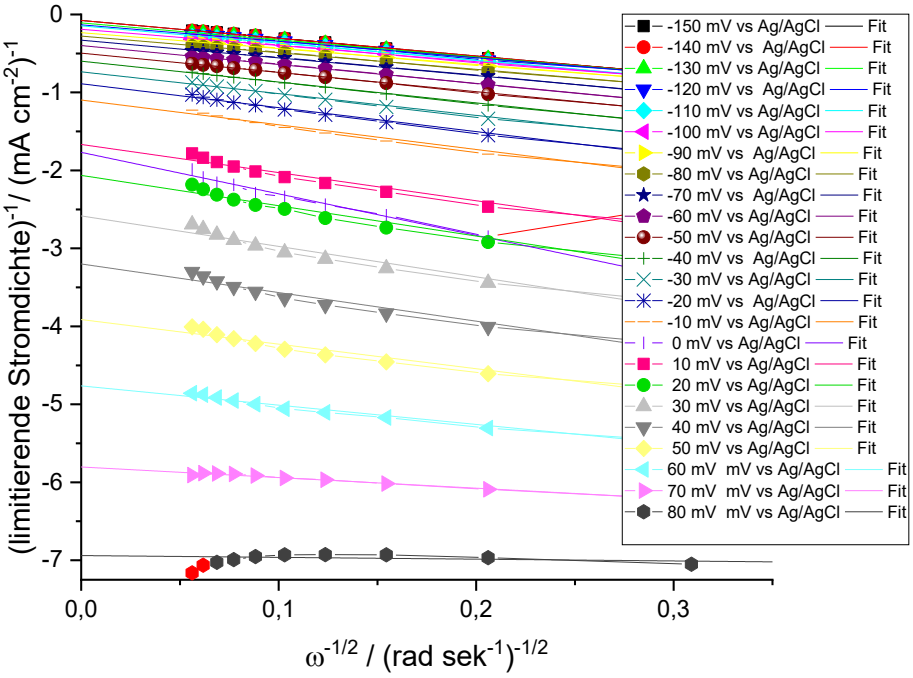


Abbildung A 137: *Koutecky-Levichgraph für den $Pt_3Co_NaBH_4$#2-Katalysator in 0,1 M KOH.*

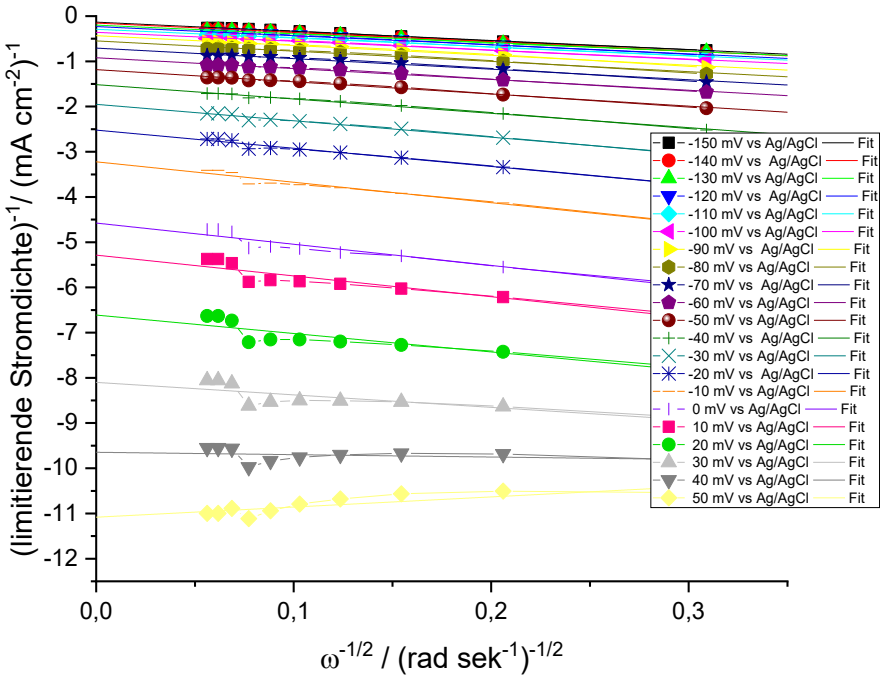


Abbildung A 138: *Koutecky-Levichgraph für den $Pt_3Co_NaBH_4$#2_s300-Katalysator in 0,1 M KOH.*

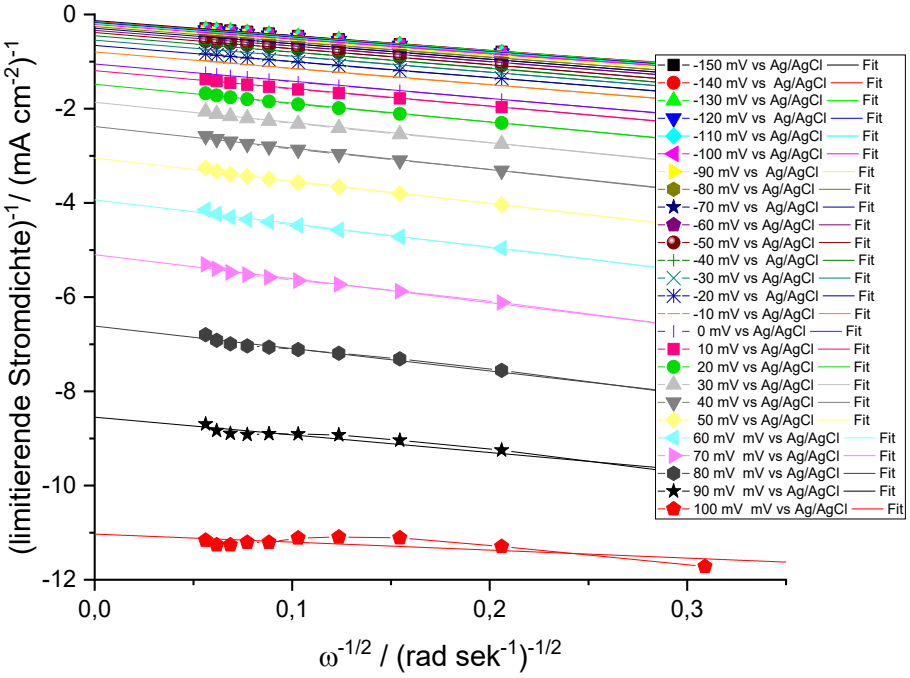


Abbildung A 139: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_NaBH₄#2-Katalysator in 0,1 M KOH.*

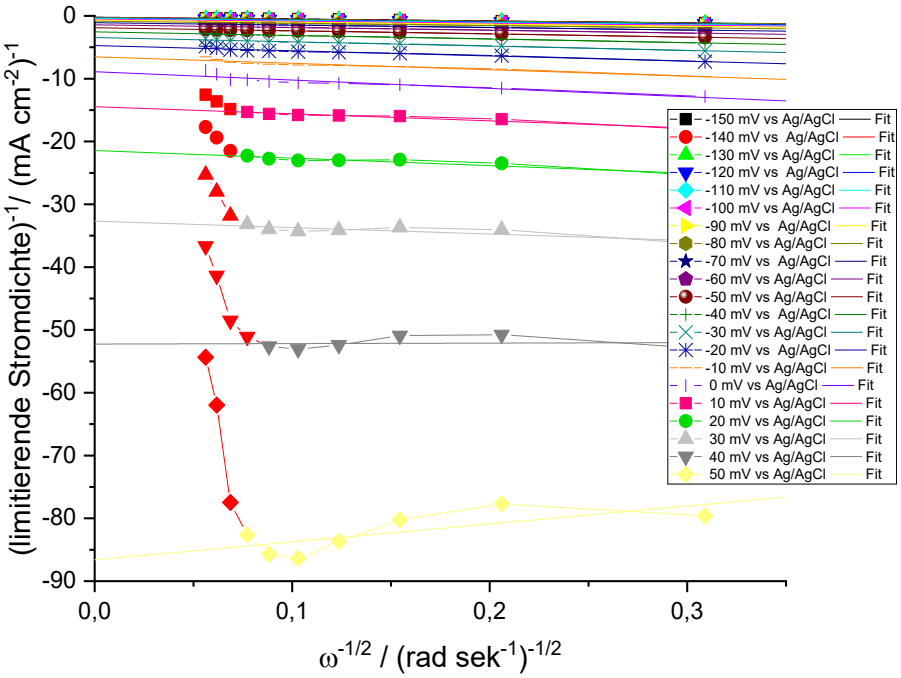


Abbildung A 140: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_NaBH₄#2_s300-Katalysator in 0,1 M KOH.*

