

Kern-Schale-Katalysatoren für die Elektrokatalyse

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt

von Herr Alexander Hartmann

geb. am 02.07.1984 in Querfurt

*für Nikita,
aus Hochachtung und Respekt*

*sowie
im Gedenken an Wolfgang Schneider*

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Bron für seine umfassende und freundliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Dissertation. Seine geduldige und stete Diskussionsbereitschaft war ein wesentlicher Bestandteil des Entstehungsprozesses dieser Arbeit. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Bron für die abwechslungsreichen Einblicke in die unterschiedlichsten Aufgabenfelder abseits der Wissenschaft sowie sein in mich gesetztes Vertrauen beim Bewältigen dieser.

Herrn Prof. Hahn danke ich für die Unterstützung und Anregungen bei verschiedenen Problemlösungen im Bezug auf den Aufbau bzw. Umbau des in dieser Arbeit verwendeten Elektrochemischen Slurry-Reaktors sowie für seine konsequente makroskopische Betrachtungsweise meiner Thematik.

Frau Dr. Schimpf danke ich für die Organisation der ICP-OES-Untersuchungen sowie für die Durchführung einiger TEM-Untersuchungen, aber vor allem für die konstruktive Kritik beim Anfertigen dieser Promotionsschrift.

Annett Quetschke und Eik Koslowski danke ich für die Durchführung der Raman-spektroskopischen und XRD-Untersuchungen sowie der Ausführung der TEM- und SEM-Untersuchungen.

Danken möchte ich ebenfalls Stefan Rümmler für das Anfertigen der XPS-Untersuchungen und die Diskussion der dabei erhaltenen Ergebnisse.

Des Weiteren verdienen Christopher Harth und Julia Hellwig Dank für die wissenschaftliche Zuarbeit im Rahmen ihrer Bachelor- bzw. Masterarbeiten.

Ein großes Dankeschön gebührt Frau Anke Hassi und Herrn Roland Schlosser für deren vielfältige Unterstützung und Mühen abseits der Wissenschaft und dem Bewältigen logistischer Herausforderungen.

An dieser Stelle möchte ich Claudia Lentz, Tim Tichter (FU Berlin, AG Roth) sowie der gesamten AG Roth (FU Berlin) für die Möglichkeit zur Durchführung der DRIFTS-Untersuchungen und der anschließenden Dateninterpretation danken.

In diesem Zusammenhang danke ich auch Sara Panahian Jand und Pouya Partovi-Azar (FU Berlin, AG Kaghadzchi) für das Anfertigen und diskutieren computergestützter Modellierungen in Bezug auf die DRIFTS- und XPS-Untersuchungen, die damit ein tiefer gehendes Verständnis verschiedener Aspekte der Kern-Schale-Nanopartikel ermöglichten.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Pei Wang, Sabine Josten, Tintula und Prasant Kottakkat, Daniela Jakob, Mark Hartmann, Thomas Erler, Heba el Deeb, Abu Bakr Nassr,

Ragle Raudsepp, Ludwig Riedel und Titus Lindenberg für die gute Zusammenarbeit sowie deren unermüdliche Betrachtungsvielfalt.

Ebenso danke ich Marcus Gartenbach und Martin Katz für ihr ruhiges und manchmal sogar spitzfindiges, jedoch stets hilfreiches, Betrachten verschiedenster Aspekte.

Außerdem möchte ich einen großen Dank an Alice Schätz richten. Durch ihre zuverlässige und überaus exakte wissenschaftliche Zuarbeit und stets konsequente wie auch konstruktive Kritik, eine große Hilfe war. Ihr kontinuierliches Hinterfragen sämtlicher Aspekte meiner Arbeit inklusive deren Ergebnisse ermöglichte mir eine vielfältige Betrachtungsweise und somit stete Optimierung.

Meinen Eltern Kerstin und Udo Bruno danke ich für ihren steten und bedingungslosen Rückhalt. Durch sie habe ich gelernt, dass alles möglich ist.

Abschließend möchte ich meinen Freunden meinen tiefempfundenen Dank für ihre unerschöpfliche Geduld und hilfsbereites Dasein aussprechen.

Selbstständigkeitserklärung (Eidesstattliche Erklärung)

Diese Arbeit wurde in dem Zeitraum Januar 2013 bis Oktober 2017 an der Naturwissenschaftlichen Fakultät II, Institut für Chemie, Technische Chemie – Erneuerbarer Energien, der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. Bron angefertigt.

Hiermit erkläre ich, Alexander Hartmann, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen sowie Hilfsmittel angefertigt habe und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe und diese Arbeit bisher an keiner anderen Universität bzw. Hochschule oder Fakultät vorgelegt wurde.

Alexander Hartmann

Halle (Saale) / 14.05.2017

Gutachter

Prof. Dr. Michael Bron (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

Prof. Dr. Christina Roth (Freie Universität Berlin)

Verteidigungsdatum

09.05.2018 / Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XIV
Symbolverzeichnis und Einheitenverzeichnis.....	XVII
Abbildungsverzeichnis	XXI
Tabellenverzeichnis.....	XLVII
1 Einleitung	- 1 -
2 Zielstellung.....	- 3 -
3 Grundlagen	- 4 -
3.1 Stand der Technik.....	- 4 -
3.1.1 Brennstoffzellen	- 4 -
3.1.1.1 Klassifizierung, Aufbau und Funktionsweise	- 4 -
3.1.1.2 Grundlegende thermodynamische und kinetische Zusammenhänge	- 7 -
3.1.2 Sauerstoffreduktions- und -entwicklungsreaktion	- 12 -
3.1.3 Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion.....	- 14 -
3.1.3.1 Platinelektrokatalysatoren	- 15 -
3.1.3.2 Platinlegierungselektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktions- reaktion.....	- 17 -
3.1.3.3 Kern-Schale-Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion	- 21 -
3.2 Spektroskopische und morphologische Charakterisierungsmethoden.....	- 28 -
3.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	- 28 -
3.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie	- 30 -
3.2.3 Infrarot-Spektroskopie	- 34 -
3.2.3.1 Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie....	- 37 -
3.2.4 Raman-Spektroskopie	- 40 -
3.3 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden	- 42 -
3.3.1 Zyklovoltammetrie	- 42 -
3.3.1.1 Zyklovoltogramm von Platin.....	- 44 -
3.3.1.2 Kohlenstoffmonoxidoxidation	- 46 -

3.3.1.3	Methanoxidationsreaktion.....	- 48 -
3.3.2	Bestimmen der ORR-Aktivität mittels Rotierender Scheibenelektrode	- 51 -
4	Experimenteller Teil.....	- 56 -
4.1	Chemikalien- und Geräteliste.....	- 56 -
4.2	Herstellung der kohlenstoff-geträgerten Kern-Schale-Elektrokatalysatoren	- 58 -
4.2.1	Herstellung bzw. Behandlung der Kohlenstoffträger.....	- 58 -
4.2.2	Herstellung der kohlenstoff-geträgerten Cu- und Fe-Vorstufen	- 59 -
4.2.3	Potentialunterstützte Redoxaustauschreaktion	- 61 -
4.2.3.1	Vorversuche auf Teflon ummantelten Glaskohlenstoffelektroden	- 61 -
4.2.3.2	Anwenden des Elektrochemischen Slurry-Reaktors	- 62 -
4.2.4	Chemische Redoxaustauschreaktion	- 65 -
4.2.5	Temperaturbehandlung ausgewählter Cu _{Kern} Pt _{Schale} -Elektrokatalysatoren.....	- 65 -
4.3	Systematik der Probenbezeichnung	- 66 -
4.4	Elektrochemische Charakterisierung der Kern-Schale-Elektrokatalysatoren	- 68 -
4.4.1	Apparativer Aufbau und Elektrokatalysatorvorbereitung	- 68 -
4.4.2	Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen	- 69 -
4.4.2.1	Zyklovoltammetrie, CO-Oxidation und Rotierende Scheibenelektrode .	- 70 -
4.4.2.2	Sauerstoffentwicklungsreaktion und Methanoxidationsreaktion	- 71 -
4.4.3	Pt- bzw. Pd-spezifische und -massenspezifische Aktivitätsermittlung.....	- 72 -
4.5	Charakterisierung mittels Diffuser-Reflexions-IR-FT-Spektroskopie.....	- 73 -
5	Ergebnisse und Diskussion.....	- 76 -
5.1	Referenzelektrokatalysatoren und Trägermaterialien	- 76 -
5.1.1	Spektroskopische und morphologische Charakterisierung	- 77 -
5.1.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrische sowie röntgenphotoelektronenspektroskopische Charakterisierung	- 77 -
5.1.1.2	DRIFTS und Raman-spektroskopische Untersuchungen.....	- 80 -
5.1.2	Elektrochemische Charakterisierung.....	- 83 -
5.1.2.1	Zyklovoltammetrie	- 83 -

5.1.2.2	Kohlenstoffmonoxidoxidation und Methanoloxidationsreaktion	- 84 -
5.1.2.3	Sauerstoffreduktions- und -entwicklungsreaktion	- 87 -
5.2	Etablieren der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion.....	- 91 -
5.2.1	Betrachtung der kohlenstoff-geträgerten Kupfervorstufen	- 91 -
5.2.1.1	Spektroskopische und morphologische Charakterisierung	- 92 -
5.2.1.2	Elektrochemische Charakterisierung.....	- 97 -
5.2.2	Ermitteln der Potentiale für die potentialunterstützte Redoxaustausch- reaktion.....	- 99 -
5.3	Spektroskopische und Morphologische Charakterisierung der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ - Elektrokatalysatoren.....	- 101 -
5.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrische Charakterisierung.....	- 101 -
5.3.1.1	Potentialabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion	- 102 -
5.3.1.2	Zeitabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion..	- 104 -
5.3.1.3	Trägerabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion sowie der entsprechenden chemischen Redoxaustauschreaktionen.....	- 106 -
5.3.1.4	Temperaturbehandlung.....	- 109 -
5.3.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopischer $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Nachweis.....	- 110 -
5.3.3	Raman-spektroskopische Charakterisierungen	- 114 -
5.3.3.1	$\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren hergestellt durch Redoxaustauschreaktion....	- 114 -
5.3.3.2	Einfluss der Temperaturbehandlung	- 116 -
5.3.4	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie.....	- 117 -
5.3.4.1	Ausgewählte $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren und -Vergleichselektrokata- lysatoren	- 118 -
5.3.4.2	Temperatur-programmierte DRIFTS	- 121 -
5.4	Elektrochemische Charakterisierung der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren... -	- 124 -
5.4.1	Zyklovoltammetrische Charakterisierung	- 124 -
5.4.1.1	Elektrochemischer Nachweis der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur	- 124 -

5.4.1.2	Potentialabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion	- 126 -
5.4.1.3	Zeitabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion..	- 127 -
5.4.1.4	Trägerabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion sowie Vergleich mit den entsprechenden chemischen Redoxaustauschreaktionen	- 129 -
5.4.1.5	Hochtemperaturbehandlung	- 132 -
5.4.2	Kohlenstoffmonoxidoxidationen.....	- 133 -
5.4.2.1	Potentialabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion	- 133 -
5.4.2.2	Trägerabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion.....	- 136 -
5.4.2.3	Hochtemperaturbehandlung	- 138 -
5.4.3	Elektrokatalytische Sauerstoffreduktionsreaktionsaktivitäten	- 139 -
5.4.3.1	Potentialabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion	- 139 -
5.4.3.2	Trägerabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion.....	- 142 -
5.4.3.3	Hochtemperaturbehandlung	- 146 -
5.4.4	Sauerstoffentwicklungsreaktion	- 148 -
5.4.5	Methanoxidationsreaktion.....	- 149 -
5.5	Anwendung der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion auf alternative Kern- und Schalenmetalle	- 152 -
5.5.1	Spektroskopische und morphologische Charakterisierung der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ - und $\text{Fe}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.....	- 152 -
5.5.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrische und röntgenphotoelektronenspektros- kopische Charakterisierung	- 152 -
5.5.1.2	DRIFTS und Raman-spektroskopische Untersuchungen.....	- 156 -
5.5.2	Elektrochemische Charakterisierung der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.....	- 157 -

5.5.2.1	Zyklovoltammetrische Untersuchungen	- 158 -
5.5.2.2	Kohlenstoffmonoxid- und Methanoxidationsreaktion	- 159 -
5.5.2.3	Sauerstoffreduktions- und -entwicklungsreaktion	- 161 -
5.6	Abschlussdiskussion.....	- 164 -
5.6.1	Kupfervorstufen und potentialunterstützte Redoxaustauschreaktion.....	- 164 -
5.6.2	Nachweis der Cu _{Kern} Pt _{Schale} -Struktur und Einführen des „3-Schichtmodells“	- 166 -
5.6.3	Kohlenstoff-geträgerte Cu _{Kern} Pt _{Schale} -Elektrokatalysatoren.....	- 168 -
5.6.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrische Betrachtungen	- 168 -
5.6.3.2	Raman-spektroskopische Betrachtungen	- 170 -
5.6.3.3	Infrarot-spektroskopische Betrachtungen	- 171 -
5.6.3.4	Zyklovoltammetrische Betrachtungen	- 173 -
5.6.3.5	Zyklovoltammetrische Betrachtung der Kohlenmonoxidoxidationen ..	- 174 -
5.6.3.6	Zyklovoltammetrische Betrachtung der Methanoxidationsreaktionen	- 176 -
5.6.3.7	Betrachtungen zur elektrokatalytischen Sauerstoffreduktionsreaktionen	- 177 -
5.6.4	Erweitern der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion auf alternative Kern-Schale-Systeme	- 179 -
6	Zusammenfassung.....	- 180 -
7	Ausblick	- 182 -
8	Literatur	- 183 -
9	Anhang	- 204 -
9.1	Röntgenpulverdiffraktogramme	- 204 -
9.2	Röntgenphotoelektronenspektren.....	- 207 -
9.3	Infrarotspektren	- 209 -
9.4	Raman-Spektren	- 214 -
9.5	Zyklovoltagramme	- 220 -
9.6	Zyklovoltagramme der elektrochemischen Kohlenstoffmonoxidoxidationen ..	- 236 -

9.7	Polarisationskurven	- 243 -
9.8	Linear sweeps der Sauerstoffentwicklungsreaktionen	- 250 -
9.9	Zyklovoltogramme der elektrochemischen Methanoxidationen	- 254 -
9.10	Tabellen	- 269 -
10	Lebenslauf	- 282 -
11	Publikationen	- 286 -

Abkürzungsverzeichnis

AE:	Arbeitselektrode
AFC:	Alkalische Brennstoffzelle(n) (engl.: alkaline fuel cell)
AO:	Atomorbital(e)
AOR:	(elektrochemische) Alkoholoridationsreaktion(en)
ATR:	abgeschwächte Totalreflexion (engl.: attenuated total reflection)
BE:	Bindungsenergie (eV)
BZ:	Brennstoffzelle(n) (engl.: fuel cell, FC)
C:	Industrieruß (Vulcan XC72)
CNT:	Kohlenstoffnanoröhre (engl.: carbon nanotube)
CR:	chemische Redoxaustauschreaktion(en)
DI-Wasser:	deionisiertes Wasser
DFT:	Dichtefunktionaltheorie
DM-BZ:	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl.: direct methanol fuel cell, DMFC)
DRIFTS:	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
ESR:	Elektrochemischer Slurry-Reaktor
FIR:	fernes Infrarot
FT:	Fourier-Transformation
FT-IR:	Fourier-Transformations-Infrarot-(Spektroskopie)
GC:	Glaskohlenstoff (engl.: glassy carbon)
GDL:	Gasdiffusionslage(n)
GE:	Gegenelektrode
GG:	(elektro-)chemisches Gleichgewicht
HER:	Wasserstoffentwicklungsreaktion(en) (engl.: hydrogen evolution reaction)
HOR:	Wasserstoffoxidationsreaktion(en) (engl.: hydrogen oxidation reaction)
H _{UPA} :	Wasserstoff-Unterpotentialabscheidung
ICP-OES:	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (engl.: inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
IR:	Infrarot
IRES:	Infrarot-Emissions-Spektroskopie
LSV:	„linear sweep“ Voltammetrie
M:	Metall in Legierung vorliegend
MCFC:	Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle(n) (engl.: molten carbonate fuel cell)

MEE:	Membran-Elektrodeneinheit(en)
MCT:	Quecksilber-Cadmium-Tellurid
MIR:	mittleres Infrarot
MO:	Molekülorbital(e)
MOR:	(elektrochemische) Methanoxidationsreaktion(en)
NIR:	nahes Infrarot
NP:	Nanopartikel
NR:	Nanostäbchen (engl.: nanorods)
NSTF:	nanostrukturierte Dünnschichtstruktur(en) (engl.: nanostructured thin films)
NT:	Nanoröhren (engl.: nanotubes)
NW:	Nanodrähte (engl.: nanowires)
OC:	oxidierter Industrieruß (oxidertes Vulcan XC72)
OCNT:	oxidierte Kohlenstoffnanoröhre (engl.: oxidized carbon nanotube)
OER:	Sauerstoffentwicklungsreaktion(en) (engl.: oxygen evolution reaction)
ORR:	Sauerstoffreduktionsreaktion(en) (engl.: oxygen reduction reaction)
PAFC:	Phosphorsäure-Brennstoffzelle(n) (engl.: phosphoric acid fuel cell)
PAS:	Photoakustische Spektroskopie
Pd/C:	Industrieruß-geträgertes (Vulcan XC72) Pd
PEM-BZ:	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle(n) (engl.: polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)
PR:	potentialunterstützte Redoxaustauschreaktion(en)
PRP:	Potential während der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion
Pt/C:	Industrieruß-geträgertes (Vulcan XC72) Pt
RE:	Referenzelektrode(en)
RHE:	Reversible Wasserstoffelektrode
RP:	Strompeakausbildung bei Potentialänderung in Richtung negativerer Potentiale bei der elektrochemischen Methanoxidationsreaktion
RSE:	Rotierende Scheibenelektrode(en)
RT:	Raumtemperatur
SHE:	Standard-Wasserstoffelektrode
SOFC:	Festoxid-Brennstoffzelle(n) (engl.: solid oxide fuel cell)
TEM:	Transmissionselektronenmikroskopie
TPDRIFTS:	Temperatur-Programmierte-Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie

USB:	Ultraschallbad
VP:	Strompeakausbildung bei Potentialänderung in Richtung positiverer Potentiale bei der elektrochemischen Methanoloxidationsreaktion
X:	unedleres Metall (gegenüber Pt) bzw. Metall-Pt-Legierung als Kern
XPS:	Röntgenphotoelektronenspektrum
XRD:	Röntgenpulverdiffraktogramm(e)
Y:	unedleres Oberflächenmetallatom (gegenüber Pt)
Z:	allgemein Atom bzw. Molekül
Z ⁺ :	positiv geladenes Ion des Atoms bzw. Moleküls Z
ZV:	Zyklovoltogramm(e)

Symbolverzeichnis und Einheitenverzeichnis

(hkk) :	Miller-Indices des Trisoktaeders
$(hk0)$:	Miller-Indices des Tetrakishexaeders
(hkk) :	Miller-Indices des Trapezoeders
$(hkl), (mno)$:	Miller-Indices bzw. Netzebenschar
*	aktives Zentrum an Metalloberfläche
---	virtuelle Energieniveaus
ΔE^0 :	Spannungsdifferenz der Standardpotentiale von Kathode und Anode
ΔG :	Änderung der Freien Enthalpie / maximale (elektrische) Nutzarbeit ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔH :	Reaktionsenthalpie der Zellreaktion ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\Delta_v H^0$:	Verbrennungsenthalpie unter Standardbedingungen ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔH_v :	Verdampfungsenthalpie von Wasser ($2442 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1} = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$)
ΔS :	Entropieänderung während der Reaktion ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)
Δx :	Spiegelauslenkung
$\Delta_{\phi P}$:	Differenz der Peakpotentiale
Δ_{BE}	Differenz der Bindungsenergien im Photoelektronenspektrum
μ_{el} :	elektrisches Dipolmoment
a :	Anzahl der Atomlagen
A :	geometrische Fläche (m^2)
B :	Levich-Konstante
c_0 :	Eduktkonzentration (O_2) im Elektrolyt ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
D :	Diffusionskoeffizient ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
d :	Netzebenabstand (nm)
E :	auf Referenzelektrode bezogene reversible Spannung (somit Potential) (V)
e :	Photoelektron(en)
e^- :	Elektron(en)
E^0 :	Standardpotential (V)
E_{Anode} :	Elektrodenpotential der Anode (V)
E_B :	Bindungsenergie (eV)
ΔE_{BZ} :	Zellspannung (V)
$ECSA$:	elektrokatalytisch aktive Fläche der Aktivkomponente (cm_{Pt}^2 bzw. cm_{Pd}^2)
$\Delta E_{Elektrolyse}$:	bei der Elektrolyse anzulegende / anliegende Spannung (V)

E_k :	konstant angelegtes Potential, bevor potentialunterstützte Redoxaustauschreaktion gestartet wird (V)
$E_{Kathode}$:	Elektrodenpotential der Kathode (V)
$E_{kin,e}$:	kinetische Energie des emittierten Photoelektrons (J)
ESA :	Fläche gebildet aus sämtlichen Komponenten eines Elektrokatalysators (m^2)
$F(x)$:	Ortsdomäne (Interferogramm-Funktion)
F :	Faraday-Konstante ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$FWHM$:	Halbwertsbreite (engl.: full width at half maximum)
G_{Pt} :	Massenanteil Pt (wt%)
h :	Planck-Konstante ($6,6260755\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)
H_0 :	Brennwert ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
H_u :	Heizwert ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
i :	Gesamtstromdichte an der Elektrode ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
I :	Strom (A) bzw. Gesamtstrom an einer Elektrode (mA)
I_D :	Intensität der kohlenstoff-typischen D-Bande im Raman-Spektrum
I_d :	diffusionslimitierter Strom (mA)
i_d :	diffusionslimitierte Stromdichte ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
I_E :	Ionisierungsenergie (eV)
I_G :	Intensität der kohlenstoff-typischen G-Bande im Raman-Spektrum
i_k :	kinetische Stromdichte ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
I_k :	kinetischer Strom (mA)
$i_{m,RP}$:	Strommaximum des Strompeaks bei Potentialänderung in Richtung negativerer Potentiale bezogen auf die Pt- bzw. Pd-Beladung, bei der Methanoloxidationsreaktion ($\text{mA}\cdot\text{mg}_{Pt}^{-1}$ bzw. $\text{mA}\cdot\text{mg}_{Pd}^{-1}$)
$i_{m,VP}$:	Strommaximum des Strompeaks bei Potentialänderung in Richtung positiverer Potentiale bezogen auf die Pt- bzw. Pd-Beladung, bei der elektrochemischen Methanoloxidationsreaktion ($\text{mA}\cdot\text{mg}_{Pt}^{-1}$ bzw. $\text{mA}\cdot\text{mg}_{Pd}^{-1}$)
i_m :	Pt- bzw. Pd-massenspezifische Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität ($\text{A}\cdot\text{mg}_{Pt}^{-1}$ bzw. $\text{A}\cdot\text{mg}_{Pd}^{-1}$)
I_{RP} :	Strommaximum des Strompeaks bei Potentialänderung in Richtung negativerer Potentiale bei der Methanoloxidationsreaktion (mA)
$i_{s,RP}$:	Strommaximum des Strompeaks bei Potentialänderung in Richtung negativerer Potentiale bezogen auf die ECSA, bei der Methanoloxidationsreaktion ($\text{mA}\cdot\text{cm}_{Pt}^{-2}$ bzw. $\text{mA}\cdot\text{cm}_{Pd}^{-2}$)

$i_{s,VP}$:	Strommaximum des Strompeaks bei Potentialänderung in Richtung positiverer Potentiale bezogen auf die ECSA, bei der Methanoloxidationsreaktion ($\text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ bzw. $\text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pd}}^{-2}$)
i_s :	Pt- bzw. Pd-spezifische Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität ($\text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ bzw. $\text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pd}}^{-2}$)
I_{VP} :	Strommaximum des Strompeaks bei Potentialänderung in Richtung positiverer Potentiale bei der Methanoloxidationsreaktion (mA)
J :	Intensität der gestreuten Strahlung
K :	Formfaktor (in Scherrer-Gleichung)
L :	Kristallitgröße bzw. Größe der kristallinen Domänen (nm)
m_e :	Masse des emittierten Photoelektrons ($9,1093897 \cdot 10^{-31}$ kg)
M_{Pt} :	Beladung Pt (g)
p :	Druck (Pa)
Q_0 :	für eine adsorbierte CO-Monolage pro Flächeneinheit übertragene Ladungsmenge ($420 \mu\text{C} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^2$ für Pt und $330 \mu\text{C} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^2$ für Pd)
Q_{CO} :	übertragene Ladungsmenge während der CO-Oxidation (mC)
Q_i :	Normalkoordinate
r :	Abstand zwischen zwei Atomen (nm)
r_{Pt} :	Pt-Pt-Abstand (nm)
r_{Substrat} :	Abstand zwischen Substratatomen (nm)
$S(\tilde{\nu})$:	Frequenzdomäne (Spektrum-Funktion)
SECSA :	massenspezifische elektrochemisch aktive Oberfläche ($\text{m}_{\text{Pt}}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ bzw. $\text{m}_{\text{Pd}}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$)
T :	Temperatur (K)
t_{CR} :	Dauer der chemischen Redoxaustauschreaktion (min)
t_{PR} :	Dauer der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion (min)
U :	Spannung bzw. Zellspannung (V)
U_{BZ} :	real erreichbare Zellspannung einer Brennstoffzelle (V)
U_{th} :	thermoneutrale Zellspannung abgeleitet vom Brennwert (V)
U'_{th} :	thermoneutrale Zellspannung abgeleitet vom Heizwert (V)
v :	Vorschubspannung ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)
v_e :	Geschwindigkeit des emittierten Photoelektrons ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
w :	Wassergehalt (Massenanteil) des Brennstoffs ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

z :	Zahl der ausgetauschten bzw. übertragenen Elektronen in der entsprechenden Redoxgleichung
α :	Polarisierbarkeit
δ :	Deformationsschwingung
δ_{as} :	asymmetrische Deformationsschwingung
δ_N :	Nernst'sche Diffusionsschicht (cm)
δ_s :	symmetrische Deformationsschwingung
η_{HER} :	Überpotential der Wasserstoffentwicklungsreaktion (V)
η_{HOR} :	Überpotential der Wasserstoffoxidaionsreaktion (V)
η_{OER} :	Überpotential der Sauerstoffentwicklungsreaktion (V)
η_{ORR} :	Überpotential der Sauerstoffreduktionsreaktion (V)
η_{rev} :	thermodynamischer bzw. idealer Wirkungsgrad (%)
θ :	Bragg-Winkel bzw. Beugungswinkel ($^\circ$)
κ :	Viskosität des Elektrolyten ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
λ :	Wellenlänge (nm)
ν_0 :	Anregungsfrequenz (s^{-1})
ν_{as} :	antisymmetrische Schwingung
ν_b :	beliebige, im Vergleich zur Grenzfrequenz höhere Frequenz (s^{-1})
ν_i :	beliebige Frequenz(en) (s^{-1})
ν_s :	symmetrische Schwingung
ν_f :	stoffspezifische Grenzfrequenz (s^{-1})
$\tilde{\nu}$:	Wellenzahl (m^{-1})
Φ :	Austrittsarbeit (eV, dabei ist $1 \text{ eV} = 96,485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,60218 \cdot 10^{-22} \text{ kJ}$)
φ :	Potential
φ_u :	(unteres) Umkehrpotential
φ_u' :	(oberes) Umkehrpotential
ω :	Umdrehungs- bzw. Winkelgeschwindigkeit (s^{-1})

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau und grundlegende Funktionsweise einer PEM-BZ. _____ - 6 -
- Abbildung 3-2: Gegenüberstellung des Wirkungsgrads einer BZ und des Carnot-Prozesses eines Verbrennungsmotors - abgedruckt mit der Erlaubnis von ^[43] und dem Copyright (2004) liegend beim Verlag John Wiley and Sons. _____ - 8 -
- Abbildung 3-3: Strom-Spannungs-Kennlinie einer BZ (A: Leerlaufpotentialbereich; B: Aktivierungsbereich; C: Arbeitsbereich; D: Grenzstrombereich) - entnommen aus ^[55] und geändert. _____ - 11 -
- Abbildung 3-4: Schematische Gegenüberstellung der Strom-Potential-Kurven an Anode (links, HOR und HER) und Kathode (rechts, OER und ORR) sowie der erreichbaren Zellspannung ΔE_{BZ} (blau) und der bei einer Elektrolyse anzulegenden Spannung $\Delta E_{Elektrolyse}$ (rot) (E^0 : Standardpotential; η_{HER} : Überpotential der HER; η_{OER} : Überpotential der OER; η_{HOR} : Überpotential der HOR; η_{ORR} : Überpotential der ORR) - entnommen, abgedruckt sowie geändert mit der Erlaubnis von ^[57] und dem Copyright (2016) liegend beim Verlag Springer. _____ - 12 -
- Abbildung 3-5: Schematische Darstellung eines NP mit Kern-Schale-Struktur (Pt-Atome in Schale (grau); unedleres Metall im Kern (blau)) - entnommen, abgedruckt sowie geändert mit der Erlaubnis von ^[220] und dem Copyright (2013) liegend beim Verlag der American Chemical Society. _____ - 21 -
- Abbildung 3-6: Schematische Darstellung substrat-induzierter kompressibler und dehnender Verformungen der Pt-Pt-Abstände (Pt-Atome (grau / türkis); Substratatom (rot / orange); Sauerstoffatom (weiß); r: interatomarer Abstand) - entnommen, abgedruckt sowie geändert mit der Erlaubnis von ^[57] und dem Copyright (2016) liegend beim Verlag Springer. _____ - 22 -
- Abbildung 3-7: Schematische Darstellung gängiger Herstellungsmethoden für $X_{Kern}Pt_{Schale}$ -NP (Pt (grau); unedleres Metall X (blau)) - entnommen, abgedruckt sowie geändert mit der Erlaubnis von ^[220] und dem Copyright (2013) liegend beim Verlag der American Chemical Society. _____ - 24 -
- Abbildung 3-8: Bragg-Reflexion an einer Netzebene (d: Abstand der Netzebenen; ϑ : Bragg-Winkel) - entnommen aus ^[263]. _____ - 28 -
- Abbildung 3-9: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Röntgenpulverdiffraktometers (ϑ : Bragg-Winkel) - entnommen aus ^[263]. _____ - 29 -
- Abbildung 3-10: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse bei der (a) Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie, (b) der Röntgenphotoelektronenspektroskopie und (c) der Auger-Elektronenspektroskopie - (e: Photoelektron) entnommen aus ^[265] und geändert. _____ - 31 -
- Abbildung 3-11: Schematische Darstellung der grundlegenden Komponenten eines Photoelektronenspektrometers - entnommen aus ^[265]. _____ - 32 -
- Abbildung 3-12: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers - entnommen sowie abgedruckt mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der deutschen Bunsen-Gesellschaft. _____ - 35 -
- Abbildung 3-13: Zusammenhang zwischen der Orts- und Frequenzdomäne einer einzelnen Gauß-Verteilungsfunktion (oben) sowie einer Überlagerung von zwei Gauß-Verteilungsfunktionen (unten) - entnommen sowie abgedruckt mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der Deutschen Bunsen-Gesellschaft. _____ - 36 -

Abbildung 3-14: Grundlegende Typen der IR-Spektroskopie: Transmission, ATR, PAS, IRES, DRIFTS - entnommen sowie abgedruckt mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.	- 37 -
Abbildung 3-15: Streuverhalten der IR-Strahlung an einer pulverförmigen Probe - entnommen sowie abgedruckt mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.	- 37 -
Abbildung 3-16: Schematische Darstellung der bei DRIFTS auftretenden gerichteten Fresnelreflexion (schwarz), diffusen Fresnelreflexion (rot) und dem KM-Modell entsprechenden Reflexion (grün) – entnommen, abgedruckt sowie geändert mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.	- 38 -
Abbildung 3-17: Schema des Strahlengangs im „Praying-Mantis TM “-Spiegelsystem - entnommen sowie abgedruckt mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.	- 39 -
Abbildung 3-18: Schematische Erläuterung des Raman-Effekts im Vergleich zu einem Adsorptionsprozess (---: virtuelle Energieniveaus) - entnommen aus ^[271] .	- 40 -
Abbildung 3-19: Schematischer Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode bei der Dreieckspannungsmethode (φ : Potential; t: Zeit).	- 42 -
Abbildung 3-20: ZV von industrieruß-geträgerten Pt-NP in N ₂ gespülter 0,10 M HClO ₄ mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (E: Potential; I: Strom).	- 43 -
Abbildung 3-21: Pt-Deckschichtdiagramm in N ₂ gespülter 0,10 M HClO ₄ mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (A: Wasserstoffbereich; B: Doppelschichtbereich; C: Sauerstoffbereich; E: Potential; I: Strom) - ergänzt nach ^[45] .	- 44 -
Abbildung 3-22: Deckschichtdiagramme (H-Adsorptionsbereich) von den Pt-Einkristallflächen (110), (100) und (111) in He gespülter 0,5 M H ₂ SO ₄ mit $v = k.A.$ - abgedruckt mit der Erlaubnis von ^[283] und dem Copyright (1985) liegend beim Verlag Elsevier.	- 46 -
Abbildung 3-23: CO-Oxidation an Pt/C in N ₂ gesättigter 0,10 M HClO ₄ mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (1. ZV: CO-Oxidation (rot); 2. ZV: charakteristisches Pt-ZV (schwarz); E: Potential; I: Strom).	- 48 -
Abbildung 3-24: ZV-Verlauf der MOR an Pt/C in N ₂ gesättigter 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M MeOH-Elektrolytlösung mit den Strommaxima I_{VP} und I_{RP} bei $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (rote Pfeile: Scanrichtung während der Potentialänderung zu positiveren Potentialen; blaue Pfeile: Scanrichtung während der Potentialänderung zu negativeren Potentialen; VP: Strompeak, der sich während der Potentialänderung in Richtung positiverer Potentiale ausbildet; RP: Strompeak, der sich während der Potentialänderung in Richtung negativerer Potentiale ausbildet; I: Strom; E: Potential).	- 49 -
Abbildung 3-25: Schematische Darstellung der diskutierten MOR-Mechanismen (1: gekürzter Mechanismus über reaktives Intermediat; 2-4: Mechanismus über „CO-spectator-species“; 5: Adsorption von möglichen Anionen A _{ad}) - entnommen aus ^[299] und geändert.	- 51 -
Abbildung 3-26: Schematische Darstellung der Konvektion des Elektrolyten an einer als AE dienenden Rotierenden Scheibenelektrode.	- 52 -

Abbildung 3-27: Polarisationskurven von industrieruß-geträgerten Pt (Pt/C) bei $\omega = 400$ (grün), 900 (rot) und $1600 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ (blau) in O_2 gesättigter $0,10 \text{ M}$ Perchlorsäure $v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (A: Diffusionskontrollierter Bereich; B: Mischbereich; C: kinetisch kontrollierter Bereich).	- 53 -
Abbildung 4-1: Temperaturbehandlung und anschließendes kontrolliertes Passivieren der Kupfervorstufe Cu/C_A .	- 60 -
Abbildung 4-2: Schematische Darstellung des Elektrochemischen Slurry-Reaktors mit den entsprechenden Bauteilen.	- 62 -
Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der ESR-Arbeits Elektrode mit allen notwendigen Abmessungen einschließlich der isolierenden Acryllackschicht.	- 63 -
Abbildung 4-4: Temperaturbehandlungen ausgewählter $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.	- 66 -
Abbildung 4-5: Systematik der Probenbezeichnung der durch PR hergestellten kohlenstoff-geträgerten Kern-Schale-Elektrokatalysatoren.	- 67 -
Abbildung 4-6: Systematik der Probenbezeichnung der durch CR hergestellten kohlenstoff-geträgerten Kern-Schale-Elektrokatalysatoren.	- 67 -
Abbildung 4-7: Apparativer Aufbau der elektrochemischen Messzelle (AE: Arbeits Elektrode; GE: Gegenelektrode; RE: Referenzelektrode).	- 68 -
Abbildung 4-8: Apparativer Aufbau der elektrochemischen MOR-Messzelle (AE: Arbeits Elektrode; GE: Gegenelektrode; RE: Referenzelektrode).	- 71 -
Abbildung 4-9: Schematischer Aufbau eines IR-Spektrometers mit extern angeordneten Zubehör (a: FT-IR-Spektrometer; b: interner Probenraum; c: Spiegelraum; d: externer Probenraum; e: Detektorraum; f: „Praying-Mantis TM “-Spiegelsystem; g: DRIFTS-Messzelle; MCT-Detektor) - entnommen sowie abgedruckt mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.	- 73 -
Abbildung 4-10: Skizzenhafte Darstellung des "Praying-Mantis TM "-Spiegelsystems - entnommen aus ^[278] .	- 73 -
Abbildung 4-11: „Praying-Mantis TM “ mit temperierbarer DRIFTS-Reaktormesszelle (links) und rotierbaren Probenteller (rechts) - fotografiert und bearbeitet in Absprache mit der AG Roth (Freie Universität Berlin).	- 74 -
Abbildung 5-1: XRD der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau) mit den Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) und elementares Pd (schwarz-gestrichelt).	- 78 -
Abbildung 5-2: XPS-4f-Detailscan des Referenzelektrokatalysators Pt/C (rot) mit den charakteristischen 4f-Signallagen (schwarze Linien) ^[268] und BE-Differenz (Δ_{BE}) ^[268] .	- 79 -
Abbildung 5-3: XPS-3d-Detailscan des Referenzelektrokatalysators Pd/C (blau) mit den charakteristischen 3d-Signallagen (schwarze Linien) ^[268] und BE-Differenz (Δ_{BE}) ^[268] .	- 79 -
Abbildung 5-4: IR-Absorptionsspektren von an den Referenzelektrokatalysatoren Pt/C bzw. Pd/C adsorbierten Kohlenstoffmonoxid (CO adsorbiert an Pt/C (rot); Pt/C ohne CO (grün); CO adsorbiert an Pd/C (blau); Pd/C ohne CO (lila)) mit spezifischen CO-Bandenlagen (schwarze Linien) ^[319] .	- 81 -
Abbildung 5-5: Raman-Spektren der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau) sowie der Trägermaterialien C (grün), OC (lila), CNT (orange) und OCNT (braun) mit der kohlenstoff-typischen D- und G-Bandenlage (schwarze Linien ^[281,282]).	- 82 -
Abbildung 5-6: ZV der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau) in N_2 gesättigter $0,10 \text{ M}$ Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).	- 83 -

Abbildung 5-7: ZV der Trägermaterialien C (rot), OC (blau), CNT (grün) und OCNT (lila) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).	- 84 -
Abbildung 5-8: CO-Oxidation an den Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).	- 85 -
Abbildung 5-9: ZV der Methanoloxidation an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C in N_2 gesättigter 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M MeOH-Elektrolytlösung mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (I: auf elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche bezogene Stromstärke bzw. Pt-massenspezifische Stromstärke (kleines Bild); 2. ZV (rot); 10. ZV (blau); 100. ZV (grün)).	- 86 -
Abbildung 5-10: Methanoloxidation an dem Referenzelektrokatalysator Pd/C in N_2 gesättigter 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M MeOH-Elektrolytlösung mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (I: auf elektrochemisch aktive Pd-Oberfläche bezogene Stromstärke bzw. Pd-massenspezifische Stromstärke (kleines Bild); 2. ZV (rot); 10. ZV (blau); 100. ZV (grün)).	- 87 -
Abbildung 5-11: Polarisationskurven der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau) sowie der Trägermaterialien C (grün), OC (lila), CNT (orange) und OCNT (braun) in O_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $\omega = 900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$).	- 88 -
Abbildung 5-12: Linear sweeps zur Untersuchung der OER an den Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau) sowie der Trägermaterialien C (grün), OC (lila), CNT (orange) und OCNT (braun) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).	- 90 -
Abbildung 5-13: XRD der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/C _A (blau) und Cu/C _{Ap} (grün) mit den Reflexlagen für CuO (schwarz-gestrichelt), Cu ₂ O (schwarz-gepunktet) und elementares Cu (schwarz).	- 92 -
Abbildung 5-14: XRD der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/OC (blau), Cu/CNT (grün) und Cu/OCNT (lila) mit den Reflexlagen für CuO (schwarz-gestrichelt), Cu ₂ O (schwarz-gepunktet) und elementares Cu (schwarz).	- 95 -
Abbildung 5-15: Raman-Spektren der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/OC (blau), Cu/CNT (grün) und Cu/OCNT (lila) mit der kohlenstoff-typischen D- und G-Bandenlage (schwarze Linien ^[281,282]).	- 96 -
Abbildung 5-16: ZV der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/C _A (blau) und Cu/C _{Ap} (grün) mit den jeweiligen nach ^[371-373] abgeleiteten Oxidationsstufenänderungen in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).	- 97 -
Abbildung 5-17: ZV der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/OC (blau), Cu/CNT (grün) und Cu/OCNT (lila) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).	- 98 -
Abbildung 5-18: ZV der Kupfervorstufe Cu/C in N_2 gesättigter 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt-Salzlösung zur Bestimmung des möglichen PR-Bereichs (grün) unter Berücksichtigung des Cu-Oxidationsbereichs (rot) und selektiven Pt-Reduktionsbereichs (blau) sowie der Angabe des Potentials E_k ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).	- 100 -
Abbildung 5-19: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P6-20 (grün), -P5-20 (blau), -P4-20 (rot), -P3-20 (braun), -P2-20 (orange) und -P1-20 (lila) mit den Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) sowie für elementares Cu (schwarz gestrichelt).	- 103 -
Abbildung 5-20: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-10 (grau), -P4-20 (rot), -P4-40 (blau), -P4-60 (grün), -P4-80 (lila), -P4-100 (orange) und -P4-120 (braun) mit den Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) sowie für elementares Cu (schwarz gestrichelt).	- 105 -
Abbildung 5-21: Vergleich der XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) sowie Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) mit den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot	

gestrichelt), Cu@Pt/OC-C20 (blau gestrichelt), Cu@Pt/CNT-C20 (grün gestrichelt) und Cu@Pt/OCNT-C20 (lila gestrichelt) unter Bezugnahme auf die Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) sowie für elementares Cu (schwarz gestrichelt). _____ - 107 -

