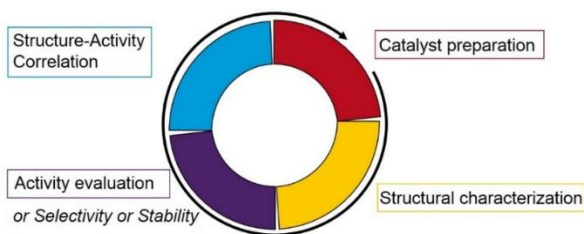


Inwieweit lassen sich teure edelmetallhaltige Katalysatoren durch preiswerte Materialsysteme ersetzen? Wie funktionieren diese neuartigen Systeme und wie kann man sie noch besser machen? Diese Fragen leiten die Forschungsaktivitäten meiner Fachgruppe Katalysatoren und Elektrokatalysatoren an der TU Darmstadt. Die Entwicklung neuer Katalysatoren und deren Verbesserung bedürfen eines kontinuierlichen Erkenntniszyklus. Wie in Abbildung 1 dargestellt, beschäftigen wir uns daher zum einen mit der Entwicklung und Optimierung der Katalysatoren und zum anderen mit ihrer spektroskopischen Charakterisierung.



**Abbildung 1.** Forschungskonzept für die Entwicklung neuer Katalysatoren. Über neu erstellte Struktur-Aktivitäts-Korrelationen können wichtige Erkenntnisse zur weiteren Materialoptimierung getroffen werden.

Der Fokus liegt hierbei auf einer noch jungen und sehr vielversprechenden Katalysatorgruppe, den sogenannten Me-N-C-Katalysatoren (Me: Fe, Co, Mn, Ni, Cu), die für viele energie-relevanten Reaktionen von Interesse sind. Etwa ein Drittel der Energie in Europa wird heutzutage im Transportsektor umgesetzt. Um hier eine zumindest CO<sub>2</sub>-neutrale Energieversorgung zu gewährleisten, sollen in Zukunft Batterien, Brennstoffzellen und synthetische Treibstoffe die Energie zur Verfügung stellen.

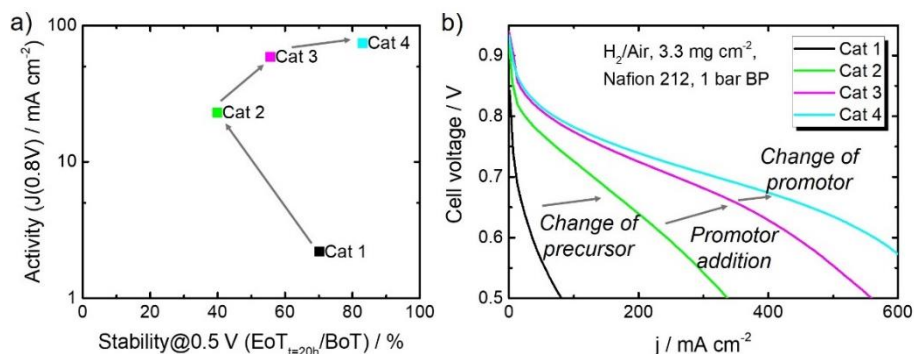
Die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle gilt in diesem Zusammenhang als sehr vielversprechende Technologie. Jedoch sind die Kosten eines reinen Brennstoffzellenfahrzeugs sehr hoch. Heute entfallen etwa 25 Prozent der Kosten auf die Katalysatoren (überwiegend Platin). Durch den Austausch des Platins mit Fe-N-C-Katalysatoren könnte ein Großteil dieser Katalysatorkosten eingespart werden.

Zwei Highlights aus den Bereichen der Katalysatorentwicklung sowie der spektroskopischen Charakterisierung möchte ich hier exemplarisch hervorheben.

## Katalysatorentwicklung

### Platinumfreie Brennstoffzellenkatalysatoren für den Verkehrssektor

Für die eisenbasierten Fe-N-C-Katalysatoren arbeitet meine Gruppe auf sämtlichen Ebenen der Materialentwicklung, vom aktiven Zentrum und den dort ablaufenden Prozessen der Mikrokinetik bis hin zum Device. Die Katalysatoren dienen zur Reduktion von Sauerstoff in der Brennstoffzelle, mit Wasser als einzigem Reaktionsprodukt. In der Brennstoffzelle hängt die erzielbare Leistung aber nicht alleine von der Aktivität des Katalysators, sondern auch von den Transportprozessen ab. Das heißt: Neben einer hohen Umsetzungsrate des Sauerstoffs an den Aktivzentren muss die poröse Struktur des Katalysators auch einen guten Transport des Sauerstoffs zu den aktiven Zentren und Entfernung des Produktwassers gewährleisten. Außerdem muss der Katalysator (also die Aktivzentren und die poröse Kohlenstoffumgebung) ausreichend stabil sein, um eine Anwendung zu ermöglichen. All diese Anforderungen bei der Synthese gleichzeitig zu adressieren, ist für Fe-N-C-Katalysatoren nicht trivial, da die Aktivzentren als molekulare Strukturen im Kohlenstoff eingebettet sind: Wird zum Beispiel die Kohlenstoffstruktur über eine erhöhte Graphitisierung stabilisiert, gehen zumeist Aktivzentren verloren.



**Abbildung 2.** a) Entwicklungsschritte der Fe-N-C-Katalysatorsynthese in der AG Kramm anhand der Aktivität und Stabilität in der Brennstoffzelle, b) Polarisationskurven der entsprechenden Katalysatoren.