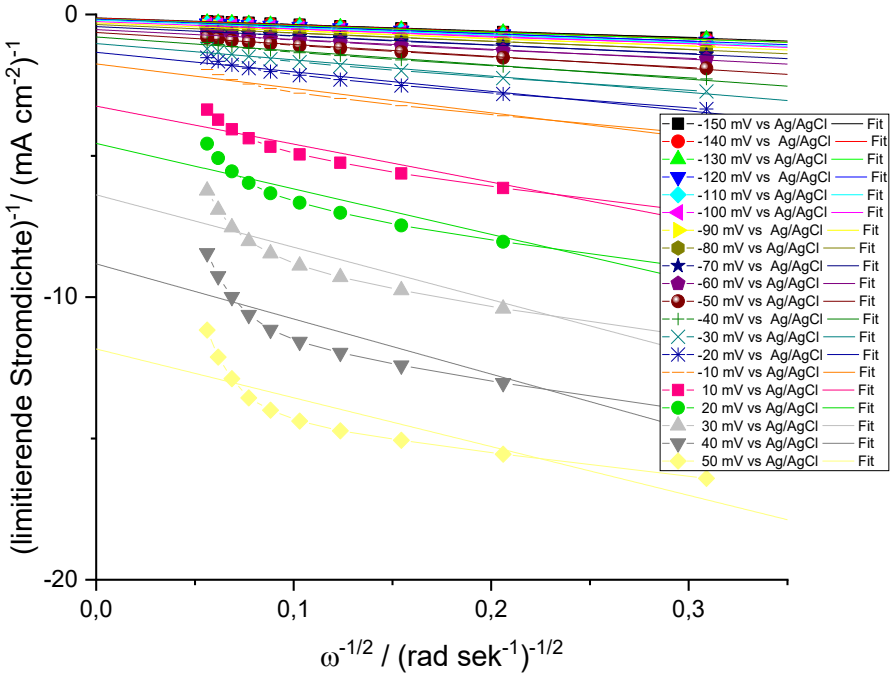


Abbildung A 141: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co_$NaBH_4$#3-Katalysator in 0,1 M KOH.*

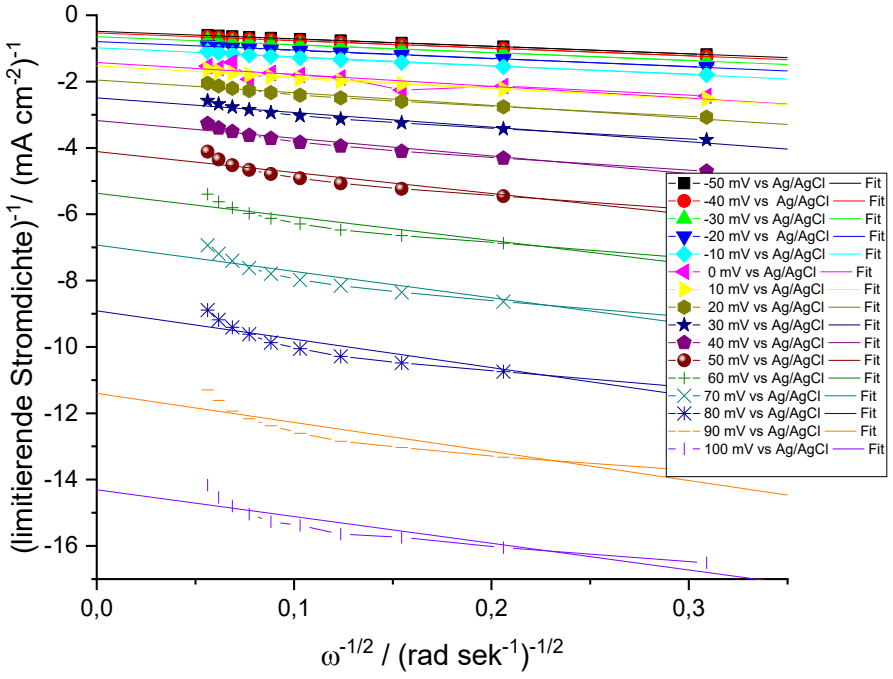


Abbildung A 142: *Koutecky-Levichgraph für den kommerziellen Pt_3Co –Katalysator von Tanaka in 0,1 M KOH.*

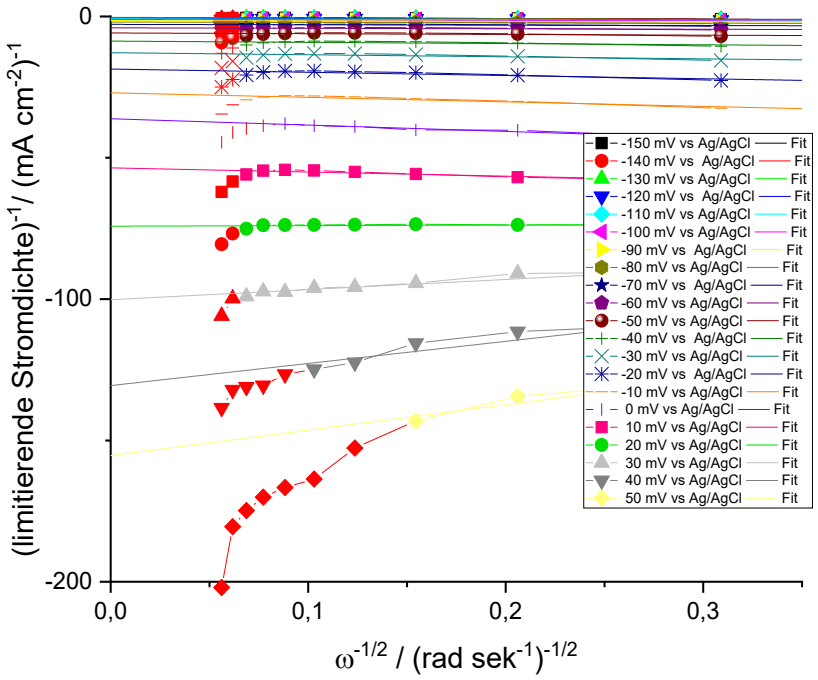


Abbildung A 143: *Koutecky-Levichgraph für den PtFeCoNi_NaBH$_4$#1-Katalysator in 0,1 M KOH.*

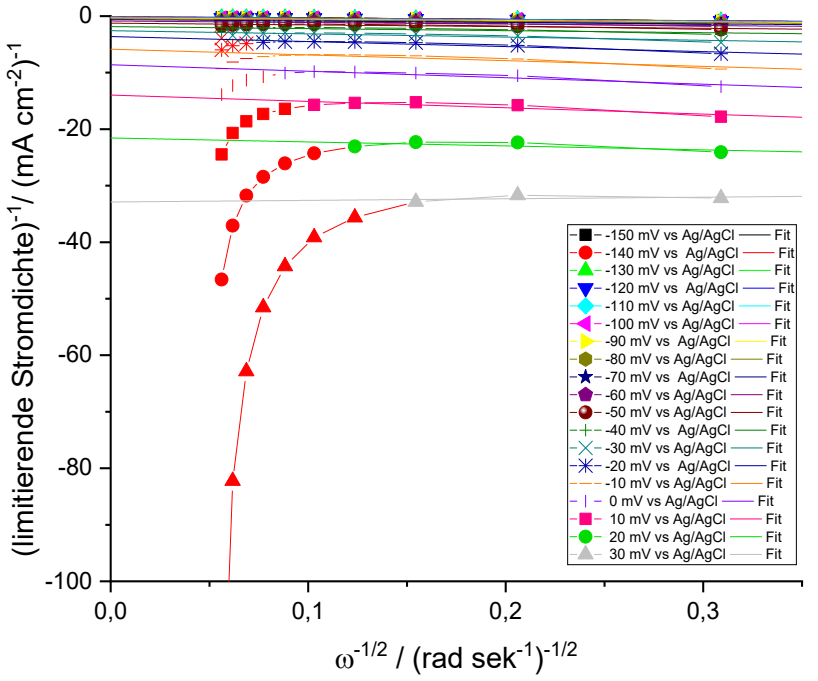


Abbildung A 144: *Koutecky-Levichgraph für den PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M KOH.*

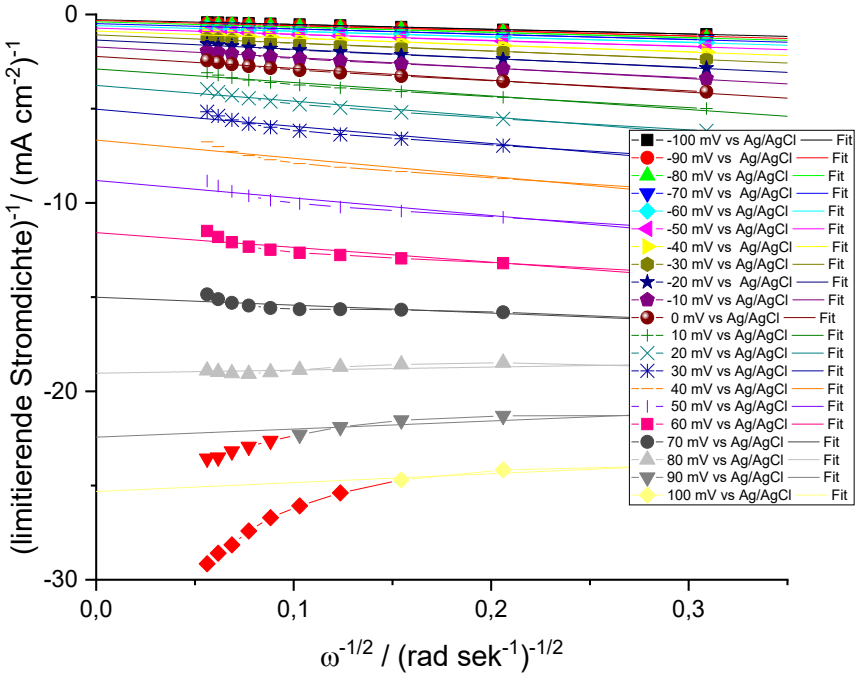


Abbildung A 145: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co-Katalysator mit einer Beladung von 30 Gew.-% in 0,1 M KOH.*