Abbildung 5-22: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -P4-20-T800 (blau) sowie -P4-20-T950 (grün) im Vergleich zu den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20-T600 (lila), -C20-T800 (orange) und -C20-T950 (braun) in Bezug zu den Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) sowie für elementares Cu (schwarz gestrichelt). _____ - 109 -

Abbildung 5-23: XPS-Detailscans der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) sowie Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) mit den charakteristischen Signallagen für elementares Cu (schwarz gestrichelt)^[268] sowie für elementares Pt (schwarze Linien)^[268] und deren jeweiligen BE-Differenzen (Δ_{BE})^[268]. _____ - 111 -

Abbildung 5-24: XPS-Detailscans der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot-gestrichelt), Cu@Pt/OC-C20 (blau-gestrichelt), Cu@Pt/CNT-C20 (grün-gestrichelt) sowie Cu@Pt/OCNT-C20 (lila-gestrichelt) mit den charakteristischen Signallagen für elementares Cu (schwarz gestrichelt)^[268] sowie für elementares Pt (schwarze Linien)^[268] und deren jeweiligen BE-Differenzen (Δ_{BE})^[268]. _____ - 111 -

Abbildung 5-25: Raman-Spektren der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) in Gegenüberstellung mit deren Vergleichselektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot gestrichelt), Cu@Pt/OC-C20 (blau gestrichelt), Cu@Pt/CNT-C20 (grün gestrichelt) sowie Cu@Pt/OCNT-C20 (lila gestrichelt) mit der für Kohlenstoff typischen D- bzw. G-Bandenlage (schwarze Linien^[281,282]). _____ - 115 -

Abbildung 5-26: Raman-Spektren der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -P4-20-T800 (blau), -P4-20-T950 (grün) im Vergleich zu den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20-T600 (rot gestrichelt), -C20-T800 (blau gestrichelt) und -C20-T950 (grün gestrichelt) mit der für Kohlenstoff typischen D- bzw. G-Bandenlage (schwarze Linien^[281,282]). _____ - 116 -

Abbildung 5-27: Durch DRIFTS ermitteltes IR-Absorptionspektrum an KBr (mit denen durch Feuchte verursachten Banden^[380,381]). _____ - 118 -

Abbildung 5-28: IR-Absorptionsspektren von an Cu@Pt/C-P4-20 (rot), an Cu@Pt/C-P5-20 (blau), an Cu@Pt/C-C20 (grün), an Cu@Pt/OC-P4-20 (lila) sowie an Pt/C adsorbierten (schwarz) CO mit den spezifischen CO-Bandenlagen (schwarze Linien^[319]) in Bezug zu CO freien Pt/C (grau). _____ - 119 -

Abbildung 5-29: IR-Absorptionsspektren von an Pt/C adsorbierten CO bei 25 °C (rot), 50 °C (blau), 75 °C (grün), 100 °C (lila), 125 °C (orange) und 150 °C (braun) mit den spezifischen CO-Bandenlagen (schwarze Linien^[319]) in Bezug zu CO freien Pt/C bei 25 °C (grau). _____ - 121 -

Abbildung 5-30: IR-Absorptionsspektren von an Cu@Pt/C-P4-20 adsorbierten CO bei 25 °C (rot), 50 °C (blau), 75 °C (grün), 100 °C (lila), 125 °C (orange) und 150 °C (braun) mit den spezifischen CO-Bandenlagen (schwarze Linien^[319]) in Bezug zu CO freien Cu@Pt/C-P4-20 bei 25 °C (grau). _____ - 122 -

Abbildung 5-31: ZV als elektrochemischer Nachweis der Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Struktur an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (rot-gestrichelt: vor Aktivierung; rot: nach Aktivierung) sowie zum Vergleich der nicht geschlossenen Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Struktur am Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-10 (schwarz-gestrichelt: vor

Aktivierung; schwarz: nach Aktivierung) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des möglichen Kupferoxidationsbereichs. _____	- 125 -
Abbildung 5-32: ZV der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 (lila), -P2-20 (orange), -P3-20 (braun), -P4-20 (rot), -P5-20 (blau) und -P6-20 (grün) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Pt-O-Reduktionsbereichs. _____	- 126 -
Abbildung 5-33: ZV der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), -P4-40 (blau), -P4-60 (grün) und -P4-120 (braun) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Pt-O-Reduktionsbereichs (Lage des Pt-O-Reduktionsmaxima von Cu@Pt/C-P4-20: rot gestrichelt). _____	- 128 -
Abbildung 5-34: ZV der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) in Gegenüberstellung zu ihren Vergleichselektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot-gestrichelt), Cu@Pt/OC-C20 (blau-gestrichelt), Cu@Pt/CNT-C20 (grün-gestrichelt) und Cu@Pt/OCNT-C20 (lila-gestrichelt) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). _____	- 130 -
Abbildung 5-35: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (rot) und seines Vergleichselektrokatalysators Cu@Pt/C-C20 (blau) sowie des Referenzelektrokatalysators Pt/C (schwarz) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Pt-O-Reduktionsbereichs (Lage des Pt-O-Reduktionsmaxima: Cu@Pt/C-P4-20 (rot gestrichelt); Cu@Pt/C-C20 (blau-gestrichelt); Pt/C (schwarz-gestrichelt)). _____	- 131 -
Abbildung 5-36: ZV der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -T800 (blau), -T950 (grün) und Cu@Pt/C-P4-20 (rot-gestrichelt) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des H-Adsorptions- und H-Desorptionsbereichs. _____	- 132 -
Abbildung 5-37: CO-Oxidation an den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 (lila), -P4-20 (rot), -P5-20 (blau) und -P6-20 (grün) und dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz-gestrichelt) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). _____	- 134 -
Abbildung 5-38: CO-Oxidation an den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) sowie Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) und dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz-gestrichelt) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). _____	- 137 -
Abbildung 5-39: CO-Oxidation an den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -T800 (blau), -T950 (grün) sowie Cu@Pt/C-P4-20 (rot-gestrichelt) und dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz-gestrichelt) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). _____	- 138 -
Abbildung 5-40: Polarisationskurven der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 (lila), -P2-20 (orange), -P3-20 (braun), -P4-20 (rot), -P5-20 (blau) und -P6-20 (grün) sowie des Referenzelektrokatalysators Pt/C (schwarz) in O_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs. _____	- 140 -
Abbildung 5-41: Polarisationskurven der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT (lila) sowie des Referenzelektrokatalysators Pt/C (schwarz) in O_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs. _____	- 143 -
Abbildung 5-42: Polarisationskurven der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/C-C20 (blau) und des Referenzelektrokatalysators Pt/C (schwarz) in O_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs. _____	- 145 -

Abbildung 5-43: Polarisationskurven der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -T800 (blau) und -T950 (grün) sowie des Ursprungselektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (rot-gestrichelt) in O₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs. - 146 -

Abbildung 5-44: LSV zur Untersuchung der OER an den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) in Bezug zu den Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz) sowie den Trägermaterialien C (rot-gestrichelt), OC (blau-gestrichelt), CNT (grün-gestrichelt) und OCNT (lila-gestrichelt) in N₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs der OER ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). _____ - 148 -

Abbildung 5-45: MOR (jeweils 10. ZV gezeigt) an den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) in Gegenüberstellung zu dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz) in N₂ gesättigter 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M MeOH-Elektrolytlösung mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (I: auf elektrokatalytisch aktive Pt-Oberfläche bezogene Stromstärke bzw. Pt-massenspezifische Stromstärke (kleines Bild)). _____ - 150 -

Abbildung 5-46: XRD des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-P3-20 (rot) und dessen Vergleichselektrokatalysators Fe@Pt/C-C20 (blau) mit den Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) sowie elementares Fe (schwarz-gestrichelt) und Fe₂O₃ (schwarz-gepunktet) . _____ - 153 -

Abbildung 5-47: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pd/C-P7-20 (grün), -P8-20 (rot), -P9-20 (blau) und Cu@Pd/C-C20 (lila) mit den Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) sowie elementares Cu (schwarz-gestrichelt) und CuO bzw. CuO₂ (schwarz-gepunktet) . _____ - 154 -

Abbildung 5-48: XPS des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (rot) und dessen Vergleichselektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (blau) mit den charakteristischen Signallagen für elementares Cu (schwarz gestrichelt) ^[268] sowie für elementares Pd (schwarze Linien) ^[268] und deren jeweiligen BE-Differenzen (Δ_{BE}) ^[268]. _____ - 155 -

Abbildung 5-49: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pd-P8-20 (rot) und dessen Vergleichselektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (blau) sowie des Trägermaterials C (schwarz gestrichelt) mit der kohlenstoff-typischen D- und G-Bandenlage (schwarze Linien ^[281,282]). _____ - 156 -

Abbildung 5-50: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (rot) sowie dessen Vergleichselektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (blau) und des Referenzelektrokatalysators Pd/C (schwarz) in N₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Potentialbereichs 0,560 - 1,200 V vs. RHE. _____ - 158 -

Abbildung 5-51: CO-Oxidation an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 sowie dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (blau) und dem Referenzelektrokatalysator Pd/C (schwarz) in N₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). _____ - 159 -

Abbildung 5-52: MOR (jeweils 10. ZV gezeigt) an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (rot) sowie dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (blau) und dem Referenzelektrokatalysator Pd/C (schwarz) in N₂ gesättigter 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M MeOH-Elektrolytlösung mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (I: auf elektrokatalytisch aktive Pd-Oberfläche bezogene Stromstärke bzw. Pd-massenspezifische Stromstärke (kleines Bild)) . _____ - 160 -

Abbildung 5-53: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (rot) sowie dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (blau) und des Referenzelektrokatalysator Pd/C (schwarz) in O₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs. _____ - 161 -

Abbildung 5-54: LSV zur Untersuchung der OER an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (rot) sowie dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (blau) und des Referenzelektrokatalysators Pd/C (schwarz) sowie des Trägermaterials C (schwarz gepunktet) in N ₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs der OER ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).	- 163 -
Abbildung 5-55: Modellhafte Darstellung eines Cu _{kern} Pt _{Schale} -NP mit „3-Schichtstruktur“.	- 167 -
Abbildung 9-1: XRD der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/C _A (blau) und Cu/C _{Ap} (grün).	- 204 -
Abbildung 9-2: XRD der Kupfervorstufen Cu/OC (rot), Cu/CNT (blau) und Cu/OCNT (grün).	- 204 -
Abbildung 9-3: XRD der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau).	- 204 -
Abbildung 9-4: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 (rot), -P2-20 (blau) und -P3-20 (grün).	- 204 -
Abbildung 9-5: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), -P5-20 (blau) und -P6-20 (grün).	- 204 -
Abbildung 9-6: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-10 (rot), -P4-20 (blau), -P4-40 (grün) und -P4-60 (lila).	- 204 -
Abbildung 9-7: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-80 (rot), -P4-100 (blau) und -P4-120 (grün).	- 205 -
Abbildung 9-8: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/OC-P4-20 (rot), Cu@Pt/CNT-P4-20 (blau) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (grün).	- 205 -
Abbildung 9-9: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C10 (rot), -C20 (blau), -C40 (grün) und -C60 (lila).	- 205 -
Abbildung 9-10: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C80 (rot), -C100 (blau) und -C120 (grün).	- 205 -
Abbildung 9-11: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/OC-C20 (rot), Cu@Pt/CNT-C20 (blau) und Cu@Pt/OCNT-C20 (grün).	- 205 -
Abbildung 9-12: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -T800 (blau) und -T950 (grün).	- 205 -
Abbildung 9-13: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20-T600 (rot), -T800 (blau) und -T950 (grün).	- 206 -
Abbildung 9-14: XRD der Eisenvorstufe Fe/C (rot) und der Proben Fe@Pt/C-P3-20 (blau) sowie Fe@Pt/C-C20 (grün).	- 206 -
Abbildung 9-15: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pd/C-P9-20 (rot), -P8-20 (blau), -P7-20 (grün) und -C20 (lila).	- 206 -
Abbildung 9-16: XPS der Kupfervorstufen Cu/C (rot) und Cu/OC (blau).	- 207 -
Abbildung 9-17: XPS der Kupfervorstufen Cu/CNT (rot) und Cu/OCNT (blau).	- 207 -
Abbildung 9-18: XPS der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau).	- 207 -
Abbildung 9-19: XPS der Trägermaterialien C (rot), OC (blau), CNT (grün) und OCNT (lila).	- 207 -
Abbildung 9-20: XPS-Cu2p-Detailscan der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila).	- 207 -
Abbildung 9-21: XPS-Pt4f-Detailscan der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila).	- 207 -
Abbildung 9-22: XPS-Cu2p-Detailscan der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot), Cu@Pt/OC-C20 (blau), Cu@Pt/CNT-C20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-C20 (lila).	- 208 -
Abbildung 9-23: XPS-Pt4f-Detailscan der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot), Cu@Pt/OC-C20 (blau), Cu@Pt/CNT-C20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-C20 (lila).	- 208 -
Abbildung 9-24: XPS-Fe2p-Detailscan der Eisenvorstufe Fe/C (rot) sowie der Elektrokatalysatoren Fe@Pt/C-P3-20 (blau) und Fe@Pt/C-C20 (grün).	- 208 -

Abbildung 9-25: XPS-Pt4f-Detailscan der Elektrokatalysatoren Fe@Pt/C-P3-20 (rot) und Fe@Pt/C-C20 (blau).	- 208 -
Abbildung 9-26: XPS-Cu2p-Detailscan der Elektrokatalysatoren Cu@Pd/C-P8-20 (rot) und Cu@Pd/C-C20 (blau).	- 208 -
Abbildung 9-27: XPS-Pd3d-Detailscan der Elektrokatalysatoren Cu@Pd/C-P8-20 (rot) und Cu@Pd/C-C20 (blau).	- 208 -
Abbildung 9-28: IR-Absorptionsspektren des an den Referenzelektrokatalysator Pt/C adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Pt/C ohne adsorbiertes CO (schwarz)).	- 209 -
Abbildung 9-29: IR-Absorptionsspektren des an den Referenzelektrokatalysator Pt/C adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Pt/C ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.	- 209 -
Abbildung 9-30: IR-Absorptionsspektren des an den Referenzelektrokatalysator Pd/C adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Pd/C ohne adsorbiertes CO (schwarz)).	- 209 -
Abbildung 9-31: IR-Absorptionsspektren des an den Referenzelektrokatalysator Pd/C adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Pd/C ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.	- 209 -
Abbildung 9-32: IR-Absorptionsspektren des an den Referenzelektrokatalysator Pt/C adsorbierten CO (25 °C (rot); 50 °C (blau); 75 °C (grün); 100 °C (lila); 125 °C (orange); 150 °C (braun); Pt/C ohne adsorbiertes CO bei 25 °C (schwarz)).	- 210 -
Abbildung 9-33: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 adsorbierten CO (25 °C (rot); 50 °C (blau); 75 °C (grün); 100 °C (lila); 125 °C (orange); 150 °C (braun); Cu@Pt/C-P4-20 ohne adsorbiertes CO bei 25 °C (schwarz)).	- 210 -
Abbildung 9-34: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-P4-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)).	- 210 -
Abbildung 9-35: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-P4-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.	- 210 -
Abbildung 9-36: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P5-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-P5-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)).	- 211 -
Abbildung 9-37: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P5-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-P5-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.	- 211 -
Abbildung 9-38: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-C20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)).	- 211 -
Abbildung 9-39: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-C20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.	- 211 -

Abbildung 9-40: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-P4-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/OC-P4-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)).	- 212 -
Abbildung 9-41: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-P4-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/OC-P4-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.	- 212 -
Abbildung 9-42: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pd/C-P8-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)).	- 212 -
Abbildung 9-43: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pd/C-P8-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.	- 212 -
Abbildung 9-44: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pd/C-C20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)).	- 213 -
Abbildung 9-45: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pd/C-C20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.	- 213 -
Abbildung 9-46: IR-Absorptionsspektrum an KBr (schwarz).	- 213 -
Abbildung 9-47: Raman-Spektren der Kupfervorstufe Cu/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 214 -
Abbildung 9-48: Raman-Spektren der Kupfervorstufe Cu/C _A (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 214 -
Abbildung 9-49: Raman-Spektren der Kupfervorstufe Cu/C _{Ap} (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 214 -
Abbildung 9-50: Raman-Spektren der Kupfervorstufe Cu/OC (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 214 -
Abbildung 9-51: Raman-Spektren der Kupfervorstufe Cu/CNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 214 -
Abbildung 9-52: Raman-Spektren der Kupfervorstufe Cu/OCNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 214 -
Abbildung 9-53: Raman-Spektren des Referenz-elektrokatalysators Pt/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 215 -
Abbildung 9-54: Raman-Spektren des Referenz-elektrokatalysators Pd/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 215 -
Abbildung 9-55: Raman-Spektren des Trägermaterials C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 215 -
Abbildung 9-56: Raman-Spektren des Trägermaterials OC (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 215 -

Abbildung 9-57: Raman-Spektren des Trägermaterials CNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 215 -
Abbildung 9-58: Raman-Spektren des Trägermaterials OCNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 215 -
Abbildung 9-59: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 216 -
Abbildung 9-60: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 216 -
Abbildung 9-61: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 216 -
Abbildung 9-62: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 216 -
Abbildung 9-63: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 216 -
Abbildung 9-64: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 216 -
Abbildung 9-65: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 217 -
Abbildung 9-66: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/OCNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 217 -
Abbildung 9-67: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 217 -
Abbildung 9-68: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 217 -
Abbildung 9-69: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 217 -
Abbildung 9-70: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 217 -
Abbildung 9-71: Raman-Spektren der Eisenvorstufe Fe/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 218 -
Abbildung 9-72: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 218 -
Abbildung 9-73: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 218 -
Abbildung 9-74: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P7-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 218 -
Abbildung 9-75: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 218 -

Abbildung 9-76: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P9-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 218 -
Abbildung 9-77: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 219 -
Abbildung 9-78: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 219 -
Abbildung 9-79: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 219 -
Abbildung 9-80: ZV der Kupfervorstufe Cu/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	___	- 220 -
Abbildung 9-81: ZV der Kupfervorstufe Cu/C _A (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	___	- 220 -
Abbildung 9-82: ZV der Kupfervorstufe Cu/C _{Ap} (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_	- 220 -
Abbildung 9-83: ZV der Kupfervorstufe Cu/OC (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_	- 220 -
Abbildung 9-84: ZV der Kupfervorstufe Cu/CNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).		- 221 -
Abbildung 9-85: ZV der Kupfervorstufe Cu/OCNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 221 -
Abbildung 9-86: ZV des Referenzelektrokatalysators Pt/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 221 -
Abbildung 9-87: ZV des Referenzelektrokatalysators Pd/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 221 -
Abbildung 9-88: ZV des Trägermaterials C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 221 -
Abbildung 9-89: ZV des Trägermaterials OC (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	___	- 221 -
Abbildung 9-90: ZV des Trägermaterials CNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	___	- 222 -
Abbildung 9-91: ZV des Trägermaterials OCNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_	- 222 -
Abbildung 9-92: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P1-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	_____	- 222 -
Abbildung 9-93: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P1-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	_____	- 222 -
Abbildung 9-94: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P2-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	_____	- 222 -
Abbildung 9-95: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P2-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	_____	- 222 -
Abbildung 9-96: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	_____	- 223 -
Abbildung 9-97: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	_____	- 223 -
Abbildung 9-98: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	_____	- 223 -
Abbildung 9-99: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	_____	- 223 -

Abbildung 9-100: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P5-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 223 -
Abbildung 9-101: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P5-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 223 -
Abbildung 9-102: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P6-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 224 -
Abbildung 9-103: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P6-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 224 -
Abbildung 9-104: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 224 -
Abbildung 9-105: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 224 -
Abbildung 9-106: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 224 -
Abbildung 9-107: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 224 -
Abbildung 9-108: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 225 -
Abbildung 9-109: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 225 -
Abbildung 9-110: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 225 -
Abbildung 9-111: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 225 -
Abbildung 9-112: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 225 -
Abbildung 9-113: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 225 -
Abbildung 9-114: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 226 -
Abbildung 9-115: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 226 -
Abbildung 9-116: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 226 -
Abbildung 9-117: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 226 -
Abbildung 9-118: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 226 -

Abbildung 9-119: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 226 -
Abbildung 9-120: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 227 -
Abbildung 9-121: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 227 -
Abbildung 9-122: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 227 -
Abbildung 9-123: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 227 -
Abbildung 9-124: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 227 -
Abbildung 9-125: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 227 -
Abbildung 9-126: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 228 -
Abbildung 9-127: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 228 -
Abbildung 9-128: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 228 -
Abbildung 9-129: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 228 -
Abbildung 9-130: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 228 -
Abbildung 9-131: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 228 -
Abbildung 9-132: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 229 -
Abbildung 9-133: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 229 -
Abbildung 9-134: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 229 -
Abbildung 9-135: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 229 -
Abbildung 9-136: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 229 -
Abbildung 9-137: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 229 -

Abbildung 9-138: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 230 -
Abbildung 9-139: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 230 -
Abbildung 9-140: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/OCNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 230 -
Abbildung 9-141: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/OCNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 230 -
Abbildung 9-142: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 230 -
Abbildung 9-143: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 230 -
Abbildung 9-144: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 231 -
Abbildung 9-145: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 231 -
Abbildung 9-146: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 231 -
Abbildung 9-147: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 231 -
Abbildung 9-148: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 231 -
Abbildung 9-149: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 231 -
Abbildung 9-150: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 232 -
Abbildung 9-151: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 232 -
Abbildung 9-152: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 232 -
Abbildung 9-153: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 232 -
Abbildung 9-154: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P7-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 232 -
Abbildung 9-155: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P7-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.	- 232 -
Abbildung 9-156: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.	- 233 -

Abbildung 9-157: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung. _____	- 233 -
Abbildung 9-158: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P9-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung. _____	- 233 -
Abbildung 9-159: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P9-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung. _____	- 233 -
Abbildung 9-160: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung. _____	- 233 -
Abbildung 9-161: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung. _____	- 233 -
Abbildung 9-162: ZV des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung. _____	- 234 -
Abbildung 9-163: ZV des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung. _____	- 234 -
Abbildung 9-164: ZV des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung. _____	- 234 -
Abbildung 9-165: ZV des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung. _____	- 234 -
Abbildung 9-166: ZV der Eisenvorstufe Fe/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)). ____	- 234 -
Abbildung 9-167: Zehn ZV von Cu/C in N ₂ gesättigter 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt-Salzlösung zur Bestimmung des möglichen PR-Bereichs und Potentials E_k ($v=0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). _____	- 235 -
Abbildung 9-168: Zehn ZV von Cu/C in N ₂ gesättigter 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pd-Salzlösung zur Bestimmung des möglichen PR-Bereichs und Potentials E_k ($v=0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). _____	- 235 -
Abbildung 9-169: Zehn ZV von Fe/C in N ₂ gesättigter 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt-Salzlösung zur Bestimmung des möglichen PR-Bereichs und Potentials E_k ($v=0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). _____	- 235 -
Abbildung 9-170: ZV der CO-Oxidationen an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)). _____	- 236 -
Abbildung 9-171: ZV der CO-Oxidationen an dem Referenzelektrokatalysator Pd/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)). _____	- 236 -
Abbildung 9-172: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P1-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)). _____	- 236 -
Abbildung 9-173: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P2-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)). _____	- 236 -
Abbildung 9-174: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)). _____	- 237 -
Abbildung 9-175: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)). _____	- 237 -
Abbildung 9-176: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P5-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)). _____	- 237 -

Abbildung 9-177: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P6-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 237 -
Abbildung 9-178: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 237 -
Abbildung 9-179: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 237 -
Abbildung 9-180: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 238 -
Abbildung 9-181: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 238 -
Abbildung 9-182: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 238 -
Abbildung 9-183: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 238 -
Abbildung 9-184: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 238 -
Abbildung 9-185: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 238 -
Abbildung 9-186: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 239 -
Abbildung 9-187: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 239 -
Abbildung 9-188: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 239 -
Abbildung 9-189: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 239 -
Abbildung 9-190: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 239 -
Abbildung 9-191: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 239 -
Abbildung 9-192: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 240 -
Abbildung 9-193: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 240 -
Abbildung 9-194: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 240 -
Abbildung 9-195: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 240 -

Abbildung 9-196: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 240 -
Abbildung 9-197: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 240 -
Abbildung 9-198: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 241 -
Abbildung 9-199: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 241 -
Abbildung 9-200: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 241 -
Abbildung 9-201: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 241 -
Abbildung 9-202: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 241 -
Abbildung 9-203: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 241 -
Abbildung 9-204: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 242 -
Abbildung 9-205: Polarisationskurven des Referenzelektrokatalysators Pt/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 243 -
Abbildung 9-206: Polarisationskurven des Referenzelektrokatalysators Pd/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 243 -
Abbildung 9-207: Polarisationskurven des Trägermaterials C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 243 -
Abbildung 9-208: Polarisationskurven des Trägermaterials OC (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 243 -
Abbildung 9-209: Polarisationskurven des Trägermaterials CNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 244 -
Abbildung 9-210: Polarisationskurven des Trägermaterials OCNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 244 -
Abbildung 9-211: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P1-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 244 -
Abbildung 9-212: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P2-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 244 -
Abbildung 9-213: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 244 -
Abbildung 9-214: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 244 -

Abbildung 9-215: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P5-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 245 -
Abbildung 9-216: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P6-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 245 -
Abbildung 9-217: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 245 -
Abbildung 9-218: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 245 -
Abbildung 9-219: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 245 -
Abbildung 9-220: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 245 -
Abbildung 9-221: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 246 -
Abbildung 9-222: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 246 -
Abbildung 9-223: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 246 -
Abbildung 9-224: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 246 -
Abbildung 9-225: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 246 -
Abbildung 9-226: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 246 -
Abbildung 9-227: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 247 -
Abbildung 9-228: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 247 -
Abbildung 9-229: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 247 -
Abbildung 9-230: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 247 -
Abbildung 9-231: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 247 -
Abbildung 9-232: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 247 -
Abbildung 9-233: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 248 -

Abbildung 9-234: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 248 -
Abbildung 9-235: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/OCNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 248 -
Abbildung 9-236: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 248 -
Abbildung 9-237: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 248 -
Abbildung 9-238: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 248 -
Abbildung 9-239: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 249 -
Abbildung 9-240: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 249 -
Abbildung 9-241: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 249 -
Abbildung 9-242: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 249 -
Abbildung 9-243: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 249 -
Abbildung 9-244: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Referenzelektrokatalysators Pt/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 250 -
Abbildung 9-245: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Referenzelektrokatalysators Pd/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 250 -
Abbildung 9-246: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Trägermaterial C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 250 -
Abbildung 9-247: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Trägermaterial OC (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 250 -
Abbildung 9-248: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Trägermaterial CNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 251 -
Abbildung 9-249: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Trägermaterial OCNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 251 -
Abbildung 9-250: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 251 -
Abbildung 9-251: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 251 -
Abbildung 9-252: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	- 251 -

Abbildung 9-253: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 251 -
Abbildung 9-254: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 252 -
Abbildung 9-255: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 252 -
Abbildung 9-256: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 252 -
Abbildung 9-257: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 252 -
Abbildung 9-258: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 252 -
Abbildung 9-259: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 252 -
Abbildung 9-260: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 253 -
Abbildung 9-261: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 253 -
Abbildung 9-262: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 253 -
Abbildung 9-263: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 253 -
Abbildung 9-264: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 253 -
Abbildung 9-265: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).	_____	- 253 -
Abbildung 9-266: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).	_____	- 254 -
Abbildung 9-267: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).	_____	- 254 -
Abbildung 9-268: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).	_____	- 254 -
Abbildung 9-269: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).	_____	- 254 -
Abbildung 9-270: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).	_____	- 255 -
Abbildung 9-271: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).	_____	- 255 -

Abbildung 9-348: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)). _____ - 268 -

Abbildung 9-349: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)). _____ - 268 -

Abbildung 9-350: MOR (ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)). _____ - 268 -

Abbildung 9-351: MOR (M_{Pd} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)). _____ - 268 -

Abbildung 9-352: MOR (ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)). _____ - 268 -

Abbildung 9-353: MOR (M_{Pd} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)). _____ - 268 -

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Übersicht verschiedener BZ-Typen (BZ: Brennstoffzelle; engl.: fuel cell, FC) mit Betriebsparametern und jeweils verwendeten Materialien und Spezifikationen - abgedruckt mit Erlaubnis von ^[43] und dem Copyright (2004) liegend beim Verlag John Wiley and Sons.....	- 5 -
Tabelle 3-2: Übersicht elektrokatalytischer Pt-spezifischer und Pt-massenspezifischer ORR-Aktivitäten i_s und i_m ausgewählter Pt-Legierungselektrokatalysatoren bei 0,9 V vs. RHE.....	- 20 -
Tabelle 3-3: Fortsetzung der Tabelle 3-2.....	- 21 -
Tabelle 3-4: Zusammenfassung Pt-spezifischer und Pt-massenspezifischer elektrokatalytischer ORR-Aktivitäten i_s bzw. i_m unterschiedlicher $X_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren (X: Metall / Metalllegierung) bei 0,9 V vs. RHE. ...	- 27 -
Tabelle 4-1: Chemikalienliste.	- 56 -
Tabelle 4-2: Geräte-, Materialien- und Softwareliste.....	- 57 -
Tabelle 4-3: Fortsetzung der Tabelle 4-2.....	- 58 -
Tabelle 4-4: Parameter der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion (PR) in 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt-Elektrolytlösung für die Herstellung der kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ - bzw. $\text{Fe}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren (PRP: Potential der PR vs. $\text{Hg} \text{HgSO}_4 $ gesätt. HgSO_4 ; t_{PR} : Dauer der PR; Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT, Cu/OCNT, Fe/C: eingesetzte Cu- bzw. Fe-Vorstufe).....	- 64 -
Tabelle 4-5: Parameter der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion (PR) in 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pd-Elektrolytlösung für die Herstellung der industrieruß-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren (t_{PR} : Dauer der PR; PRP: Potential der PR vs. $\text{Hg} \text{HgSO}_4 $ gesätt. HgSO_4 ; Cu/C: eingesetzte Cu-Vorstufe).	- 64 -
Tabelle 4-6: Parameter der chemischen Redoxaustauschreaktion (CR) in 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt- bzw. Pd-Lösung für die Herstellung der kohlenstoff-geträgerten Kern-Schale-Elektrokatalysatoren (t_{CR} : Dauer der CR; Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT, Cu/OCNT, Fe/C: eingesetzte Cu- bzw. Fe-Vorstufe).	- 65 -
Tabelle 5-1: Reflexlagen und deren Zuordnung der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C und Pd/C.	- 78 -
Tabelle 5-2: Bandenschultern der IR-Bande des an den Pt-NP adsorbierten CO des Referenzelektrokatalysators Pt/C im Vergleich zu ^[319] und unter Angabe der CO-Anbindung.	- 82 -
Tabelle 5-3: Elektrochemisch aktive Elektrokatalysator-Oberflächen (ECSA) von Pt/C und Pd/C.	- 85 -
Tabelle 5-4: Elektrokatalytische ORR-Aktivitäten (i_s und i_m) der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C und Pd/C (O_2 gesättigte 0,10 M HClO_4 , @ 0,900 V) in Gegenüberstellung zu den entsprechenden Literaturdaten (O_2 gesättigte 0,1 M HClO_4 , @ 0,9 V).	- 89 -
Tabelle 5-5: Übersicht und Zuordnung der aus Abbildung 5-13 entnommenen Reflexe für die Kupfervorstufen Cu/C_A , Cu/C_{Ap} sowie Cu/C („-“: nicht zutreffend; „x“: zutreffend).	- 93 -
Tabelle 5-6: I_D/I_G -Verhältnisse der NP-freien Kohlenstoffträger und der Kupfervorstufen.....	- 96 -
Tabelle 5-7: Übersicht zu den verwendeten Potentialen (E) während der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion.....	- 102 -
Tabelle 5-8: Reflexlagen der bimetallicen CuPt-Elektrokatalysatoren $\text{Cu}@Pt/C$ -P3-20, -P4-20 und -P5-20 im Vergleich zu Pt/C.	- 104 -

Tabelle 5-9: Gegenüberstellung der durch XPS und ICP-OES ermittelten der Atomverhältnisse von Cu zu Pt in den, durch PR und CR hergestellten, $Cu_{\text{Kern}}Pt_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.....	- 113 -
Tabelle 5-10: Gegenüberstellung der Lagen der CO-Oxidationspeaks der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20, -P4-20, -P5-20 sowie -P6-20 und des Referenzelektrokatalysator Pt/C mit deren jeweiligen tendenziellen Intensitätsverhältnissen.	- 135 -
Tabelle 5-11: Gegenüberstellung der spezifischen und massenspezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten (i_s und i_m) der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 bis -P6-20 im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pt/C (@ 0,900 V in 0,10 M HClO ₄).	- 141 -
Tabelle 5-12: Gegenüberstellung der spezifischen und massenspezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten, in Abhängigkeit vom Kohlenstoffträgermaterial, der bei den Potential P4 ($t_{\text{PR}} = 20$ min) hergestellten $Cu_{\text{Kern}}Pt_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pt/C (@ 0,900V in 0,10 M HClO ₄).	- 144 -
Tabelle 5-13: Spezifische und massenspezifische elektrokatalytische ORR-Aktivitäten (i_s und i_m) der hochtemperaturbehandelten, auf Cu@Pt/C-P4-20 basierenden, $Cu_{\text{Kern}}Pt_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pt/C (@ 0,900 V in 0,10 M HClO ₄).	- 147 -
Tabelle 5-14: Zusammenfassung der $i_{\text{VP}}/i_{\text{RP}}$ -Verhältnisse, des jeweils 10. ZV, der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20, Cu@Pt/OC-P4-20, Cu@Pt/CNT-P4-20 und Cu@Pt/OCNT-P4-20 in Gegenüberstellung zum Referenzelektrokatalysator Pt/C.	- 151 -
Tabelle 5-15: Spezifische und massenspezifische elektrokatalytische ORR-Aktivitäten (i_s und i_m) des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 sowie dessen Vergleichselektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 und dem Referenzelektrokatalysator Pd/C.	- 162 -
Tabelle 9-1: Auflistung der durch ICP-OES bestimmten Masse an Kupfer (m_{Cu}) bzw. Pt (m_{Pt}) und der sich daraus ergebenden Massenanteile an Kupfer (G_{Cu}) bzw. Pt (G_{Pt}) sowie die dadurch ermittelte Beladung eines Tips mit Pt (M_{Pt}) der kohlenstoff-geträgerten $Cu_{\text{Kern}}Pt_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.	- 269 -
Tabelle 9-2: Auflistung der durch ICP-OES bestimmten Masse an Kupfer (m_{Cu}) bzw. Pd (m_{Pd}) und der sich daraus ergebenden Massenanteile an Kupfer (G_{Cu}) bzw. Pd (G_{Pd}) sowie die dadurch ermittelte Beladung eines Tips mit Pd (M_{Pd}) der kohlenstoff-geträgerten $Cu_{\text{Kern}}Pd_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.....	- 270 -
Tabelle 9-3: Auflistung der durch ICP-OES bestimmten Masse an Eisen (m_{Fe}) bzw. Pt (m_{Pt}) und der sich daraus ergebenden Massenanteile an Eisen (G_{Fe}) bzw. Pt (G_{Pt}) sowie die dadurch ermittelte Beladung eines Tips mit Pt (M_{Pt}) der kohlenstoff-geträgerten $Fe_{\text{Kern}}Pt_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.	- 270 -
Tabelle 9-4: Auflistung der durch ICP-OES bestimmten Masse an Kupfer (m_{Cu}) und der sich somit ergebenden Massenanteile an Kupfer (G_{Cu}) der Kupfervorstufen sowie die durch ICP-OES bestimmten Masse an Eisen (m_{Fe}) und des sich daraus ergebenden Massenanteils an Eisen (G_{Fe}) der Eisenvorstufe.	- 270 -
Tabelle 9-5: Auflistung der durch die für die Referenzelektrokatalysatoren jeweiligen Hersteller gegebenen Massenanteile an Pt (G_{Pt}) bzw. Pd (G_{Pd}) und der daraus resultierenden Beladung eines Tips mit Pt (M_{Pt}) bzw. mit Pd (M_{Pd}).	- 270 -
Tabelle 9-6: Auflistung der Raman-Intensitäten der D- und G-Banden (I_{D} , I_{G}) sowie deren Intensitätsverhältnis für die Referenzelektrokatalysatoren und die Trägermaterialien.....	- 271 -

Tabelle 9-7: Auflistung der Raman-Intensitäten der D- und G-Banden (I_D , I_G) sowie deren Intensitätsverhältnis für die Kupfervorstufen und die Eisenvorstufe.....	- 271 -
Tabelle 9-8: Fortsetzung der Tabelle 9-7.....	- 272 -
Tabelle 9-9: Auflistung der Raman-Intensitäten der D- und G-Banden (I_D , I_G) sowie deren Intensitätsverhältnis für die durch PR bzw. CR hergestellten $Cu_{Kern}Pt_{Schale}$ - und $Cu_{Kern}Pd_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren.....	- 272 -
Tabelle 9-10: Fortsetzung der Tabelle 9-9.....	- 273 -
Tabelle 9-11: Auflistung der Raman-Intensitäten der D- und G-Banden (I_D , I_G) sowie deren Intensitätsverhältnis für die Temperatur behandelten $Cu_{Kern}Pt_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren.....	- 273 -
Tabelle 9-12: Kristallitgrößen (L) der Kupfervorstufen sowie der Eisenvorstufe bestimmt aus den XRD mittels der Scherrer-Gleichung.....	- 273 -
Tabelle 9-13: Kristallitgrößen (L) der durch PR und CR hergestellten $Cu_{Kern}Pt_{Schale}$ -, $Cu_{Kern}Pd_{Schale}$ - und $Fe_{Kern}Pt_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren bestimmt aus den entsprechenden XRD mittels der Scherrer-Gleichung sowie ihre Reflexlagen für die Facetten (100), (200) und (220).	- 274 -
Tabelle 9-14: Kristallitgrößen (L) der Temperatur behandelten $Cu_{Kern}Pt_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren bestimmt aus den XRD mittels der Scherrer-Gleichung.....	- 275 -
Tabelle 9-15: Kristallitgrößen (L) der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C und Pd/C bestimmt aus den XRD mittels der Scherrer-Gleichung.....	- 275 -
Tabelle 9-16: Auflistung der elektrokatalytisch aktiven Pd-Fläche (ECSA), der massenspezifischen elektrochemisch aktiven Pd-Oberfläche (SECSA), der spezifischen Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität (i_s) und massenspezifischen Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität (i_m) sowie der Tafel-Anstiege der durch PR bzw. CR hergestellten $Cu_{Kern}Pd_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren und des Referenzelektrokatalysators Pd/C.....	- 275 -
Tabelle 9-17: Auflistung der elektrokatalytisch aktiven Pt-Fläche (ECSA), der massenspezifischen elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche (SECSA), der spezifischen Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität (i_s) und massenspezifischen Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität (i_m) sowie der Tafel-Anstiege des Referenzelektrokatalysators Pt/C sowie der durch PR und CR hergestellten $Cu_{Kern}Pt_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren.....	- 276 -
Tabelle 9-18: Fortsetzung der Tabelle 9-17.....	- 277 -
Tabelle 9-19: Fortsetzung der Tabelle 9-17 bzw. der Tabelle 9-18.....	- 278 -
Tabelle 9-20: Auflistung der spezifischen elektrokatalytisch aktiven Pt-Fläche (ECSA), der massenspezifischen elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche (SECSA), der spezifischen Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität (i_s) und massenspezifischen Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität (i_m) sowie der Tafel-Anstiege der Temperatur behandelten $Cu_{Kern}Pt_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren.....	- 278 -
Tabelle 9-21: Auflistung der Strommaxima der Strompeaks in Richtung positiverer Potentiale bezogen auf die ECSA ($i_{s,VP}$) und der Strommaxima der Strompeaks in Richtung negativerer Potentiale bezogen auf die ECSA ($i_{s,RP}$) der Methanoxidationsreaktionen sowie deren Verhältnis (i_{VP}/i_{RP}), bestimmt für jeweils drei Messungen pro $Cu_{Kern}Pt_{Schale}$ -Elektrokatalysator sowie des Referenzelektrokatalysator Pt/C beim jeweils zehnten ZV.....	- 279 -
Tabelle 9-22: Fortsetzung der Tabelle 9-21.....	- 280 -
Tabelle 9-23: Auflistung der Strommaxima der Strompeaks in Richtung positiverer Potentiale bezogen auf die ECSA ($i_{s,VP}$) und der Strommaxima der Strompeaks in Richtung negativerer Potentiale bezogen auf die ECSA ($i_{s,RP}$)	

der Methanoxidationsreaktionen sowie deren Verhältnis (i_{VP}/i_{RP}), bestimmt für jeweils drei Messungen pro $Cu_{Kern}Pt_{Schale}$ -Elektrokatalysator sowie des Referenzelektrokatalysator Pt/C beim jeweils zehnten ZV..... - 280 -

Tabelle 9-24: Fortsetzung der Tabelle 9-23..... - 281 -

1 Einleitung

In der gegenwärtigen Zeit sind ökologische Themenschwerpunkte wie z. B. der globale Klimawandel aus der weltweiten gesellschaftlichen und wissenschaftlichen Aufmerksamkeit nicht mehr wegzudenken. Dennoch sind nach wie vor für jede energieerzeugende Anwendung durch den Menschen, fossile Brennstoffe die primäre Energiequelle. Dabei ist hinreichend bekannt, dass diese für eine Vielzahl der heutigen Umweltprobleme, bspw. die globale Erwärmung aufgrund massiver CO₂-Emissionen oder auch die durch den Ausstoß von SO_x und NO_x vermehrte Luftverschmutzung, verantwortlich sind. Des Weiteren sind die Reserven an fossilen Rohstoffen begrenzt, während der weltweite Energiebedarf weiter steigt. Bezugnehmend auf eine Schätzung aus dem Jahr 2009 reichen die Kohlevorkommen für etwa 107 Jahre, während Rohöl und -gas lediglich für 35 bzw. 37 Jahre im genügenden Ausmaß vorhanden sind. Somit ist die Nutzbarmachung bzw. Optimierung erneuerbarer Energiequellen, z. B. der Wind- und Sonnenenergie, als ökologisch nachhaltige Alternative die logische Konsequenz^[1,2]. Allerdings sind ihre fluktuierende und unregelmäßige Verfügbarkeit sowie ihre im Vergleich zu fossilen Rohstoffen kostenintensive Bereitstellung eine weiterhin bestehende Herausforderung an Wissenschaft und Technik. Ein hierfür oft verfolgter Ansatz ist die flexible Bereitstellung von Energie mittels Brennstoffzellen (BZ), welche somit sowohl vielfältige stationäre als auch mobile Anwendungen ermöglichen. Dabei stellt die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ) die derzeit vielversprechendste Bauweise dar^[3-7]. Hierbei ist zu beachten, dass die Effizienz der PEM-BZ vor allem durch die kinetische Hemmung, der an der Kathode ablaufenden Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR, engl.: oxygen reduction reaction), signifikant beeinträchtigt wird^[8,9]. Gegenwertig werden deshalb vor allem kohlenstoff-geträgerte Pt-Nanopartikel (Pt-NP) technisch eingesetzt, da sie eine vergleichsweise gute elektrokatalytische ORR-Aktivität aufweisen^[10-12]. Gleichwohl ist bekannt, dass durch Ostwald-Reifung und Oberflächenspannung verursachte Agglomeration die elektrochemisch nutzbare Pt-Oberfläche mit fortschreitender Betriebsdauer abnimmt und somit eine weitere Minderung der Brennstoffzelleneffizienz zur Folge hat^[13]. Damit trotz der hohen Pt-Kosten und dessen limitierter Verfügbarkeit eine verbesserte Wirtschaftlichkeit der PEM-BZ gewährleistet werden kann, ist die Reduktion der erforderlichen Pt-Menge bei gleichbleibender bzw. gesteigerter elektrokatalytischer Aktivität und Stabilität notwendig^[14]. Darauf basierend wurden bereits unterschiedliche Ansätze verfolgt. So wurden zum einen bimetallische sowie ternäre Legierungselektrokatalysatoren untersucht^[15-19], welche jedoch unter den realen Arbeitsbedingungen einer PEM-BZ häufig nicht ausreichend stabil sind^[20]. Zum ande-

Einleitung

ren rücken Kern-Schale-Elektrokatalysatoren verstärkt in den wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Fokus, da sie eine signifikant erhöhte elektrokatalytische Aktivität und Stabilität gegenüber kohlenstoff-geträgerten Pt-Elektrokatalysatoren ermöglichen ^[21-25]. Dabei können sie durch chemische bzw. elektrochemische Abscheidung ^[26-35], Entlegieren ^[36-40] sowie elektrochemische Pulsabscheidung hergestellt werden ^[41]. Allen diesen Herstellungsmethoden für Kern-Schale-Elektrokatalysatoren ist indes folgende Diskrepanz gemeinsam:

Die Ausbildung definierter und homogener Kern-Schale-NP, welche wiederum hohe elektrokatalytische Aktivitäten aufweisen sollen, ist für technische Anwendungen durch die begrenzten „up-scaling“- bzw. „bottom-up“-Möglichkeiten der zuvor genannten Herstellungsmethoden limitiert.