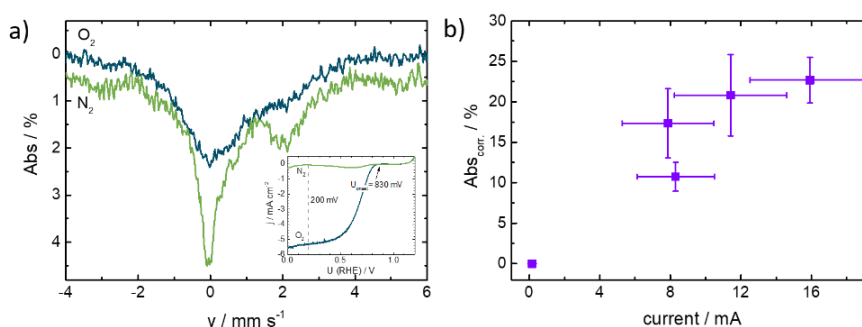
Im Rahmen meiner BMBF-Nachwuchsgruppe arbeitet meine Gruppe daher an der Entwicklung einer neuen Synthesemethode, die wir gerade patentieren lassen. Abbildung 2 fasst die wesentlichen Entwicklungsschritte der letzten drei Jahre zusammen. Die Aktivität konnte durch die Syntheseoptimierung um das 50-fache gesteigert werden, die Stabilität und die Transporteigenschaften sind zusätzlich deutlich verbessert. Durch weitere Aufbereitungsschritte hoffen wir die Aktivität noch weiter zu steigern und die gute Stabilität über einen noch längeren Zeitraum gewährleisten zu können.

### Weitere Themen im Bereich der Katalysatorsynthese:

- Steuerung der Selektivität über Funktionalisierung der Kohlenstoffmatrix
- Entwicklung neuer Katalysatorsysteme für energierelevante Anwendungen (Wasserspaltung, Metall-Luft-Batterien)
- Entwicklung von Stabilisierungsstrategien für verschiedene Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle, Herstellung reiner Fe-N-C-Katalysatoren

### **Spektroskopische Charakterisierung**

Die  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerspektroskopie ist eine der am besten geeigneten Methoden für die Charakterisierung von Fe-N-C-Katalysatoren. Im Gegensatz zu anderen Methoden weisen lokal verschiedene  $\text{FeN}_4$ -Zentren in der Mössbauerspektroskopie deutlich stärkere Unterschiede in der Signatur auf. Die Kenntnis der lokalen Struktur eines Aktivzentrums ist sehr wichtig, um fundamentale Schlussfolgerungen zum Reaktionsmechanismus oder zur Degradation treffen zu können. Hier liefern insbesondere in-situ- und operando-Untersuchungen wichtige Erkenntnisse. Durch die geringe Häufigkeit des Fe-57-Isotops und die geringe Menge an Eisen in den Fe-N-C-Katalysatoren (< 5 wt%) sind bisherige operando-Bestrebungen weltweit gescheitert. In meiner Gruppe konnten wir nun erstmals für Fe-N-C operando-Messungen realisieren.



**Abbildung 3.** a) Mössbauerspektren bei 0.2 V unter  $\text{N}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Sättigung sowie als Insert Strom-Spannungs-Kennlinien unter den genannten Bedingungen und b) Korrelation zwischen der Intensität einer bestimmten Eisenspezies und dem Sauerstoffreduktionsstrom.

Aus dem Vergleich der elektrochemischen Messungen unter inerten Bedingungen ( $\text{N}_2$ ) und unter Sauerstoffreduktion ( $\text{O}_2$ , rpm1500) ist ersichtlich, dass der untersuchte Katalysator ein Einsatzpotenzial von 0.83 V hat (siehe Insert Abb. 3a). Das heißt: Oberhalb dieses Potentials liegt er im oxygenierten Zustand vor, darunter im de-oxygenierten Zustand (sofern kein Sauerstoff vorliegt). Für 0.2 V haben wir den Einfluss des Sauerstoffs eingehend untersucht. Die Auswirkung der Sauerstoffzugabe auf das Mössbauerspektrum ist in Abbildung 4a für eine der Bedingungen gezeigt. Aus den Fits dieser und weiterer Spektren zeigt sich, dass eine Eisensignatur ausschließlich unter Reaktionsbedingungen vorliegt. Der Anteil dieser

Spezies korreliert mit dem Sauerstoffreduktionsstrom (siehe Abbildung 3b). Das heißt, wir waren hier erstmals in der Lage, eine Spezies innerhalb des Reduktionszyklus für diese Fe-N-C-Katalysatoren mittels Mössbauerspektroskopie zu erfassen. Aufgrund der Charakteristik dieser Spezies gehen wir davon aus, dass es sich um das Zwischenprodukt handelt, welches die Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktion an diesen Katalysatoren limitiert. Dies ist eine essenzielle Erkenntnis, die eine genauere Beschreibung der Aktivzentren erlaubt, sodass in Zukunft bessere Erkenntnisse zum Reduktionszyklus und zur Degradation gewonnen werden können.

#### Weitere Highlights aus dem Bereich der Charakterisierung:

- Die Kopplung von inelastischer Kernstreuung und Tieftemperatur-Mössbauerspektroskopie eines Fe-N-C-„Modell“-Katalysators zeigt, dass „reine“ Fe-N-C-Katalysatoren noch signifikante Anteile an Verunreinigungen enthalten. Diese Verunreinigungen könnten eine mögliche Ursache für die Degradation dieser Katalysatoren in der Brennstoffzelle sein. Das heißt, aus dieser Erkenntnis ergeben sich wichtige Möglichkeiten zur weiteren Optimierung.
- Step-by-step-Charakterisierung (zum Beispiel TEM, XPS) und die Anwendung weiterer in-situ- und operando-Methoden zur Unterscheidung und Identifikation katalytisch aktiver Spezies und von Verunreinigungen.