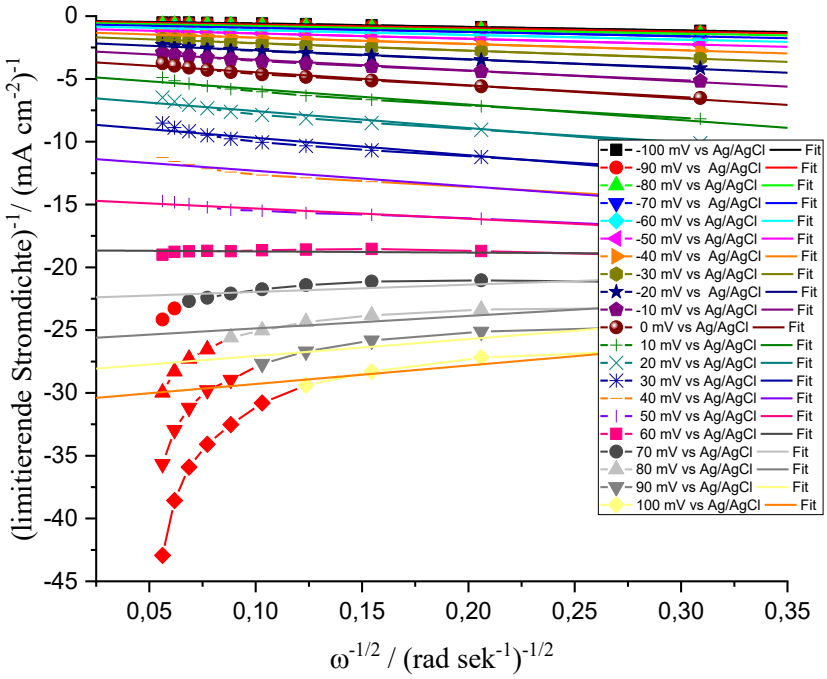


Abbildung A 146: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co-Katalysator mit einer Beladung von 20 Gew.-% in 0,1 M KOH.*

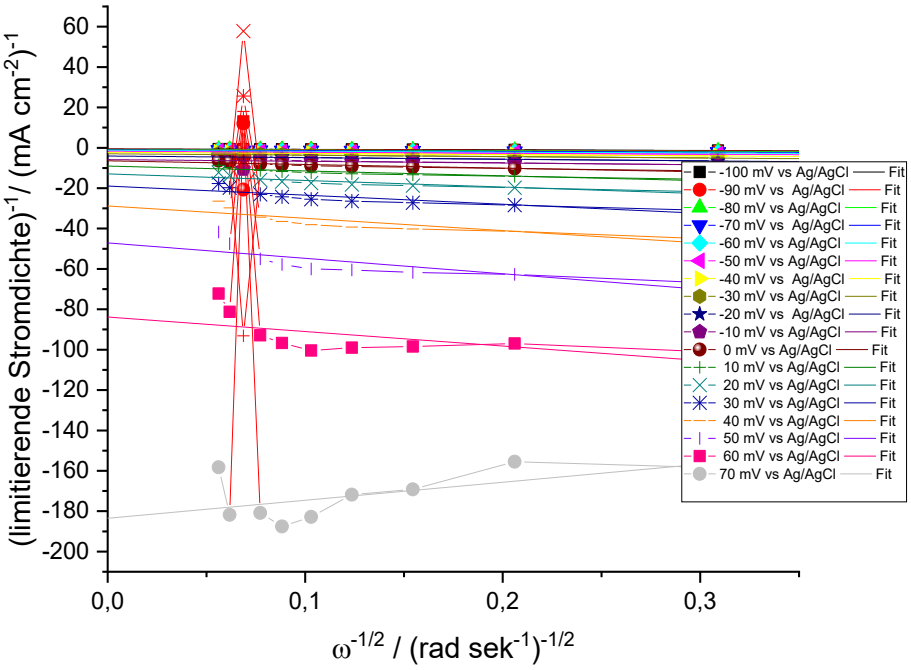


Abbildung A 147: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co-Katalysator mit einer Beladung von 10 Gew.-% in 0,1 M KOH.*

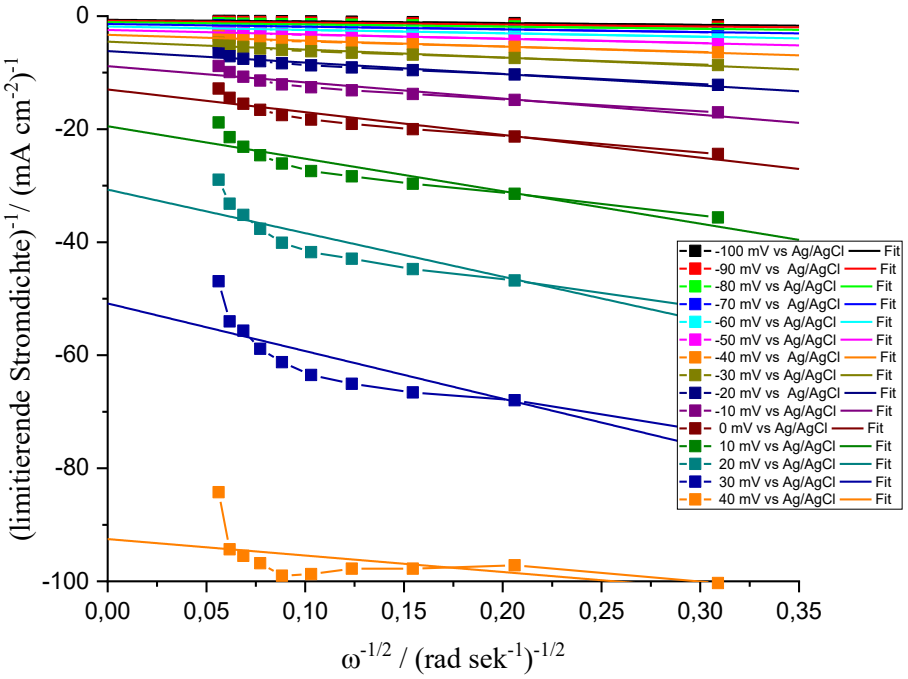


Abbildung A 148: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_3Co-Katalysator mit einer Beladung von 5 Gew.-% in 0,1 M KOH.*

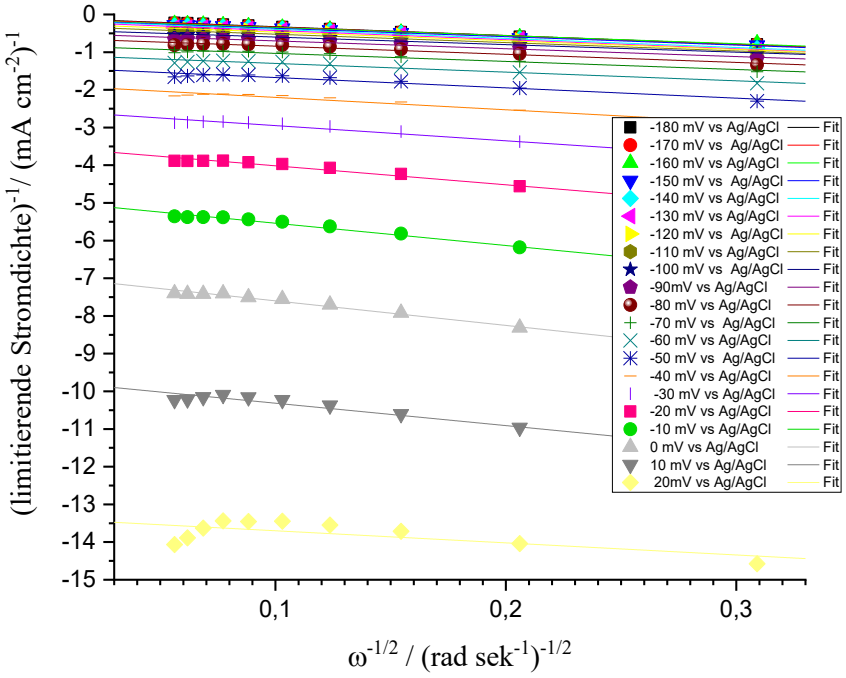


Abbildung A 149: *Koutecky-Levichgraph für den $Pt_3Co_NaBH_4$#3-Katalysator in 0,1 M NaOH.*