Auf Grund dessen soll die Entwicklung einer Herstellungsmethode, welche definierte und homogene kohlenstoff-geträgerte Kern-Schale-Elektrokatalysatoren in einem aufskalierbaren Prozess ermöglicht, Gegenstand der vorliegenden Dissertation sein.

2 Zielstellung

In der vorliegenden Promotionsschrift wird eine zweistufige sowie aufskalierbare Herstellungsmethode für definierte kohlenstoff-geträgerte Kern-Schale-Elektrokatalysatoren, vorrangig zunächst für $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren aber auch ausblickhaft für $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren, entwickelt und quantifiziert. Dabei soll zunächst eine Methode zur Herstellung von kohlenstoff-geträgerten Kupfernanopartikeln etabliert werden. Anschließend werden durch eine potentialunterstützte Redoxaustauschreaktion (PR) die oberen Kupferatomlagen gegen Pt-Atome gezielt ausgetauscht und so schließlich definierte $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren erzeugt.

Innerhalb dieses Rahmens soll eine Parameterabhängigkeit sowohl für die PR, z. B. Säurekonzentration oder angelegtes Potential, als auch für eine chemische Redoxaustauschreaktion (CR) der Kupferatome gegen Pt-Atome erarbeitet werden und dadurch zu einem besseren Verständnis der einzelnen Herstellungsschritte beitragen.

Darüber hinaus wird die Abhängigkeit sowohl der PR als auch der CR von den verwendeten Kohlenstoffträgern (Vulcan XC72, CNT, etc.) sowie der Zeitdauer der jeweiligen angewendeten Redoxaustauschreaktionen für die elektrokatalytische Aktivität und Stabilität der hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren untersucht.

Dafür kommen die folgenden elektrochemischen Charakterisierungsmethoden zur Anwendung: Zyklovoltammetrie (ZV), Kohlenstoffmonoxidoxidation (CO-Oxidation), Untersuchungen zur ORR und Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) und Methanoloxidationsreaktionen (MOR).

Weiterhin werden die physikalisch-morphologischen Eigenschaften mittels Röntgenpulverdiffraktometrie sowie exemplarisch anhand der Raman-Spektroskopie und der Diffusen-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) untersucht. Der Nachweis der Kern-Schale-Struktur der erzeugten Elektrokatalysatoren soll schließlich an ausgewählten Proben durch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie erfolgen, während der Cu- bzw. Pt-Gehalt mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) bestimmt wird.

Abschließend wird die Anwendbarkeit des Prinzips der PR auf ein alternatives Schalenmetall (Pd) sowie Kernmetall (Fe) ausblickhaft untersucht.

3 Grundlagen

3.1 Stand der Technik

3.1.1 Brennstoffzellen

Brennstoffzellen (BZ) sind galvanische Elemente und dienen der Umwandlung der chemischen Energie eines Brennstoffs, z. B. H_2 , in Elektrische ^[42].

Im Folgenden soll zunächst eine Klassifizierung der verschiedenen BZ-Typen erfolgen. Anschließend wird auf Grund dessen, dass die entwickelte Herstellungsmethode in dieser Promotionsschrift auf die Weiterentwicklung der Kathodenkatalysatoren in Polymerelektrolytmembran-BZ (PEM-BZ) abzielt, der grundlegende Aufbau sowie die prinzipielle Funktionsweise einer BZ beispielhaft an einer PEM-BZ erläutert. Abschließend soll auf einige thermodynamische und kinetische Zusammenhänge in BZ eingegangen werden.

3.1.1.1 Klassifizierung, Aufbau und Funktionsweise

Die Einteilung von BZ erfolgt i. d. R. anhand des verwendeten Elektrolyten oder der Betriebstemperatur. Dabei wird im Allgemeinen in Hochtemperatur- und Niedrigtemperatur-BZ unterschieden. Diese umfassen in Abhängigkeit vom Zellentyp und dem verwendeten Elektrolyten Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur bis hin zu 1000 °C. In den meisten BZ kommen Festelektrolyte zum Einsatz, die protonen-, hydroxidionen- oder sauerstoffionenleitend sind. Weiterhin werden flüssige Elektrolytlösungen, welche bspw. in einer Festkörpermatrix fixiert sind, angewendet ^[43]. Die Tabelle 3-1 gibt einen Überblick der jeweiligen Betriebsparameter sowie der verwendeten Materialien in den verschiedenen BZ-Typen.

Grundlagen

Tabelle 3-1: Übersicht verschiedener BZ-Typen (BZ: Brennstoffzelle; engl.: fuel cell, FC) mit Betriebsparametern und jeweils verwendeten Materialien und Spezifikationen - abgedruckt mit Erlaubnis von ^[43] und dem Copyright (2004) liegend beim Verlag John Wiley and Sons.

Typ	Alkalische BZ (AFC)	Polymerelektrolytmembran BZ (PEMFC)	Phosphorsaure BZ (PAFC)	Carbonat-schmelzen BZ (MCFC)	Oxidkeramische BZ (SOFC)
Elektrolyt	Wässrige KOH-Lösung	protonenleitende Polymerelektrolytmembran	Konzentrierte Phosphorsäure in poröser Matrix	Mischung aus Li ₂ CO ₃ - und K ₂ CO ₃ -Schmelze in LiAlO ₂ -Matrix	Keramischer Festelektrolyt ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) (YSZ)
Elektroden	Ni/Ag (Pt/Pt)	Pt, PtRu / Pt auf Ruß	Pt / Pt auf Ruß	Ni / NiO	Ni-YSZ Cermet / (LaSr)MnO ₃
Interkonnektor (bipolare Platte)	Ni beschichtet	Graphit, Inconel beschichtet	Graphit	Inconel beschichtet	Ni- und Fe-Legierungen Cr5Fe1Y2O3
Konstr. Werkstoffe	Graphit, Kunststoff, Inconel	Graphit, Kunststoff, Inconel	Inconel, C	Inconel, Ni, Keramik	Keramik, Ni- und Fe-Legierungen Cr5Fe1Y2O3
Temperatur °C	< 100	60 – 120	160 - 220	600 - 660	800 - 1000
Brennstoff	Wasserstoff Hydrazin	Wasserstoff rein und über Reformierung (Methanol, Erdgas etc.)	Wasserstoff aus Reformierung Erdgas, Kohle(gas, Biogas)	Wasserstoff aus Reformierung (Erdgas, Kohlegas, Biogas) und direkte Verstromung von Erdgas	Wasserstoff aus Reformierung (Erdgas, Kohlegas, Biogas) und direkte Verstromung von Erdgas
Oxidationsmittel	Sauerstoff	Luftsauerstoff	Luftsauerstoff	Luftsauerstoff	Luftsauerstoff
Anwendung	Transport, Raumfahrt, Militär, stationäre und portable Stromversorgung		Stationäre Stromversorgung mit Kraft-Wärmekopplung	stationäre Stromversorgung dezentral oder parallel zum Netz mit Kraft-Wärme-Kopplung auch für Schiffe und Schienenfahrzeuge	
Realisierte Leistung	Kleinanlagen 5 – 150 kW	Kleinanlagen 5 – 250 kW	Kleinanlagen bis Kraftwerke 50 kW- 11 MW	Kraftwerke 100 kW-MW	Kraftwerke 100 kW-MW
Elektr. Wirkungsgrad des Systems	69-70% / 62%	50-68% / 43-58%	55% / 40%	65% / 50%	60 - 65% / 55%

Die prinzipielle Funktionsweise und darüber hinaus der schematische Aufbau einer BZ wird nachfolgend anhand einer PEM-BZ (Abbildung 3-1) erläutert.

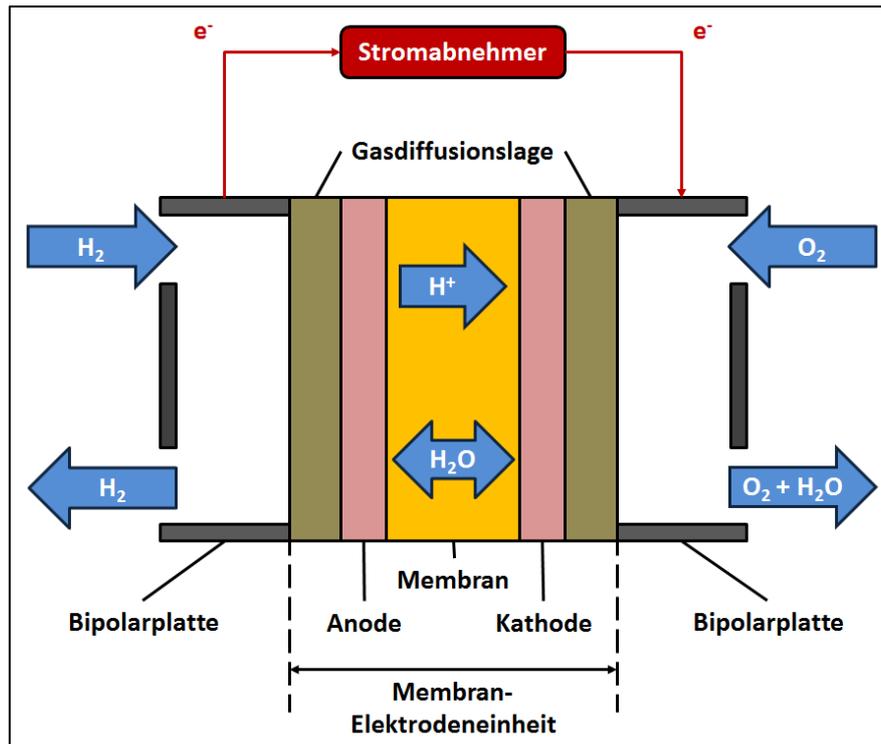
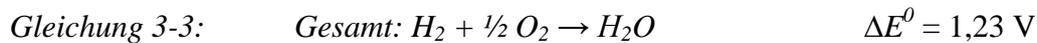
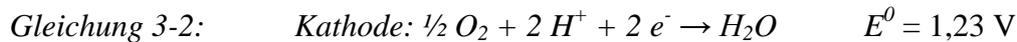


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau und grundlegende Funktionsweise einer PEM-BZ.

Wie in Abbildung 3-1 veranschaulicht, bilden von innen nach außen die Membran, die Anode sowie die Kathode mit den Elektrokatalysatoren, gefolgt von der Gasdiffusionslage (GDL), die Membran-Elektrodeneinheit (MEE). Dabei kommt i. d. R. Nafion, ein sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer, als protonenleitende Polymermembran zur Anwendung. Die poröse GDL ist gasdurchlässig. Hierdurch realisiert diese zum einen eine möglichst optimale Feinverteilung der Reaktionsgase beim Heranführen an die mit den Elektrokatalysatoren versehenen Elektroden. Zum anderen führt sie die an den Elektroden erzeugte elektrische Ladung in Form von Elektronen zu den Bipolarplatten ab. Zusätzlich reguliert sie an der Membran den Abtransport des entstehenden Wasserdampfs. Nach der GDL sind die Bipolarplatten angebracht, welche die gleichmäßige Gaszu- und -abfuhr an die GDL bzw. von dieser nach außen sicherstellen. Die anodische und kathodische Bipolarplatte sind über den äußeren Stromkreis mit einem zwischengeschalteten Stromabnehmer verbunden, um den Ladungstransport analog zu Abbildung 3-1 zu gewährleisten. Ebenso ermöglichen Bipolarplatten Elektroden gegensätzlicher Polarität zu kontaktieren und damit mehrere Zellen in Reihe zu schalten, wodurch die sogenannte „Stack-Bauweise“ realisiert werden kann ^[43–49].

Die in einer PEM-BZ ablaufenden Reaktionen sind in Gleichung 3-1 für die Anode, in Gleichung 3-2 für die Kathode und in Gleichung 3-3 als Gesamtreaktion formuliert ^[44,45].

Grundlagen



E^0 : Standardpotential

ΔE^0 : Differenz der Standardpotentiale von Kathode und Anode (ΔE^0 entspricht U)

Die Gleichung 3-1 zeigt hierbei die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) und die Gleichung 3-2 die für den Gesamtprozess kinetisch bestimmende und somit limitierende Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) ^[19,50–54]. Auf Grund dessen soll diese später im Kapitel 3.1.2 näher betrachtet werden. Zunächst wird auf einige thermodynamische Zusammenhänge in BZ näher eingegangen.

3.1.1.2 Grundlegende thermodynamische und kinetische Zusammenhänge

In BZ sind theoretische Wirkungsgrade von bis zu 100 % möglich, da diese nicht der Carnot-Limitierung unterliegen (s. Abbildung 3-2). Die Oxidation des Brennstoffes, z. B. H_2 , erfolgt elektrochemisch, solange ein thermodynamisches Ungleichgewicht herrscht ($\Delta G < 0$). Somit wären bei isothermer reversibler Betriebsweise theoretisch 100 % der freien Reaktionsenthalpie nutzbar. Allerdings treten unter realen Bedingungen Energieverluste vor allem durch Überspannungen ^[42] auf.

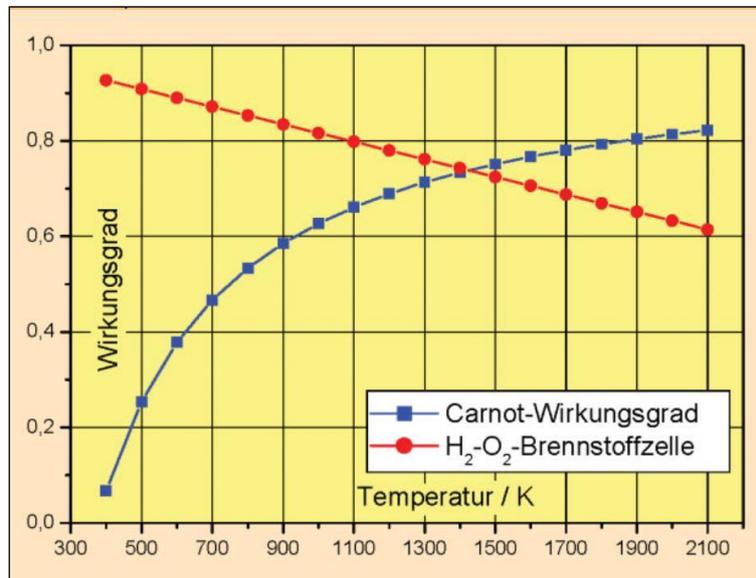


Abbildung 3-2: Gegenüberstellung des Wirkungsgrads einer BZ und des Carnot-Prozesses eines Verbrennungsmotors - abgedruckt mit der Erlaubnis von ^[43] und dem Copyright (2004) liegend beim Verlag John Wiley and Sons.

Die höchste in der Praxis aber nicht realisierbare thermoneutrale Zellspannung U_{th} leitet sich vom Brennwert H_0 ab (s. Gleichung 3-4) ^[42].

Gleichung 3-4:
$$H_0 = -\Delta_v H^0 = z \cdot F \cdot U_{th}$$

H_0 : Brennwert ($J \cdot mol^{-1}$)

$\Delta_v H^0$: Verbrennungsenthalpie ($J \cdot mol^{-1}$)

z : Zahl der ausgetauschten Elektronen in der entsprechenden Redoxgleichung

F : Faraday-Konstante ($96485 C \cdot mol^{-1}$)

U_{th} : thermoneutrale Zellspannung abgeleitet vom Brennwert (V)

Wohingegen der Heizwert H_u zu Grunde gelegt wird, wenn in der BZ statt flüssigem gasförmiges Wasser produziert wird (s. Gleichung 3-5). Dieser ist die Reaktionsenthalpie abzüglich der nicht nutzbaren Verdampfungswärme der Brenngase (s. Gleichung 3-6) ^[42].

Gleichung 3-5:
$$H_u = z \cdot F \cdot U'_{th} \quad \rightarrow U'_{th} = 1,25 V$$

Gleichung 3-6:
$$H_u = H_0 - w \cdot \Delta H_v$$

Grundlagen

H_u :	Heizwert ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
z :	Zahl der ausgetauschten Elektronen in der entsprechenden Redoxgleichung
F :	Faraday-Konstante ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
U'_{th} :	thermoneutrale Zellspannung abgeleitet vom Heizwert (V)
w :	Wassergehalt (Massenanteil) des Brennstoffs ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
ΔH_v :	Verdampfungsenthalpie von Wasser ($2442 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1} = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Folglich leistet die BZ im elektrochemischen Gleichgewicht (GG) die maximale (elektrische) Nutzarbeit ΔG (s. Gleichung 3-7) ^[42].

$$\text{Gleichung 3-7:} \quad \Delta G = -z \cdot F \cdot U \quad \text{bei } I \rightarrow 0$$

ΔG :	(elektrische) Nutzarbeit bzw. freie Reaktionsenthalpie ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
z :	Zahl der ausgetauschten Elektronen in der entsprechenden Redoxgleichung
F :	Faraday-Konstante ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
U :	reversible Zellspannung (V)
I :	Strom (A)

Hierbei ist die reversible Zellspannung U oder auch Leerlaufspannung die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode, bei der kein äußerer Strom I fließt. Sie leitet sich von der freien Reaktionsenthalpie ΔG der Zellreaktion ab. Die reversible Zellspannung U wird schließlich durch die Differenz der Elektrodenpotentiale bestimmt (s. Gleichung 3-8) ^[42].

$$\text{Gleichung 3-8:} \quad U = E_{Kathode} - E_{Anode} \quad \text{bei } I \rightarrow 0$$

U :	reversible Zellspannung (V)
$E_{Kathode}$:	Elektrodenpotential der Kathode (V)
E_{Anode} :	Elektrodenpotential der Anode (V)
I :	Strom (A)

Anhand des Verhältnisses der produzierten elektrischen Energie ΔG zur Reaktionsenthalpie ΔH der Zellreaktion ist schließlich der thermodynamische bzw. ideale Wirkungsgrad einer BZ nach Gleichung 3-9 zugänglich ^[42].

Grundlagen

Gleichung 3-9:
$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} = \frac{U}{U_{th}} = \frac{U}{U - T \left(\frac{dU}{dT} \right)_p}$$

η_{rev} :	thermodynamischer bzw. idealer Wirkungsgrad (%)
ΔG :	reversible (elektrische) Nutzarbeit bzw. freie Reaktionsenthalpie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔH :	Reaktionsenthalpie der Zellreaktion ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
T :	Temperatur (K)
ΔS :	Entropieänderung während der Reaktion ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)
U :	reversible Zellspannung (V)
U_{th} :	thermoneutrale Zellspannung (V)
p :	Druck (Pa)

Allerdings ist zu beachten, dass der reale BZ-Wirkungsgrad durch die sogenannte Überspannung im Vergleich zum idealen Wirkungsgrad niedriger ist. Die Überspannung beschreibt dabei die Abweichung des Elektrodenpotentials vom reversiblen Ruhepotential einer Arbeitselektrode, wenn ein Stromfluss gegeben ist. Hierbei sind im Allgemeinen langsame Vorgänge an den Elektroden, welche analog zu Widerständen wirken, die Ursache. Durch das Anlegen eines um die Überspannung höheren Elektrodenpotentials, als das theoretisch ausreichende Gleichgewichtspotential, kann die kinetische Hemmung der betrachteten Elektrodenreaktion überwunden werden und diese ablaufen. Die Überspannung wiederum ist von zahlreichen Parametern abhängig, z. B. Elektrodenmaterial, Konzentrationen oder pH-Wert und Strömung des Elektrolyten usw. Die Gesamtüberspannung wiederum setzt sich aus den Teilüberspannungen der einzelnen Elektrodenprozesse zusammen, bspw. die Durchtritts- und Diffusionsüberspannung. Einhergehend mit dem eingangs erwähnten verminderten realen Wirkungsgrad der BZ hat die Überspannung folglich geringere Zellspannungen unter Stromfluss zur Folge ^[42].

Die Abbildung 3-3 soll dies graphisch verdeutlichen. Sie zeigt schematisch die typische Strom-Spannungs-Kennlinie einer BZ, welche zusätzlich in die Bereiche A bis D unterscheidbar ist.

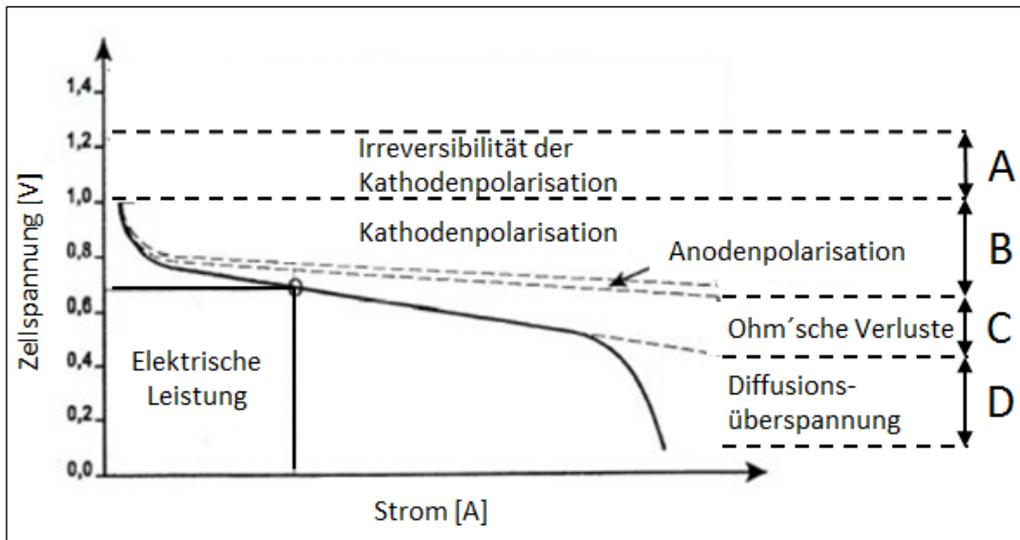


Abbildung 3-3: Strom-Spannungs-Kennlinie einer BZ (A: Leerlaufpotentialbereich; B: Aktivierungsbereich; C: Arbeitsbereich; D: Grenzstrombereich) - entnommen aus ^[55] und geändert.

Der Bereich A beschreibt den „Leerlaufspannungsbereich“ der durch die Ausbildung von Mischpotentialen bestimmt wird. Diese beruhen auf der an der Kathode stattfindenden Reduktion von Sauerstoff bei gleichzeitiger Oxidation von Pt und dessen Trägermaterial. Dadurch senkt der Bereich A deutlich die reversible Zellspannung gegenüber der Idealen von 1,23 V ab. Im Anschluss ist der Bereich B, auch Aktivierungsbereich genannt, zu beobachten. Dieser ist anhand des Spannungsverlusts bei Stromfluss beruhend auf der Durchtrittsreaktion der Elektronen durch die Phasengrenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt gekennzeichnet. Dabei bestimmt vornehmlich die an der Kathode stattfindende ORR gegenüber der Wasserstoffelektrode (Anode), im Fall von Pt, die zu beobachtende Strom-Spannungskurve. Der folgende Bereich C oder Arbeitsbereich ist durch den ohmschen Spannungsabfall bestimmt, welcher in Elektrolyt und Elektrodenmaterial proportional zur Stromstärke steigt. Abschließend beschreibt der Bereich D den Grenzstrombereich, in dem der An- und Abtransport der Reaktionspartner geschwindigkeitsbestimmend wird. Begründet ist dies dadurch, dass der Stofftransport die schnellere elektrochemische Reaktion anhand von Diffusion und Konvektion begrenzt, wodurch sich vor der Elektrode wiederum ein Konzentrationsgradient aufbaut ^[42].

Die Kinetik und somit letztendlich der Wirkungsgrad der BZ wird zusammenfassend durch den langsamsten Teilschritt bestimmt. Dieser ist die Durchtrittsreaktion bei kleinen Strömen und zusätzlich Diffusionsvorgänge bei hohen Strömen ^[42]. Während die Diffusionsvorgänge mittels strukturierter GDL effektiv regulierbar sind ^[42], erfordern vor allem die Durchtrittsre-

aktionen, speziell an der Kathode, weiterhin die Weiterentwicklung und Optimierung von Elektrokatalysatoren für die im folgenden Kapitel 3.1.2 diskutierte ORR.

3.1.2 Sauerstoffreduktions- und -entwicklungsreaktion

Die ORR ist, wie bereits in Kapitel 3.1.1, erwähnt die in der PEM-BZ limitierende Reaktion, da sie die kinetisch Bestimmende darstellt ^[19,50–54]. Deswegen soll sie in diesem Kapitel näher betrachtet werden und dabei auch auf die ihr entgegengesetzt verlaufende Sauerstoffentwicklungsreaktion OER ^[56] überblickhaft eingegangen werden.

Die Abbildung 3-4 veranschaulicht anhand der schematischen Gegenüberstellung der Strom-Potential-Kurven an Anode und Kathode sowie der erreichbaren Zellspannung, dass der Überspannungs- bzw. Überpotentialbeitrag der an der Kathode ablaufenden ORR gegenüber den an der Anode stattfindenden HOR überwiegt. Daran wird deutlich, dass auf Grund ihrer kinetischen Hemmung die ORR maßgeblich die Effizienzeinbußen einer PEM-BZ zu verantworten hat ^[57]. Ebenso ist der Abbildung 3-4 zu entnehmen, dass bei der Elektrolyse die an der Anode ablaufende OER kinetisch bestimmend ist ^[56].

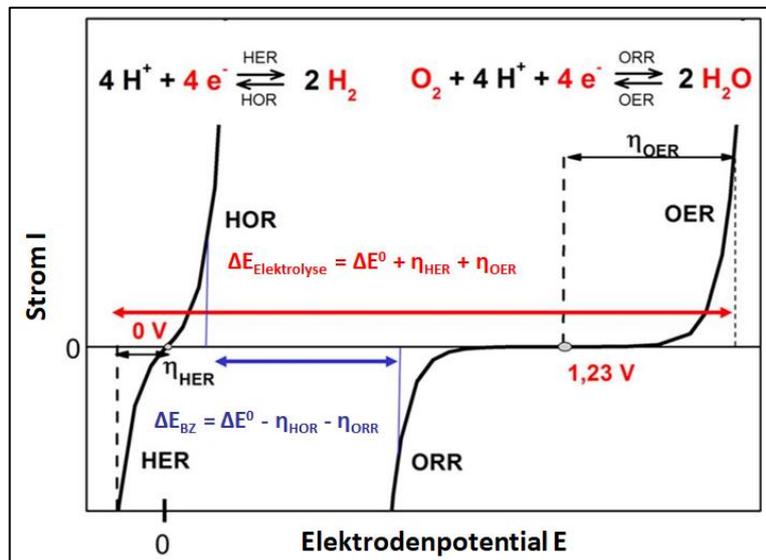
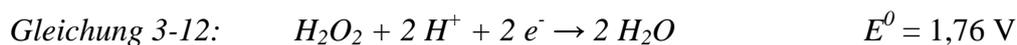
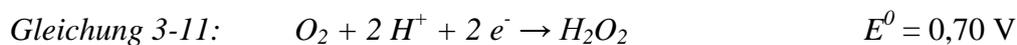
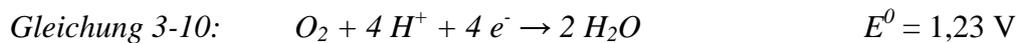


Abbildung 3-4: Schematische Gegenüberstellung der Strom-Potential-Kurven an Anode (links, HOR und HER) und Kathode (rechts, OER und ORR) sowie der erreichbaren Zellspannung ΔE_{BZ} (blau) und der bei einer Elektrolyse anzulegenden Spannung $\Delta E_{\text{Elektrolyse}}$ (rot) (E^0 : Standardpotential; η_{HER} : Überpotential der HER; η_{OER} : Überpotential der OER; η_{HOR} : Überpotential der HOR; η_{ORR} : Überpotential der ORR) - entnommen, abgedruckt sowie geändert mit der Erlaubnis von ^[57] und dem Copyright (2016) liegend beim Verlag Springer.

Die ORR verläuft im Allgemeinen, einen wässrigen sauren Elektrolyten vorausgesetzt, über zwei mögliche Reaktionspfade. Den direkten 4-Elektron-Reduktionspfad von O_2 zu H_2O und

den indirekten zweistufigen 2-Elektronen-Reduktionspfad von O_2 über H_2O_2 zu H_2O . Dabei sind Pt-basierende Elektrokatalysatoren die derzeit am häufigsten verwendeten. Jedoch sind diese überaus kostspielig und daher kommerziell nur bedingt geeignet, weshalb ausgiebig an alternativen Katalysatorsystemen geforscht wird ^[58]. Das Kapitel 3.1.3 gibt hierzu einen umfassenden Überblick zu Pt-, Pt-Legierungs- und schließlich Kern-Schale-Elektrokatalysatoren. Die Gleichung 3-10 veranschaulicht den 4-Elektronen-Reduktionspfad und die Gleichung 3-11 sowie Gleichung 3-12 den zweistufigen 2-Elektronen-Reduktionpfad mit den jeweiligen zugehörigen Standardelektrodenpotentialen E^0 ^[58].



Dabei wird der 4-Elektronen-Reduktionspfad in BZ-Anwendungen bevorzugt, während der zweistufige 2-Elektronen-Reduktionspfad in der Industrie für die H_2O_2 -Herstellung eingesetzt wird ^[58].

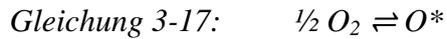
Ausgehend von dem 4-Elektron-Reduktionspfad werden zwei Mechanismen in wässrig sauren Elektrolyten diskutiert. Diese sind in Gleichung 3-13 bis Gleichung 3-16 bzw. in der Gleichung 3-17 bis Gleichung 3-19 dargestellt ^[56,58]:

(*: aktives Zentrum an der Metalloberfläche mit direkter O_2 -Dissoziation / -Mechanismus)

1) Assoziativer Mechanismus:



2) Dissoziativer Mechanismus:



Dabei stellen die genannten Gleichungen beginnend mit der Gleichung 3-13 bzw. Gleichung 3-17 in Richtung der Gleichung 3-16 bzw. Gleichung 3-19 den ORR-Verlauf dar. Durch Umkehr der Leserichtung von rechts unten nach links oben wird der OER-Verlauf beschrieben ^[56]. Da kein adsorbiertes O_2 auf der Metalloberfläche ist, kann kein H_2O_2 gebildet werden, womit der dissoziative wie auch der assoziative Mechanismus als detailliertere Darstellung des 4-Elektron-Reduktionspfads beschrieben werden kann ^[58].

Im folgenden Kapitel 3.1.3 wird ein Überblick zu den derzeit verbreiteten bzw. näher erforschten, vorrangig Pt-basierenden, Elektrokatalysatoren sowie deren Einfluss auf die ORR und damit einhergehend auf ihre ORR-Aktivität erfolgen. Später soll im Kapitel 3.3.2 die Methode der Rotierenden Scheibenelektrode (RSE) zur Aufnahme von Polarisationskurven erläutert werden, anhand derer schließlich Aussagen zur ORR-Aktivität eines Elektrokatalysators möglich sind.

3.1.3 Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion

Ausgehend von den in Kapitel 3.1.2 dargestellten Ausführungen wird nun die ORR in Abhängigkeit von Pt-, Pt-Legierungs- und schließlich Kern-Schale-Elektrokatalysatoren näher betrachtet. Dabei soll erst der grundlegende Einfluss von Struktureffekten, anhand von Pt-Einkristallen, sowie Partikelgrößen- und -formeffekten des elementaren Pt auf die ORR-Aktivität betrachtet werden. Anschließend wird erläutert welche Auswirkungen das Einführen von einem oder mehreren Metallen neben Pt auf die ORR-Aktivität hat. Dies soll zunächst skizzenhaft für Pt-Legierungselektrokatalysatoren erfolgen und abschließend detaillierter für Kern-Schale-Elektrokatalysatoren, einschließlich ihrer einzigartigen Charakteristika.

3.1.3.1 Platinelektrokatalysatoren

Struktureffekte an Platineinkristallen

Das ORR-Verhalten an Pt-Oberflächen mit niedrigen Miller-Indices (Pt(111), Pt(100), Pt(110)) ist umfassend untersucht und diskutiert. Allgemein anerkannt ist hierbei, dass in schwach adsorbierenden Elektrolyten, wie z. B. HClO₄-Lösung, die ORR-Aktivität folgender Reihenfolge Pt(100) \ll Pt(111) \approx Pt(110) unterliegt^[59]. In^[60-63] und^[64] wurde weiterhin gezeigt, dass bei Pt-Oberflächen hoher Miller-Indices die ORR-Aktivität stark von der Stufen- bzw. Terrassenausbildung sowie deren Orientierung auf den jeweiligen Pt-Oberflächen bestimmt wird. Dabei nimmt die ORR-Aktivität mit steigender Terrassendichte bei Flächen hoher Miller-Indices $a(hkl)$ -(mno), mit Ausnahme der $a(110)$ -(111)-Oberflächen (a : Anzahl der Atomlagen, (hkl) und (mno)), zu^[60-63]. Dieser Trend wurde ebenfalls durch^[64] für (111)-Terrassen, mit Ausnahme für $a = 2$, nachgewiesen. Andererseits ist die ORR-Aktivität nicht abhängig von der Stufendichte auf den (100)-Terrassen. Die aktiven Zentren auf den Oberflächen hoher Miller-Indices mit (111)-Terrassen werden folglich zwischen den (111)-Terrassenecken und deren benachbarten Terrassenlagen angenommen^[64]. Allerdings ist der Mechanismus, welcher die höhere ORR-Aktivität an Flächen hoher Miller-Indices bestimmt, noch nicht vollständig aufgeklärt und bedarf ergänzender Nachforschungen^[65].

Damit trotz dessen eine angenommene ORR-Aktivitätssteigerung reiner Pt-Elektrokatalysatoren mit Facetten hoher Miller-Indices, wie z. B. (221) und (311), ermöglicht werden kann, ist eine stufenartige Oberfläche anstatt ebener (111)-Flächen notwendig. Gestützt wird diese Annahme dadurch, dass Pt(111) nachweislich geringer aktiv ist als seine benachbart liegenden stufenartigen Oberflächen. Hierzu sind bereits erste Untersuchungen erfolgt. Allerdings ist derzeit die Stabilität solcher definierter Strukturen unter elektrochemischen Charakterisierungsbedingungen noch nicht ausreichend gegeben und bedarf der fortwährenden Weiterentwicklung^[66-69].

Partikelgrößen- und -formeffekte

Basierend auf den beobachteten und zuvor dargelegten Trend der ORR-Aktivitäten an Pt-Einkristallen: Flächen hoher Miller-Indices $> (111) > (100)$ wurden einige Studien angefertigt, um definierte Nanostrukturen herzustellen und damit den Struktureffekt weiter zu optimieren. Übereinstimmend mit den Arbeiten an Pt-Einkristallen wurde dabei nachgewiesen, dass oktaedrische Pt-NP, die vorrangig durch (111)-Facetten bestimmt sind, eine gesteigerte ORR-Aktivität gegenüber kubischen Pt-NP aufweisen, welche durch (100)-Facetten dominiert

sind ^[51]. Wiederum eine höhere ORR-Aktivität als die (111)- und (100)-Facetten zeigen Pt-NP mit Flächen hoher Miller-Indices, einschließlich Tetrakishexaeder (*hkO*), Trapezoeder (*hkk*) und Trisoktaeder (*hkk*) mit mindestens einem Miller-Index größer als die der Einheitszelle ^[60,61,70-72]. Diese Steigerung der ORR-Aktivität ist der hohen Dichte an niedrig koordinierten Atomen auf Stufen, Kanten und „Kinks“ zuzuordnen ^[63,73]. Allerdings ist nach wie vor die größte Schwierigkeit in Bezug auf formdefinierte Pt-NP deren Stabilität unter elektrochemischen ORR-Bedingungen, da diese stets bestrebt sind eine durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmte, jedoch weniger aktive, Partikelform anzunehmen ^[74]. Ebenso ist der Partikelgrößeneffekt bei der Betrachtung von ORR-Aktivitäten eine bekannte und bestehende Herausforderung ^[74-87]. So wurde bspw. untersucht, ob ausgehend von der Struktureffektabhängigkeit bei Pt-Einkristallen eine Voraussage zu den Partikelgrößen- und -formeffekten bei Pt-NP möglich ist ^[88]. Es konnte nachgewiesen werden, dass mit der Partikelgrößenänderung von 5 nm zu 1 nm die spezifische ORR-Aktivität für Pt-NP < 3 nm stark abnimmt. Die höchste massenspezifische ORR-Aktivität hingegen wurde für Pt-NP der Größe 2,2 nm beobachtet ^[89]. Ähnliche Zusammenhänge wurden mittels Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT-Berechnungen) dargestellt ^[90-92]. Andererseits wird ebenso diskutiert, dass die spezifische ORR-Aktivität von der Partikelgröße, auch für Pt-NP < 5 nm, unabhängig ist. So wurde in ^[50] festgestellt, dass die Änderung der spezifischen ORR-Aktivität von kohlenstoff-geträgerten Pt-NP zwischen 1 nm und 5 nm sehr gering ist, während die massenspezifische ORR-Aktivität mit abnehmender Pt-NP-Größe, ausgehend von 5 nm bis hin zu 1 nm, ansteigt. Eine mögliche Erklärung ist eine Änderung des effektiven ORR-Reaktionswegs einhergehend mit der Partikelgröße. Dem zu Grunde liegt die Annahme einer Erhöhung der Sauerstoffbindungsenergie an der Oberfläche kleinerer Partikel. Dabei geht der kinetisch bestimmende Schritt womöglich vom ersten Proton- und Elektrontransfer an größeren Partikeln zu einer O-O-Bindungsbrechung bei Partikeln < 3 nm über ^[50,93]. Weitere Untersuchungen implizieren außerdem, dass die spezifische ORR-Aktivität nicht von der Partikelgröße aber von den interpartikulären Abständen abhängig ist ^[76,87,94-96]. Des Weiteren konnte durch Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen (TEM-Untersuchungen) nachgewiesen werden, dass selbst bei möglichst definierten Nanostrukturen, wie z. B. Oktaedrischen, zahlreiche Defekte bzw. Stufen bei vermeintlich ebenen Terrassen vorhanden sind ^[74,97]. Abschließend sei noch angemerkt das jüngst auch Facetten der Miller-Indices (110) und (311) als möglicherweise vorherrschende aktive Flächen statt den (111)-Terrassen diskutiert werden ^[97].

Fazit

Anhand der vorhergehenden Betrachtungen ist deutlich geworden, dass monometallische Pt-Elektrokatalysatoren durchaus ein begrenztes Potential zur Verbesserung der ORR-Aktivität gegenüber den derzeit eingesetzten technischen Standards aufweisen. Hier ist neben den bisher limitierten ORR-Aktivitätssteigerungen auch die vergleichsweise geringere elektrochemische Stabilität eine bestehende Herausforderung, vor allem bei höher strukturierten Pt-Nanostrukturen. Weiterhin sind die derzeitigen Herstellungsmethoden, welche den vorherigen Betrachtungen zu Grunde liegen und in den zuvor dargelegten Literaturstellen nachlesbar sind, nicht bzw. nur begrenzt in einem technisch relevanten Maßstab anwendbar. Ebenso bleibt der hohe Kostenfaktor monometallischer Pt-Elektrokatalysatoren bestehen. Hierbei erstreckt sich für kommerzielle kohlenstoff-geträgerte Pt-Elektrokatalysatoren, vorrangig in Abhängigkeit vom Pt-Massenanteil G_{Pt} (20 wt% bis 50 wt% Pt), die Pt-spezifische ORR-Aktivität i_s von $0,166 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{Pt}^{-2}$ bis $0,51 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{Pt}^{-2}$ und die Pt-massenspezifische ORR-Aktivität i_m von $0,104 \text{ A} \cdot \text{mg}_{Pt}^{-1}$ bis $0,40 \text{ A} \cdot \text{mg}_{Pt}^{-1}$ bei 0,9 V vs. RHE ^[8,21,23,89,98-101].