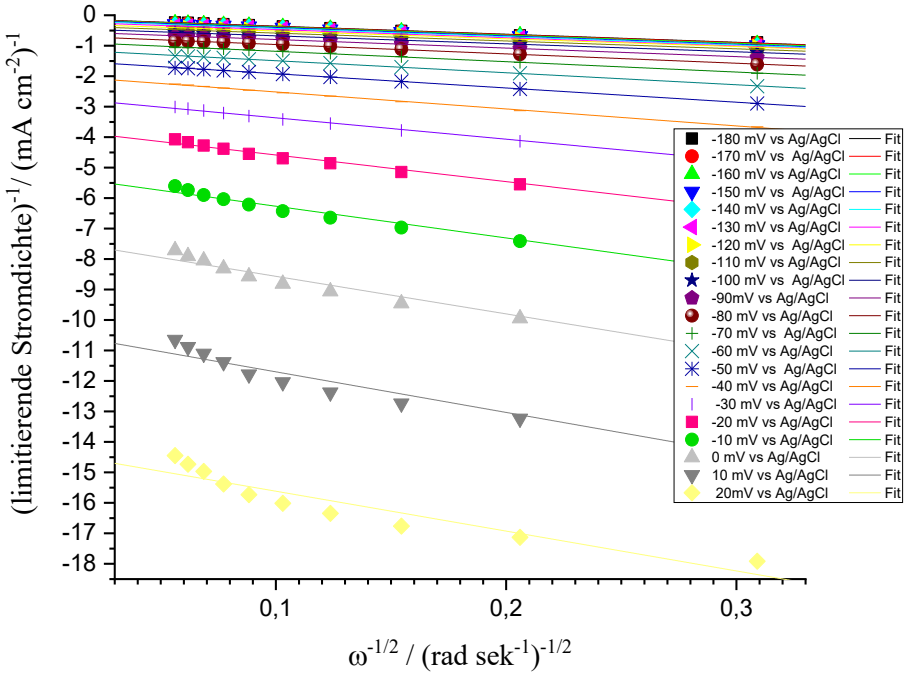


Abbildung A 150: *Koutecky-Levichgraph für den $Pt_2Co_NaBH_4$#2-Katalysator in 0,1 M NaOH.*

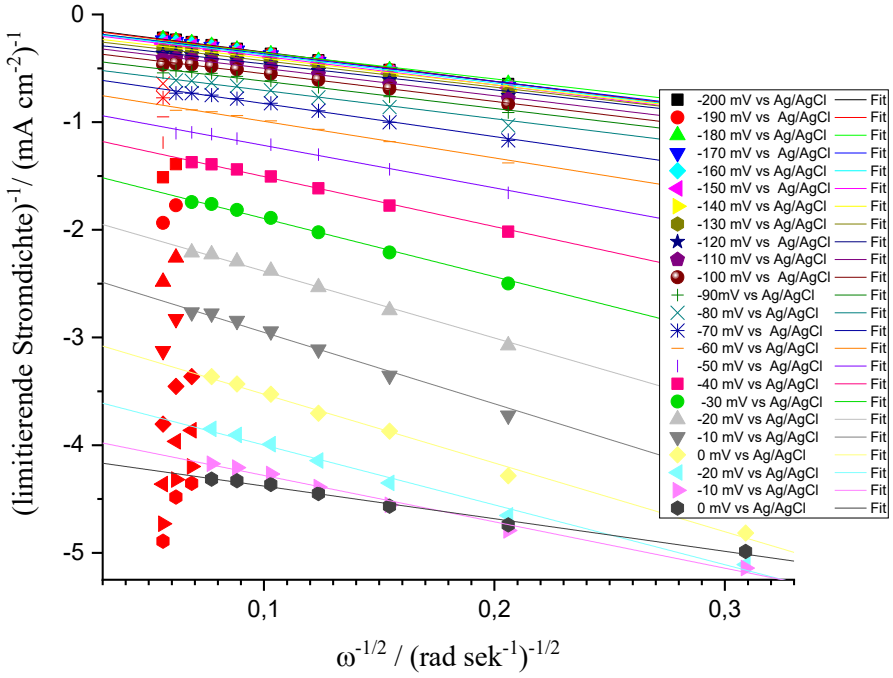


Abbildung A 151: *Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M NaOH.*

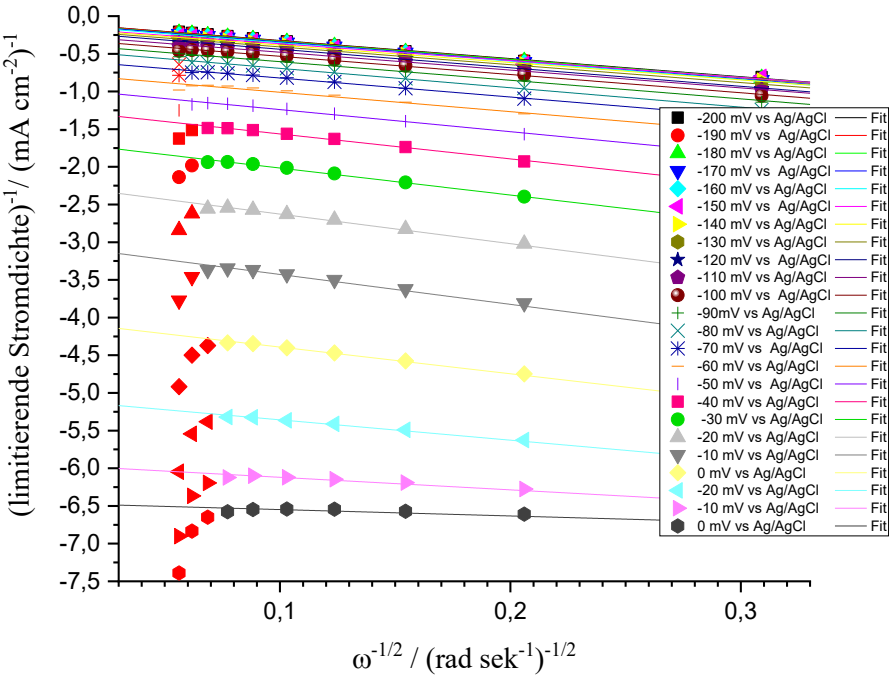


Abbildung A 152: *Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_4$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M NaOH.*

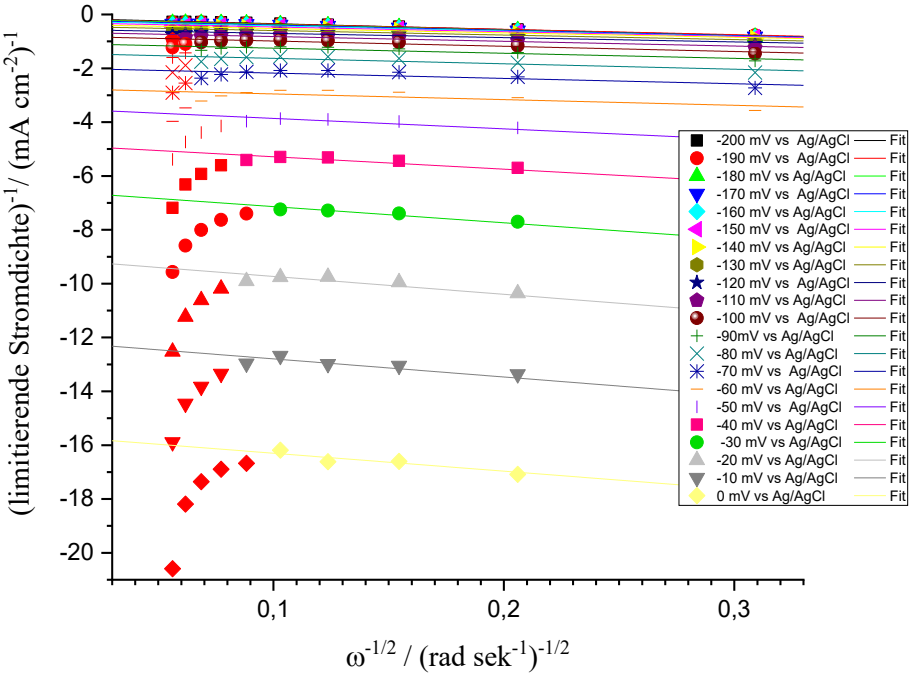


Abbildung A 153: *Koutecky-Levichgraph für den PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M NaOH.*

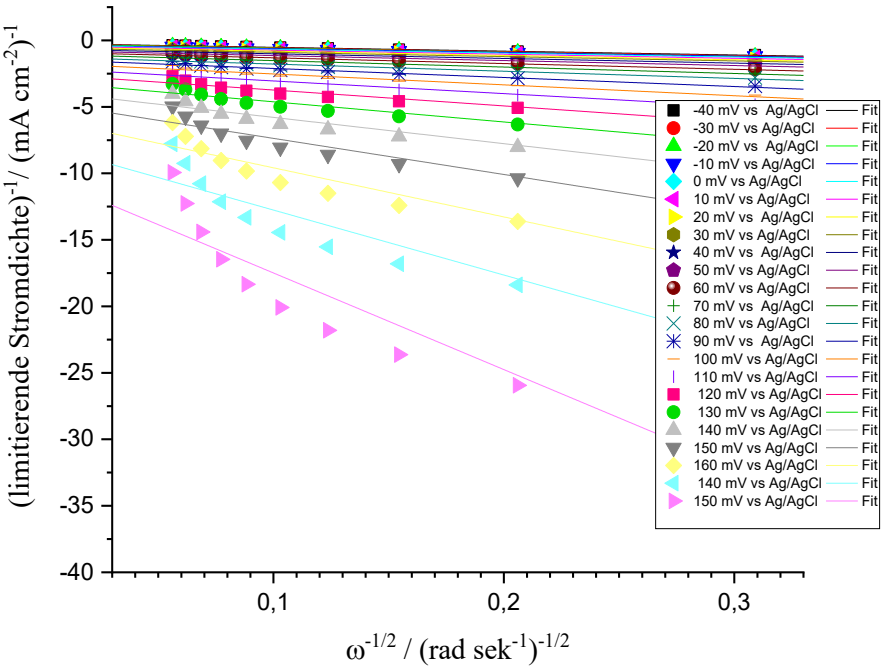


Abbildung A 154: *Koutecky-Levichgraph für den Pt$_3$Co_NaBH$_4$#3-Katalysator in 0,1 M NaCl.*