3.1.3.2 Platinlegierungselektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion

Als Folge der im Kapitel 3.1.3.1 angestellten Ausführungen sind Pt-Legierungen, sogenannte „Katalysatoren der 2. Generation“, seit der Entdeckung ihrer hohen ORR-Aktivitäten im technischen wie wissenschaftlichen Fokus für BZ-Anwendungen ^[102-107]. Dies verdeutlicht sich bereits darin, dass eine weitreichende Einteilung und Betrachtungsweise dieser existiert. Gängig sind dabei zum einen Pt-Legierungen der späten Übergangsmetalle ^[22,23,108-120], welche neben den häufig bimetallichen auch ternäre ^[113,119,121-124], quaternäre ^[119] und quinäre ^[125] Pt-Legierungen umfassen. Zum anderen sind aber auch Pt-Legierungen der frühen Übergangsmetalle bereits weitläufiger erforscht ^[126-131]. Ebenso von wissenschaftlichen Interesse sind sogenannte geordnete Pt-Legierungen ^[120,132-141]. Auf einige speziellere weniger prominente nanostrukturierte Pt-Legierungen, wie z. B. nanostrukturierte Dünnschichtstrukturen (*engl.*: NSTF), Nanostäbchen (*engl.*: NR), -drähte (*engl.*: NW) und -röhren (*engl.*: NT) etc., sowie deren spezifischen Charakteristika, soll an dieser Stelle lediglich hingewiesen und auf die entsprechende Literatur ^[130,142-170] verwiesen werden.

Für die bimetallichen bzw. polymetallichen Pt-Legierungen ist die im Vergleich zu monometallischen Pt gesteigerte ORR-Aktivität bereits vielfältig untersucht. Häufig dargelegte Erklärungsansätze für diese umfassen bspw. Kompressionsverspannungen in den NP durch

verkürzte Pt-Pt-Abstände ^[171-173] (s. Kapitel 3.1.3.3), erhöhte Oberflächenrauheit hervorgerufen durch Auflösen des Übergangsmetall ^[174], elektronischer Änderungen der d-Bänder basierend auf Verformungs- und Ligandeneffekten ^[19,175], verzögerte Oxidschichtbildung auf der Katalysatoroberfläche ^[176,177] usw. Im Folgenden sollen überblickhaft die ORR-Aktivitäten von Pt-Legierungen in Abhängigkeit von allgemeinen und durch Oberflächensegregation hervorgerufenen Effekten erläutert sowie anschließend der Einfluss von Partikelgrößeneffekten dargestellt werden.

Allgemeine und durch Oberflächensegregation bestimmte Effekte

Die zu beobachtende ORR-Aktivitätssteigerung von Pt-Legierungen ist im Allgemeinen abhängig von den verwendeten Übergangsmetallen, ebenso wie deren Art und Anteil an der jeweiligen Pt-Legierung. Hierzu sind weitreichende Untersuchungen zu PtM-Legierungen erfolgt, welche $M \equiv \text{Co}$ ^[21-23,108-110,178], Ni ^[22,23,110,111,174], Fe ^[112,179-181] enthalten, sowie weiterhin in geringerem Umfang für $M \equiv \text{Cu}$ ^[22,23,111,113,114,182-185], Ag ^[115,116,186,187], Au ^[116,188-193], Pd ^[116,194-198], Cr ^[117,199], Mo ^[118], Mn ^[119] und Al ^[120]. So wurde bspw. in ^[19] für „gesputterte“ polykristalline Oberflächenfilme folgende Steigerung der ORR-Aktivität festgestellt: $\text{Pt} < \text{Pt}_3\text{Ti} < \text{Pt}_3\text{V} < \text{Pt}_3\text{Ni} < \text{Pt}_3\text{Fe} \approx \text{Pt}_3\text{Co}$. Weiterhin impliziert eine in ^[200] vorgestellte Studie, dass die ORR-Aktivität und Stabilität von Pt-Legierungen mit dem Redoxpotential des legierten Übergangsmetalls korreliert. So resultierte ein niedriges Auflösepotential des Übergangsmetalls in einer hohen ORR-Aktivität, jedoch in einer geringen chemischen Stabilität. Gezeigt wurde dies anhand elektrochemischer Untersuchungen bei denen die Pt-Legierungen durch Herauslösen des legierten Übergangsmetalls zu reinen Pt-NP umgewandelt wurden (beschrieben als Pt-Skelette) ^[200]. Dahingegen führt thermales Legieren zum sogenannten Pt-Schichttyp. Dabei segregieren Pt-Atome zu den oberflächlichen Schichten der NP, während das unedlere Metall in die darunter liegenden Schichten wandert. Die spezifische ORR-Aktivität des Pt-Schicht- bzw. -skelettyps entspricht hierbei der Reihenfolge: $\text{Pt} < \text{Pt}_3\text{Ti} < \text{Pt}_3\text{V} < \text{Pt}_3\text{Fe} < \text{Pt}_3\text{Ni} < \text{Pt}_3\text{Co}$. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass thermal legierte Pt_3Co -NP eine um den Faktor 5 und nicht legierte Pt_3Co -NP eine um den Faktor 3 gesteigerte ORR-Aktivität aufweisen. Dies verdeutlicht ebenfalls die Wichtigkeit der vorhergehenden Behandlung bzw. allgemein der Herstellungsmethode für die Weiterentwicklung der Oberflächenstruktur der Pt-Legierungen unter dem Gesichtspunkt einer gesteigerten ORR-Aktivität ^[8,52,193,201]. Die beschriebene Segregation der Pt-Atome, wurde des Weiteren auch bei zuvor mit Säure ^[202,203] behandelten Pt_3Co -NP oder mit Kohlenstoffmonoxid unterstütztem thermalen Legieren beobachtet ^[204]. Hierbei kann dieses nachweislich auch zur Seg-

regation bei Au und Ni haltigen Pt-Legierungen genutzt werden ^[193,205-209]. Die sich dadurch verändernden Abstände der Pt-Pt-Bindungen der Oberflächenatome scheinen der vorwiegende Grund für die gesteigerte ORR-Aktivität zu sein (s. Kapitel 3.1.3.3). Allerdings muss eine Änderung der NP-Größen während des Legierens in Betracht gezogen werden, womit ein negativer Einfluss auf die BZ-Leistung zu erwarten wäre ^[25].

Trotz dessen ergaben theoretische Berechnungen durch ^[210], dass die Zusammensetzung der unterliegenden Schichten einen signifikanten Einfluss auf die ORR-Aktivität hat. So sollte Pt₃Ni(111) mit den ersten drei äußeren Schichten aus elementaren Pt und einer vierten unterliegenden Schicht aus elementaren Pt und Ni zur vergleichsweise höchsten ORR-Aktivität führen. Gestützt wird diese Annahme teilweise durch ^[208].

Partikelgrößeneffekte

Analog den bereits zuvor diskutierten Partikelgrößeneffekten des Pt (s. Kapitel 3.1.3.1) unterliegen auch Pt-Legierungen ähnlichen Effekten, z. T. in noch komplexeren Zusammenhängen. Hinzu kommen Einflussgrößen wie Zusammensetzung der Pt-Legierung, Legierungsgrad und -temperatur sowie die Form der legierten Pt-NP, welche schließlich die ORR-Aktivität bestimmen ^[211-213]. Eine allgemein gültige Aussage zu den Effektzusammenhängen lässt sich nicht eindeutig treffen, da jede Partikelgrößenänderung i. d. R. auch signifikanten Einfluss auf die anderen genannten Parameter zur Folge hat. So zeigte z. B. ^[211], dass die spezifische ORR-Aktivität für Pt₃Co mit steigender Partikelgröße im Bereich von 3 nm bis 9 nm zunimmt und die massenspezifische ORR-Aktivität ein Maximum bei 4,5 nm durchläuft. Außerdem wurden kleinere Pt₃Co-NP bereits bei niedrigeren Potential oxidiert, womit es zu einer stärkeren Adsorption sauerstoffhaltiger Spezies kommt und folglich zu einer Verringerung der ORR-Aktivität. Andererseits zeigte ^[214] durch Änderung der Legierungstemperatur und -atmosphäre, dass für kohlenstoff-geträgertes Pt₃Co mit zunehmender Partikelgröße die massenspezifische ORR-Aktivität konsequent abnimmt.

Somit ist es eine logische Konsequenz, dass umfassende Studien Größeneffekte bei Pt-Legierungen nach einer erfolgten Temperaturbehandlung beschreiben. Ein häufig beobachteter Trend ist dabei, dass mit steigender Legierungstemperatur, die Partikelgröße und der Legierungsgrad zunimmt ^[212,215,216]. Dabei ist die Partikelgrößenzunahme, nach dem Überschreiten legierungsspezifischer Temperaturen, im Sintern von Partikeln begründet ^[212,215]. Weiterhin können bereits vorher signifikante Verringerungen der Gitter-Parameter auftreten, welche wiederum für eine Erhöhung der ORR-Aktivität diskutiert werden ^[215].

Fazit

Es wird deutlich, dass analog zu reinen Pt-NP, welche als Elektrokatalysator Anwendung finden, verschiedene Parameter, wie z. B. Größeneffekte, signifikanten Einfluss auf die ORR-Aktivität haben. Hinzu kommen Segregationsverhalten der Pt-Legierungen, deren Zusammensetzung, Kompressionsverformungen in den NP durch verringerte Pt-Pt-Abstände usw. ermöglichen tendenziell Pt-Legierungen eine Erhöhung der ORR-Aktivität. Jedoch besteht weiterhin eine große Herausforderung darin, dass diese unter elektrochemischen Bedingungen oder aber gar technischen Anwendungen häufig eine vergleichsweise geringe Stabilität aufweisen^[20]. Dennoch bieten sie verschiedene Ansätze, um weiterhin von technischer Relevanz zu sein, wie bei der Entwicklung spezieller Pt-Legierungen, z. B. der NSTF, deutlich wird. Sie bilden des Weiteren einen Übergang zu den im folgenden Kapitel 3.1.3.3 dargelegten Kern-Schale-NP und deren spezifischen Charakteristika. Zum Abschluss sind in der Tabelle 3-2 eine Auswahl an detailliert untersuchten Legierungen in Bezug auf ihre Pt-spezifische und Pt-massenspezifische ORR-Aktivität i_s und i_m gegenübergestellt.

Tabelle 3-2: Übersicht elektrokatalytischer Pt-spezifischer und Pt-massenspezifischer ORR-Aktivitäten i_s und i_m ausgewählter Pt-Legierungselektrokatalysatoren bei 0,9 V vs. RHE.

Elektrokatalysator	$i_m / \text{A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	$i_s / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	Literaturstelle
Pt₂₅Co₇₅	0,346	0,491	[23]
Pt₂₅Ni₇₅	0,275	0,248	[23]
Pt₂₅Cu₇₅	0,340	0,472	[23]
Pt₂₀Ni₆₀Cu₂₀	0,473	0,406	[23]
Pt₂₀Ni₆₀Co₂₀	0,472	0,326	[23]
Pt₂₀Ni₆₀Fe₂₀	0,289	0,447	[23]
Pt₂₀Ni₆₀Cr₂₀	0,366	0,396	[23]
PtCo	0,38	0,804	[21]
Pt₂₀Cu₆₀Co₂₀	0,37	0,337	[217]
Pt₂₀Cu₄₀Co₄₀	0,39	0,340	[217]
Pt₂₀Cu₂₀Co₆₀	0,49	0,441	[217]
PtCo₃ (650 °C)¹	0,28	0,701	[218]
PtCo₃ (800 °C)¹	0,38	0,804	[218]
PtCo₃ (900 °C)¹	0,29	0,811	[218]
PtCu₃ (800 °C)¹	0,41	0,873	[218]

¹ NP wurden bei der angegebenen Temperatur legiert.

Tabelle 3-3: Fortsetzung der Tabelle 3-2.

Elektrokatalysator	$i_m / \text{A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	$i_s / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	Literaturstelle
hohle NiPt-NP	0,43	0,70	[219]
hohle CoPt-NP	0,17	0,41	[219]

3.1.3.3 Kern-Schale-Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion

Auf Grund dessen, dass bei Pt-NP lediglich die Oberflächenatome mit dem Elektrolyten in Kontakt treten können und folglich an den elektrokatalytischen Reaktionen teilnehmen, ist die Pt-Verteilung und somit die effiziente Nutzung des zur Verfügung stehenden Pt gering. Dieser Herausforderung soll mitunter durch die in den Kapiteln 3.1.3.1 und 3.1.3.2 dargelegten Pt- und Pt-Legierungselektrokatalysatoren Rechnung getragen werden. Als Alternative zu diesen werden NP mit Kern-Schale-Struktur, insbesondere $X_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ (X: unedleres Metall bzw. Metall-Pt-Legierung), diskutiert (s. Abbildung 3-5).

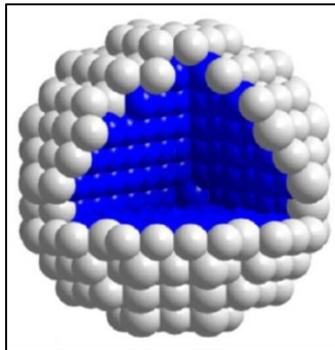


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung eines NP mit Kern-Schale-Struktur (Pt-Atome in Schale (grau); unedleres Metall im Kern (blau)) - entnommen, abgedruckt sowie geändert mit der Erlaubnis von ^[220] und dem Copyright (2013) liegend beim Verlag der American Chemical Society.

Sie ermöglicht die effizientere Nutzung des Pt, indem auf einem Kern, bestehend aus weniger kostenintensiven Metallen, einige wenige Atomlagen Pt aufgebracht werden. Dadurch kann für die elektrokatalytischen Reaktionen unzugängliches Pt im Kern eingespart werden. Des Weiteren ist eine Steigerung der Stabilität sowie der ORR-Aktivität der $X_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ zu erwarten ^[20–25,41]. Im Folgenden wird zunächst der Kernmaterialeffekt erläutert und in Bezug auf die ORR-Aktivität diskutiert, während anschließend auf den Kernstruktureffekt und seine Auswirkungen eingegangen werden soll. Abschließend soll eine Übersicht der verschiedenen Herstellungsmethoden für Kern-Schal-NP gegeben werden.

Kernmaterial- bzw. Kernmetalleffekt

Der Kernmaterial- oder auch Kernmetalleffekt beruht auf der Diskrepanz der Gitter-Parameter zwischen Kernatomen, bspw. Ru, Au ^[221] oder Cu ^[222] und der darauf aufgetragenen Monolagen der Schalenatome, z. B. Pt ^[221–223]. Dies hat eine Änderung der Pt-Pt-Bindungen in der Pt-Monolage zur Folge. So führt ein Kern bestehend aus im Vergleich zu Pt-Atomen größeren Atomen, bspw. Au, zu einem größeren Pt-Pt-Bindungsabstand in der Pt-Monolage, während im Vergleich zu Pt-Atomen kleinere Atome, wie bspw. Ru oder Cu zu einem verringerten Pt-Pt-Bindungsabstand führen (s. Abbildung 3-6) ^[221,222]. Daraus ergibt sich wiederum eine Beeinflussung der Lage des Pt-d-Bandes in der Pt-Monolage ^[54]. Folglich resultiert durch eine kompressible bzw. deh nende Verformung der Pt-Pt-Bindungsabstände eine Erniedrigung bzw. Anhebung des d-Bandes in der Pt-Schicht ^[221]. Die Bindungsenergie und somit die Chemisorption eines Adsorbats, wie z. B. Sauerstoff, an der Pt-Oberfläche korreliert dabei mit dessen d-Bandlage.

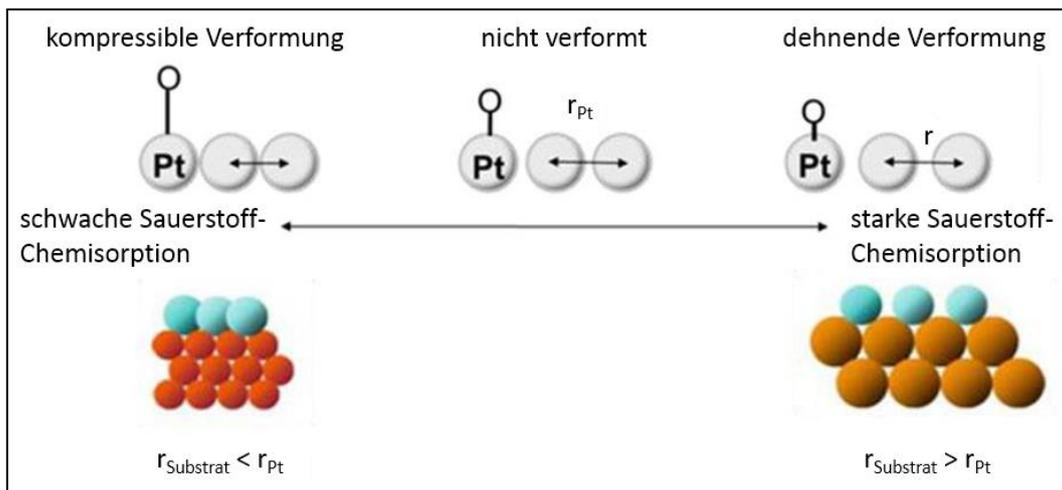


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung substrat-induzierter kompressibler und dehrender Verformungen der Pt-Pt-Abstände (Pt-Atome (grau / türkis); Substrat-Atome (rot / orange); Sauerstoffatom (weiß); r : interatomarer Abstand) - entnommen, abgedruckt sowie geändert mit der Erlaubnis von ^[57] und dem Copyright (2016) liegend beim Verlag Springer.

Zusätzlich treten elektronische Ligandeneffekte auf, welche in elektronischen Wechselwirkungen zwischen der Pt-Schale und dem Metallkern begründet sind und ebenfalls Einfluss auf die Chemisorption eines Adsorbats haben. Sowohl die Liganden- als auch die Verformungseffekte sind mittels DFT nachgewiesen sowie deren Einflussnahme auf die elektrokatalytische ORR-Aktivität von Pt-Monoschichten ^[54,224]. Allerdings wurde in ^[225] die Hypothese aufgestellt, dass die Hybridisierung der Kern-Schale-Zwischenschicht, auf Grund der Änderung der d-Bandlagen des Schalenmetalls, vorrangig die Oberflächenreaktivität bestimmt, während die Verformungseffekte keinen signifikanten Einfluss auf diese haben. Gestützt wird diese An-

nahme durch die in ^[54] dargestellte signifikant ausgeprägte Korrelation zwischen den ORR-Aktivitäten und den d-Bandlagen der Pt-Schichten.

In Bezugnahme auf das Prinzip von Sabatier sollte ein effektiver ORR-Elektrokatalysator folglich eine moderate Metall-O-Wechselwirkung aufweisen ^[226]. Es ist bekannt, dass Pt(111) Sauerstoff zu stark adsorbiert und somit die ORR-Kinetik respektive die ORR-Aktivität durch die geringe Desorptionsrate der sauerstoffhaltigen Spezies limitiert wird. Demnach legt eine, im Vergleich zu auf Pd(111) aufgebrachte Pt-Monoschicht, schwächere Sauerstoffadsorption durch Absenken der d-Bandenlage des Pt eine gesteigerte ORR-Aktivität nahe. Die entsprechenden elektronischen Eigenschaften der Pt-Monoschicht können dabei durch das Legieren des Pd-Kerns mit bspw. Co ^[227], Ni ^[228], Fe ^[229], Cu ^[230,231], Ir ^[231,232] und Au ^[233] erreicht werden. Hierbei wurde in ^[230] die höchste massenspezifische ORR-Aktivität für Kern-Schale-Elektrokatalysatoren durch Aufbringen einer Pt-Schale auf einen nanoporösen PdCu-Kern erreicht ^[230]. Allerdings wurde später ebenfalls festgestellt, dass es während der BZ-Untersuchungen zum Herauslösen des Cu aus dem PdCu-Kern kam, welches die Effizienz der BZ negativ beeinflusste. Das Verwenden eines PdNi-Kerns konnte dem wiederum z. T. entgegen wirken ^[228].

Ebenso in Bezugnahme auf das Prinzip von Sabatier führt eine zu schwache Adsorption des Sauerstoffs zu einer niedrigeren ORR-Aktivität, da der Elektronentransfer und die O-O-Bindungsspaltung erschwert werden. Nachgewiesen ist dies bspw. in ^[54] durch die geringe ORR-Aktivität von Pt-Monoschichten auf Ru(0001) in Vergleich zu Pt-Monoschichten auf Pd(111). Beachtenswerter Weise führt eine Erhöhung der Anzahl von Pt-Monoschichten auf Ru-NP zu einer mit $Pd_{\text{Kern}}Pt_{\text{Schale}}$ vergleichbaren ORR-Aktivität. Begründet wird dies durch die stärkere Sauerstoffadsorption auf dickeren Pt-Schalen, welche durch DFT-Berechnungen gestützt wird ^[234].

Kernstruktureffekt

Neben den bereits diskutierten Kernmaterialeffekt hat auch die Kernstruktur, inklusive der Form, Partikelgröße, Porosität und Oberflächenmorphologie, einen signifikanten Einfluss auf die ORR-Aktivität der Kern-Schale-Elektrokatalysatoren ^[235–238]. So zeigte ^[236], dass Pt-Schalen auf oktaedrischen Pd eine um den Faktor 3,5 höhere ORR-Aktivität aufweisen als auf kubischen Pd aufgebrachte Pt-Schichten, dies legt die Notwendigkeit des Stabilisierens möglichst vieler (111) orientierter Facetten nahe ^[236]. Gestützt wird dies durch die Untersuchungen in ^[239], im Rahmen derer bei konventionellen Pd-NP-Oberflächen die Anzahl (111)-Facetten gezielt erhöht wurde und anschließend eine gesteigerte ORR-Aktivität der aufge-

brachten Pt-Monoschichten beobachtet werden konnte ^[239]. Ferner wurde eine gesteigerte ORR-Aktivität für Pt-Monoschichten auf Pd-Nanoröhren beobachtet. Begründet ist dies vermutlich in der geringeren Defektanzahl gegenüber Pd-NP ^[240].

Für nanoporöse PdCu- und PdNi-NP wiederum wird angenommen, dass neben den Verformungs- und Ligandeneffekten, hervorgerufen durch die verwendeten Übergangsmetalle, deren einzigartige poröse Struktur zu einer Änderung der elektronischen Eigenschaften der aufgetragten Pt-Schalen und einhergehender ORR-Aktivitätssteigerung führt ^[228,230].

Durch Untersuchungen an Pt-Monoschichten, welche auf hohlen Pd- und PdAu-NP aufgebracht wurden, konnte diese Annahme dahingehend bestätigt werden, dass diese eine höhere ORR-Aktivität zeigten als Pt-Monoschichten auf den entsprechenden soliden Pd- bzw. PdAu-NP. So wurde statt einer dehrenden Verformung der Pt-Schale, begründet in einem soliden Pd₉Au-Kern, eine kompressible Verformung der Pt-Schale bei hohlen Kernen nachgewiesen ^[241].

Herstellungsmöglichkeiten für Kern-Schale-Nanopartikel

Nachdem zuvor der Kernmaterial- sowie Kernstruktureffekt diskutiert wurden, soll nun auf die gängigsten Herstellungsmethoden für bimetallische Kern-Schale-NP, schematisch in Abbildung 3-7 dargestellt, eingegangen werden.

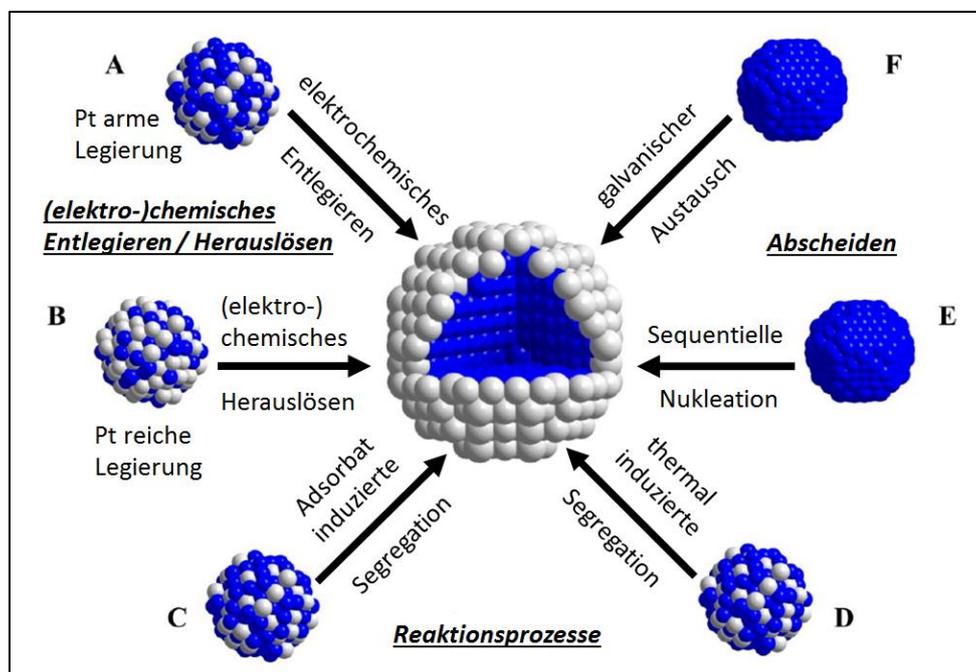


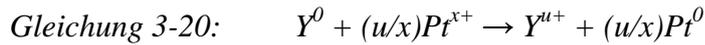
Abbildung 3-7: Schematische Darstellung gängiger Herstellungsmethoden für $X_{Kern}Pt_{Schale}$ -NP (Pt (grau); unedleres Metall X (blau)) - entnommen, abgedruckt sowie geändert mit der Erlaubnis von ^[220] und dem Copyright (2013) liegend beim Verlag der American Chemical Society.

Die Abbildung 3-7 veranschaulicht, dass, abhängig vom zu Grunde liegenden physikochemischen Herstellungsprinzip, in die drei Kategorien „Entlegieren“ (A, B), „Segregation“ (C, D) und „Abscheiden“ (E, F) unterschieden werden kann ^[57,220].

Die Methode A umfasst das elektrochemische Entlegieren von Pt-armen Legierungsvorstufen. Durch die elektrochemische Korrosion wird dabei selektiv das unedlere Metall X (blau) herausgelöst und es bleibt ein nanostrukturierter bimetallischer Partikel mit Pt (grau) reicher Schale und Pt armen Kern zurück ^[57,220]. Die Methode B ist ähnlich der Methode A, wobei das Entlegieren gängiger Weise durch potentialfreie Säurekorrosion in anorganischen Säuren durchgeführt wird und eher selten unter zu Hilfenahme eines zusätzlich angelegten Potentials ^[57].

Die Methode C bzw. D nutzen für bimetallische Legierungen häufig zu beobachtende Segregationsvorgänge, welche zu den Pt-Schicht-Kern-Schale-NP führen ^[19,52,57,220]. Hierbei wird bei der Methode C ein geeignetes Molekül, wie z. B. CO, auf der Oberfläche des legierten NP adsorbiert. Die bevorzugte Wechselwirkung dessen mit Pt, in Form von Chemisorption, hat eine Anreicherung des Pt in der Oberfläche und damit einhergehend die Bildung einer Pt reichen Schale des legierten NP zur Folge. Dabei kann eine anhaltende oder wiederholende Exposition des legierten NP gegenüber dem Adsorbats, abhängig von der Segregationskinetik, erforderlich sein. Bei der Methode D wiederum werden thermische Segregationsphänomene bimetallischer Legierungen ausgenutzt. Durch thermisches Behandeln von Pt-Legierungen diffundieren Pt-Atome aus dem inneren des legierten NP zur Oberfläche und reichern sich in dieser an. Vorausgesetzt deren Oberflächenenergie ist geringer als die des legierten Metall X. Beide Methoden sind darüber hinaus miteinander kombinierbar ^[19,52,57,220].

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Entlegierungs- und Segregationsvorgängen der Methoden A bis D nutzen die Methode E bzw. F Abscheidvorgänge aus. So wird bei der Methode E zunächst die gängige heterogene kolloidale Nukleation angewendet, um Nanostrukturen mit multiplen Schichten unterschiedlicher Metalle herzustellen. Nachdem so erfolgten Herstellen aus Metall X bestehender NP, werden diese mit Pt haltigen Ausgangstoffen unter reduzierenden Bedingungen behandelt. Hierdurch scheiden sich die Pt-Atome auf den Metall X haltigen NP als Schichten ab und bilden die sogenannten heterogenen kolloidalen Kern-Schale-NP ^[57,220,242,243]. Die Methode F gründet sich auf den spontanen galvanischen Austausch unedlerer Oberflächenmetallatome Y gegen Pt-Atome ^[53,57,244,245]. Die Redoxaustauschreaktion findet hierbei stromlos, ohne Potentialkontrolle, formal nach Gleichung 3-20 statt ^[244]:



Dabei ist die Umsetzung anhand zweier Möglichkeiten durchführbar. Einerseits durch elektrochemisches Unterpotentialabscheiden eines dritten Metalls Y auf dem Kernmetall X, um definierte Schichten von Y auf X zu erhalten. Anschließend erfolgt die Redoxaustauschreaktion von Y durch Pt wie in Gleichung 3-20 dargestellt und führt so zu bimetallichen $X_{\text{Kern}}Pt_{\text{Schale}}\text{-NP}$ ^[57,220]. Andererseits können die Pt haltigen Ausgangsstoffe auch direkt mit den aus X bestehenden NP in einer zur Gleichung 3-20 analogen Reaktion reagieren. Hierbei ist jedoch eine Pt-Schale definierter Schichtdicke selten realisierbar ^[57,220].

Fazit

Anhand der zuvor angestellten Betrachtungen ist deutlich geworden, dass die ORR-Aktivität von Kern-Schale-NP einer Vielzahl von Parametern unterliegt. Diese sind neben der Herstellungsmethode vor allem durch Kernmaterial- und Kernstruktureffekte bestimmt. Sie bieten eine Vielzahl an elektronischen und strukturellen Anpassungsmöglichkeiten und können weiterhin mit den in den Kapiteln 3.1.3.1 und 3.1.3.2 dargelegten Sachverhalten kombiniert werden. Dabei ist das Zusammenspiel der verschiedenen Einflussgrößen überaus komplex und erfordert eine äußerst detaillierte Betrachtungsweise in Bezug auf die ORR-Aktivitäten. Trotz dessen bieten die Kern-Schale-Elektrokatalysatoren eine vielversprechende Alternative zu den zuvor diskutierten Pt- und Pt-Legierungselektrokatalysatoren. Auf Grund dessen ist eine aufskalierbare und zugleich praktikable Herstellungsmethode bei gleichbleibender oder weiter gesteigerter Stabilität und ORR-Aktivität erstrebenswert und daher Gegenstand der vorliegenden Promotionsschrift. Abschließend sind in der Tabelle 3-4 die Pt-spezifischen und Pt-massenspezifischen ORR-Aktivitäten i_s und i_m unterschiedlicher $X_{\text{Kern}}Pt_{\text{Schale}}\text{-NP}$ (X: Metall / Metalllegierung) zusammengefasst.

Tabelle 3-4: Zusammenfassung Pt-spezifischer und Pt-massenspezifischer elektrokatalytischer ORR-Aktivitäten i_s bzw. i_m unterschiedlicher $X_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren (X : Metall / Metalllegierung) bei 0,9 V vs. RHE.

Elektrokatalysator (Kernmaterial)	$i_m / \text{A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	$i_s / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	Literaturstelle
Os-NP	0,70	1,33	[246]
Ru-NP (2 Monolagen Pt)	0,95	0,65	[234]
Cu-NP (600 °C) ²	0,52	0,598	[247]
Cu-NP (800 °C) ²	0,55	0,756	[247]
Cu-NP (950 °C) ²	0,34	0,766	[247]
Pd-NP	0,2 - 0,75	0,31 - 0,58	[196,248,249]
Pd NW	1,9	0,8	[240]
Pd NR	1,7	0,75	[250]
Pd (oktaedrisch)	0,49 - 2,2	0,9 - 0,93	[236,251]
Pd (kubisch)	0,35 - 0,64	0,27 - 0,85	[236,252]
Pd ₉ Ru-NP	0,38	0,26	[253]
PdNi-NP	1,1	0,6	[254]
PdIrNi ₂ -NP	0,9	0,79	[255]
PdCo-NP	0,15 - 0,22	0,17 - 0,31	[256]
delegierte PdCu-NP	2,8	1,2	[230]
hohle Pd-NP	1,50	0,90	[241]
hohle Pd ₂₀ Au-NP	1,62	0,85	[241]
Au-NP	1,06 - 1,2	0,42 - 0,51	[257,258]
AuPdNi-NP	1,35	0,7	[254]
AuNi _{0,5} Fe-NP	1,38	1,12	[259]
IrCo-NP	0,15	0,069	[260]
Ir ₂ Re-NP	0,38	0,16	[232]
entlegierte IrCu-NP	1,35	0,71	[261]
entlegierte PtNi-NP	0,59	1,90	[262]
entlegierte PtNi ₃ -NP	0,81	2,27	[262]
entlegierte PtNi ₅ -NP	0,58	1,81	[262]

² Segregationstemperatur der Kern-Schale-NP.

3.2 Spektroskopische und morphologische Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie bzw. -pulverdiffraktometrie ermöglicht konkrete Aussagen zu den Positionen der Atome in einem Festkörper. Grundlegend kommt es unter Anwendung monochromatischer Röntgenstrahlen zur Strahlungsbeugung an Gittern, sofern diese Abstände in der Größenordnung der Wellenlänge der verwendeten Strahlung aufweisen. Auf Grund ihrer Periodizität der inneren Struktur können Kristalle als Beugungsgitter für monochromatische Röntgenstrahlung dienen. Diese werden dabei an den mit Atomen besetzten Ebenen im Kristall gestreut und somit gebeugt. Dafür muss die Bedingung der konstruktiven Interferenz (Bragg-Bedingung) erfüllt sein (s. Abbildung 3-8) ^[263,264].

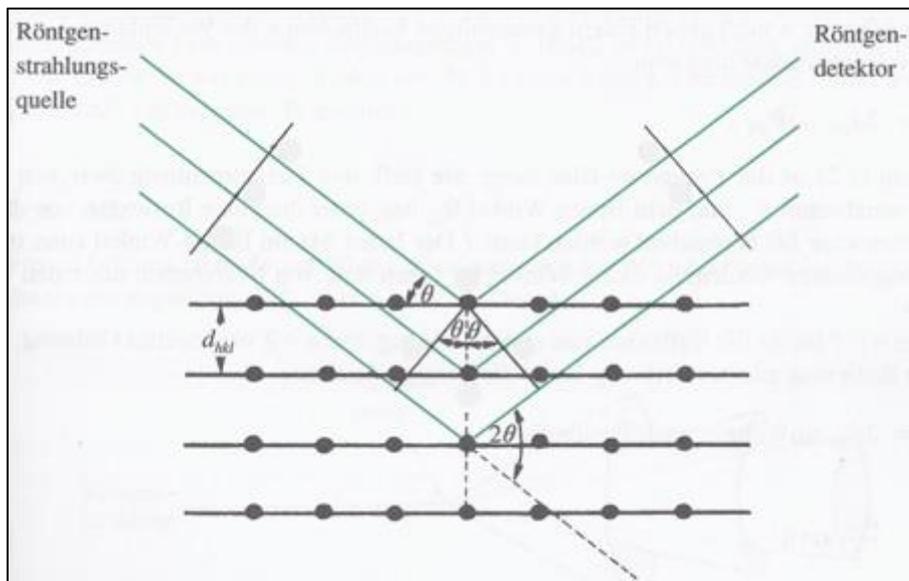


Abbildung 3-8: Bragg-Reflexion an einer Netzebenschar (d : Abstand der Netzebenen; θ : Bragg-Winkel) - entnommen aus ^[263].

Der in Abbildung 3-8 veranschaulichte Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d und dem Bragg-Winkel θ , unter dem eine Reflexion der Netzebenschar hkl beobachtet werden kann, wird durch die sogenannte Bragg'sche Gleichung beschrieben (s. Gleichung 3-21) ^[263,264].

Gleichung 3-21:
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Grundlagen

n :	ganze Zahl
λ :	Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (nm)
d :	Netzebenenabstand (nm)
θ :	Bragg-Winkel ($^{\circ}$)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ermöglicht die Analyse von Pulvern, welche eine Vielzahl zueinander willkürlich angeordnete Kristallite enthalten. Diese werden mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Die Beugung erfolgt dabei an den Kristallflächen, welche auf Grund ihrer Orientierung die Bragg'sche Gleichung erfüllen. Dabei bilden die gestreuten Strahlen mit den einfallenden Strahlen einen Winkel 2θ ^[263,264]. Die Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) werden, wie in Abbildung 3-9 veranschaulicht, durch automatisierte Diffraktometer aufgezeichnet. Dabei nimmt ein Detektor, dem Prinzip eines „Zählrohrs“ folgend, die Winkel und Intensität der gebeugten Strahlung auf ^[263,264].

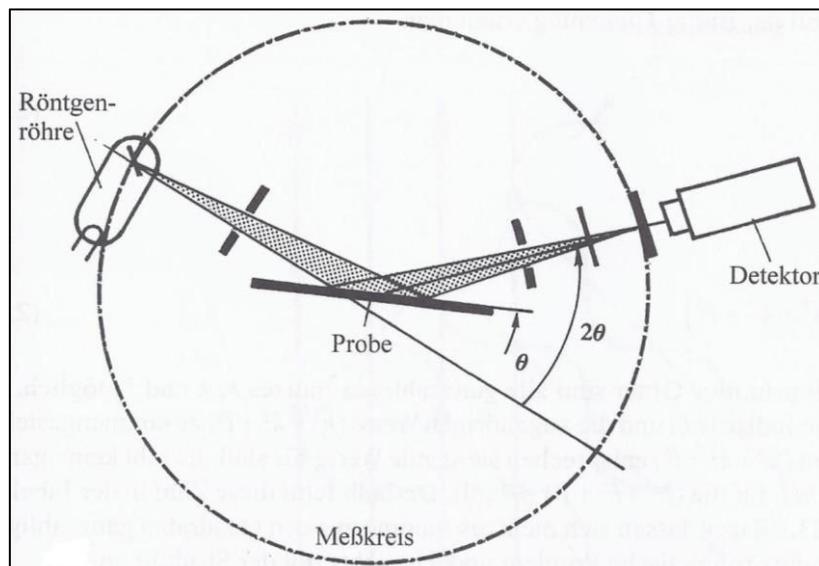


Abbildung 3-9: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Röntgenpulverdiffraktometers (θ : Bragg-Winkel) - entnommen aus ^[263].

XRD können verwendet werden, um die Struktur von einfachen, hochsymmetrischen Kristallen zu bestimmen und das Vorhandensein einer bekannten Verbindung oder Phase in einer Probe bzw. in einem Reaktionsprodukt nachzuweisen. Weiterhin kann die Röntgenpulverdiffraktometrie zur qualitativen Analyse und gröberen Reinheitsprüfung einer Probe bzw. eines Produkts genutzt werden. Durch den Vergleich bestimmter Standardlinien sind in Mischungen kleiner Kristalle bzw. von Kristalliten deren Zusammensetzung sowie Anteile einzelner Phasen ermittelbar ^[263,264]. Außerdem lassen sich mittels der Scherrer-Gleichung (s. Gleichung 3-22) die Kristallitgröße bzw. die Größe kristalliner Domänen L einer pulverförmigen Probe berechnen ^[263,264].

Gleichung 3-22:
$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot FWHM}$$

- L : Kristallitgröße (nm)
 K : Formfaktor (für unbekannte Systeme annäherungsweise 0,9)
 λ : Wellenlänge der Strahlungsquelle (nm)
 θ : Bragg-Winkel bzw. Beugungswinkel (°)
 $FWHM$: Halbwertsbreite des betrachteten Reflexes

3.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine Technik beruhend auf der Photoelektronenspektroskopie, bei welcher die durch das Bestrahlen mit monochromatischer Strahlung von Atomen oder Molekülen emittierte Energie der Elektronen analysiert wird. Diese, auf den photoelektrischen Effekt beruhenden so genannten Photoelektronen e , entstehen bei der Bestrahlung einer Oberfläche, z. B. eines Metalls, mit einer von der bestrahlten Oberfläche abhängigen Frequenz. Dabei muss die stoffspezifische Grenzfrequenz ν_t erreicht werden, damit die Photonenenergie ausreichend erhöht ist, um die Austrittsarbeit Φ des betrachteten Stoffes zu überwinden (s. Gleichung 3-23) ^[265].

Gleichung 3-23:
$$h \cdot \nu_t = \Phi$$

- h : Planck-Konstante ($6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J·s)
 ν_t : stoffspezifische Grenzfrequenz (s^{-1})
 Φ : Austrittsarbeit (eV, dabei ist $1 \text{ eV} = 96,485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,60218 \cdot 10^{-22} \text{ kJ}$)

Somit erfolgt bei höheren Frequenzen die Umwandlung der überschüssigen Energie in die Kinetische der Photoelektronen (s. Gleichung 3-24) ^[265].

Gleichung 3-24:
$$h \cdot \nu_b = \Phi + \frac{m_e \cdot v_e^2}{2} = \Phi + E_{kin,e}$$

- h : Planck-Konstante ($6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J·s)
 ν_b : beliebige, im Vergleich zur Grenzfrequenz höhere Frequenz (s^{-1})

Grundlagen

- Φ : Austrittsarbeit (eV, dabei ist $1 \text{ eV} = 96,485 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 1,60218\cdot 10^{-22} \text{ kJ}$)
 m_e : Masse der emittierten Photoelektronen ($9,1093897\cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
 v_e : Geschwindigkeit der emittierten Photoelektronen ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 $E_{kin,e}$: kinetische Energie des emittierten Photoelektrons (J)

Durch das Verwenden hochenergetischer Photonen nutzt schließlich die Photoelektronenspektroskopie den photoelektrischen Effekt aus. Dadurch können neben Metall- bzw. allgemein Festkörperoberflächen auch Moleküle in der Gasphase untersucht werden. Dann wird jedoch anstelle der Austrittsarbeit die Ionisierungsenergie I_E betrachtet (s. Gleichung 3-25) ^[265].

Gleichung 3-25:
$$h \cdot \nu_b = I_E + \frac{m_e v_e^2}{2} = I_E + E_{kin,e}$$

- h : Planck-Konstante ($6,6260755\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)
 ν_b : beliebige, im Vergleich zur Grenzfrequenz höhere Frequenz (s^{-1})
 I_E : Ionisierungsenergie (eV)
 m_e : Masse der emittierten Photoelektronen ($9,1093897\cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
 v_e : Geschwindigkeit der emittierten Photoelektronen ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 $E_{kin,e}$: kinetische Energie des emittierten Photoelektrons (J)

Zur Veranschaulichung der Prinzipien der Photoelektronenspektroskopie zeigt Abbildung 3-10 das Orbitaldiagramm eines Atoms bzw. Moleküls, welches sich in der Gasphase befindet.

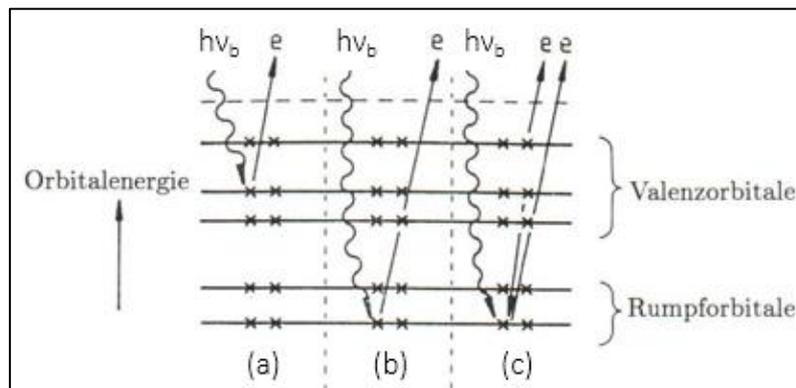


Abbildung 3-10: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse bei der (a) Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie, (b) der Röntgenphotoelektronenspektroskopie und (c) der Auger-Elektronenspektroskopie - (e: Photoelektron) entnommen aus ^[265] und geändert.

Die in Abbildung 3-10 dargestellten Atomorbitale (AO) bzw. Molekülorbitale (MO) sind in nicht entartete Valenz- und Rumpforbitale eingeteilt. Hierbei entspricht die Orbitalenergie der

Energie, welche benötigt wird, um ein Elektron aus dem entsprechenden Orbital ins Vakuum bzw. ins Unendliche zu entfernen. Die Kern- und Innenschalenelektronen weisen eine größere Orbitalenergie als die Valenz- und Außenschalenelektronen auf. Auf Grund dessen wird monochromatische Röntgenstrahlung benötigt, um die Elektronen aus den inneren Schalen herauszuschlagen. Dementsprechend wird diese Art der Photoelektronenspektroskopie als Röntgenphotoelektronenspektroskopie bezeichnet. Bei Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie hingegen werden mittels ultravioletter Strahlung Valenzelektronen entfernt. Die Auger-Elektronenspektroskopie wiederum beruht auf dem Herausschlagen eines Elektrons aus einem Rumpforbital. Das entstandene Elektronenloch wird mit einem Elektron aus einem energetisch höher liegenden Orbital aufgefüllt, wobei die dabei freiwerdende Energie von einem Auger-Elektron aufgenommen wird ^[265].

Die in Abbildung 3-10 skizzierten Prozesse für die Ultraviolett- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie lassen sich mittels Gleichung 3-26 beschreiben, wobei durch das Bestrahlen ein Photoelektron aus dem Atom bzw. Molekül Z emittiert und ein einfach positiv geladenes Teilchen erzeugt wird ^[265].

Gleichung 3-26: $Z + h \cdot \nu_b \rightarrow Z^+ + e$

h : Planck-Konstante ($6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J·s)

ν_b : beliebige, im Vergleich zur Grenzfrequenz höhere Frequenz (s^{-1})

Z: Atom bzw. Molekül

Z^+ : einfach positiv geladenes Teilchen

e : Photoelektron

Der grundlegende Aufbau eines Photoelektronenspektrometers ist in Abbildung 3-11 gezeigt.

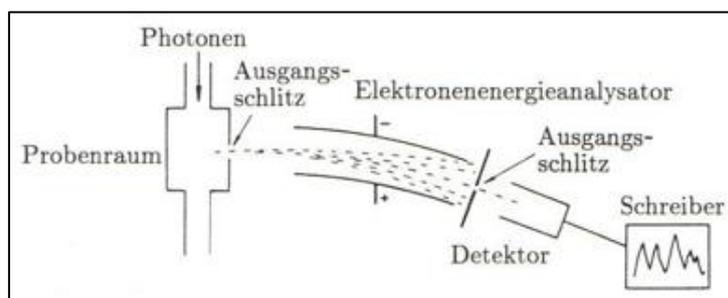


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung der grundlegenden Komponenten eines Photoelektronenspektrometers - entnommen aus ^[265].

Für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird i. d. R. MgK_{α} - oder AlK_{α} -Strahlung verwendet. Diese wird durch den Beschuss einer Mg- oder Al-Oberfläche mit Elektronen erzeugt, indem aus der K-Schale ein Elektron herausgeschlagen wird und anschließend ein Elektron aus der höchsten besetzten Schale in das entstandene Loch springt, wodurch die verwendete Röntgenstrahlung in Form der MgK_{α} - oder AlK_{α} -Strahlung emittiert wird. Die Elektronenenergieanalysatoren umfassen für gasförmige Proben Schlitzgitter- und Kugelgitteranalysatoren, während bei Festkörpern der 127° -Zylinder oder Halbkugelanalysator verwendet werden. Als Detektoren werden im Allgemeinen Elektronenvervielfacher verschiedener Bauweisen, z. B. Vielkanal-Elektronenvervielfacher eingesetzt ^[265].

Schließlich kann mittels eines Schreibers bzw. Computers, basierend auf Gleichung 3-27 das Röntgenphotoelektronenspektrum (XPS) erzeugt werden ^[266].

Gleichung 3-27:
$$E_{kin,e} = h \cdot \nu_b - E_B - \Phi$$

$E_{kin,e}$:	kinetische Energie des emittierten Photoelektrons (J)
h :	Planck-Konstante ($6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J·s)
ν_b :	beliebige, im Vergleich zur Grenzfrequenz höhere Frequenz (s^{-1})
E_B :	Bindungsenergie (J)
Φ :	Austrittsarbeit (eV)

Entscheidend ist dabei, dass die Bindungsenergie E_B für jedes Atom bzw. genauer für jedes Atomorbital charakteristisch ist ^[265,267-270].

Somit ist eine Vielzahl an Informationen zugänglich. Zum einen sind die Bestimmung des untersuchten Elements sowie dessen Vorliegen, z. B. ob elementar oder bspw. als Oxid, möglich. Zum anderen kann die Zusammensetzung eines Stoffgemisches bzw. einer chemischen Verbindung erfolgen. Ebenso ist der Anteil der verschiedenen Komponenten bestimmbar und im Falle von chemischen Verbindungen, wie bspw. Legierungen, Aussagen zum Bindungscharakter und -art der vorliegenden Elemente möglich ^[268-270].

3.2.3 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) umfasst als Schwingungsspektroskopie im elektromagnetischen Spektrum den Wellenlängenbereich zwischen 800 und 10^6 nm. Es wird des Weiteren in die folgenden drei IR-Bereiche unterteilt ^[271]:

- I Das kurzwellige nahe Infrarot (NIR: 800 nm bis 2,5 μ m), welches das Beobachten von Oberschwingungen ermöglicht.
- II Das mittlere Infrarot (MIR: 2,5 bis 50 μ m) umfasst i. d. R. die Grundschnwingungen.
- III Im fernen Infrarot (FIR: 50 bis 10^3 μ m) treten Gerüstschwingungen auf.

Damit ein Molekül bzw. eine Probe mittels IR-Spektroskopie untersucht werden kann, muss sie ein permanentes sich während des Schwingungsvorgangs änderndes elektrisches Dipolmoment (μ_{el}) aufweisen (s. Gleichung 3-28) ^[271].

Gleichung 3-28: $\frac{\partial \vec{\mu}_{el}}{\partial r} \neq \mathbf{0}$

μ_{el} : elektrisches Dipolmoment

r : Abstand zwischen den Atomen deren Schwingung beobachtet wird

Die Grundlage eines Schwingungsspektrums ist in erster Näherung das Modell des harmonischen Oszillators an einem zweiatomigen Molekül. Genauer und auch aussagekräftiger jedoch ist das Modell des anharmonischen Oszillators, welcher auch die Betrachtung eines mehratomigen (> 2) Moleküls erlaubt ^[271].

Jedes Molekül unterliegt dabei einer Anzahl von Eigenschwingungen, sogenannten Normal-schwingungen. Diese ergeben sich durch den geometrischen Aufbau des Moleküls und der Zahl der Atome. Diese bewegen sich mit gleicher Frequenz und i. d. R. mit gleicher Phase, wodurch weder eine Verschiebung des Schwerpunkts (Translation) noch eine Drehbewegung (Rotation) zu Stande kommen. Allerdings ist eine Einteilung bzgl. der Schwingungsformen in Valenz- / Streck-schwingung sowie in Deformationsschwingungen möglich ^[271].

Die Valenz- oder Streck-schwingung tritt auf, wenn die Auslenkung der Atome aus der Ruhelage in Richtung der Bindungsachse mit einem periodisch veränderten Bindungsabstand erfolgt. Abhängig davon, ob dabei die Molekülsymmetrie erhalten bleibt, wird in symmetrische (ν_s) oder antisymmetrische (ν_{as}) Schwingung unterschieden. Bei der Deformationsschwingung

(δ) bleibt der Bindungsabstand nahezu konstant, während sich der Bindungswinkel periodisch ändert. Analog zur Valenzschwingung erfolgt hier ebenso eine Einteilung in eine symmetrische (δ_s) und antisymmetrische (δ_{as}) Schwingung ^[271].

Eine IR-Messung wird im Allgemeinen in einem Zweistrahlphotometer durchgeführt. Als Lichtquelle dient z. B. ein auf Rot- oder Weißglut gebrachter Festkörper aus Oxiden (Nernst-Stift) oder Siliciumcarbid (Globar). Das dabei ausgesandte Licht wird durch optische Spiegel in zwei Strahlenbündel zerlegt, wovon einer als Vergleichsstrahl dient, während der andere durch die Probe läuft. Dadurch ist der Vergleich der Intensitäten von Mess- und Vergleichsstrahl gewährleistet, obwohl die Intensität der Strahlungsquelle nicht über das gesamte Frequenzspektrum konstant ist. Als Monochromator (Gitter oder Prismen) sind spezielle Materialien, wie z. B. Einkristalle aus NaCl, KBr oder NaF, verbaut. Die vorrangig verwendeten Detektoren sind Thermoelemente und Photodioden ^[271].

Eine beachtenswerte Weiterentwicklung und mittlerweile zum Standard avancierte Messmethodik der IR-Spektroskopie ist die Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FT-IR). Im Gegensatz zu herkömmlichen IR-Spektrometern arbeiten FT-IR-Spektrometer nicht mit einem dispersiven Element, wie z. B. einem Strichgitter. Viel mehr scannen sie den gesamten Frequenzbereich gleichzeitig ab, statt sequentiell die einzelnen Wellenlängen des IR auszublenzen und einzeln zu vermessen. Ermöglicht wird dies durch die Modulation von Wellenlängen mit charakteristischen Frequenzen mittels eines beweglichen Spiegels, wodurch sie zeitgleich den Detektor erreichen. Auf Grund der so erfolgenden Akkumulation aller IR-Signale sowie hohen Intensität des IR-Strahls ist ein deutlich verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis, eine wesentlich verkürzte Messdauer sowie eine Präzision im Wellenzahlbereich $0,01 \text{ cm}^{-1}$ bis $0,001 \text{ cm}^{-1}$ die Folge ^[271]. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3-12 ein sogenanntes Michelson-Interferometer schematisch dargestellt.

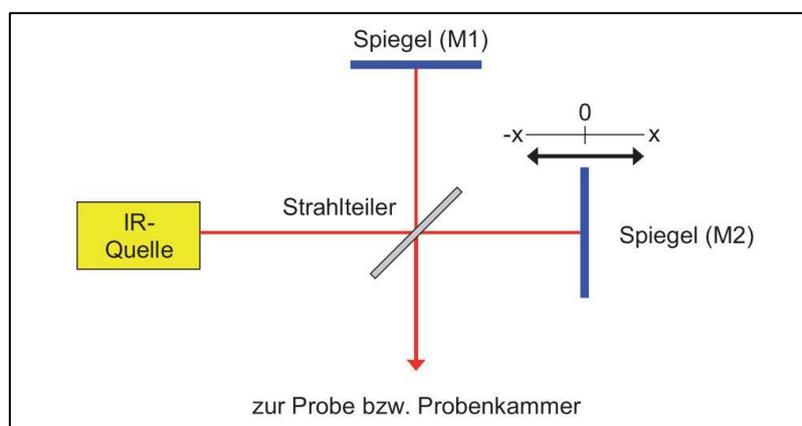


Abbildung 3-12: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers - entnommen sowie abgedruckt mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Anhand des dargestellten Interferometers ist somit die Intensität der zur Interferenz gebrachten polychromatischen Strahlung in Abhängigkeit der Spiegelauslenkung (Δx) zugänglich. Damit die Informationen der darin enthaltenen einzelnen Frequenzen ermittelt werden können, wird das mathematische Verfahren der Fourier-Transformation angewendet (s. Gleichung 3-29) ^[271,272].

Gleichung 3-29:
$$S(\tilde{\nu}) = 2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} F(x) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \tilde{\nu} \cdot x) dx$$

- $S(\tilde{\nu})$: Frequenzdomäne (Spektrum-Funktion)
 $F(x)$: Ortsdomäne (Interferogramm-Funktion)
 $\tilde{\nu}$: Wellenzahl des betrachteten IR-Strahls

Demnach erfolgt die Transformation der Ortsdomäne ($F(x)$), welche dem Interferogramm entspricht, auf die Frequenzdomäne ($S(\tilde{\nu})$), welche wiederum das Spektrum darstellt. Dementsprechend wird in der FT-IR-Spektroskopie statt eines optischen Monochromators eine mathematische Filterung der polychromatischen Interferogramm-Funktion durchgeführt ^[271,272]. Weiterhin besteht ein reales Spektrum nicht aus einzelnen infinitesimal schmalen Linien, sondern aus Banden, deren Intensitäten über einen bestimmten Wellenlängenbereich verteilt sind. So ergeben sich für die Interferogramme Intensitätsverteilungen, welche mit steigender Spiegelauslenkung gegen Null streben ^[272]. In Abbildung 3-13 sind die erläuterten Sachverhalte beispielhaft zusammengefasst.

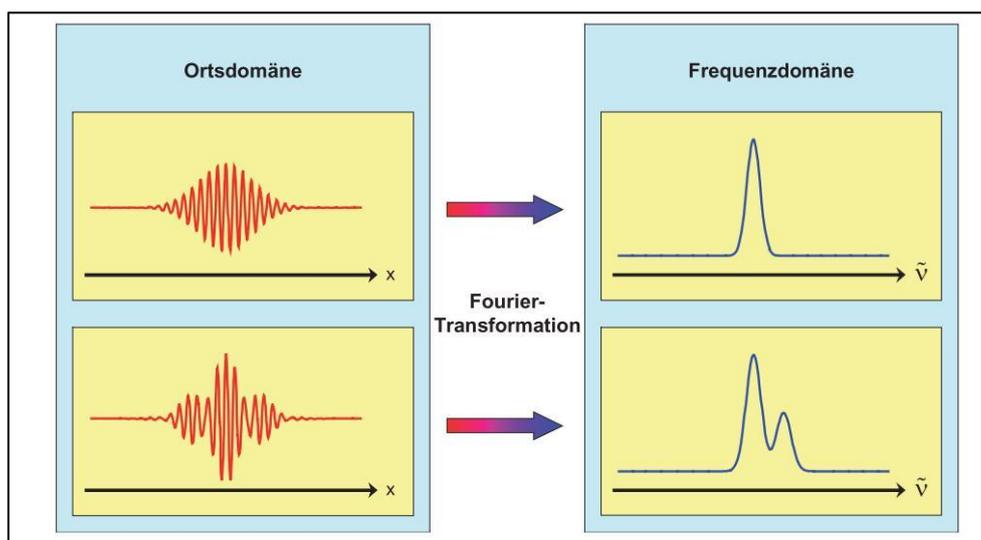


Abbildung 3-13: Zusammenhang zwischen der Orts- und Frequenzdomäne einer einzelnen Gauß-Verteilungsfunktion (oben) sowie einer Überlagerung von zwei Gauß-Verteilungsfunktionen (unten) - entnommen sowie abgedruckt mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Unter Verwendung der FT-IR-Spektroskopie existieren fünf grundlegende IR-Techniken um pulverförmiges Probenmaterial zu untersuchen. Nämlich die in Abbildung 3-14 schematisch dargestellte Transmissions- und die abgeschwächte Totalreflexion-IR-Spektroskopie (engl.: attenuated total reflection, ATR), die photoakustische Spektroskopie (PAS), die IR-Emissions-Spektroskopie (IRES) und die Diffuse-Reflexions-IR-FT-Spektroskopie (DRIFTS) ^[272–275].

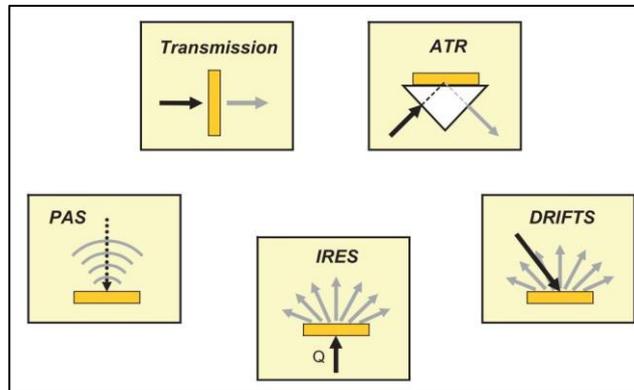


Abbildung 3-14: Grundlegende Typen der IR-Spektroskopie: Transmission, ATR, PAS, IRES, DRIFTS - entnommen sowie abgedruckt mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Auf Grund der, im Rahmen dieser Promotionschrift ausschließlich zur Anwendung kommenden DRIFTS, soll auf diese im nachfolgenden Kapitel 3.2.3.1 näher eingegangen werden.

3.2.3.1 Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie

Die Methode der Diffusen-Reflexions-IR-FT-Spektroskopie (DRIFTS) ist die Kombination der FT-Technik mit der Reflexionspektroskopie ^[275]. Bei dieser trifft der IR-Strahl auf ein streuendes Material, wobei es je nach der Beschaffenheit der Probe zur Überlagerung von Reflexions-, Beugungs-, Brechungs-, Transmissions- sowie Absorptionsvorgängen kommt und die gestreute Strahlung sich diffus über den Halbraum oberhalb der Probe verteilt ^[272,276] (s. Abbildung 3-15).

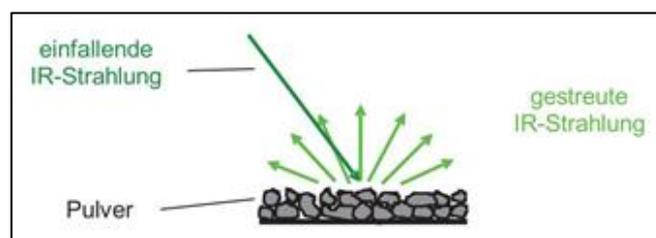


Abbildung 3-15: Streuverhalten der IR-Strahlung an einer pulverförmigen Probe - entnommen sowie abgedruckt mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Die gezeigte Reflexion an pulverförmigen Proben oder an rauen Oberflächen wird des Weiteren in drei Typen, veranschaulicht in Abbildung 3-16, kategorisiert ^[276]:

- I Die reguläre, gerichtete Reflexion der Eintrittsstrahlung an den Grenzflächen parallel zur „makroskopischen“ Oberfläche der Probe bzw. des Pulvers, wobei Ein- und Ausfallwinkel gleich groß sind. Diese Art der isotropen Reflexion umfasst den regulären Anteil an der sogenannten Fresnelreflexion ^[277].
- II Erfolgt eine gerichtete Ein- oder Mehrfachreflexion an den Grenzflächen, die nicht parallel zur „makroskopischen“ Oberfläche orientiert sind, stellt dies eine diffuse Komponente der Fresnelreflexion dar ^[272,276].
- III Ein weiterer Teil der reflektierten Strahlung beschreibt wiederum den Vorgang bei dem sowohl Reflexion als auch Strahlungsabsorption erfolgt. Dabei dringt die IR-Strahlung in die pulverförmige Probe ein und wechselwirkt durch Transmissions- und Reflexionsprozesse mit dem Probenmaterial, analog dem Kubelka-Munk-Modell (KM-Modell) ^[276]. Anschließend tritt die IR-Strahlung als diffuse Strahlung wieder aus, wobei jedoch die Information über den Einfallswinkel verloren geht ^[272,276,277].

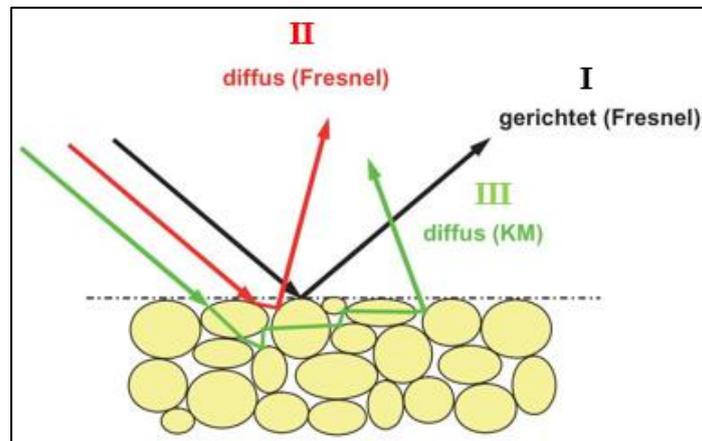


Abbildung 3-16: Schematische Darstellung der bei DRIFTS auftretenden gerichteten Fresnelreflexion (schwarz), diffusen Fresnelreflexion (rot) und dem KM-Modell entsprechenden Reflexion (grün) – entnommen, abgedruckt sowie geändert mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Anhand einer geeigneten Geometrie der Messanordnung wird i. d. R. der Anteil der gerichteten Reflexion ausgespart und lediglich der diffus gestreute Anteil innerhalb eines Teils des gesamten Halbraums erfasst. Damit trotz dessen ein möglichst hoher Betrag der diffus gestreuten Strahlung den Detektor erreicht werden spezielle optische Systeme, wie bspw. das sogenannte „Praying-MantisTM“-Spiegelsystem, verwendet ^[276,278].

Der Strahlengang eines „Praying-MantisTM“-Spiegelsystems ist in Abbildung 3-17 aufgezeichnet, wobei die Strahlung dreidimensional geführt wird. Das besondere Merkmal dieses Systems sind zwei Ellipsoidspiegel, die zum einen die IR-Strahlung auf die Probe fokussieren und zum anderen die austretende diffus reflektierte Strahlung sammeln und durch die weitere Spiegelanordnung zum Detektor leiten ^[272,278].

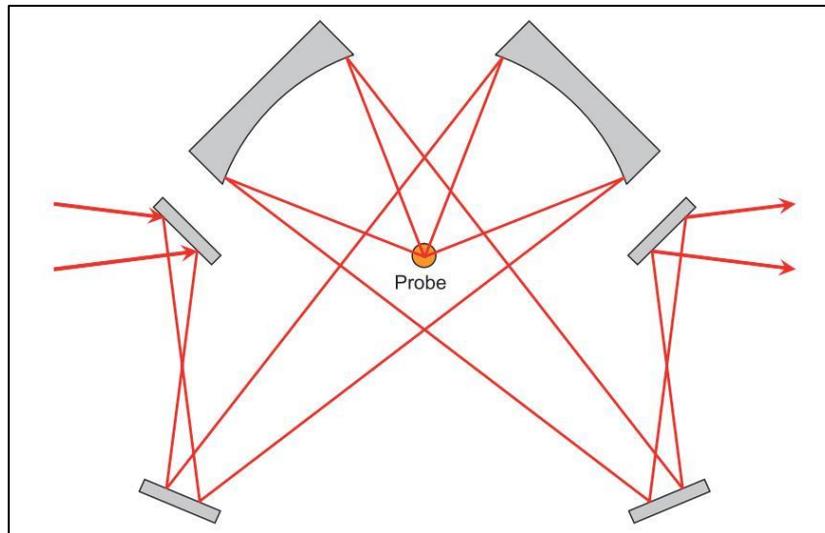


Abbildung 3-17: Schema des Strahlengangs im „Praying-MantisTM“-Spiegelsystem - entnommen sowie abgedruckt mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Die so letztendlich mittels DRIFTS zugänglichen Spektren sind in Bezug auf den Informationsgehalt nahezu identisch mit denen durch Transmission aufgenommenen Spektren. Jedoch können auf Grund dessen, dass die Eindringtiefe der IR-Strahlung vom Absorptionsverhalten des Festkörpers abhängt, die Intensitäten einzelner IR-Banden unterschiedlich ausfallen. Dies ist in der vergleichsweise höheren Ausprägung von IR-Banden mit kleinen Extinktionskoeffizienten bei DRIFTS-Messungen begründet. Dadurch wird bspw. das Beobachten von Adsorptionsbanden geringer Intensität ermöglicht, welche durch klassische Transmissionsexperimente nicht zugänglich wären ^[272]. Weiterhin ist eine quantitative Analyse möglich, wobei die entsprechende Beschreibung der Reflexion i. d. R. durch das Kubelka-Munk-Modell erfolgt ^[272,279,280]. Dieses beschreibt anhand eines Zweiparameteransatzes die Korrelation des Reflexions- und Absorptionsvermögens einer Probe und ist ggf. im Detail in ^[279,280] nachzuvollziehen.

3.2.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht, analog der IR-Spektroskopie, Aussagen über die Schwingungszustände von Molekülen sowie Festkörpern und ergänzt sich mit dieser. Der hierbei ausgenutzte Raman-Effekt beruht jedoch auf einem Streuvorgang der eingeführten Strahlung an den in einer Probe befindlichen Molekülen. Diese wird mit monochromatischer elektromagnetischer Strahlung bestrahlt, wobei der Großteil der Strahlung hindurch tritt ohne mit den in der Probe befindlichen Molekülen in Wechselwirkung zu treten ^[264,271].

Allerdings wird ein geringer Strahlungsanteil in sämtliche Raumrichtungen gestreut. Außerdem sind in der Streustrahlung neben der Anregungsfrequenz ν_0 weitere Frequenzen ν_i , auf Grund elastischer (Rayleigh-Streuung) und inelastischer Streuung (Raman-Effekt) vorhanden, welche relativ zu ν_0 aufgezeichnet werden. Dabei werden die Streuprozesse in Rayleigh- und Stokes- / Anti-Stokes-Streuung unterschieden. Bei ersteren ist die Frequenz der Anregungsstrahlung gleich der gestreuten Strahlung ($\nu_i = \nu_0$). Ändert sich hingegen im Rahmen der Streuung die Frequenz ($\nu_i \neq \nu_0$) und somit die Energie, treten die sogenannte Stokes- ($\nu_i < \nu_0$) und Anti-Stokes-Streuung ($\nu_i > \nu_0$) auf ^[264,271]. In Abbildung 3-18 ist der dargelegte Sachverhalt veranschaulicht.

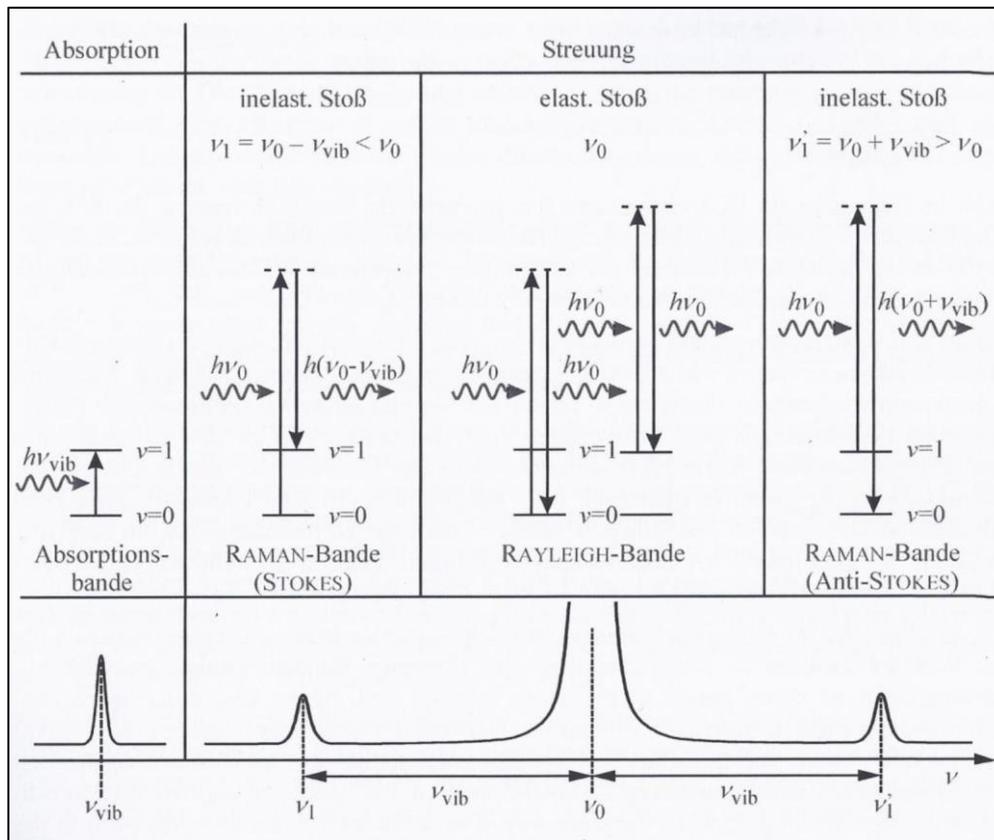


Abbildung 3-18: Schematische Erläuterung des Raman-Effekts im Vergleich zu einem Adsorptionsprozess (---: virtuelle Energieniveaus) - entnommen aus ^[271].

Damit der Raman-Effekt beobachtbar ist, muss sich die Polarisierbarkeit α eines Moleküls im Verlauf der Kernschwingung um die Normalkoordinate Q_i ändern (s. Gleichung 3-30) ^[271].

Gleichung 3-30:
$$J \sim \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)^2$$

J : Intensität der gestreuten Strahlung

α : Polarisierbarkeit des Moleküls

Q_i : Normalkoordinate

Auf Grund dessen wird weiterhin die Untersuchung des Streulichts mittels Polarisationsfilter möglich, um Informationen zur Symmetrie der Normalschwingung, symmetrisch bzw. anti-symmetrisch, zu erhalten ^[264,271]. Ebenso ermöglicht die Raman-Spektroskopie, ähnlich der IR-Spektroskopie, anhand von Intensität, Position sowie Form der beobachtbaren Raman-Banden Aussagen zu intra- und intermolekulare Wechselwirkungen sowie Konformation von Molekülen. Weiterhin sind analog der IR-Spektroskopie kinetische Vorgänge bis in den Pico-sekunden-Bereich verfolgbar ^[264,271].

Neben der hier vorgestellten klassischen Raman-Spektroskopie sind mittlerweile eine Vielzahl spezialisierter Weiterentwicklungen etabliert und in der Literatur, z. B. in ^[271], ausführlich beschrieben ^[264,271].

Im Rahmen dieser Promotion wird die Raman-Spektroskopie jedoch vorrangig zur Untersuchung der verwendeten auf Kohlenstoff basierenden Trägermaterialien eingesetzt. Begründet ist dies vor allem in ihrer hohen Aussagekraft zum Graphitisierungsgrad und weiterhin dem Abschätzen des Vorhandenseins eventueller Defektstrukturen bzw. Funktionalisierungen von Kohlenstoffträgern mittels der sogenannten D- und G-Bande sowie deren Lage und Verhältnisses zueinander ^[281,282].

3.3 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

Im Rahmen dieser Promotionsschrift wird eine Vielzahl elektrochemischer Charakterisierungsmethoden verwendet, um bspw. mittels Zyklovoltammetrie, Rotierender Scheibenelektrode (RSE) und elektrochemischer Methanoloxidationsreaktion (MOR) Informationen über die elektrokatalytischen Vorgänge an der Elektrokatalysatoroberfläche zu erhalten. Darüber hinaus werden die morphologischen Eigenschaften mittels der elektrochemischen Kohlenstoffmonoxid-Oxidation ergänzend betrachtet. Anhand der Kombination der genannten Methoden werden schließlich Aussagen zur elektrokatalytischen Pt-spezifischen bzw. Pt-massenspezifischen ORR-Aktivität i_s und i_m sowie chemischen bzw. elektrochemischen Stabilität möglich.

3.3.1 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie ist bestimmt durch die Vorgabe eines dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlaufs (s. Abbildung 3-19) an der Arbeitselektrode (AE), daher auch bekannt als Dreieckspannungsmethode, und dem Registrieren des dabei resultierenden Strom-Potential-Diagramms oder auch Zyklovoltogramm (ZV), wie in Abbildung 3-20 beispielhaft für industrieruß-geträgertes Pt (Pt/C) dargestellt ^[45].

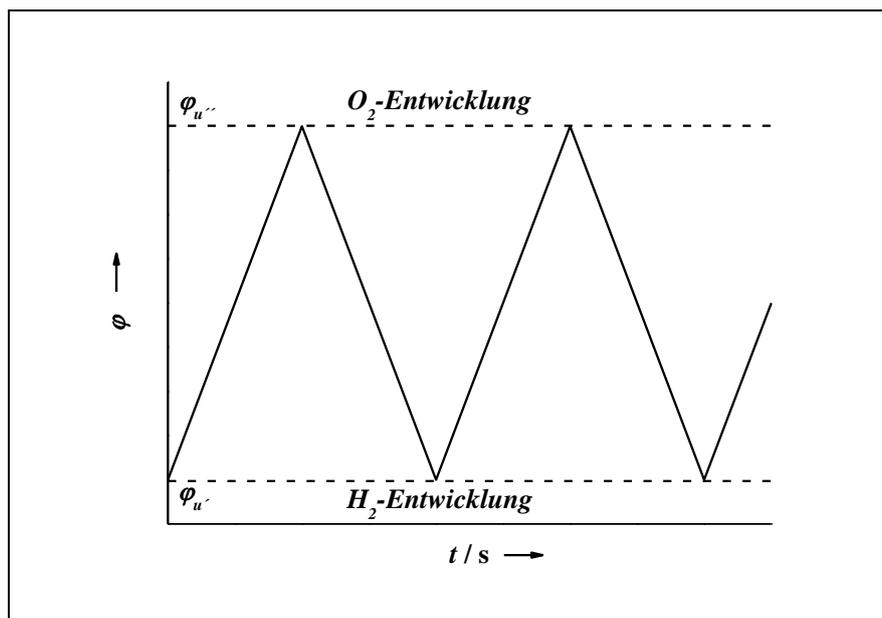


Abbildung 3-19: Schematischer Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode bei der Dreieckspannungsmethode (φ : Potential; t : Zeit).

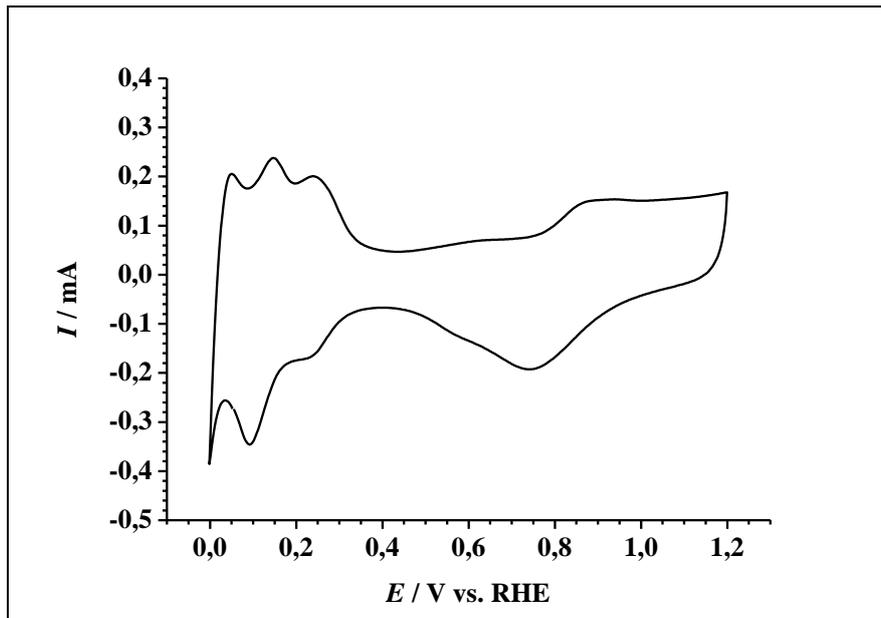


Abbildung 3-20: ZV von industriell-geprägten Pt-NP in N_2 gespülter 0,10 M $HClO_4$ mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (E: Potential; I: Strom).

Die Umkehrpotentiale $\varphi_{u'}$ und $\varphi_{u''}$ sind in der Regel so eingestellt, dass das Potential der AE, unter der Voraussetzung eines wässrigen Elektrolyten und einer Edelmetallelektrode, z. B. wie in Abbildung 3-20, zwischen zwei systemabhängigen Potentialen, bspw. Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, hin- und herläuft. Durch Anwenden einer Drei-Elektrodenanordnung wird hierbei das reproduzierbare Messen an Metallen wie bspw. Pt, Au und Pd gewährleistet^[45]. Weiterhin wird die Zyklovoltammetrie in das sogenannte „single sweep“ und „multi sweep“ Verfahren unterschieden. Dabei wird das Potential beim „single sweep“, ausgehend von einem definierten Startpotential, nach Überschreiten des Peakpotentials und Erreichen des Umkehrpotentials (Potentialhinlauf) zum Startpotential zurückgeführt (Potentialrücklauf). Beim „multi sweep“ wird dieser Vorgang mehrfach wiederholt und führt so zu stationären in sich zurücklaufenden ZV. Dies ermöglicht bspw. Peakpotentiale und deren Differenzen $\Delta\varphi_P$ direkt aus den ZV zu entnehmen. Wird hingegen lediglich ein halber „single sweep“ durchgeführt, d. h. nur ein Potentialhinlauf oder -rücklauf betrachtet, wird dies als „linear sweep“ Voltammetrie (LSV) bezeichnet. Analoge Betrachtungen sind bei einem auf eine Fläche A bezogenen Strom I möglich, dies führt dann zu einem Stromdichte-Potential-Diagramm^[45].

3.3.1.1 Zyklovoltogramm von Platin

Des Weiteren werden bei der Zyklovoltammetrie Redoxvorgänge an einer Elektrode untersucht. Für den Fall, dass das Elektrodenmaterial aus Pt besteht, entsprechen die beobachtbaren Ströme dem Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorptionsschichten (Deckschichten), sofern die Abwesenheit von Stoffen, bspw. Methanol, in dem Elektrolyten, welche im Potentialbereich zwischen den gewählten Umkehrpotentialen elektrochemisch umgesetzt werden, gewährleistet ist. Die auf diese Weise erhaltenen ZV werden auch als Deckschichtdiagramme bezeichnet und sind für das Elektrodenmaterial, im vorliegenden Fall Pt, spezifisch ^[45]. Die Abbildung 3-21 verdeutlicht dies anhand von Pt/C in 0,10 M HClO₄.

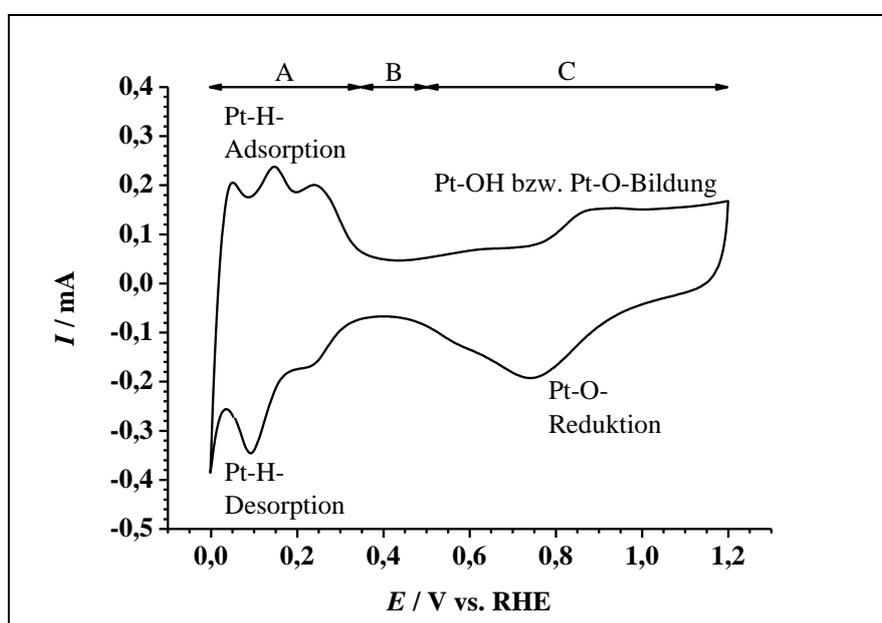
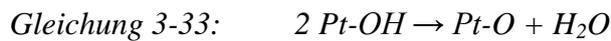
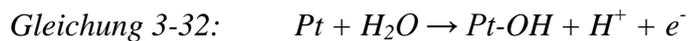


Abbildung 3-21: Pt-Deckschichtdiagramm in N₂ gespülter 0,10 M HClO₄ mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (A: Wasserstoffbereich; B: Doppelschichtbereich; C: Sauerstoffbereich; E: Potential; I: Strom) - ergänzt nach ^[45].