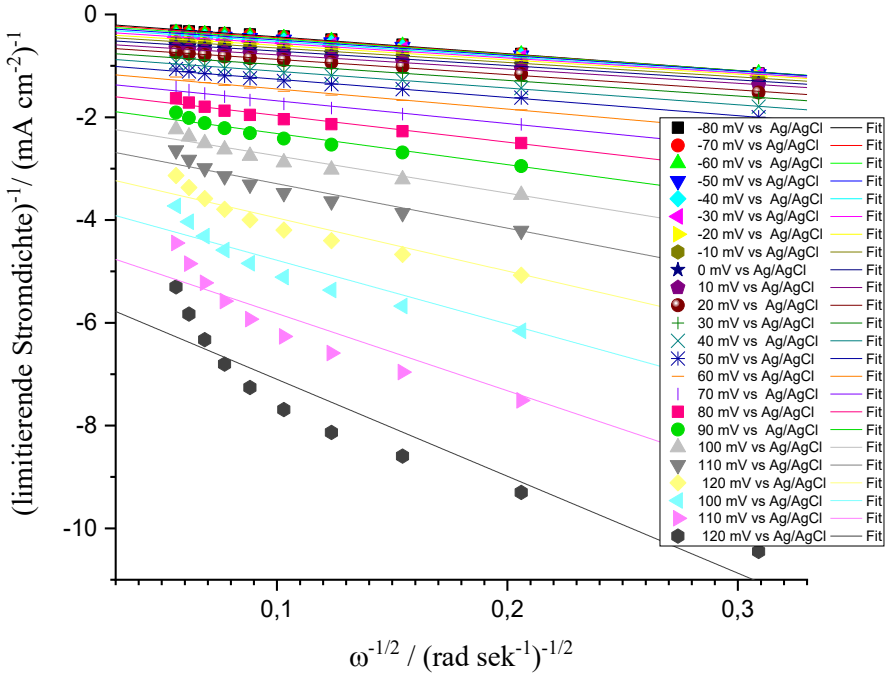


Abbildung A 155: *Koutecky-Levichgraph für den Pt_2Co_$NaBH_4$#2-Katalysator in 0,1 M NaCl.*

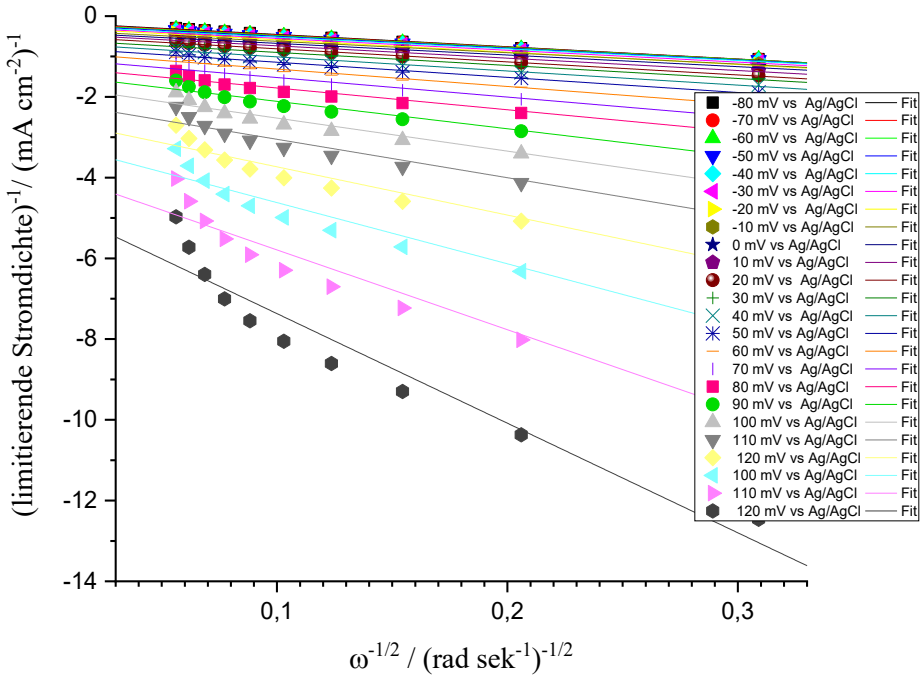


Abbildung A 156: *Koutecky-Levichgraph für den $PtCo_3$_$NaBH_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M NaCl.*

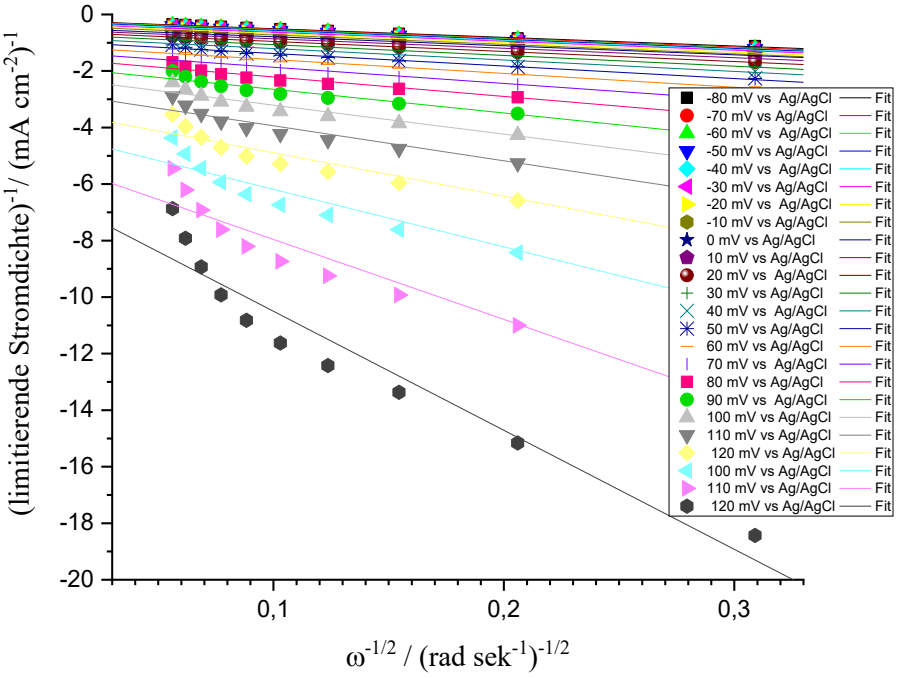


Abbildung A 157: *Koutecky-Levichgraph für den PtCo$_4$_NaBH$_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M NaCl.*

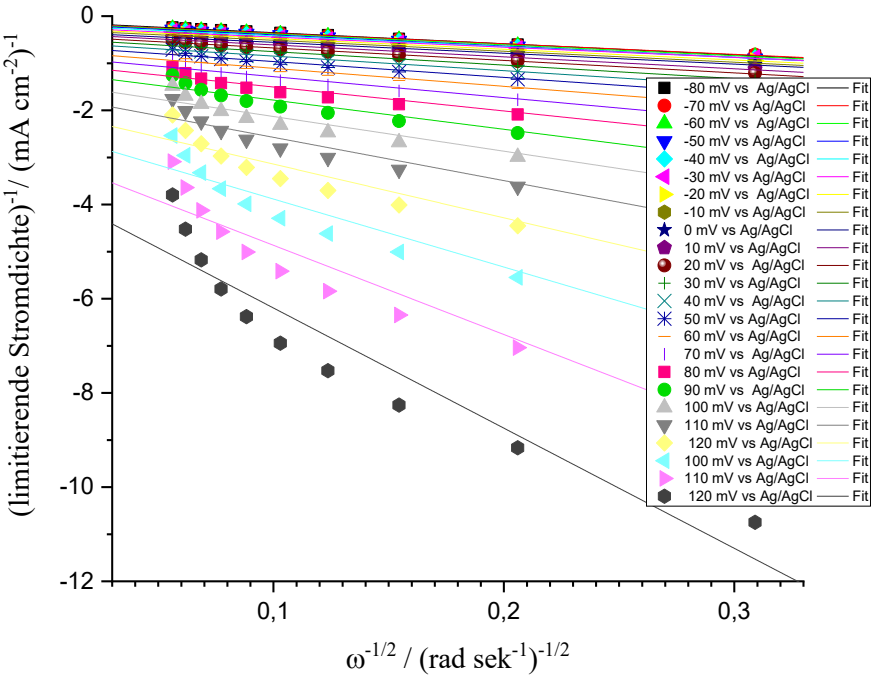


Abbildung A 158: *Koutecky-Levichgraph für den PtFeCoNi_NaBH$_4$#1_s300-Katalysator in 0,1 M NaCl.*

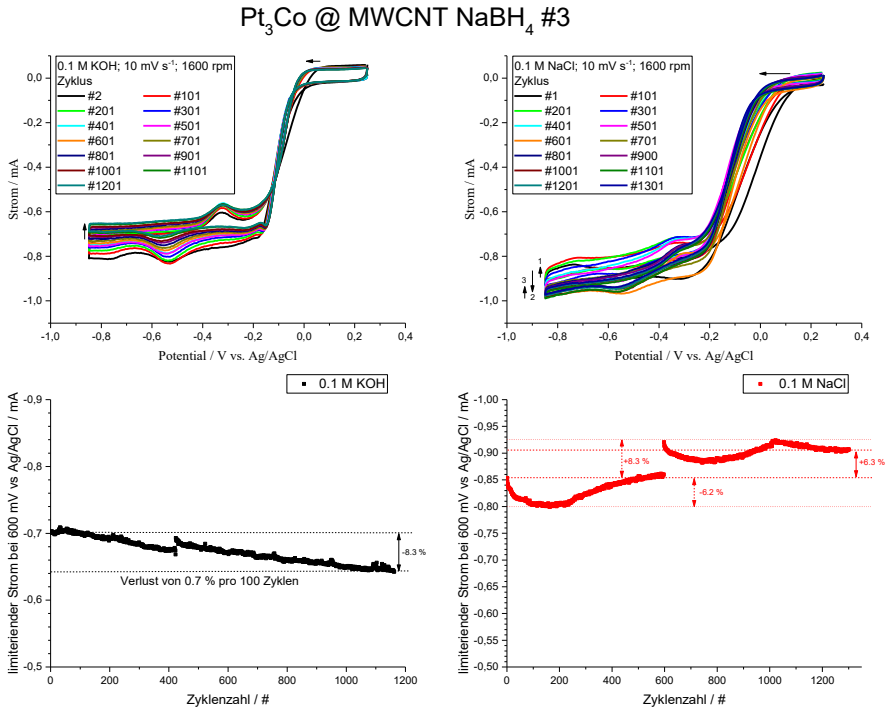


Abbildung A 159: *Haltbarkeitstests von Pt_3Co@MWCNTs_$NaBH_4$ #3 in 0,1 M KOH und 0,1 M NaCl mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm.*

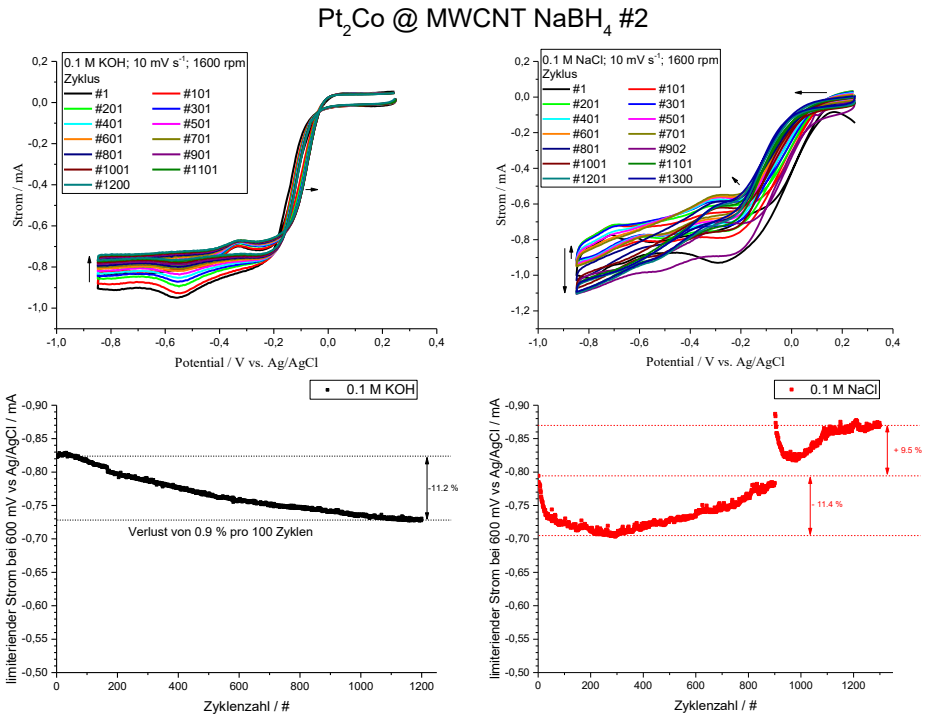


Abbildung A 160: *Haltbarkeitstests von Pt_2Co@MWCNTs_$NaBH_4$ #2 in 0,1 M KOH und 0,1 M NaCl mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm.*

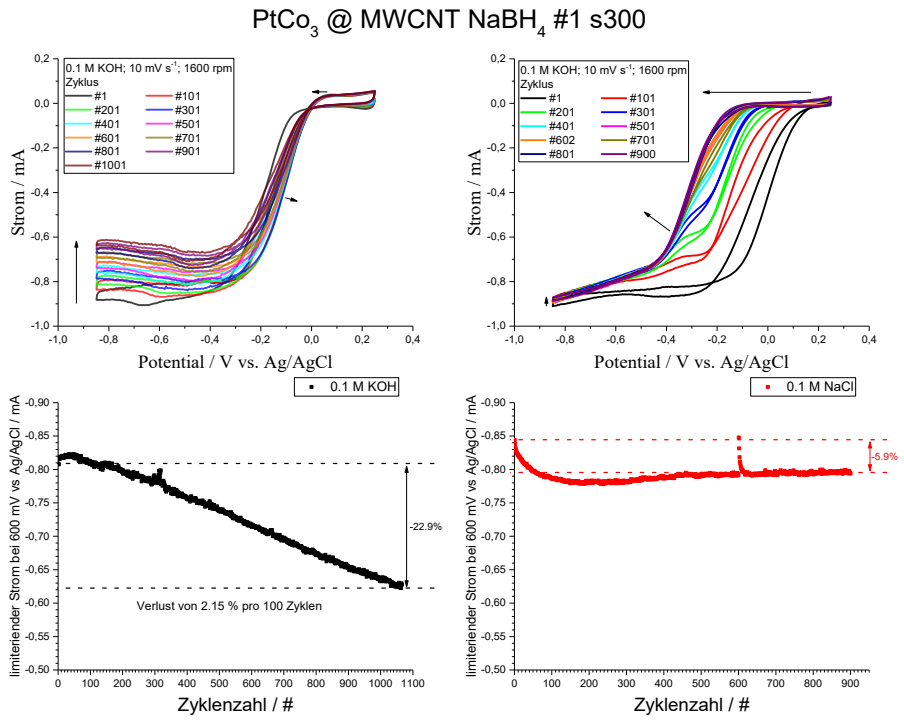


Abbildung A 161: *Haltbarkeitstests von PtCo3@MWCNTs_NaBH4_#1_s300 in 0,1 M KOH und 0,1 M NaCl mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s-1 und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm.*

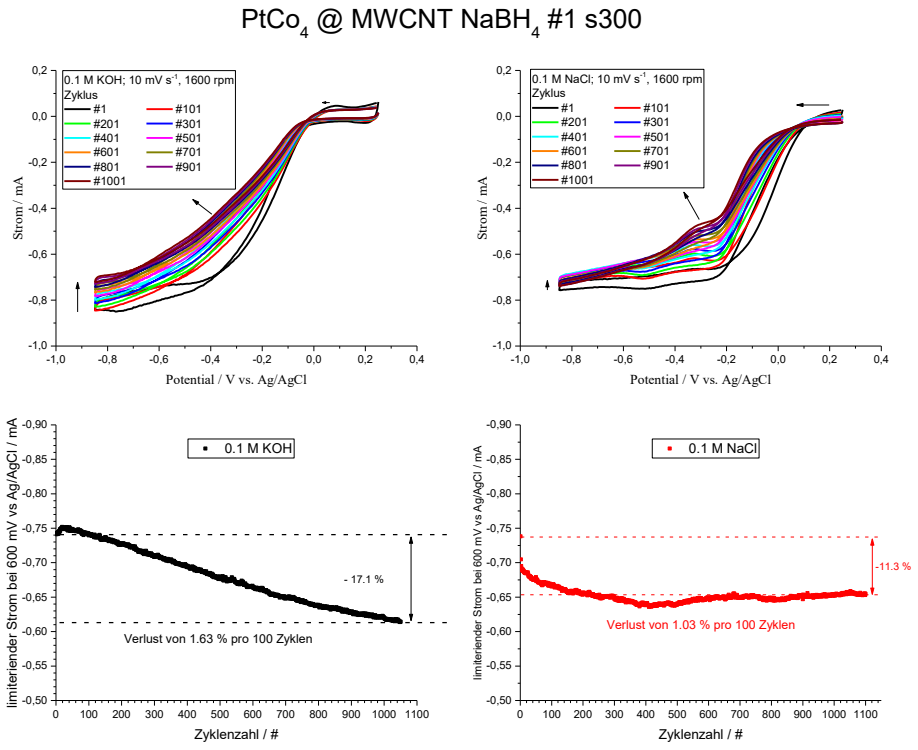


Abbildung A 162: *Haltbarkeitstests von PtCo4@MWCNTs_NaBH4_#1_s300 in 0,1 M KOH und 0,1 M NaCl mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s-1 und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm.*