Das für Pt/C gezeigte Deckschichtdiagramm (s. Abbildung 3-21) unterteilt sich in die Bereiche der Wasserstoffadsorption und -desorption (Bereich A), der Ladung und Entladung der elektrolytischen Doppelschicht (Bereich B) sowie der Sauerstoffadsorption und -desorption (Bereich C). Bei der Wasserstoffadsorption kommt es dabei zum Abscheiden von atomarem Wasserstoff nach Gleichung 3-31, während die H-Desorption durch die Umkehr der Gleichung 3-31 beschrieben werden kann ^[45].



An den Bereich A anschließend erstreckt sich der Bereich B, in dem lediglich der zum Aufladen bzw. Entladen der elektrolytischen Doppelschicht notwendige Strom fließt und keine elektrochemischen Redoxvorgänge stattfinden. Schließlich beschreibt der Bereich C die Ausbildung einer Sauerstoff-Chemiesorptionsschicht über Gleichung 3-32 gefolgt von Gleichung 3-33. Die Umkehr der Gleichung 3-33 und Gleichung 3-32 beschreibt wiederum die Desorption der Sauerstoffspezies ^[45].



Vorausgesetzt der Bereich A wird weiter in Richtung negativerer Potentiale und der Bereich C in Richtung positiverer Potentiale erweitert, hätte dies schließlich die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung zur Folge ^[45]. Wird der Sauerstoffentwicklungsbereich als LSV (s. Kapitel 3.3.1) in Form des Potentialhinlauf zu weit positiveren Potentialen betrachtet, sind Aussagen zur elektrokatalytischen Aktivität in Bezug auf die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) möglich ^[56].

Des Weiteren ermöglicht ein Pt-Deckschichtdiagramm, auf Grundlage von Untersuchungen an polykristallinen Pt-Elektroden und Pt-Einkristallflächen im Wasserstoffbereich des ZV, Aussagen zur Facettenausbildung der betrachteten Pt-Oberfläche ^[45]. So zeigt die Abbildung 3-21 im dort dargestellten Bereich A den charakteristischen ZV-Verlauf von polykristallinen Pt im Wasserstoffbereich, während die Abbildung 3-22 diesen für Pt-Einkristallflächen in 0,5 M H₂SO₄ zeigt. Es sind somit anhand eines ZV ggf. bereits erste Aussagen zur Oberflächenmorphologie eines Pt haltigen Elektrokatalysators möglich ^[45,283].

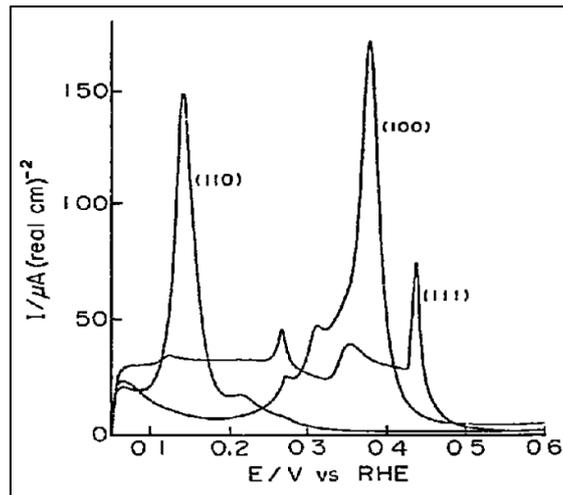


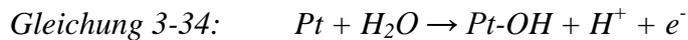
Abbildung 3-22: Deckschichtdiagramme (H-Adsorptionsbereich) von den Pt-Einkristallflächen (110), (100) und (111) in He gespülter 0,5 M H_2SO_4 mit $v = k.A.$ - abgedruckt mit der Erlaubnis von ^[283] und dem Copyright (1985) liegend beim Verlag Elsevier.

Enthält die Elektrolytlösung jedoch eine oder mehrere aktive Spezies, so überlagert sich in den Deckschichtströmen die Strom-Spannungs-Charakteristik der entsprechenden Elektrodenreaktionen mit dem zugrunde liegenden Pt-ZV ^[45]. Dies wird wiederum genutzt, um bspw. durch MOR Informationen über einen Elektrokatalysator in Hinblick auf seine DM-BZ-Anwendbarkeit zu erhalten ^[284] oder über CO-Oxidation die elektrokatalytisch aktiven Pt-Oberflächen zu bestimmen ^[285]. Beide Methoden sollen im Folgenden zusammenfassend vorgestellt werden. Die mit Hilfe von Polarisationskurven zu untersuchende ORR hingegen soll separat im Kapitel 3.3.2 dargestellt werden.

3.3.1.2 Kohlenstoffmonoxidoxidation

In der Regel besteht ein Elektrokatalysator aus einer elektrokatalytisch aktiven Komponente, z. B. Pt-NP, und einem leitenden meist porösen oder nanostrukturierten Trägermaterial, bspw. ein Industrieruß wie Vulcan XC72. Ein aufgezeichneter Strom ist somit auf die durch beide Komponenten gebildete geometrische Fläche (ESA) bezogen, wodurch sich die bereits vorgestellte Stromdichte ergibt. Damit jedoch ein qualitativer Vergleich von Elektrokatalysatoren möglich ist, ist eine Bestimmung der elektrokatalytisch aktiven Fläche der Aktivkomponente (ECSA) notwendig. Diese wird für Pt und Pt ähnliche Metalle üblicherweise durch die Wasserstoff-Unterpotentialabscheidung (H_{UPA}) ^[286] oder vorzugsweise durch die elektrochemische CO-Oxidation ^[285–289] bestimmt. Hierbei weist die CO-Oxidation einige Vorteile gegenüber

der H_{UPA} auf ^[82]. Zum einen adsorbiert das CO irreversibel und selektiv in einer Monolage auf dem zur Verfügung stehenden Pt, bis hin zu einem Potential von 0,500 V vs. RHE, ein konstant gehaltenes Potential vorausgesetzt ^[82]. In der Regel wird im sauren Milieu 0,050 V vs. RHE bevorzugt verwendet ^[82,290]. Hierdurch ersetzt das CO des Weiteren schwächer adsorbierte Anionen sowie Kationen vollständig und verhindert weitestgehend den Ladungstransfer durch die CO-Monolage ^[82]. Dadurch können störende Nebenreaktionen ausgeschlossen ^[82,291,292] und eine sehr genaue Bestimmung der elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche und somit einer Pt-spezifischen elektrokatalytischen Aktivität ermöglicht werden. Der CO-Oxidation liegt die Zyklovoltammetrie als Messmethode zu Grunde. So wird zunächst bei einem voreingestellten und konstant gehaltenen Potential, ein klassischer Drei-Elektrodenaufbau vorausgesetzt, CO in den Elektrolyt eingebracht, bis sich auf dem zur Verfügung stehenden Pt eine Monoschicht an adsorbierten CO ausgebildet hat. Im Anschluss wird der Elektrolyt durch Zuführen von Inertgas CO frei gespült um ein evtl. erneutes Adsorbieren von gelösten CO zu verhindern ^[286,287,290,293]. Schließlich werden zwei ZV aufgezeichnet ^[286,287,290,293] (s. Abbildung 3-23), wobei das erste den typischen Oxidationspeak von CO zu CO₂ nach der Gleichung 3-34 und Gleichung 3-35 ^[45] zeigt.



Das zweite ZV zeigt in der Regel wieder das charakteristische Pt-ZV und wird zur Grundlinienkorrektur, anhand der Doppelschichtkapazität, herangezogen. Somit ist anschließend die Berechnung der ECSA nach Gleichung 3-36 ^[285], bei vorheriger Integration der Fläche unter dem CO-Oxidationspeak, möglich. Weiterhin kann bei bekannter Pt-Beladung der Elektrode (M_{Pt}) nach Gleichung 3-37 die Pt-massenspezifische elektrochemisch aktive Oberfläche (SECSA) berechnet werden.

Gleichung 3-36: $ECSA (cm_{Pt}^2) = \frac{Q_{CO}(mC)}{Q_0(mC \cdot cm_{Pt}^{-2})}$

Gleichung 3-37: $SECSA (m_{Pt}^2 \cdot g_{Pt}^{-1}) = \frac{ECSA (m_{Pt}^2)}{M_{Pt} (g_{Pt})}$

ECSA: elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche (cm_{Pt}^2)

SECSA: Pt-massenspezifische elektrochemisch aktive Oberfläche ($m_{Pt}^2 \cdot g_{Pt}^{-1}$)

- Q_{CO} : übertragene Ladungsmenge während der CO-Oxidation (mC)
 Q_0 : für eine adsorbierte CO-Monolage pro Flächeneinheit übertragene Ladungsmenge ($\text{mC} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^2$; für Pt $420 \mu\text{C} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^2$ [294,295])
 M_{Pt} : Pt-Beladung (g)

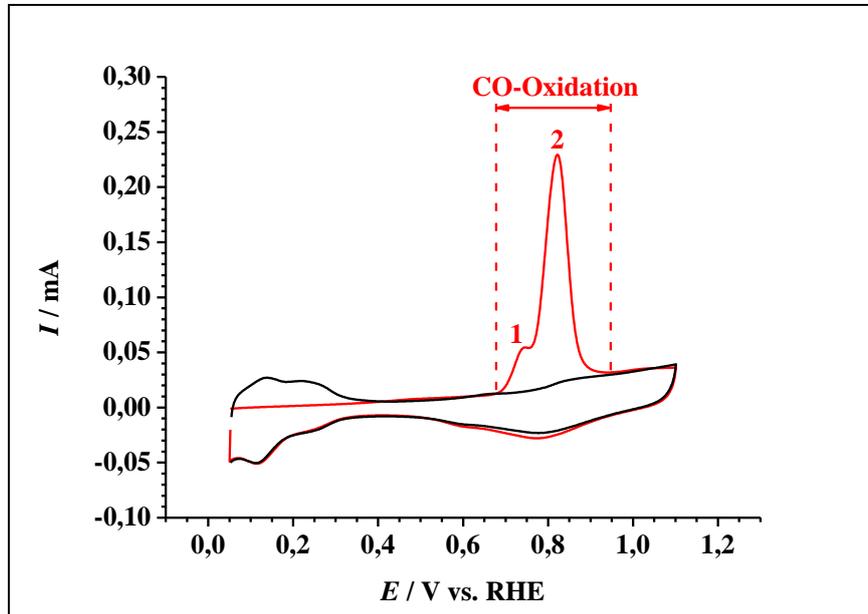


Abbildung 3-23: CO-Oxidation an Pt/C in N_2 gesättigter $0,10 \text{ M HClO}_4$ mit $v = 0,020 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ (1. ZV: CO-Oxidation (rot); 2. ZV: charakteristisches Pt-ZV (schwarz); E : Potential; I : Strom).

Die Abbildung 3-23 zeigt den typischen ZV-Verlauf einer CO-Oxidation an kohlenstoffgeträgerten polykristallinen Pt-NP. Dabei ist der Peak 1 vorrangig Pt(111) und der Peak 2 Pt(100) zuzuordnen. Es sind somit ähnlich dem Wasserstoffbereich eines Pt-ZV erste morphologische Aussagen zur Pt-Oberfläche möglich [296]. Das zweite ZV zeigt schließlich das für die Grundlinienkorrektur notwendige Pt-ZV, welches in der Regel übergangslos im Anschluss aufgezeichnet wird.

3.3.1.3 Methanoloxidationsreaktion

Die MOR, als Teil der Alkoholoxidationsreaktionen (AOR) von mono-Alkoholen $\text{C}_2\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, kann analog der CO-Oxidation mittels Zyklovoltammetrie untersucht werden [45,297]. Die Abbildung 3-24 zeigt zur Veranschaulichung das typische ZV einer MOR an Pt/C in schwefelsaurer MeOH-Elektrolytlösung.

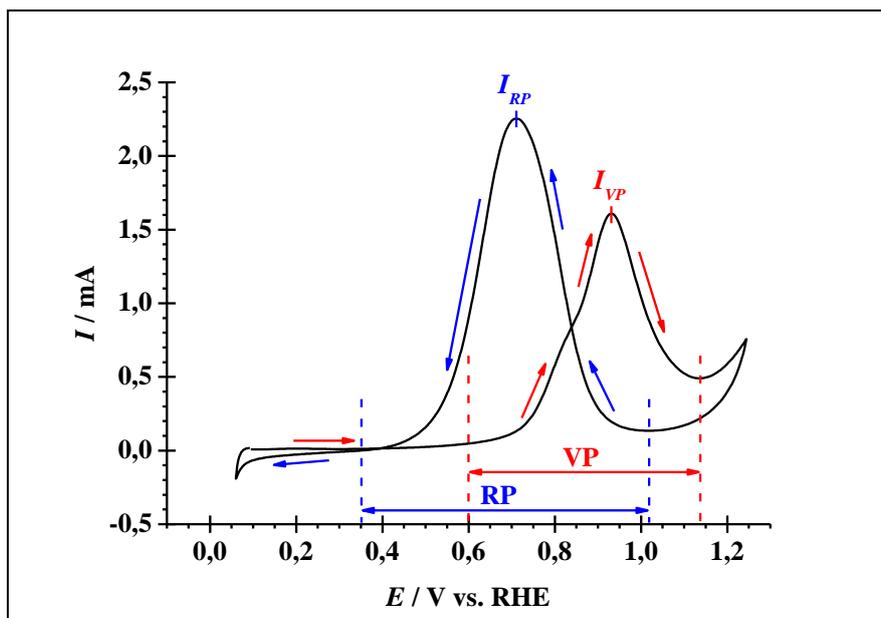


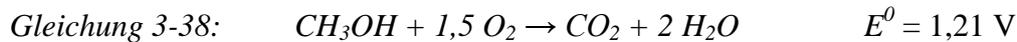
Abbildung 3-24: ZV-Verlauf der MOR an Pt/C in N_2 gesättigter 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M MeOH-Elektrolytlösung mit den Strommaxima I_{VP} und I_{RP} bei $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (rote Pfeile: Scanrichtung während der Potentialänderung zu positiveren Potentialen; blaue Pfeile: Scanrichtung während der Potentialänderung zu negativeren Potentialen; VP: Strompeak, der sich während der Potentialänderung in Richtung positiverer Potentiale ausbildet; RP: Strompeak, der sich während der Potentialänderung in Richtung negativerer Potentiale ausbildet; I: Strom; E: Potential).

In der Abbildung 3-24 sind deutlich die für die MOR typischen Strommaxima in Richtung positiver Potentialänderung I_{VP} bzw. in Richtung negativer Potentialänderung I_{RP} zu erkennen, für die im allgemeinen angenommen wird, dass MeOH bzw. verschiedene adsorbierte Kohlenstoffspezies zu CO_2 oxidiert werden ^[45,297–299].

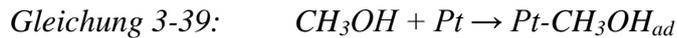
Darauf basierend ermöglicht die Untersuchung der MOR mittels Zyklovoltammetrie zum einen erste tendenzielle Aussagen zur Anwendbarkeit und MOR-Aktivität des untersuchten Elektrokatalysators in Bezug auf DM-BZ. Wobei diese vorrangig auf Grundlage der maximalen Stromstärke I_{VP} sowie des Potentials, bei dem die Strompeakausbildung bei der Potentialänderung in Richtung positiver Potential (VP) beginnt, erfolgen ^[297,300,301]. Zum anderen kann die zykvoltammetrische Untersuchung der MOR, mittels des I_{VP}/I_{RP} -Verhältnisses aufeinander folgender MOR-ZV, Aufschluss über die tendenzielle Vergiftungstoleranz eines Elektrokatalysators geben ^[284,297,300,302]. Folglich legt ein I_{VP}/I_{RP} -Verhältnis > 1 eine tendenziell höhere Vergiftungstoleranz nahe. Damit jedoch eine Vergleichbarkeit verschiedener Elektrokatalysatoren und ihrer intrinsischen MOR-Aktivitäten sowie I_{VP}/I_{RP} -Verhältnisse gewährleistet ist, werden die aufgezeichneten Ströme bzw. deren Maxima wiederum auf die elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche ($i_{s,VP}$ und $i_{s,RP}$) und /oder auf die Pt-Beladung (M_{Pt}) des Elektrokatalysators ($i_{m,VP}$ und $i_{m,RP}$) bezogen ^[301].

Grundlagen

Ausgehend von der vollständigen Oxidation des Methanols an der Anode zu CO_2 (s. Gleichung 3-38) wird der im Folgenden dargestellte Mechanismus an Pt angenommen ^[297]:



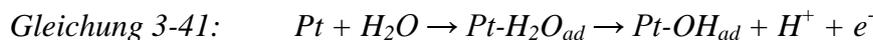
Im ersten Schritt erfolgt dabei die Adsorption von Methanol (s. Gleichung 3-39):



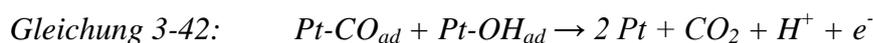
Anschließend findet die Pt katalysierte elektrochemische Dehydrierung (s. Gleichung 3-40):



Die, für die Oxidation des CO_{ad} benötigte, sauerstoffhaltige Spezies wird hierbei durch die dissoziative Adsorption von Wasser bereitgestellt (s. Gleichung 3-41):



Abschließend reagieren die beiden adsorbierten Spezies in einem Langmuir-Hinshelwood-artigen Mechanismus unter Freisetzung von CO_2 (s. Gleichung 3-42):



Die Herausforderung dieses Mechanismus liegt in der Reaktion nach Gleichung 3-41, welche nur bei hohen Potentialen ($> 0,75$ vs. SHE an Pt) abläuft. Dadurch ist die nutzbare Potentialdifferenz im Hinblick auf DM-BZ zwischen Anode und Kathode gering und eine niedrige DM-BZ-Effizienz die Folge. Hierin begründet sich auch das hohe Interesse an der Weiterentwicklung Pt-basierender Elektrokatalysatoren, wobei derzeit Pt-Legierungen im Fokus der Forschung liegen ^[297,300,302].

Alternativ wird zu dem eben beschriebenen Mechanismus, indem die Funktion des CO_{ad} als reaktives Intermediat angenommen wird ^[297,300,302], ein Mechanismus mit CO_{ad} als sogenannte „spectator species“ vorgeschlagen ^[298,299,303]. In Abbildung 3-25 wird dieser überblickhaft dargestellt. Eine detaillierte Betrachtung der beiden diskutierten Mechanismen ist der Literatur ^[297-299] zu entnehmen.

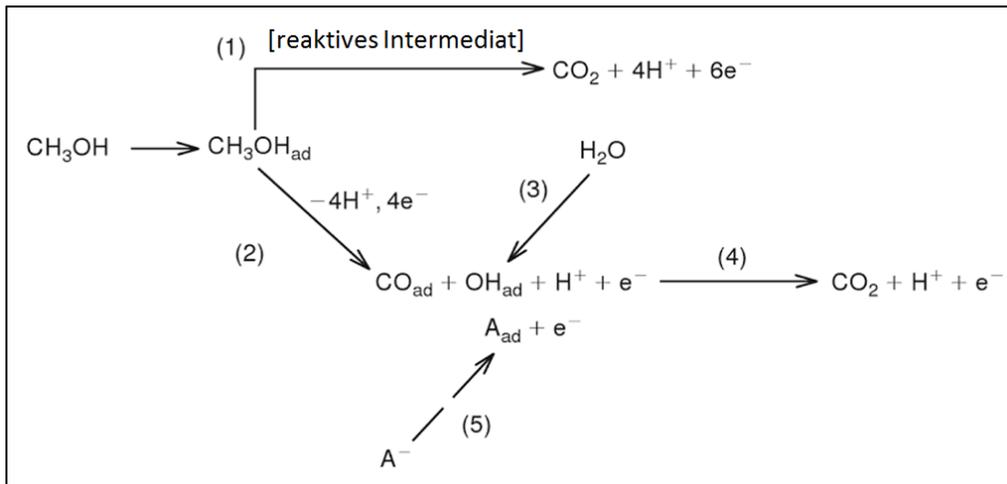


Abbildung 3-25: Schematische Darstellung der diskutierten MOR-Mechanismen (1: gekürzter Mechanismus über reaktives Intermediat; 2-4: Mechanismus über „CO-spectator-species“; 5: Adsorption von möglichen Anionen A_{ad}) - entnommen aus ^[299] und geändert.

3.3.2 Bestimmen der ORR-Aktivität mittels Rotierender Scheibenelektrode

Neben den durch die klassischen zykovoltammetrischen Messmethoden zugänglichen Informationen, wie ablaufende Redoxvorgänge am Elektrokatalysator, morphologische Eigenschaften, spezifische Elektrokatalysatoroberflächen, etc. (s. Kapitel 3.3.1), ist für eine Vergleichbarkeit in Bezug auf die ORR-Aktivität verschiedener Elektrokatalysatoren die Bestimmung der kinetischen Ströme, welche durch die Methode der Rotierenden Scheibenelektrode (RSE) ermittelbar sind, notwendig ^[45]. Durch diese sind Aussagen zur Kinetik der jeweils an der Elektrokatalysatoroberfläche ablaufenden ORR möglich. Anhand derer kann wiederum eine Einordnung der Elektrokatalysatoren in Bezug auf ihre ORR-Aktivität erfolgen ^[45,58].

Analog zur klassischen Zykovoltammetrie wird ebenfalls die Drei-Elektrodenanordnung bestehend aus Referenzelektrode (RE), Gegenelektrode (GE) sowie zylindrischer Arbeitselektrode (AE) verwendet. Allerdings rotiert an dieser Stelle die AE mit einer konstanten Umdrehungsgeschwindigkeit in der Elektrolytlösung ^[44,45]. Hierdurch kommt es zur Ausbildung eines von der Umdrehungs- bzw. Winkelgeschwindigkeit ω abhängigen, definierten Konvektionsprofils des Elektrolyten an der AE, welches in Abbildung 3-26 schematisch dargestellt ist.

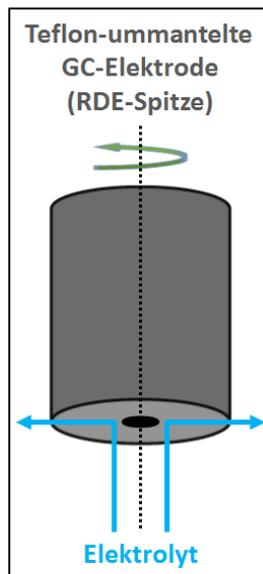


Abbildung 3-26: Schematische Darstellung der Konvektion des Elektrolyten an einer als AE dienenden Rotierenden Scheibenelektrode.

Als Folge des Konvektionsprofils bildet sich ein konstantes Konzentrationsprofil der elektroaktiven Spezies an der AE aus, welches durch die Nernst'sche Diffusionsschicht δ_N beschrieben werden kann. Diese ist nach Gleichung 3-43 von der Umdrehungsgeschwindigkeit ω abhängig und wird mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit schmäler, wodurch der Stofftransport durch die Nernst'sche Diffusionsschicht begünstigt wird ^[44,45].

Gleichung 3-43:
$$\delta_N = 1.61 \cdot \kappa^{\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{1}{3}} \cdot \omega^{-\frac{1}{2}}$$

- δ_N : Nernst'sche Diffusionsschicht (cm)
- κ : Viskosität des Elektrolyten ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- D : Diffusionskoeffizient ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
- ω : Winkelgeschwindigkeit (s^{-1})

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 3-27 drei Polarisationskurven in Abhängigkeit von der Umdrehungsgeschwindigkeiten 400, 900 und 1600 $\text{U} \cdot \text{min}^{-1}$ beispielhaft für Pt/C dargestellt. Hierbei bezeichnet eine Polarisationskurve den aufgezeichneten Strom in Abhängigkeit vom vorgegebenen Potential bei einer konstanten Umdrehungsgeschwindigkeit ^[45].

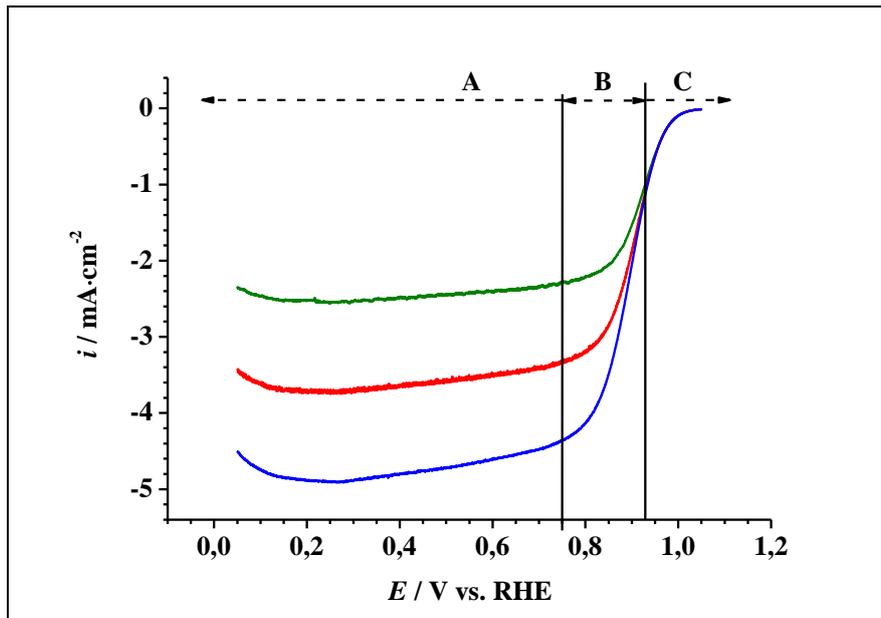


Abbildung 3-27: Polarisationskurven von industrieruß-geträgerten Pt (Pt/C) bei $\omega = 400$ (grün), 900 (rot) und 1600 $\text{U}\cdot\text{min}^{-1}$ (blau) in O_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure $v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (A: Diffusionskontrollierter Bereich; B: Mischbereich; C: kinetisch kontrollierter Bereich).

Die in der Abbildung 3-27 dargestellten Polarisationskurven werden dabei im Allgemeinen in den:

- A diffusionskontrollierten
- B kinetisch und diffusionskontrollierten
- C kinetisch kontrollierten

Strombereich eingeteilt. Mit zunehmender Umdrehungsgeschwindigkeit nimmt die zuvor diskutierte Nernst'sche Diffusionsschicht ab^[44]. Der Bereich A ist unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit, da der Ladungsdurchtritt der Elektronen durch die Grenzfläche Elektrode | Elektrolyt ausschlaggebend ist. Dahingegen sind im Bereich B, auch als Mischbereich bezeichnet, Diffusions- und Kinetikvorgänge beeinflussend. Im Bereich C ist schließlich die Limitierung des Stofftransports durch die Nernst'sche Diffusionsschicht bestimmend^[44].

Zur Ermittlung des kinetischen Stroms erfolgt die Auswertung der aufgezeichneten Polarisationskurven grundlegend nach der Koutecky-Levich-Gleichung (Gleichung 3-44)^[58].

Gleichung 3-44:
$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d}$$

i : Gesamtstromdichte an der Elektrode ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Grundlagen

i_k : kinetische Stromdichte ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

i_d : diffusionslimitierte Stromdichte ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Dabei kann die diffusionslimitierte Stromdichte, auch als Levich-Stromdichte bekannt, i_d als Gleichung 3-45 ausgedrückt werden ^[58].

$$\text{Gleichung 3-45: } i_d = 0,2 \cdot z \cdot F \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot c_0 \cdot \omega^{-\frac{1}{2}} = B \cdot c_0 \cdot \omega^{\frac{1}{2}}$$

i_d : diffusionslimitierte Stromdichte ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

F : Faraday-Konstante ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

z : Anzahl übertragener Elektronen

D : Diffusionskoeffizient ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

κ : Viskosität des Elektrolyten ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

c_0 : Eduktkonzentration (O_2) im Elektrolyt ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

ω : Winkelgeschwindigkeit (s^{-1})

B : Konstante (Levich-Konstante)

Durch Kombination der Gleichung 3-44 mit Gleichung 3-45 ergibt sich zunächst Gleichung 3-46 ^[44]. Werden in dieser die Stromdichten um die Elektrodenfläche A auf die jeweiligen Ströme zurück gerechnet, wird Gleichung 3-47 zugänglich.

$$\text{Gleichung 3-46: } \frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2}}$$

$$\text{Gleichung 3-47: } \frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{B \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2}}$$

i : Gesamtstromdichte an der Elektrode ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

i_k : kinetische Stromdichte ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

i_d : diffusionslimitierte Stromdichte ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

I : Gesamtstrom an der Elektrode (mA)

I_k : kinetischer Strom (mA)

I_d : diffusionslimitierter Strom (mA)

B : Konstante (Levich-Konstante)

c_0 : Eduktkonzentration (O_2) im Elektrolyt ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

ω : Winkelgeschwindigkeit (s^{-1})

Durch die Auftragung $1/I$ gegen $1/\omega$ nach Koutecky-Levich ergibt sich aus der Geradengleichung der Geradenanstieg $B \cdot c_0$ ^[58], wodurch schließlich durch Umstellen der Gleichung 3-47 der kinetische Strom nach Gleichung 3-48 berechnet werden kann.

Gleichung 3-48:
$$I_k = \frac{I_d \cdot I}{I_d - I}$$

I : Gesamtstrom an der Elektrode (mA)

I_k : kinetischer Strom (mA)

I_d : diffusionslimitierter Strom (mA)

Die so zugänglichen kinetischen Ströme ermöglichen eine intrinsische Einschätzung und Vergleichbarkeit von Elektrokatalysatoren bzgl. ihrer ORR-Aktivität. Daher werden i. d. R. bei Pt-basierenden Elektrokatalysatoren standardmäßig (s. Kapitel 3.1.3) die ermittelten kinetischen Ströme auf die zuvor durch bspw. CO-Oxidation bestimmte spezifische Elektrokatalysatoroberfläche (s. Kapitel 3.3.1.2) bezogen. Alternativ sind sie auch auf den Massenanteil der Aktivkomponente des Elektrokatalysators beziehbar. Somit sind im Falle von Pt-basierenden Elektrokatalysatoren die Pt-spezifische ORR-Aktivität i_s und die Pt-massenspezifische ORR-Aktivität i_m , wie sie im Kapitel 3.1.3 und später im Kapitel 5 verwendet werden, zugänglich bzw. entsprechend definiert.

Des Weiteren ist eine Einschätzung der elektrokatalytischen ORR-Aktivität der Kern-Schale-Elektrokatalysatoren bzw. allgemein von Elektrokatalysatoren anhand ihres sogenannten „Onset-Potentials“ oder kurz „Onset“ möglich. Allerdings ist dieses nicht eindeutig zuordenbar. In der Regel wird es deshalb als erste „signifikante Änderung“ der Stromdichten hin zu Negativen angenommen. Dabei ist eben diese „signifikante Änderung“ nicht klar definiert. Weiterhin wird allgemein davon ausgegangen, dass je positiver das Potential liegt bei dem diese Änderung auftritt, desto höher sollte die elektrokatalytische ORR-Aktivität sein. Im Rahmen dieser Promotionsschrift wird der beschriebenen Herangehensweise entsprochen, jedoch weitestgehend auf explizite Potentialangaben auf Grund der dargelegten Problematik verzichtet und lediglich eine Abschätzung ggf. angegeben.

4 Experimenteller Teil

4.1 Chemikalien- und Geräteliste

In der Tabelle 4-1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 4-1: Chemikalienliste.

Chemikalie	Hersteller	Gehalt
Industrieruß (Vulcan XC72)	Cabot	k. A.
CNT (Baytubes C150P)	Bayer Material Science	k. A.
Kupfer(II)chlorid (Dihydrat)	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Eisen(III)chlorid	Carl Roth	≥ 98,5 %
Kaliumbromid	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Kaliumhexachloroplatinat(IV) (Hexahydrat)	Acros	40 % Pt
Platin auf Vulcan XC72	E-Tek	20 % Pt
Palladium(II)chlorid	Sigma-Aldrich	≥ 99,9 %
Palladium auf Vulcan XC72	Premetek	20 % Pd
Salzsäure	Roth	37 %
Schwefelsäure	Roth	98 %
Perchlorsäure	Roth	70 %
Salpetersäure	Roth	65 %
Kaliumhydroxid	Roth	≥ 85 %
Natriumhydroxid	Roth	≥ 99 %
Wasserstoffperoxid	Roth	30 %
Natriumborhydrid	Acros Organics	≥ 99 %
Ethanol (vergällt)	Th.Geyer	99 %
Ethanol (zur Synthese)	Th.Geyer	99,9 %
2-Propanol	Roth	≥ 99,95 %
Nafion [®] 117	Sigma-Aldrich	5 %
Stickstoff	Linde	k. A.
Sauerstoff	Air Liquide	99,995 %
Argon	Air Liquide	99,999 %

Experimenteller Teil

Die Tabelle 4-2 zählt die in dieser Arbeit verwendeten Geräte, Materialien und Software auf.

Tabelle 4-2: Geräte-, Materialien- und Softwareliste.

Gerät / Material	Firma / Hersteller	Bemerkungen
Zentrifuge 4807	Eppendorf	-
Präzisionswaage Excellence XS 205 DU	Mettler Toledo	-
Ultraschallbad Sonoex RK 255 H	Bandelin	durch Thermostat bei 20 °C Wassertemperatur betrieben
Thermostat F3	Haake	-
Ultra Clear UV Reinstwas- sersystem	SG Water	Leitwert < 0,06 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Poliertuch (Filz)	ATM GmbH	Poliertuch Kappa
Feinpoliersuspension	ATM GmbH	Alumina Konzentrat (0,3 μm)
Feinpoliersuspension	ATM GmbH	Alumina Konzentrat (1,0 μm)
Trockenschrank	Memmert	-
Hochtemperaturofen MTF 12/38/250	Carbolite	Controller: 3216P1
Potentiostat Autolab B.V. PGSTAT128N	Metrohm	Software: Nova 1.8 bis No- va 1.11
Potentiostat Autolab B. V. PGSTAT302	Metrohm	Software: Nova 1.8 bis No- va 1.11
inVia Raman Mikroskop	Renishaw	Cobolt DPSS Laser (532 nm), CCD-Detektor, Software: Renishaw´s WiRE™ 3.1
IR-Spektrometer	Bruker Vertex 70	LN-MCT-Detektor, MIR- Strahlungsquelle; Software: OPUS 6.5
„Praying-Mantis™“- Spiegelsatz	Harrick	-

Tabelle 4-3: Fortsetzung der Tabelle 4-2.

Gerät / Material	Firma / Hersteller	Bemerkungen
D8 Advanced X-Ray Diffractometer	Bruker (AXS)	CuK α -Quelle, Goebel-Spiegel, positions-sensitiver Lynx Eye Detektor (PSD), Software: Bruker Diffrac Plus Eva, PDF-Vers.2010/2
Software: OriginPro 8.1G	OriginLab	graphische und rechnerische Auswertung sämtlicher Daten
Mikroliterpipetten	LLG	kalibriert 2013
Referenzelektrode: Ag AgCl gesätt. KCl	Meinsberg	-
Referenzelektrode (ESR): Hg HgSO $_4$ gesätt. K $_2$ SO $_4$	Radiometer Analytical	XR200 Reference electrode, L = 120 mm; FX
Rotator INF-EL-EDI 101 mit CTV 101 speed control	Radiometer Analytical	-
Röntgenphotoelektronenspektrometer DAR 400	Omicron	AlK α -Quelle, EA 125X Detektor

4.2 Herstellung der kohlenstoff-geträgerten Kern-Schale-Elektrokatalysatoren

4.2.1 Herstellung bzw. Behandlung der Kohlenstoffträger

Als Kohlenstoffträgermaterialien für die im Rahmen dieser Promotionsschrift hergestellten Kern-Schale-Elektrokatalysatoren werden der Industrieruß Vulcan XC72 (C), oxidierter Industrieruß Vulcan XC72 (OC), Kohlenstoffnanoröhren (CNT) und oxidierte Kohlenstoffnanoröhren (OCNT) verwendet.

Hierbei wird der Industrieruß ohne weitere Vorbehandlung genutzt, während die CNT zunächst stets durch ein thermisches Verfahren abgeändert nach ^[304] von Oberflächenverunrei-

nigungen befreit werden. Dazu werden 1000,0 mg der CNT in einem Quarzglasschiffchen eingewogen und im Hochtemperaturofen unter strömenden Argon ($6,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) zunächst 15 min bei Raumtemperatur (RT), dann 15 min bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) und anschließend 15 min bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) ausgeheizt, bevor sie über Nacht auf RT abgekühlt werden ($\text{Ar } 3,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$).

Der OC sowie die OCNT werden analog zu ^[305] wie folgt hergestellt: 700,0 mg CNT bzw. C in 200 mL 5,00 M HNO_3 in einem Glaskolben vorlegen und unter stetigen Rühren ($250 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) für 6 h kontinuierlich unter Rückfluss erhitzen ($110 \text{ }^\circ\text{C}$ Ölbadtemperatur). Im Anschluss wird die Suspension handwarm abgekühlt, 200 mL deionisiertes Wasser (DI-Wasser) hinzugeben und über Nacht weiter gerührt ($250 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$). Die überstehende Flüssigkeit wird abdekantiert und der zurückbleibenden Feststoff mit DI-Wasser sowie Zentrifugieren (5 min , $5000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) pH-neutral gewaschen. Die Suspension wird in eine Glaspetrischale gegeben und im Trockenschrank bei $80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht getrocknet. Abschließend wird der erhaltene OC bzw. die OCNT gemörsert.

4.2.2 Herstellung der kohlenstoff-geträgerten Cu- und Fe-Vorstufen

Ausgehend von den in ^[306] und ^[307] beschriebenen Herangehensweisen wurde zunächst die Methode A zur Herstellung von kohlenstoff-geträgerten Cu-NP sowie kontrolliert passivierten Cu-NP verwendet.

Danach ist mittels der Methode B, unter Anwendung und Abwandeln des in ^[308] beschriebenen Verfahrens, die Herstellung der kohlenstoff-geträgerten Cu-NP in Hinblick auf die anschließende chemische bzw. potentialunterstützte Redoxaustauschreaktion optimiert und schließlich standardmäßig verwendet worden. Ebenso wird diese zur Herstellung der kohlenstoff-geträgerten Fe-Vorstufe genutzt.

Methode A ^[306,307]:

665,0 mg $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1000,0 mg Industrieruß und 100 mL DI-Wasser werden mit 3 mL EtOH in einem Glaskolben vorgelegt und 15 min im Ultraschallbad (USB) bei RT homogenisiert. Anschließend wird das Gemisch 30 min unter Rückfluss temperiert ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ Ölbadtemperatur) und dabei kontinuierlich gerührt ($500 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$). Bei konstant gehaltener Temperatur und $500 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ erfolgt die tropfenweise Zugabe von 40 mL einer 0,10 M Natriumhydroxid basischen 0,50 M NaBH_4 -Lösung. Danach wird für 5 h weiter unter Rückfluss ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ Öl-

Experimenteller Teil

badtemperatur) und kontinuierlichen Rühren ($500 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) erhitzt bevor die Suspension handwarm abgekühlt und mit DI-Wasser pH-neutral gewaschen wird. Die Suspension wird dabei durch Zentrifugieren ($5000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$, 3 min) von der überstehenden wässrigen Lösung abgetrennt und abschließend in eine Glaspetrischale überführt und über Nacht im Trockenschrank ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) getrocknet. Die hergestellte Cu-Vorstufe ist als Cu/C_A bezeichnet.

Des Weiteren schließt sich eine Temperaturbehandlung abgewandelt nach ^[306] mit nachfolgend kontrollierten Passivieren in einem Hochtemperaturofen an, wodurch die als Cu/C_{Ap} gekennzeichnete Cu-Vorstufe erhalten wird. Dazu werden $200,0 \text{ mg Cu}/\text{C}_A$ in einem Glasquartschiffchen eingewogen und in einem Hochtemperaturofen dem entsprechend Abbildung 4-1 dargestellten Prozedere unterzogen.

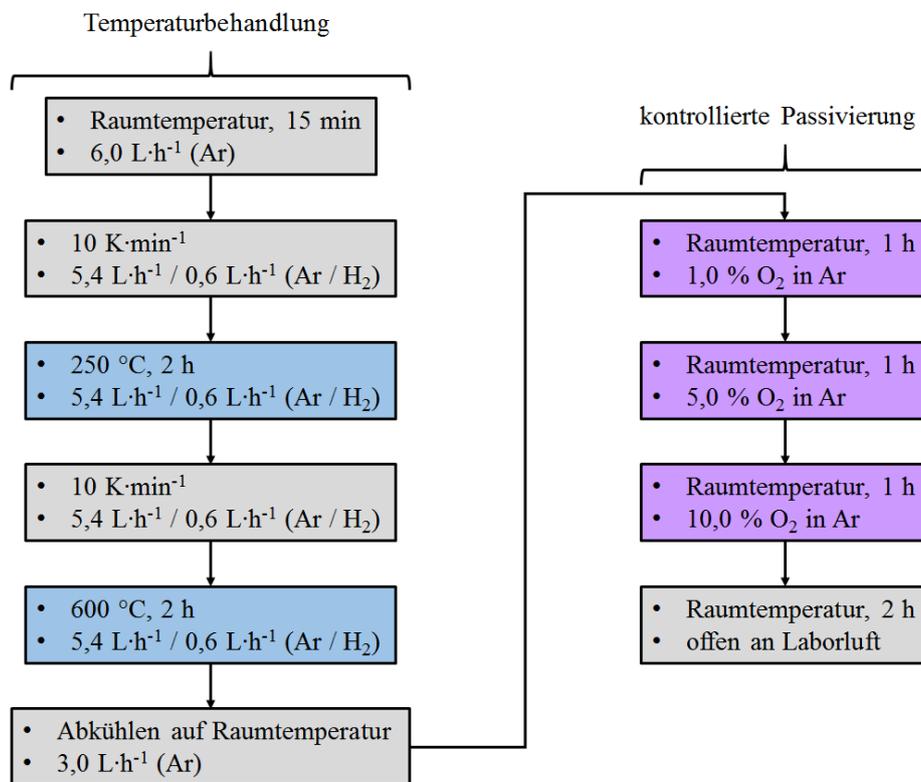


Abbildung 4-1: Temperaturbehandlung und anschließendes kontrolliertes Passivieren der Kupfervorstufe Cu/C_A .

Methode B ^[308].

$250,0 \text{ mg}$ des jeweiligen Kohlenstoffträgers (C, OC, CNT, OCNT), $268,2 \text{ mg CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 100 mL DI-Wasser werden in einem Glaskolben vorgelegt und 15 min bei RT im USB homogenisiert, bevor die entstandene Suspension 24 h bei RT kontinuierlich gerührt ($500 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) wird. Im Anschluss wird unter konstanten Rühren und RT $12,8 \text{ mL}$ einer $1,00 \text{ M}$ Natriumhydroxid basischen $0,10 \text{ M NaBH}_4$ -Lösung zu getropft und die Suspension 45 min im USB weiter behandelt und schließlich filtriert. Der Rückstand wird mit etwa

200 mL DI-Wasser gewaschen, an Luft getrocknet und abschließend gemörsert. Die so hergestellten Cu-Vorstufen haben abhängig vom verwendeten Kohlenstoffträger die Bezeichnung Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT, Cu/OCNT.

Analog wird für die Industrieruß geträgerte Fe-Vorstufe vorgegangen, allerdings wird FeCl_3 anstelle des $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verwendet (Massenverhältnis Fe:C analog zu Cu:C).

4.2.3 Potentialunterstützte Redoxaustauschreaktion

Basierend auf den Untersuchungen in ^[309–312] wird innerhalb dieser Promotionsschrift die Methode der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion PR zur Kern-Schale-Elektrokatalysator-Herstellung entwickelt und optimiert. In deren Rahmen werden die oberen Atomlagen von kohlenstoff-geträgerten Metall-NP gegen ein zweites Metall durch die PR ersetzt. Durchgeführt wird diese in Vorversuchen auf Teflon ummantelten Glaskohlenstoffelektroden und anschließend routinemäßig im aufskalierten Maßstab in einem nach ^[311,312] abgeänderten Elektrochemischen Slurry-Reaktor (ESR).

4.2.3.1 Vorversuche auf Teflon ummantelten Glaskohlenstoffelektroden

Damit für den später zur Anwendung kommenden ESR die Potentiale für die PR (PRP) festgelegt werden können, wird zunächst eine Teflon ummantelte Glaskohlenstoffelektrode mit einem Cu/C- bzw. Fe/C-Suspensionsfilm (s. Kapitel 4.4.1) versehen und in 0,01 M perchlorsauren 1 mM Pt- oder Pd-Elektrolytlösungen zykelvoltammetrisch untersucht. Die Elektrolytlösungen werden dazu mit $\text{K}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. PdCl_2 hergestellt.

Es wird die klassische Drei-Elektrodenanordnung verwendet, wobei ein in eine Glashülse gefasstes Pt-Netz die Gegenelektrode (GE) und die Referenzelektrode (RE) eine mit einem Diaphragma versehene $\text{Hg} | \text{HgSO}_4 |$ gesätt. HgSO_4 -Elektrode ist. Die Arbeitselektrode (AE) stellt die Teflon ummantelte Glaskohlenstoffelektrode mit der aufgetragenen Cu/C- bzw. Fe-Suspension dar. Die Herstellung und Auftragung der Suspensionen erfolgt analog zu der im Kapitel 4.4.1 beschriebenen Methodik.

Schließlich werden, sobald die AE in die Elektrolytlösung eintaucht, mehrere ZV im Potentialbereich von $-0,800\text{ V}$ bis $0,700\text{ V}$ vs. $\text{Hg} | \text{HgSO}_4 |$ gesätt. HgSO_4 aufgezeichnet, bis kaum oder keine Oxidation der jeweiligen Vorstufe mehr beobachtbar ist ($v = 0,020\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

4.2.3.2 Anwenden des Elektrochemischen Slurry-Reaktors

Die durch die Vorversuche (s. Kapitel 4.2.3.1 bzw. 5.2.2) festgelegten Potentiale werden in einem ESR, schematisch in Abbildung 4-2 dargestellt, für die PR angewendet.

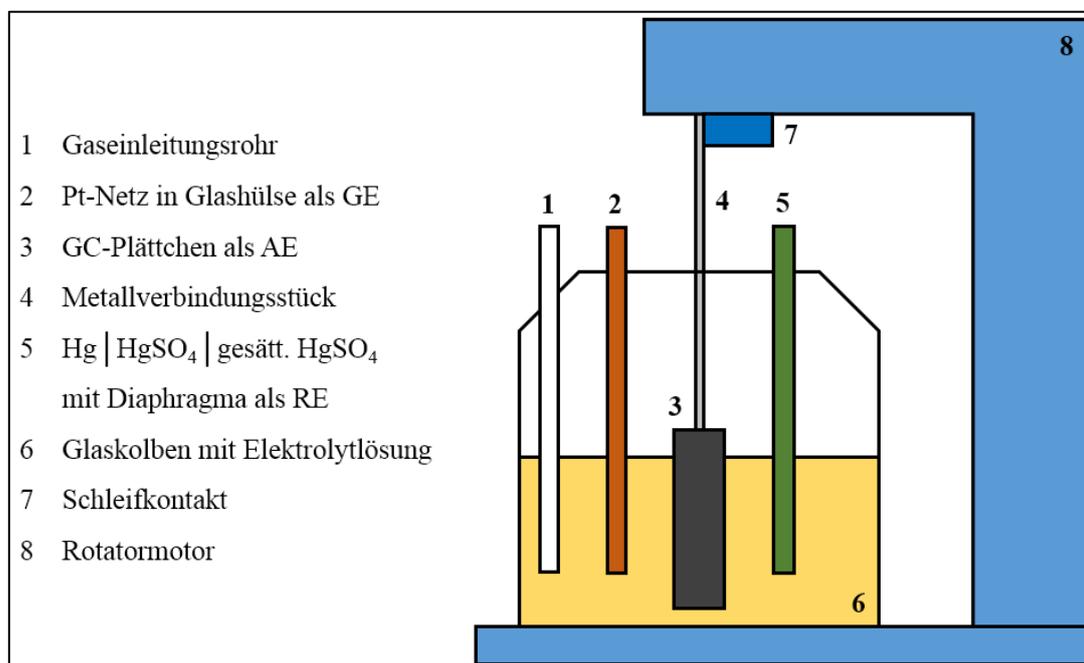


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung des Elektrochemischen Slurry-Reaktors mit den entsprechenden Bauteilen.

Die rotierende AE ist ein Plättchen bestehend aus Glaskohlenstoff (GC), welches über das Metallverbindungsstück mit den Schleifkontakt und Rotatormotor verbunden ist. Dabei wird durch eine isolierende Schicht aus handelsüblichem Acryllack eine definierte AE-Fläche während der PR gewährleistet. Der Schleifkontakt der AE sowie die GE und RE sind mittels Bananensteckern mit einem Potentiostaten verbunden. In Abbildung 4-3 ist die AE einschließlich der isolierenden Acryllackschicht schematisch dargestellt.

Experimenteller Teil

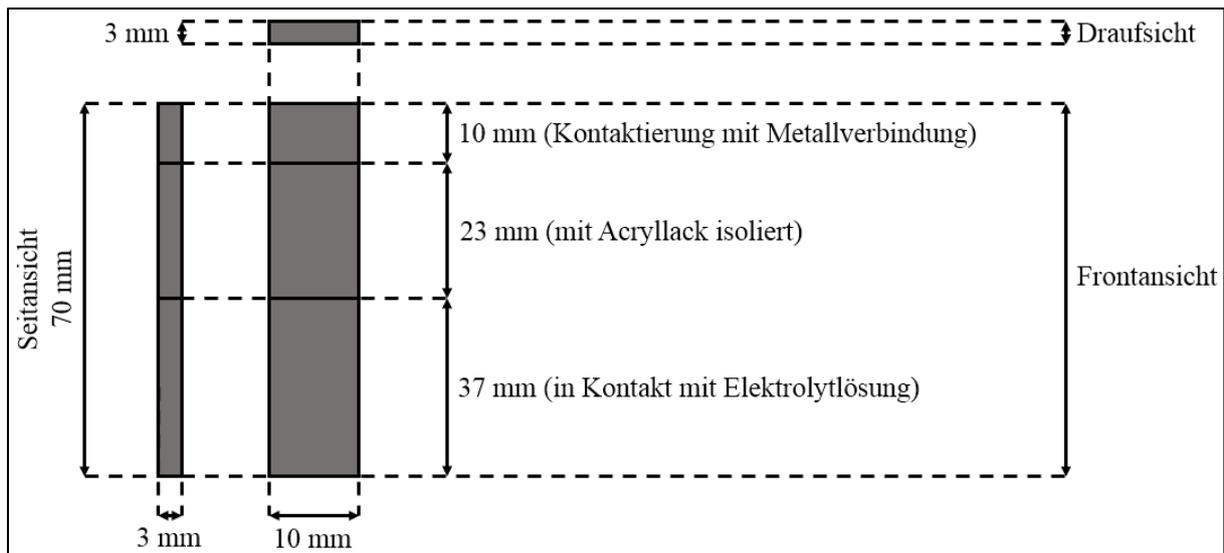


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der ESR-Arbeitselektrode mit allen notwendigen Abmessungen einschließlich der isolierenden Acryllackschicht.

Es wird schließlich stets der gleiche im Folgenden beschriebene Ablauf ausgeführt. In der Tabelle 4-4 und Tabelle 4-5 sind die dabei jeweils variierten Parameter zusammengefasst.

1. Der ESR wird mit 200 mL 0,01 M perchlorsaure 1 mM Pt- oder Pd-Elektrolytlösung befüllt, welche 15 min mit N_2 entgast wird, während die AE bereits rotiert ($500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$). Dabei wird $K_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ bzw. $PdCl_2$ für das Ansetzen der jeweiligen Elektrolytlösung verwendet.
2. Es wird ein konstantes Potential E_k vs. $Hg | HgSO_4 |$ gesätt. $HgSO_4$ angelegt, abhängig vom verwendeten Elektrolyten und Vorstufe:
 - A) $E_k = -0,420 \text{ V}$ für Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT, Cu/OCNT in Pt-Elektrolytlösung
 - B) $E_k = +0,522 \text{ V}$ für Fe/C in Pt-Elektrolytlösung
 - C) $E_k = +0,264 \text{ V}$ für Cu/C in Pd-Elektrolytlösung

Zusätzlich wird die Rotation der AE auf $1000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ erhöht und sichergestellt das N_2 , durch entsprechende Positionierung der Gaseinleitung, konstant über die Elektrolytlösung geleitet wird.

3. Dann werden zügig 140,0 mg der entsprechenden Cu- oder Fe-Vorstufe in den ESR gegeben und unverzüglich das für die PR gewählte Potential (PRP) für eine zuvor festgelegte Zeitdauer (t_{PR}) konstant an die rotierende AE angelegt. Hierdurch werden die Suspensionspartikel durch Kontakt mit der AE geladen, wodurch die PR abläuft.

Experimenteller Teil

4. Nach Ablauf der t_{PR} wird die Rotation der AE eingestellt, sämtliche Elektroden rasch entfernt und die Elektrolytsuspension zügig filtriert.
5. Der zurückbleibende Feststoff wird mit etwa 200 mL DI-Wasser gewaschen und bei RT für mindestens 24 h getrocknet und abschließend gemörsert.

Tabelle 4-4: Parameter der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion (PR) in 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt-Elektrolytlösung für die Herstellung der kohlenstoff-geträgerten $Cu_{Kern}Pt_{Schale}$ - bzw. $Fe_{Kern}Pt_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren (PRP: Potential der PR vs. $Hg|HgSO_4|$ gesätt. $HgSO_4$; t_{PR} : Dauer der PR; Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT, Cu/OCNT, Fe/C: eingesetzte Cu- bzw. Fe-Vorstufe).

PRP / V	t_{PR} / 10 min	t_{PR} / 20 min	t_{PR} / 40 min	t_{PR} / 60 min	t_{PR} / 80 min	t_{PR} / 100 min	t_{PR} / 120 min
+0,050	-	Cu/C Fe/C	-	-	-	-	-
±0,000	-	Cu/C	-	-	-	-	-
-0,050	-	Cu/C	-	-	-	-	-
-0,125	Cu/C	Cu/C Cu/OC Cu/CNT Cu/OCNT	Cu/C Cu/OC Cu/CNT Cu/OCNT	Cu/C Cu/OC Cu/CNT Cu/OCNT	Cu/C Cu/OC Cu/CNT Cu/OCNT	Cu/C Cu/OC Cu/CNT Cu/OCNT	Cu/C Cu/OC Cu/CNT Cu/OCNT
-0,150	-	Cu/C	-	-	-	-	-
-0,175	-	Cu/C	-	-	-	-	-

Tabelle 4-5: Parameter der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion (PR) in 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pd-Elektrolytlösung für die Herstellung der industrieruß-geträgerten $Cu_{Kern}Pd_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren (t_{PR} : Dauer der PR; PRP: Potential der PR vs. $Hg|HgSO_4|$ gesätt. $HgSO_4$; Cu/C: eingesetzte Cu-Vorstufe).

	PRP / -0,061 V	PRP / -0,118 V	PRP / -0,189 V
t_{PR} / 20 min	Cu/C	Cu/C	Cu/C

4.2.4 Chemische Redoxaustauschreaktion

Als Referenzsystem zu den mittels PR hergestellten Kern-Schale-Elektrokatalysatoren werden die in Kapitel 4.2.3.2 beschriebenen Verfahren analog wiederholt, jedoch ohne Potentialkontrolle, so dass an dieser Stelle lediglich eine chemische Redoxaustauschreaktion (CR) der oberen Atomlagen von kohlenstoff-geträgerten Metall-NP gegen ein zweites Metall stattfindet. Hierzu werden der in Kapitel 4.2.3.2 beschriebene ESR, die Cu- bzw. Fe-Vorstufen sowie Pt- bzw. Pd-Lösungen in analogen Ansätzen und Konzentrationen verwendet. Allerdings wird kein Potential für die Zeitdauer des CR (t_{CR}) angelegt. Die abschließende Aufarbeitung der erhaltenen Suspensionen erfolgt ebenfalls entsprechend Kapitel 4.2.3.2. Die Tabelle 4-6 fasst die Parameter der einzelnen CR nochmals zusammen.

Tabelle 4-6: Parameter der chemischen Redoxaustauschreaktion (CR) in 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt- bzw. Pd-Lösung für die Herstellung der kohlenstoff-geträgerten Kern-Schale-Elektrokatalysatoren (t_{CR} : Dauer der CR; Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT, Cu/OCNT, Fe/C: eingesetzte Cu- bzw. Fe-Vorstufe).

t_{CR} / min	CR in 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt-Lösung	CR in 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pd-Lösung
10	Cu/C	-
20	Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT, Cu/OCNT Fe/C	Cu/C
40	Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT, Cu/OCNT	-
60	Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT, Cu/OCNT	-
80	Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT, Cu/OCNT	-
100	Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT, Cu/OCNT	-
120	Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT, Cu/OCNT	-

4.2.5 Temperaturbehandlung ausgewählter Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren

Die Proben die durch das PRP -0,125 V vs. Hg | HgSO₄ | gesätt. HgSO₄ und die t_{PR} von 20 min in 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt-Elektrolytlösung über Cu/C hergestellt worden, sowie die jeweils entsprechende durch CR produzierte Referenz, werden verschiedenen Temperaturbehandlungen basierend auf ^[313-315] unterzogen. Dafür werden jeweils etwa 30,0 mg

Experimenteller Teil

der entsprechenden Probe in einem Quarzglasschiffchen eingewogen. Anschließend wird eine der drei in Abbildung 4-4 dargestellten Temperaturbehandlungen in einem Hochtemperaturofen durchgeführt.

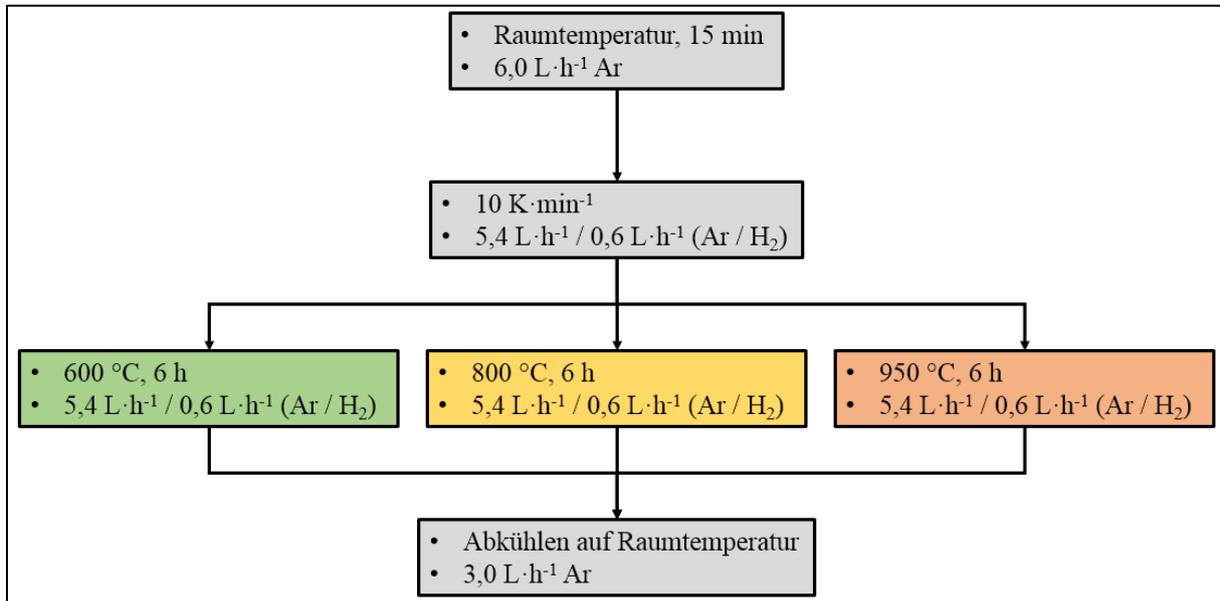


Abbildung 4-4: Temperaturbehandlungen ausgewählter Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren.

4.3 Systematik der Probenbezeichnung

Damit eine eindeutige Zuordnung der Kern-Schale-Elektrokatalysatoren im Verlauf der in Kapitel 5 diskutierten Ergebnisse möglich ist, wird im Folgenden die Systematik der jeweiligen Probenbezeichnungen vorgestellt. Dabei ist diese in Abbildung 4-5 für die durch die PR und in Abbildung 4-6 für die durch CR hergestellten Kern-Schale-Elektrokatalysatoren dargestellt. Des Weiteren wird je ein Beispiel zur Veranschaulichung erläutert.

Experimenteller Teil

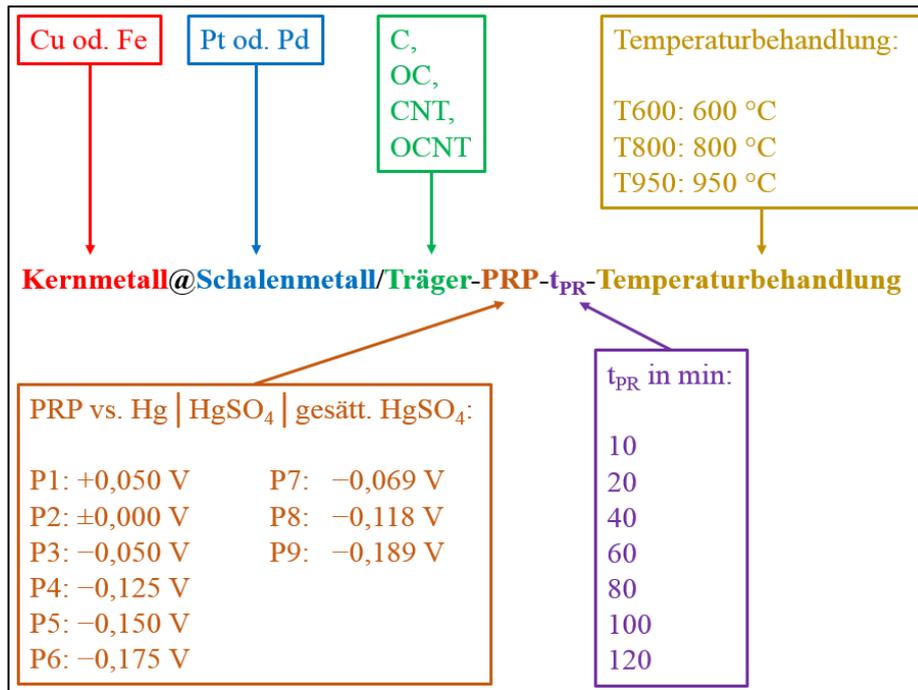


Abbildung 4-5: Systematik der Probenbezeichnung der durch PR hergestellten kohlenstoff-träger Kern-Schale-Elektrokatalysatoren.

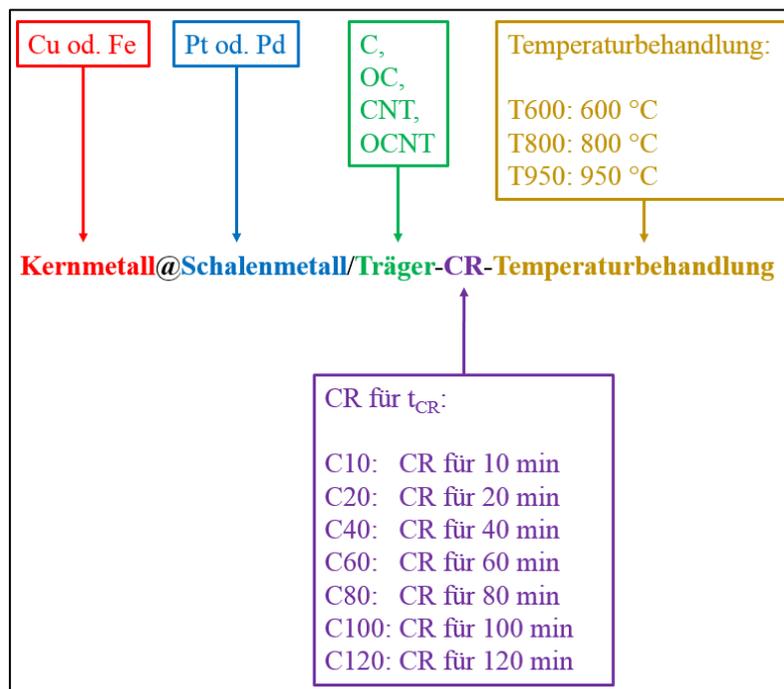


Abbildung 4-6: Systematik der Probenbezeichnung der durch CR hergestellten kohlenstoff-träger Kern-Schale-Elektrokatalysatoren.

Entsprechend Abbildung 4-5 wäre bspw. der Kern-Schale-Elektrokatalysator, welcher durch das PRP -0,125 V Hg | HgSO₄ | gesätt. HgSO₄ und die t_{PR} von 20 min in 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt-Elektrolytlösung über Cu/C hergestellt wurde (s. Kapitel 4.2.3.2), als Cu@Pt/C-P4-20 bezeichnet. Wird dieselbe Probe zusätzlich z. B. der Temperaturbehandlung bei 600 °C (s. Kapitel 4.2.5) unterzogen, ist diese dann als Cu@Pt/C-P4-20-T600 gekennzeichnet.

zeichnet. Ausgehend von Abbildung 4-6 sind bspw. die zu den eben genannten Proben gehörenden Referenz-Elektrokatalysatoren (s. Kapitel 4.2.4), welche durch CR hergestellt wurden und selbiger Temperaturbehandlung (s. Kapitel 4.2.5) ausgesetzt waren als Cu@Pt/C-C20 und Cu@Pt/C-C20-T600 beschriftet.

4.4 Elektrochemische Charakterisierung der Kern-Schale-Elektrokatalysatoren

4.4.1 Apparativer Aufbau und Elektrokatalysatorvorbereitung

Für sämtliche elektrochemischen Untersuchungen wird die klassische Drei-Elektrodenanordnung bestehend aus GE, RE und AE verwendet, arrangiert in einer Messzelle mit einem Gaseinleitungsrohr. Hierbei ist die GE ein in eine Glashülse gefasstes Pt-Netz und die RE eine Ag | AgCl | gesätt. KCl-Elektrode, welche über Bananenstecker mit dem Potentiostaten verbunden sind. Die AE bildet ein so genannter Tip, ein Teflon ummantelter GC-Stift ($d = 4 \text{ mm}$) mit der aufgetragenen Elektrokatalysatorsuspension. Dieser wird wiederum an einen Rotator mit Schleifkontakt angebracht, welcher über eine Steckverbindung mit dem Potentiostaten verbunden ist (s. Abbildung 4-7).

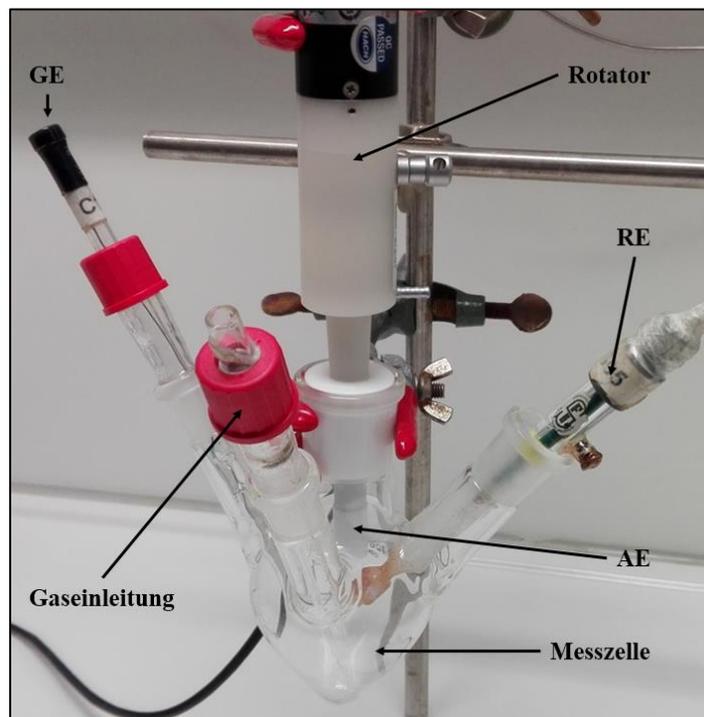


Abbildung 4-7: Apparativer Aufbau der elektrochemischen Messzelle (AE: Arbeitselektrode; GE: Gegenelektrode; RE: Referenzelektrode).

Für die Elektrokatalysatorsuspensionen werden $2,50 \text{ mg} \pm 0,02 \text{ mg}$ des Elektrokatalysators in einem Schnappdeckel-Gefäß eingewogen und $977 \text{ }\mu\text{L}$ EtOH, bei C- oder OC-geträgerten Proben, bzw. $977 \text{ }\mu\text{L}$ iPrOH, bei CNT- oder OCNT-geträgerten Proben, sowie $23 \text{ }\mu\text{L}$ Nafion®-Lösung zugegeben. Dann wird die Suspension für eine Stunde im USB bei RT homogenisiert und zwischenzeitlich immer wieder aufgeschüttelt.

Anschließend werden bei RT $3,5 \text{ }\mu\text{L}$ der Elektrokatalysatorsuspension mit einer Mikropipette auf den Tip aufgebracht, angetrocknet und nochmals $3,5 \text{ }\mu\text{L}$ auf getropft und getrocknet. Dies entspricht einer Elektrokatalysatorbeladung des Tips von $0,00014 \text{ g}_{\text{Kat.}} \cdot \text{cm}^{-2}$. Das Entfernen der Elektrokatalysatorsuspension vom Tip erfolgt durch mehrfaches abwischen mit einem EtOH getränkten Papiertuch. Des Weiteren wird der Tip regelmäßig wie folgt gereinigt:

1. Zunächst wird er in achtförmigen Bewegungen für je 5 min über ein Filztuch gezogen, welches mit $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ und anschließend $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 -Suspension getränkt ist. Hierbei wird zwischen dem Suspensionswechsel mit DI-Wasser gespült.
2. Dann wird der Tip mit DI-Wasser abgespült und 5 min über ein mit DI-Wasser getränktes Filztuch in ebenfalls achtförmigen Bewegungen geführt und erneut mit DI-Wasser abgespült.
3. Abschließend wird er für eine Stunde in einem EtOH / DI-Wasser-Gemisch (50 / 50 Volumenverhältnis) im USB behandelt, mit DI-Wasser abgespült und bei RT getrocknet.

4.4.2 Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen

Sämtliche elektrochemischen Untersuchungen werden je Elektrokatalysator dreimal durchgeführt, während die im Kapitel 5 diskutierten Graphen das gebildete Mittel über die jeweiligen drei Messungen darstellen. Im anschließenden Verlauf sind die im Folgenden angegebenen Potentiale stets vs. $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{gesätt. KCl}$, sofern nichts Gegenteiliges angemerkt wird.

4.4.2.1 Zyklovoltammetrie, CO-Oxidation und Rotierende Scheibenelektrode

Die zykvoltammetrische Charakterisierung, die anschließende CO-Oxidation und die mittels RSE aufgezeichneten Polarisationskurven werden im 0,10 M perchlorsauren Elektrolyten in den nachfolgenden beschriebenen Arbeitsschritten nacheinander durchgeführt.

1. Die Messzelle wird mit dem Elektrolyten (110 mL) befüllt und 15 min mit N₂ entgast.
2. Unter Potentialkontrolle (-0,220 V) wird die AE mit dem Elektrokatalysator eingeführt und mit den zykvoltammetrischen Messungen begonnen. Dazu werden zunächst drei ZV im Potentialbereich -0,270 V bis 0,930 V ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) zur Überprüfung der geschlossenen Schalen bei den Kern-Schale-Elektrokatalysatoren bzw. des Oxidationsverhaltens der Cu- und Fe-Vorstufen aufgenommen. Dann werden 100 ZV von -0,270 V bis 1,130 V ($v = 1,000 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) zur Aktivierung der Kern-Schale-Elektrokatalysatoren sowie der Referenz-Elektrokatalysatoren durchgeführt, bevor die drei Charakterisierungs-ZV analog zu den ersten drei aufgezeichnet werden und abschließend ein konstantes Potential von -0,220 V angelegt wird.
3. Bei weiterhin konstanten Potential (-0,220 V) wird für etwa 15 min CO in den Elektrolyten eingeleitet. Es wird darauf geachtet, dass die aufsteigenden CO-Blasen möglichst mittig die AE treffen. Anschließend wird der Elektrolyt 15 min mit N₂ durchströmt um überschüssiges CO zu vertreiben.
4. Dann werden für die CO-Oxidation bei den Pt haltigen Elektrokatalysatoren zwei ZV von -0,270 V bis 0,830 V ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) und für die Pd haltigen drei ZV von -0,270 V bis 0,930 V ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) aufgenommen, bevor wieder konstante -0,220 V angelegt werden.
5. Darauf folgend werden die für die Doppelschichtkorrektur notwendigen Polarisationskurven im N₂ gesättigten Elektrolyten (N₂-Spüldauer 15 min) bei 400, 900 sowie 1600 U·min⁻¹ durchgeführt, bevor der Elektrolyt für etwa 15 min mit O₂ gesättigt wird um anschließend die charakteristischen ORR-Polarisationskurven ebenfalls bei 400, 900 sowie 1600 U·min⁻¹ aufzuzeichnen. Dabei wird bei beiden Prozeduren der Potentialbereich von -0,220 V hin zu 0,780 V ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) abgefahren und nach Abschluss der letzten Polarisationskurve wieder das konstante Potential -0,220 V ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) angelegt.

4.4.2.2 Sauerstoffentwicklungsreaktion und Methanoloxidationsreaktion

Für die OER-Untersuchungen wird ebenfalls der in Kapitel 4.4.1 dargestellte Aufbau sowie der 0,10 M perchlorsaure Elektrolyt verwendet und zunächst analog zu Kapitel 4.4.2.1 die Schritte 1 und 2 ausgeführt. Im Anschluss wird jedoch statt dem Anlegen eines konstanten Potentials die OER in Form eines LSV von 0,800 V bis 1,600 V ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) durchgeführt. Danach wird die AE in eine mit 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M MeOH- Elektrolytlösung befüllte Messzelle (s. Abbildung 4-8) umgesetzt, wobei die Elektrolytlösung (100 mL) zuvor 15 min mit N_2 entgast und ein konstantes Potential angelegt wurde (-0,170 V). Abschließend werden die für die MOR charakteristischen ZV (100 Stück) im Potentialbereich -0,200 V bis 0,980 V ($v = 0,050 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) aufgezeichnet.

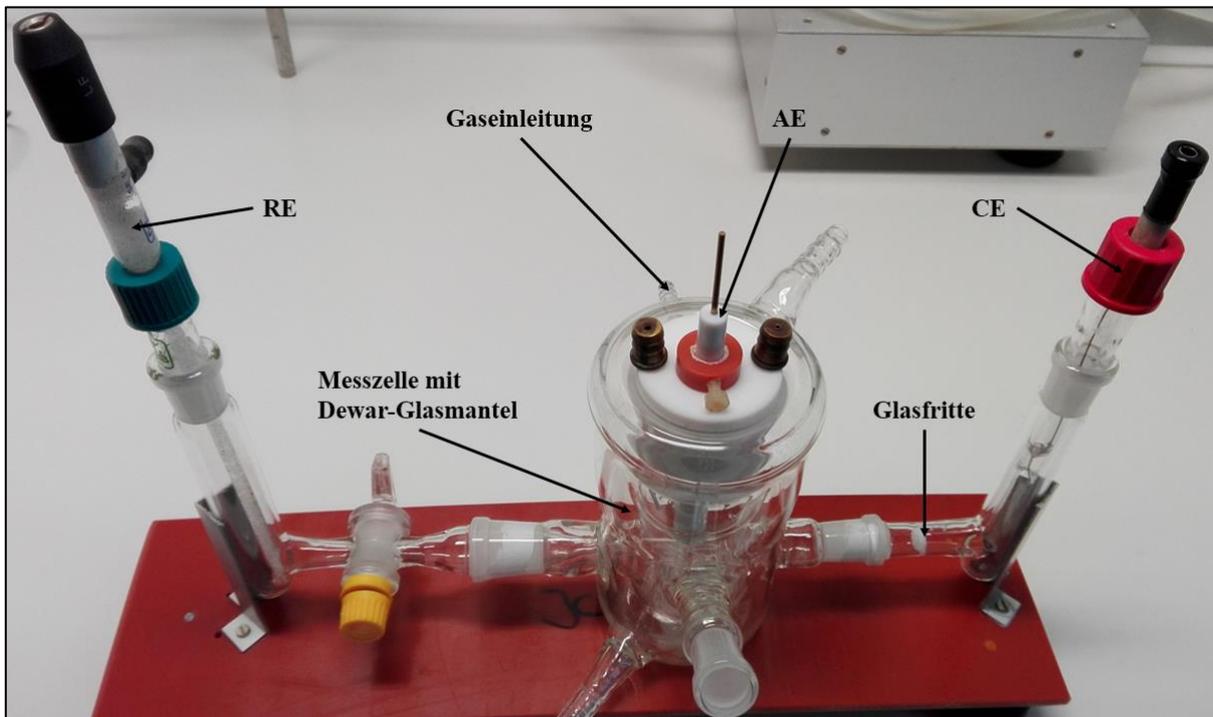


Abbildung 4-8: Apparativer Aufbau der elektrochemischen MOR-Messzelle (AE: Arbeitselektrode; GE: Gegenelektrode; RE: Referenzelektrode).

4.4.3 Pt- bzw. Pd-spezifische und -massenspezifische Aktivitätsermittlung

Damit die spezifische ORR-Aktivität i_s berechnet werden kann, muss zunächst die spezifische Pt- bzw. Pd-Oberfläche bestimmt werden. Dazu wird zunächst die Fläche unter dem CO-Oxidationspeak integriert (s. Kapitel 3.3.1.2) und anschließend entsprechend Gleichung 3-36 (s. Kapitel 3.3.1.2) die *ECSA* berechnet, wobei für Pt $420 \mu\text{C}\cdot\text{cm}_{\text{Pt}}^2$ ^[294,295] und für Pd $330 \mu\text{C}\cdot\text{cm}_{\text{Pd}}^2$ ^[316,317] eingesetzt werden. Die massenspezifische ORR-Aktivität i_m wird ermittelt nachdem anhand ICP-OES die jeweilige Beladung an Pt bzw. Pd bestimmt wurde. Sind schließlich die *ECSA* bzw. *SECSA* bekannt, kann nach Gleichung 4-1 bzw. Gleichung 4-2 die i_s bzw. i_m berechnet werden.

Gleichung 4-1:
$$i_s = \frac{I_k}{ECSA}$$

Gleichung 4-2:
$$i_m = \frac{I_k}{M}$$

i_s : spezifische ORR-Aktivität ($\text{mA}\cdot\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ bzw. $\text{mA}\cdot\text{cm}_{\text{Pd}}^{-2}$)

i_m : massenspezifische ORR-Aktivität ($\text{A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ bzw. $\text{A}\cdot\text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$)

I_k : kinetischer Strom (mA)

ECSA: elektrochemisch aktive Oberfläche (cm_{Pt}^2 bzw. cm_{Pd}^2)

M: Masseanteil der Aktivkomponente (mg_{Pt} bzw. mg_{Pd})

Der kinetische Strom I_k wird mit Hilfe eines, durch die AG Bron (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) bereit gestellten Excel-Auswerteprogramms, welchem die Betrachtungen des Kapitels 3.3.2 zu Grunde liegen, ermittelt.

4.5 Charakterisierung mittels Diffuser-Reflexions-IR-FT-Spektroskopie

Die DRIFTS-Untersuchungen wurden in der AG Roth (Freie Universität Berlin) mit freundlicher Unterstützung durch Claudia Lentz und Tim Tichter durchgeführt. An dieser Stelle soll auf den grundlegenden Aufbau sowie die Durchführung der DRIFTS-Messungen eingegangen werden, wohingegen technische Details ggf. ^[318] zu entnehmen sind. Die Abbildung 4-9 zeigt schematisch den Aufbau des verwendeten IR-Spektrometers, während die Abbildung 4-10 skizzenhaft das verwendete „Praying-MantisTM“-Spiegelsystem darstellt.

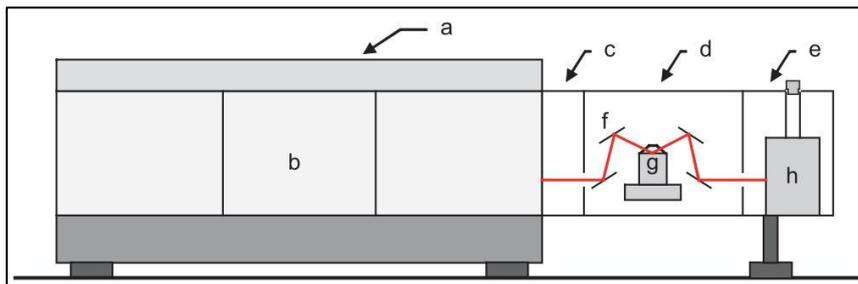


Abbildung 4-9: Schematischer Aufbau eines IR-Spektrometers mit extern angeordneten Zubehör (a: FT-IR-Spektrometer; b: interner Probenraum; c: Spiegelraum; d: externer Probenraum; e: Detektorraum; f: „Praying-MantisTM“-Spiegelsystem; g: DRIFTS-Messzelle; MCT-Detektor) - entnommen sowie abgedruckt mit Erlaubnis von ^[272] und dem Copyright liegend beim Bunsenmagazin der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

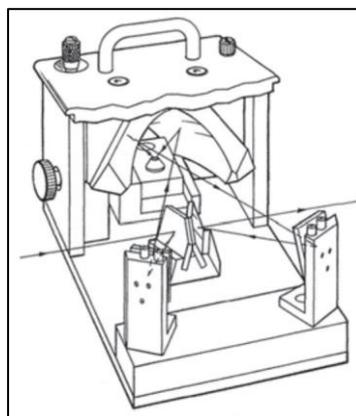


Abbildung 4-10: Skizzenhafte Darstellung des "Praying-MantisTM"-Spiegelsystems - entnommen aus ^[278].

Als Messzelle wird eine temperierbare DRIFTS-Reaktormesszelle mit einem rotierbaren Probenteller, welcher zwei Probenhalter (**1** und **2**) aufweist und durch einen Dom verschlossen wird, verwendet (s. Abbildung 4-11).

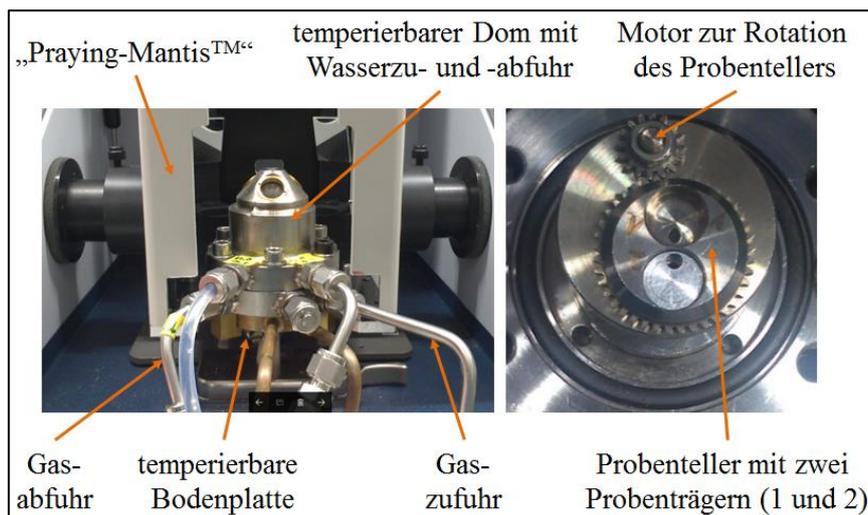


Abbildung 4-11: „Praying-Mantis™“ mit temperierbarer DRIFTS-Reaktormesszelle (links) und rotierbaren Probenteller (rechts) - fotografiert und bearbeitet in Absprache mit der AG Roth (Freie Universität Berlin).