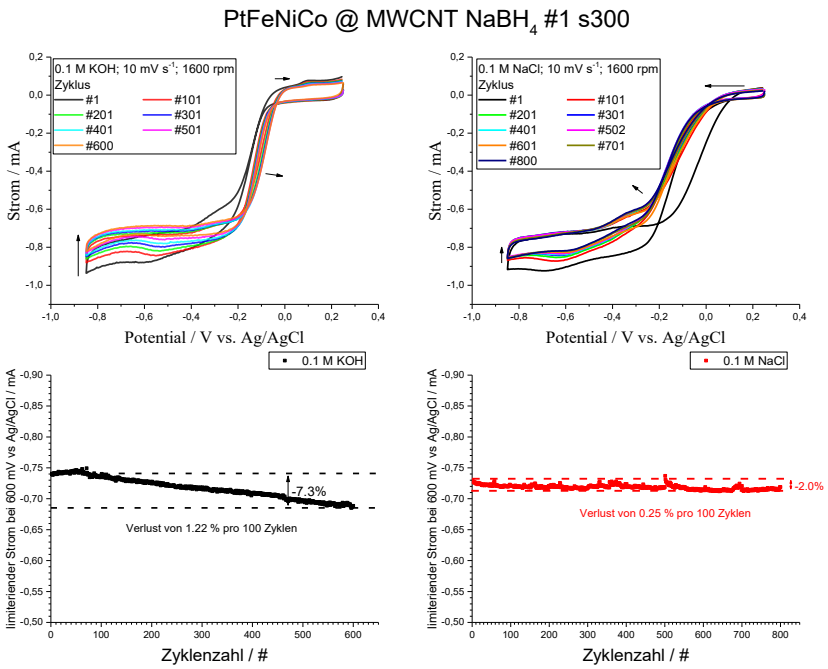


Abbildung A 163: *Haltbarkeitstests von PtFeNiCo@MWCNTs_NaBH$_4$_#1_s300 in 0,1 M KOH und 0,1 M NaCl mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm.*

6.7. Wässrige Magnesium-Luft Primärzellen

6.7.1. pH-Abhängigkeit des Elektrolyten während dem Entladen

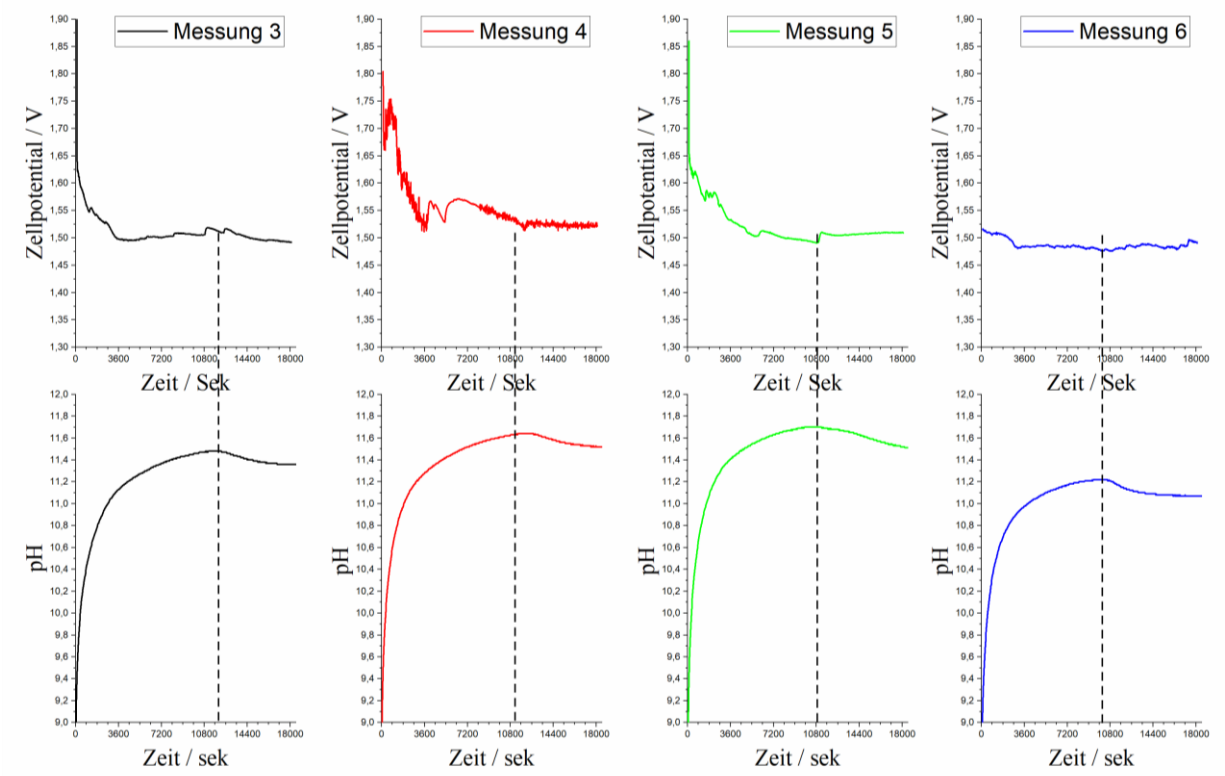


Abbildung A 164: *Verlauf des Zellpotentials der OCV-Messungen und den dazugehörigen pH-Wert Verläufe.*

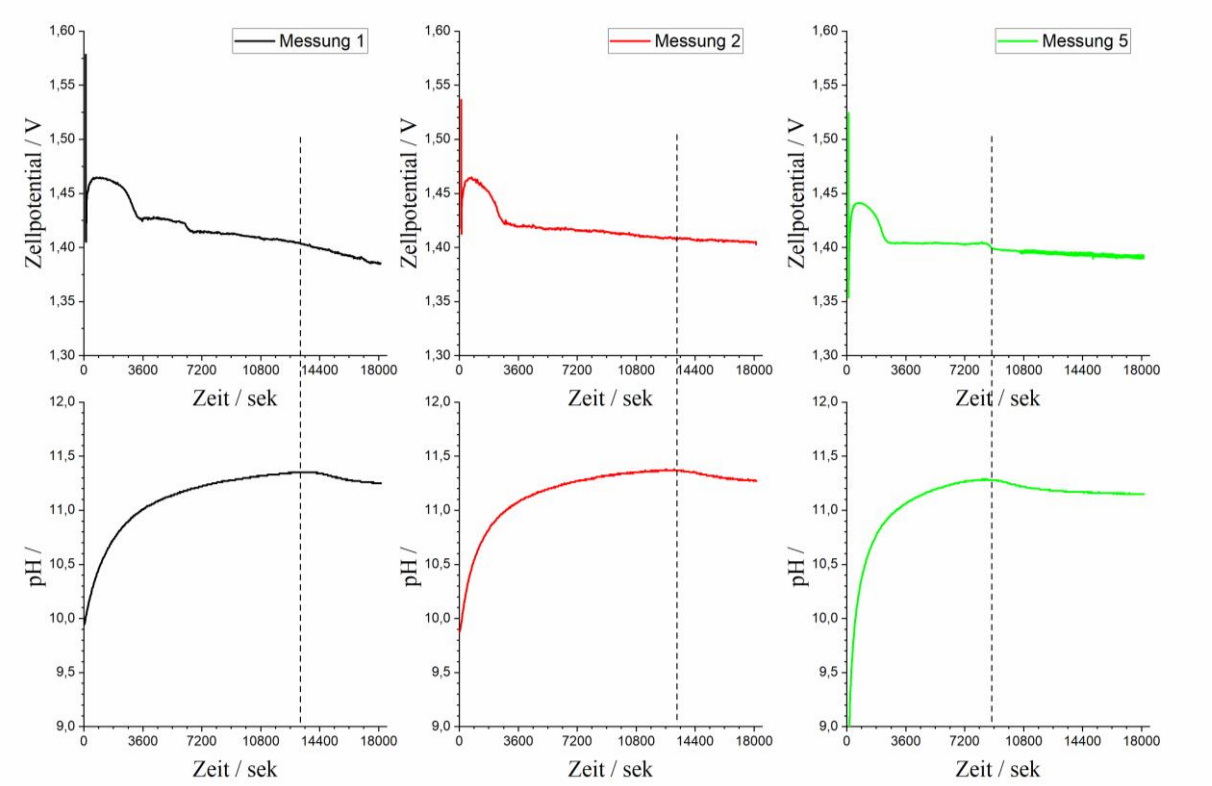


Abbildung A 165: *Verlauf der Entladekurven bei einer Entladestromdichte von 1 mA cm^{-2} und den dazugehörigen pH-Wert Verläufe.*

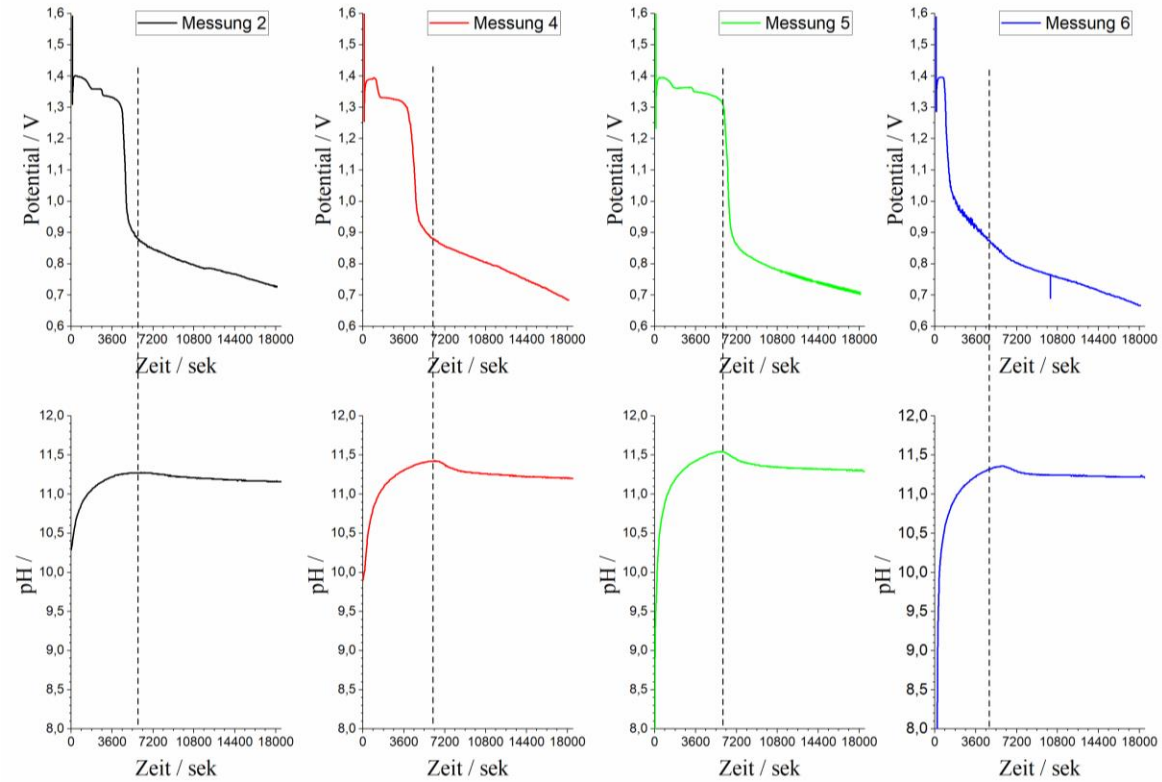


Abbildung A 166: *Verlauf der Entladekurven bei einer Entladestromdichte von 2.5 mA cm^{-2} und den dazugehörigen pH-Wert Verläufe.*

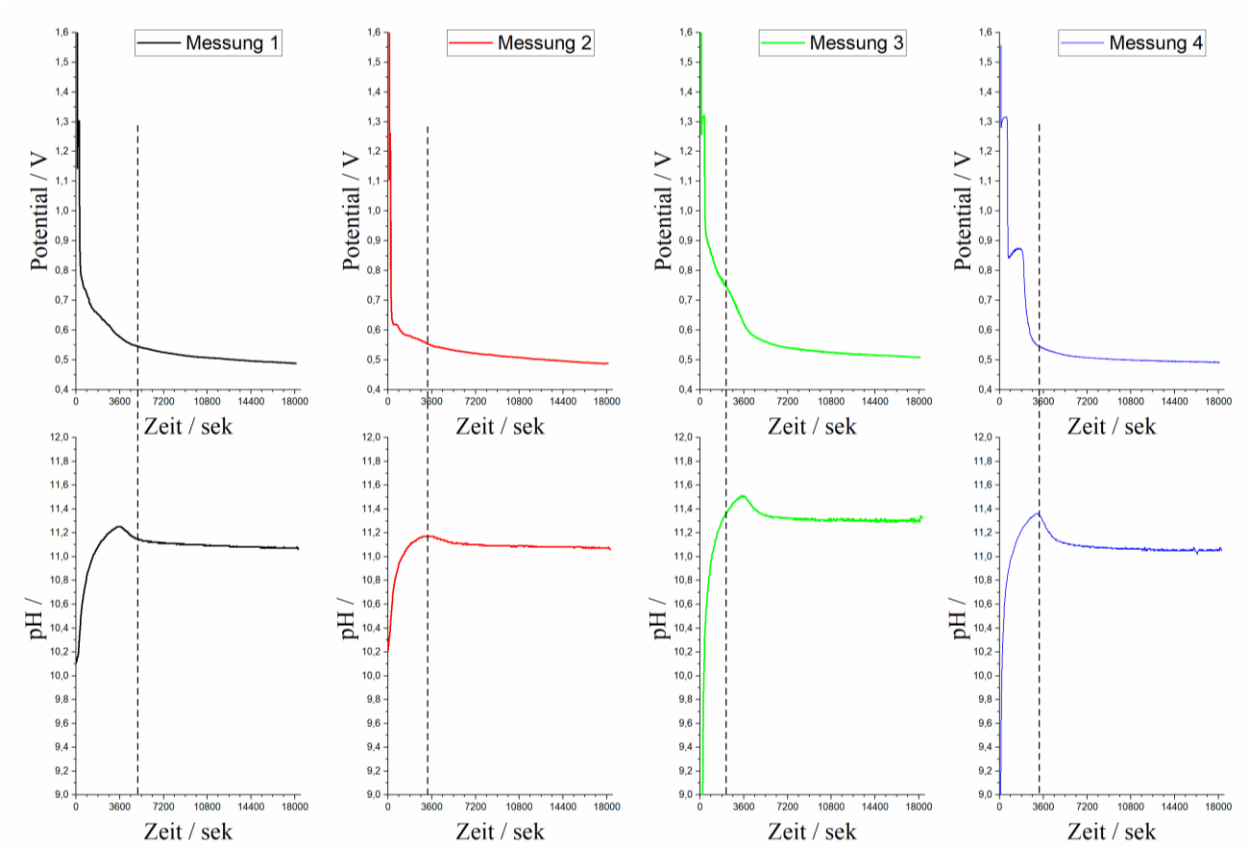


Abbildung A 167: *Verlauf der Entladekurven bei einer Entladestromdichte von 5 mA cm^{-2} und den dazugehörigen pH-Wert Verläufe.*

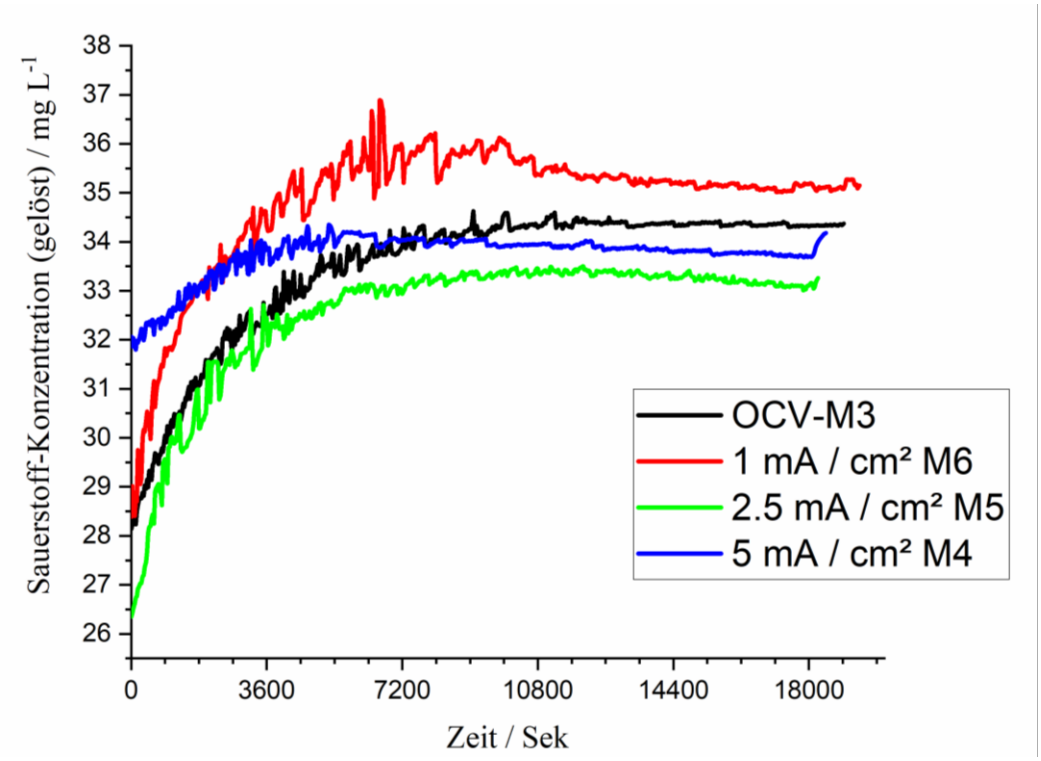


Abbildung A 168: *Verlauf der Sauerstoff-Konzentration des 0.5 M NaCl-Elektrolyten für verschiedene Stromdichten.*