Das prinzipielle Vorgehen wurde ^[318] entnommen und den zu untersuchenden Proben angepasst. Dementsprechend wird zunächst der MCT-Detektor (engl.: Mercury-Cadmium-Telluride-detector; dt.: Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor) mit flüssigen Stickstoff befüllt, für 30 min temperiert und die kontinuierliche Wasserkühlung so eingestellt, dass die DRIFTS-Reaktormesszelle 25 °C aufweist. Währenddessen werden die zu untersuchenden Proben im Massenverhältnis 1 / 99 mit KBr ^[319] durch Mörsern im Achat-Mörser durchmischt und in den Probenträger 2 überführt, auf dessen Boden ein ausgestanztes Filterpapierstück liegt. Dann wird in den Probenhalter 1, der ebenfalls mit einem Stück Filterpapier versehen ist, KBr eingefüllt und der Probenteller in die DRIFTS-Reaktormesszelle eingesetzt. Anschließend wird der Dom aufgeschraubt und für mindestens 15 min mit 100 mL·h⁻¹ N₂ gespült. Dann wird, ebenfalls bei einem 100 mL·h⁻¹ N₂-Strom, zunächst das KBr-Hintergrundspektrum aufgenommen, der Probenteller mittels elektronischer Ansteuerung auf die Position 2 rotiert und das Referenzspektrum der Probe aufgezeichnet. Danach wird 15 min lang ein CO / N₂-Gasgemisch (2 / 98 mL·h⁻¹) ^[320] zugeführt, der Probenteller auf die Position 1 rotiert und abschließend mindestens 45 min mit 100 mL·h⁻¹ N₂ die Messzelle CO frei gespült. Dann wird wieder ein KBr-Hintergrundspektrum aufgenommen, der Probenteller auf die Position 2 gedreht ein Probenspektrum aufgezeichnet, um 360 ° rotiert und erneut gemessen, nochmals um 360 ° gedreht und ein drittes Probenspektrum aufgenommen. Hierbei wird stets kontinuierlich mit N₂ gespült (100 mL·h⁻¹).

Zusätzlich werden die zwei Proben Pt/C und Cu@Pt/C-P4-20 stufenweise (25 K·Stufe⁻¹) auf 150 °C aufgeheizt und bei jeder Stufe sowohl ein KBr-Hintergrundspektrum als auch ein Pro-

Experimenteller Teil

benspektrum aufgezeichnet, wobei während der gesamten Prozedur mit $100 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1} \text{ N}_2$ gespült wird ^[318,320].

Für sämtliche Messungen werden die folgenden Parameter verwendet:

- Auflösung: $2,0 \text{ cm}^{-1}$; Scans: 2048; Apertur 6,0 mm; Spiegelfrequenz: 20 kHz
- Vorverstärker: Automatisch oder zweifach

Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgt mittels OPUS 6.5 von Bruker, indem zunächst das Mittel über die je Probe erfolgten drei Messungen gebildet wird. Es erfolgt eine Grundlinien- sowie Kubelka-Munk-Translation, wonach die Bandenpositionen bestimmt werden. Abschließend wird für eine bessere graphische Darstellung eine manuelle Glättung durchgeführt. Unter Verwendung der Software OriginPro 8.5G werden schließlich die in dieser Promotionsschrift verwendeten Graphiken erstellt.

5 Ergebnisse und Diskussion

In den Kapiteln 5.1 bis 5.5 werden die folgenden Schwerpunkte dargelegt und diskutiert:

- Definieren der Referenzelektrokatalysatorsysteme Pt/C und Pd/C sowie die Charakterisierung der verwendeten Kohlenstoffträger (Kapitel 5.1).
- Etablieren der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion (PR) unter in Bezugnahme auf die Optimierung der verwendeten kohlenstoff-geträgerten Kupfervorstufen (Kapitel 5.2).
- Spektroskopische und morphologische Betrachtung der hergestellten kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren (Kapitel 5.3) sowie deren elektrochemischer Eigenschaften (Kapitel 5.4).
- Erweitern der PR auf alternative industrieruß-geträgerte Kern- bzw. Schalenmetalle (Kapitel 5.5).

Abschließend werden in einer Gegenüberstellung (s. Kapitel 5.6) die vordergründigen Beobachtungen der voran gegangenen Kapitel (Kapitel 5.1 bis 5.5) dargestellt und erörtert. Es sei vorab darauf hingewiesen, dass die in diesem Kapitel verwendeten Potentiale stets vs. RHE (vs. $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{gesätt. KCl} + 0,262 \text{ V}$) angegeben sind. Sollte davon abgewichen werden, wird das an der entsprechenden Stelle durch Angabe der geänderten RE deutlich gemacht. Außerdem wird für das Etablieren der PR in Bezug auf das Optimieren der Kupfervorstufen sowie dem nachfolgenden Optimieren des PRP und der t_{PR} Vulcan XC72 als Trägermaterial genutzt, da dieses bereits bei den gängigen Pt/C-Elektrokatalysatoren Verwendung findet. Die entsprechend optimierten Parameter werden dann für die Kohlenstoffträger OC, CNT und OCNT eingesetzt.

5.1 Referenzelektrokatalysatoren und Trägermaterialien

Die im Rahmen dieser Promotionsschrift hergestellten und untersuchten kohlenstoff-geträgerten Elektrokatalysatoren sind bimetallische Systeme, welche die in Kapitel 3.1.3 vorgestellte Legierungs- oder Kern-Schale-Struktur für NP aufweisen. Wie dort bereits eingängig diskutiert existiert eine Vielzahl an bimetallischen Elektrokatalysator-Systemen die ebenso vielseitig in Bezug auf ihre morphologischen, strukturellen sowie elektrochemischen Eigen-

schaften beschrieben sind. Auf Grund dessen ist jedoch ein Vergleich der hergestellten bimetalischen Elektrokatalysatoren mit der gängigen Literatur (s. Kapitel 3.1.3.3) nur eingeschränkt möglich.

Damit eine allgemeinere, aber vor allem aussagekräftigere Charakterisierung der untersuchten bimetalischen Elektrokatalysatoren möglich ist, werden nun zunächst zwei Referenzsysteme im Hinblick auf die verwendeten Schalenmetalle Pt und Pd vorgestellt und diskutiert. Es handelt sich um die vor allem technisch relevanten industrieruß-geträgerten Elektrokatalysatoren Pt/C und Pd/C mit je 20 wt% Metallbeladung. Ferner werden die verwendeten Trägermaterialien charakterisiert, um ggf. deren möglichen Einfluss auf die morphologischen sowie elektrochemischen Eigenschaften der hergestellten bimetalischen kohlenstoff-geträgerten Elektrokatalysatoren einschätzen zu können.

5.1.1 Spektroskopische und morphologische Charakterisierung

5.1.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrische sowie röntgenphotoelektronenspektroskopische Charakterisierung

Die Referenzelektrokatalysatoren Pt/C und Pd/C werden zunächst mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die aufgezeichneten XRD (s. Abbildung 5-1) werden mit den „PDF“ („powder diffraction files“) ³ abgeglichen und somit die für die hergestellten Elektrokatalysatoren als Referenz dienenden Pt- bzw. Pd-Reflexlagen ermittelt. Diese sind zur besseren Übersicht in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

³ Die „PDF“ sind durch das ICDD (International Centre of Diffraction Data) zugänglich.

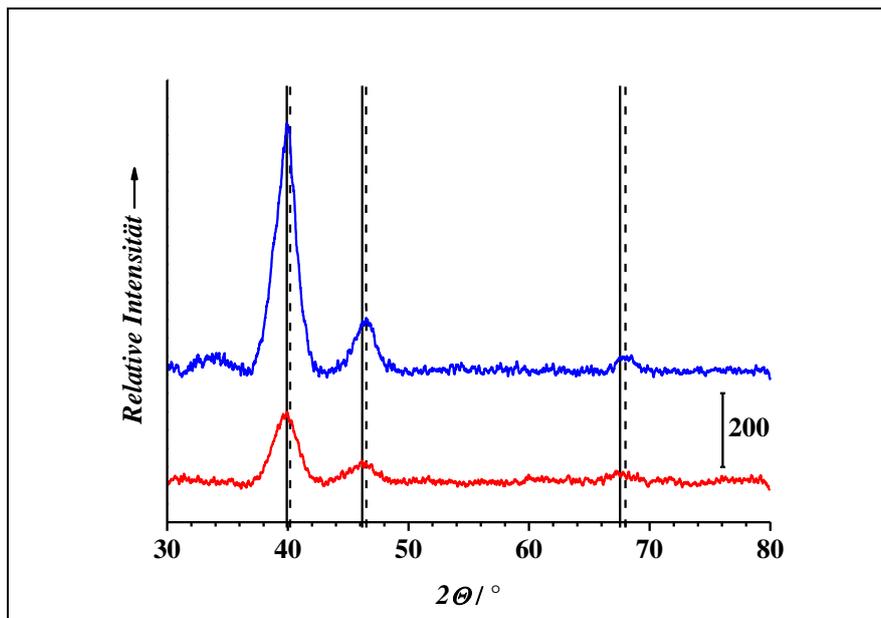


Abbildung 5-1: XRD der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau) mit den Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) und elementares Pd (schwarz-gestrichelt)⁴.

Tabelle 5-1: Reflexlagen und deren Zuordnung der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C und Pd/C.

$2\theta / ^\circ$	Zuordnung ⁵	$2\theta / ^\circ$	Zuordnung ⁶
39,92	Pt(111)	40,22	Pd(111)
46,15	Pt(200)	46,51	Pd(200)
67,56	Pt(220)	67,99	Pd(220)

Ebenso sind die Kristallitgrößen L anhand der Scherrer-Gleichung (s. Gleichung 3-22, Kapitel 3.2.1) mit 4,1 nm für Pt/C und 4,7 nm für Pd/C ermittelt worden.

Darüber hinaus werden die Referenzelektrokatalysatoren mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie charakterisiert. Dadurch sollen ggf. Änderungen der Bindungsenergien (BE) bzw. der Bindungsenergie-differenzen (Δ_{BE}) in den hergestellten bimetalischen Elektrokatalysatoren im Vergleich zu Pt/C bzw. Pd/C nachgewiesen werden. Darauf aufbauend wird überprüft, ob es sich bei den hergestellten Elektrokatalysatoren um bimetalliche legierte NP oder Kern-Schale-NP handelt^[268,270,308,321]. Die Abbildung 5-2 veranschaulicht den XPS-4f-Detailscan von Pt/C während die Abbildung 5-3 den XPS-3d-Detailscan von Pd/C darstellt.

⁴ Die Zuordnung der Pt- und Pd-Reflexe erfolgt durch die ICDD (International Centre of Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) - Pt (03-065-0644) und Pd (03-065-2867).

⁵ Die Zuordnung erfolgt durch die ICDD (International Centre of Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) - Pt (03-065-0644).

⁶ Die Zuordnung erfolgt durch die ICDD (International Centre of Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) - Pd (03-065-2867).

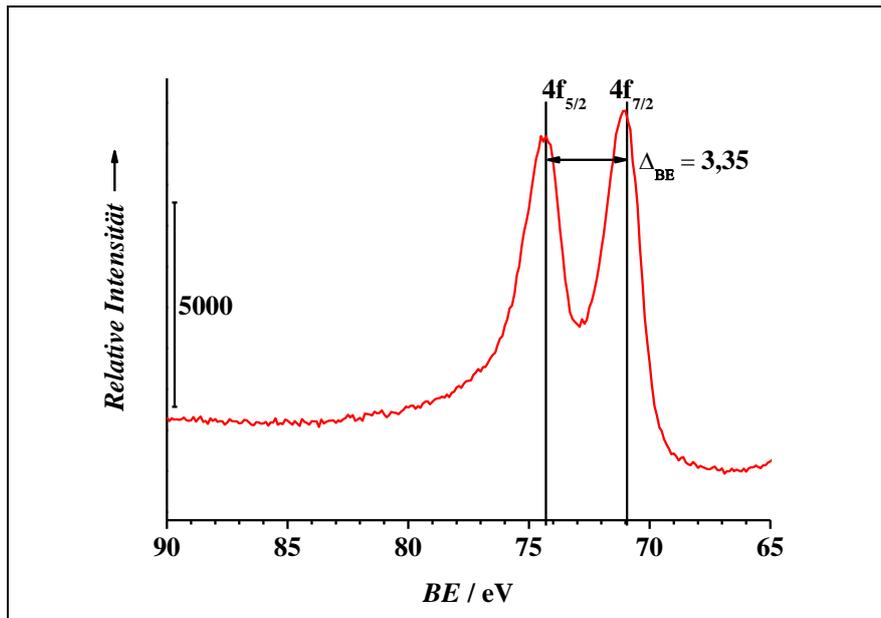


Abbildung 5-2: XPS-4f-Detailscan des Referenzelektrokatalysators Pt/C (rot) mit den charakteristischen 4f-Signallagen (schwarze Linien) ^[268] und BE-Differenz (Δ_{BE}) ^[268].

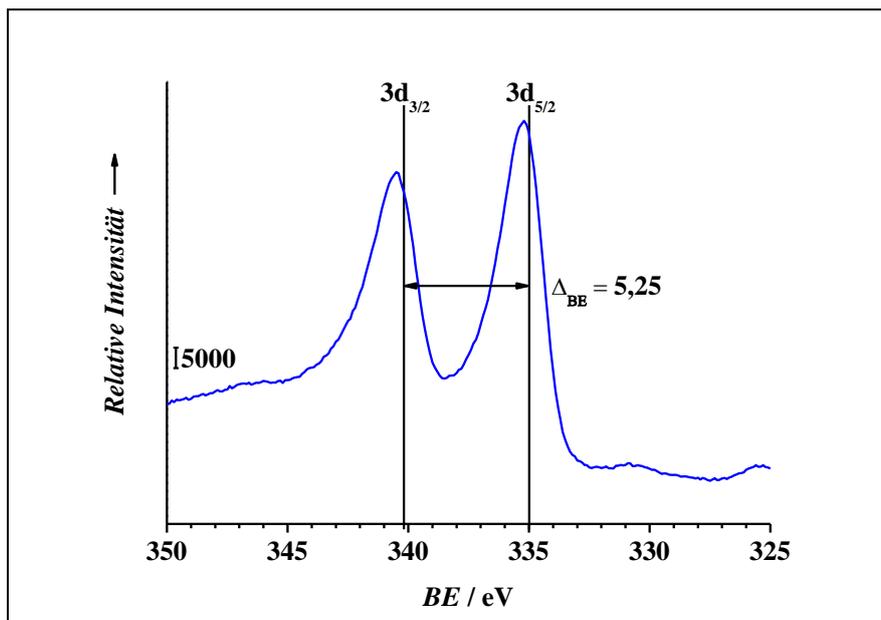


Abbildung 5-3: XPS-3d-Detailscan des Referenzelektrokatalysators Pd/C (blau) mit den charakteristischen 3d-Signallagen (schwarze Linien) ^[268] und BE-Differenz (Δ_{BE}) ^[268].

Beide Abbildungen zeigen die nach ^[268] zu erwartenden Signallagen sowie Bindungsenergie-differenzen Δ_{BE} . Daraus lässt sich schließen, dass die Atome der kohlenstoff-getragerten Pt- bzw. Pd-NP in der Oxidationsstufe ± 0 , also in ihrer elementaren Form, vorliegen.

In dem in der Abbildung 5-3 präsentierten XPS-3d-Detailscan von Pd/C ist zusätzlich eine geringfügige Verschiebung der Signallagen zu beobachtenden. Diese ist vermutlich auf einen geringfügigen Trägereinfluss zurückzuführen, ähnlich den Beobachtungen in ^[322,323] oder möglicherweise durch die NP-Größen bzw. -Feinverteilung hervorgerufen ^[323,324]. Das Vor-

handensein von PdO, PdO₂ sowie von Platinoxiden ist dahingegen unwahrscheinlich, da weder bei 336,1 eV (PdO), 337,6 eV (PdO₂) noch bei 73,8 eV (PtO) bzw. 74,8 eV (PtO₂) Signale erkennbar sind ^[268].

Auf die implizierte Aussagekraft in Bezug auf die Ausbildung einer Kern-Schale-Struktur der hergestellten bimetallicen CuPd-Elektrokatalysatoren hat die beobachtete Verschiebung jedoch keinen signifikanten Einfluss.

Trotz alledem werden ergänzend auch die verwendeten Kohlenstoffträger mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht, wobei die entsprechenden XPS im Anhang (Kapitel 9.2, Abbildung 9-19) nachgeschlagen werden können und keine ungewöhnlichen bzw. lediglich die zu erwartenden Signale ^[325-334] aufweisen.

5.1.1.2 DRIFTS und Raman-spektroskopische Untersuchungen

Die Pt-NP sowie Pd-NP der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C und Pd/C bzw. die hergestellten bimetallicen kohlenstoff-geträgerten CuPt- bzw. CuPd-NP sind mittels DRIFTS nicht direkt untersuchbar, da die erwähnten NP die dazu notwendigen Eigenschaften nicht erfüllen (s. Kapitel 3.2.3). Allerdings ist es möglich sie mit dem Adsorbat CO zu bedecken und dieses hinsichtlich seiner IR-Bandenlage und -form zu untersuchen ^[318,335,336]. Dadurch sind wiederum Aussagen zu den bspw. auf den Pt-NP vorhandenen Bindungsplätzen, wie z. B. (111)- und (100)-Facetten, und somit zu den strukturellen Eigenschaften möglich ^[318,320]. Diese Methodik soll später auf ausgewählte bimetalliche kohlenstoff-geträgerte NP erweitert werden. Auf Grund dessen, dass in dieser Arbeit Kohlenstoffträger verwendet werden, muss KBr zur Erhöhung des Reflexionsvermögens der untersuchten Proben im Massenverhältnis 99 / 1 (KBr / Probe) zugemischt werden ^[319]. Dies muss ggf. bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden. Die Abbildung 5-4 zeigt das IR-Absorptionsspektrum der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C sowie Pd/C mit und ohne adsorbierten CO.

Hierbei sei darauf hingewiesen, dass die englischsprachige Bezeichnung „Kink“ als eine mögliche CO-Adsorption in der Literatur nicht eindeutig definiert ist und deshalb ohne eine deutsche Übersetzung im Weiteren entsprechend verwendet wird. Als „Kink“ wird dabei meistens die CO-Adsorption in unterschiedlicher Form in bzw. an den Einbuchtungen einer Stufe aber auch Terrasse beschrieben ^[319,320,337-339].

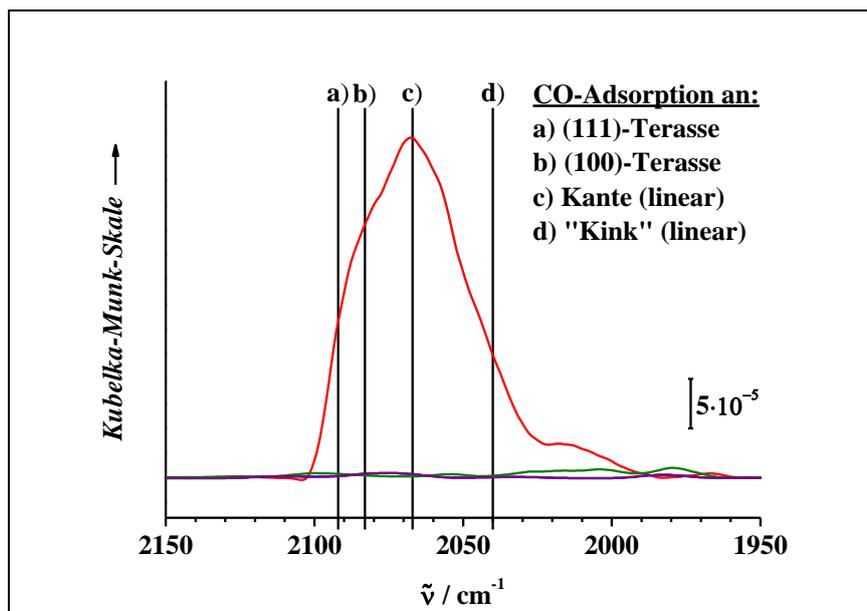


Abbildung 5-4: IR-Absorptionsspektren von an den Referenzelektrokatalysatoren Pt/C bzw. Pd/C adsorbierten Kohlenstoffmonoxid (CO adsorbiert an Pt/C (rot); Pt/C ohne CO (grün); CO adsorbiert an Pd/C (blau); Pd/C ohne CO (lila)) mit spezifischen CO-Bandenlagen (schwarze Linien) ^[319].

Der Abbildung 5-4 ist zunächst zu entnehmen, dass für Pd/C keine IR-Banden für das adsorbierte CO (blau) zu erkennen sind. Allerdings adsorbiert CO an Pd ähnlich stark wie an Pt und ist entsprechend IR-spektroskopisch untersuchbar ^[340]. Daher ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die Abwesenheit einer IR-Bande für an Pd adsorbiertes CO in den für Pt-NP optimierten Messparametern zu suchen. Folglich wäre eine ähnlich umfangreiche Optimierung der Messparameter für kohlenstoff-geträgerte Pd-NP, wie sie für die Pt-NP durchgeführt wurde notwendig. Im Weiteren Verlauf wird darauf verzichtet, da das nicht Schwerpunkt dieser Arbeit ist und die zu Verfügung stehende Messzeit begrenzt war.

Dahingegen ist in der Abbildung 5-4 deutlich die IR-Bande (2100 cm^{-1} - 1980 cm^{-1}) des an den Pt-NP des Referenzelektrokatalysators Pt/C adsorbierten CO (rot) zu erkennen. Sie entspricht der in ^[319] beschriebenen Ausprägung und Form. Ebenso stimmen die beobachtbaren Bandenschultern mit den in ^[319] gezeigten und dort zusätzlich angegebenen Referenzen überein. Folglich ist das in Abbildung 5-4 gezeigte IR-Spektrum als Referenzspektrum für die später diskutierten DRIFTS-Untersuchungen der bimetallischen CuPt-Elektrokatalysatoren geeignet. Zur Veranschaulichung sind in Tabelle 5-2 die Bandenschultern, welche der Abbildung 5-4 entnehmbar sind, in Bezug zur Literatur ^[319] zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Bandenschultern der IR-Bande des an den Pt-NP adsorbierten CO des Referenzelektrokatalysators Pt/C im Vergleich zu ^[319] und unter Angabe der CO-Anbindung.

$\tilde{\nu}_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$ (Pt/C)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$ ^[319]	CO-Anbindung ^[319]
2089	2092	(111)-Terrasse (linear)
2080	2083	(100)-Terrasse (linear)
2067	2067	Kante (linear)
2043	2040	„Kink“ (linear)

Des Weiteren soll zusätzlich mittels Raman-Untersuchungen verfolgt werden, ob während der einzelnen Herstellungsschritte der untersuchten bimetallicen Elektrokatalysatoren das Kohlenstoffträgermaterial verändert wird. Dazu werden die Raman-Spektren der verwendeten NP-freien kohlenstoff-basierenden Trägermaterialien, aber auch ergänzend der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C und Pd/C in Abbildung 5-5 dargestellt.

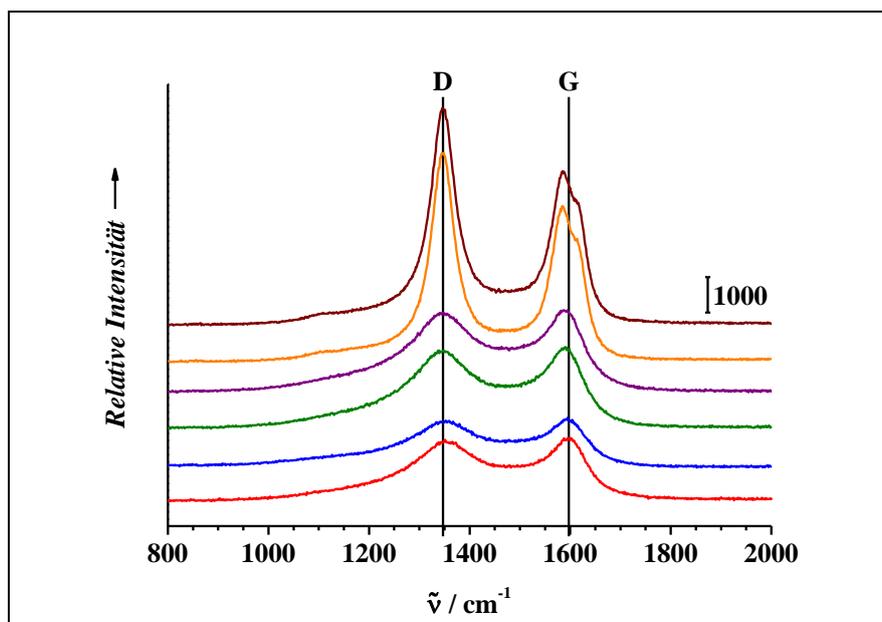


Abbildung 5-5: Raman-Spektren der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau) sowie der Trägermaterialien C (grün), OC (lila), CNT (orange) und OCNT (braun) mit der kohlenstoff-typischen D- und G-Bandenlage (schwarze Linien ^[281,282]).

Die Abbildung 5-5 zeigt für die einzelnen NP-freien Kohlenstoffträger C (grün), OC (lila), CNT (orange) und OCNT (braun) die typischen D- und G-Bandenlagen und -formen, wie diese in der Literatur bereits eingängig diskutiert sind und ggf. für Details nachgeschlagen werden können ^[281,282,341–344]. Weiterhin ist zu beobachten, dass für Pt/C (rot) und Pd/C (blau) lediglich die Bandenintensität des Kohlenstoffträgers etwas geringer zu sein scheint, was durch die Probenpräparation der pulverförmigen Referenzelektrokatalysatoren auf den ver-

wendeten Probenträger zu erklären ist. Die Bandenform und -lage ist hingegen gegenüber den NP-freien Industrieruß (C) unverändert.

5.1.2 Elektrochemische Charakterisierung

5.1.2.1 Zyklovoltammetrie

Die Referenzelektrokatalysatoren Pt/C und Pd/C sowie die verwendeten Kohlenstoffträger (C, OC, CNT und OCNT) werden zunächst mittels Zyklovoltammetrie auf ihre typischen Charakteristika untersucht (s. Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7).

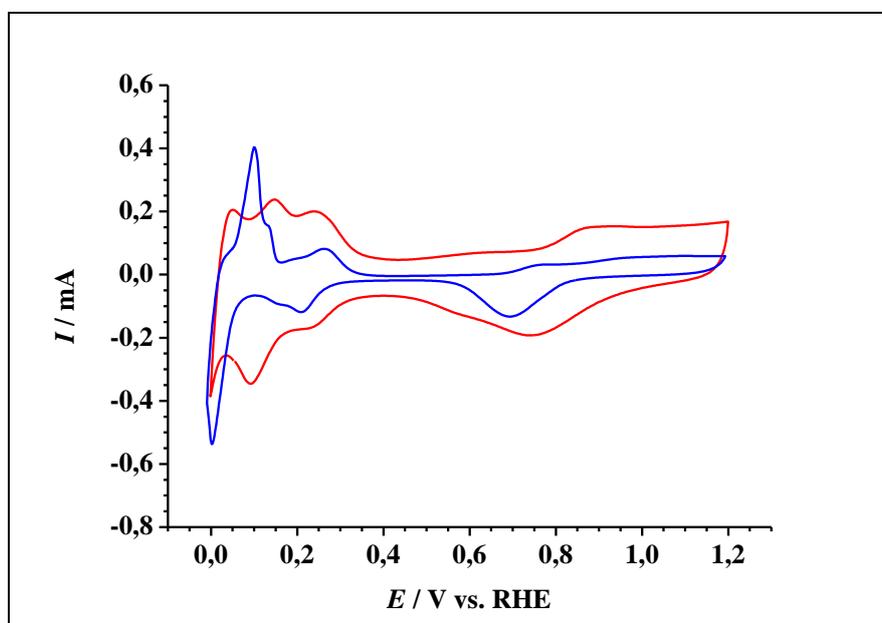


Abbildung 5-6: ZV der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Das in der Abbildung 5-6 dargestellte ZV des Referenzelektrokatalysators Pt/C (rot) zeigt das entsprechend Kapitel 3.3.1.1 zu erwartende Deckschichtdiagramm für Pt, inklusive der im Wasserstoffbereich deutlich zu erkennenden Ausprägung für Pt(110) bei 0,146 V ^[283]. Ebenso lässt sich anhand des Peaks bei 0,241 V Pt(111) und Pt(100) ^[61,64,73] beobachten, wobei es nicht möglich ist, diese eindeutig zu unterscheiden. Begründet ist dies wahrscheinlich in den im Kapitel 3.1.3.1 beschriebenen Partikelgrößen- und Formeffekten. Weiterhin zeigt die Abbildung 5-6 das zu erwartende ZV für Pd/C (blau) ^[68,345] mit den für Pd charakteristischen Wasserstoffad- bzw. -desorptionsbereich (0,000 V bis 0,350 V), der elektrochemischen Dop-

pelschicht (0,350 V bis 0,500 V), des Pd-OH- bzw. Pd-O-Bildungsbereichs ($> 0,760$ V) sowie des Pd-O-Reduktionspeaks (0,695 V).

In Abbildung 5-7 sind des Weiteren die ZV für die, in dieser Promotionsschrift verwendeten, NP-freien Kohlenstoffträger dargestellt.

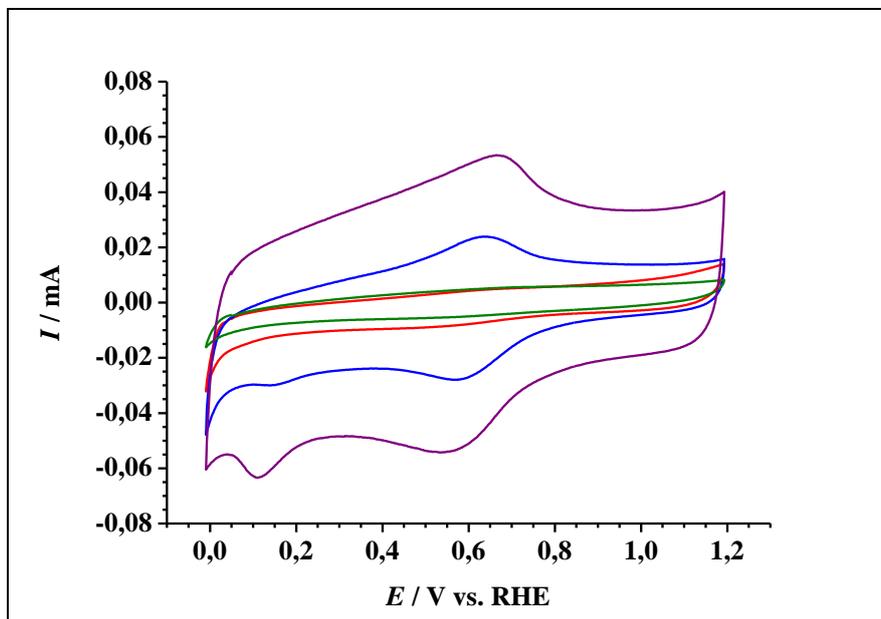


Abbildung 5-7: ZV der Trägermaterialien C (rot), OC (blau), CNT (grün) und OCNT (lila) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Die in Abbildung 5-7 gezeigten ZV der Kohlenstoffmaterialien C (rot), OC (blau), CNT (grün) und OCNT (lila) weisen den bekannten, unauffälligen ZV-Verlauf für Kohlenstoffmaterialien ^[346-351], sowie den vor allem bei OC und OCNT deutlich zu beobachtenden Redoxvorgang für das Chinon-Hydrochinon-Paar ^[58] im Bereich von 0,450 V bis 0,750 V auf. Die intensivere Ausprägung dieses Redoxvorgangs und die klar zu erkennende erhöhte Doppelschichtkapazität sind durch den im Vergleich zu C und CNT signifikant höheren Oxidationsgrad der Kohlenstoffträger OC bzw. OCNT zu erklären ^[352-354].

5.1.2.2 Kohlenstoffmonoxidoxidation und Methanoloxidationsreaktion

Die elektrochemische CO-Oxidation kann, wie in Kapitel 3.3.1.2 bereits erläutert, zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Elektrokatalysator-Oberfläche (ECSA) genutzt werden sowie Aussagen zur Morphologie des betrachteten Elektrokatalysators ermöglichen.

Die Abbildung 5-8 zeigt die CO-Oxidation an den Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau).

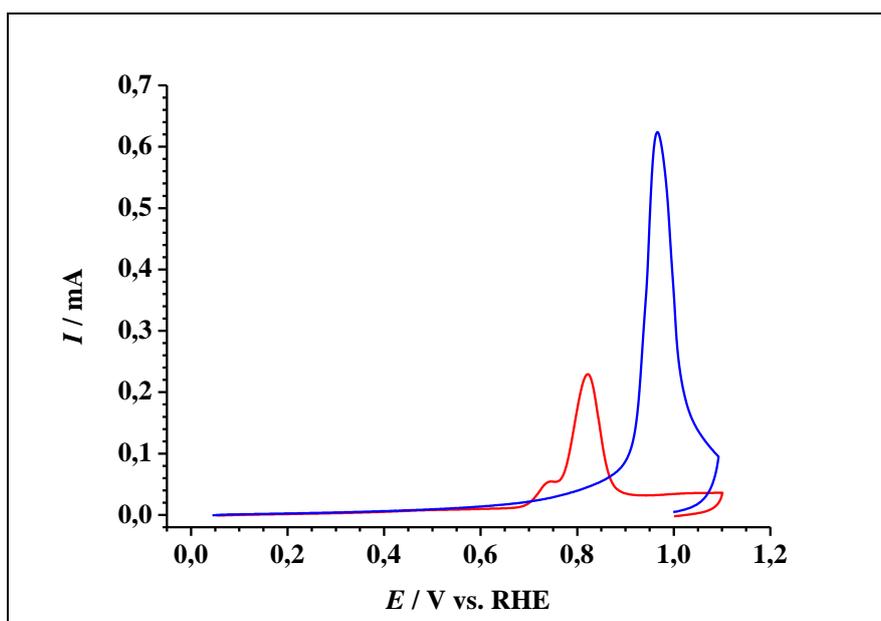


Abbildung 5-8: CO-Oxidation an den Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

In der Abbildung 5-8 ist zum einen die charakteristische Doppelpelkausbildung für Pt/C (rot), welche durch Pt(111) bei 0,740 V und Pt(100) bei 0,821 V gekennzeichnet ist ^[296] und zum anderen der für Pd/C (blau) typische Einfachpeak ^[316] bei 0,967 V zu erkennen.

Ferner sind die entsprechend den Kapiteln 3.3.1.2 (Gleichung 3-36) und 4.4.3 anhand der Abbildung 5-8 ermittelten ECSA für Pd/C und Pt/C in der Tabelle 5-3 zusammengefasst. Dabei ist zu beachten, dass für Pd/C die für eine adsorbierte CO-Monolage pro Flächeneinheit übertragene Ladungsmenge ($330 \mu\text{C}\cdot\text{cm}_{\text{Pd}}^2$) mit Abweichungen von $\pm 40 \%$ stark Fehler behaftet ist ^[317].

Tabelle 5-3: Elektrochemisch aktive Elektrokatalysator-Oberflächen (ECSA) von Pt/C und Pd/C.

Referenzelektrokatalysator	ECSA
Pt/C	$1,81 \pm 0,17 \text{ cm}_{\text{Pt}}^2$
Pd/C	$5,38 \pm 0,89 \text{ cm}_{\text{Pd}}^2$

Neben der CO-Oxidation werden an den Referenzelektrokatalysatoren auch die MOR zyklometrisch untersucht. Hierbei ist vorrangig ihre tendenzielle Vergiftungstoleranz von Interesse, während ihre MOR-Aktivität (s. Kapitel 3.3.1.3) eine untergeordnete Rolle spielt, da der Schwerpunkt der hergestellten bimetalischen Elektrokatalysatoren auf PEM-BZ-Anwendungen liegt und der vornehmliche Fokus auf deren elektrokatalytischen ORR-

Aktivität sowie Vergiftungstoleranz gerichtet ist. Die Abbildung 5-9 zeigt die MOR-ZV an Pt/C für das 2. ZV (rot), das 10. ZV (blau) und 100. ZV (grün).

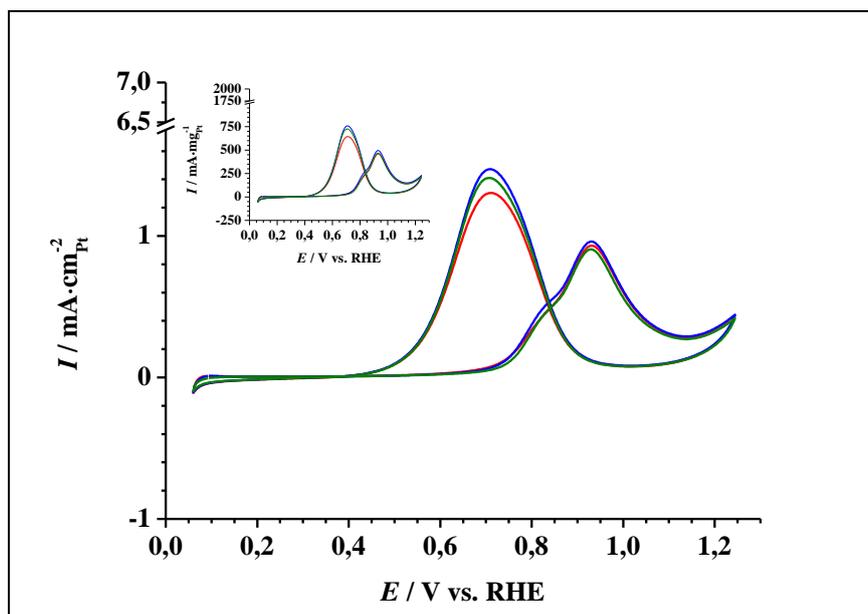


Abbildung 5-9: ZV der Methanoxidation an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C in N_2 gesättigter 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M MeOH-Elektrolytlösung mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (I : auf elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche bezogene Stromstärke bzw. Pt-massenspezifische Stromstärke (kleines Bild); 2. ZV (rot); 10. ZV (blau); 100. ZV (grün)).

In Abbildung 5-9 ist der bereits in Kapitel 3.3.1.3 diskutierte typische Verlauf der MOR-ZV zu sehen, welche ebenso den für Pt zu erwartenden, charakteristischen Verlauf aufweisen^[301]. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Peakströme bis zum 10. ZV ansteigen bevor sie geringfügig bis zum 100. ZV abfallen. Dies legt nahe, dass zunächst eine Aktivierungsphase des Referenzelektrokatalysators im Hinblick auf die MOR durchlaufen wird, bevor dieser schließlich wiederum einer Alterung im steigenden Umfang unterliegt. Auffällig ist jedoch, dass $i_{s,VP}$ bzw. $i_{m,VP}$ gegenüber $i_{s,RP}$ bzw. $i_{m,RP}$ deutlich geringer ausfallen, womit ein i_{VP}/i_{RP} -Verhältnis < 1 und somit eine tendenziell geringere Vergiftungstoleranz zu erwarten ist (s. Kapitel 3.3.1.3)^[284,287,300,302]. Dies wurde bspw. für das 10. MOR-ZV an Pt/C mit einem i_{VP}/i_{RP} -Verhältnis von $0,65 \pm 0,03$ entsprechend nachgewiesen und im für Pt/C zu erwartenden Bereich liegt^[285].

Der Referenzelektrokatalysator Pd/C wird im Hinblick auf die Verwendung der hergestellten bimetallicen CuPd-Elektrokatalysatoren in PEM-BZ sowie der besseren Vergleichbarkeit zu Pd-haltigen Elektrokatalysatoren ebenfalls in 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M MeOH-Elektrolytlösung zykl voltammetrisch untersucht. Die Abbildung 5-10 zeigt die entsprechenden ZV.

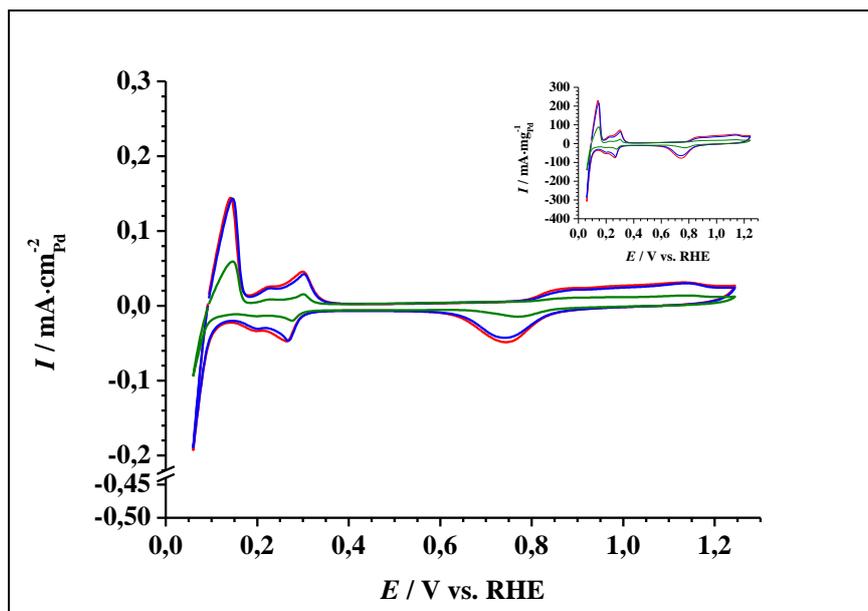


Abbildung 5-10: Methanoxidation an dem Referenzelektrokatalysator Pd/C in N_2 gesättigter 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M MeOH-Elektrolytlösung mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (I: auf elektrochemisch aktive Pd-Oberfläche bezogene Stromstärke bzw. Pd-massenspezifische Stromstärke (kleines Bild); 2. ZV (rot); 10. ZV (blau); 100. ZV (grün)).

Die Abbildung 5-10 verdeutlicht, dass lediglich ausgehend vom 2. ZV (rot) hin zum 100. ZV (grün) eine deutliche Abnahme des Pd-typischen Wasserstoffad- und -desorptionsbereichs sowie des Pd-O-Bildungs- bzw. -Reduktionsbereichs zu beobachten ist. Dies legt wiederum eine rasche Vergiftung des Referenzelektrokatalysators Pd/C und somit eine tendenziell geringe Vergiftungstoleranz nahe. Die Abwesenheit der typischen MOR-ZV-Verläufe ist dadurch zu erklären das, wie einschlägig bekannt ist, Pd/C selbst im alkalischen Milieu nur äußerst gering ausgeprägte MOR-Charakteristika in den entsprechenden ZV aufweist ^[355-358].

5.1.2.3 Sauerstoffreduktions- und -entwicklungsreaktion

Nun sollen schließlich die, für PEM-BZ-Anwendungen entscheidenden, elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten im Vergleich zur gängigen Literatur betrachtet werden. Abschließend wird kurz auf das OER-Verhalten der Referenzelektrokatalysatoren sowie der verwendeten Kohlenstoffträger eingegangen. Die Abbildung 5-11 veranschaulicht die Polarisationskurven von Pt/C (rot), Pd/C (blau), C (grün), OC (lila), CNT (orange) und OCNT (braun) bei $900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$.

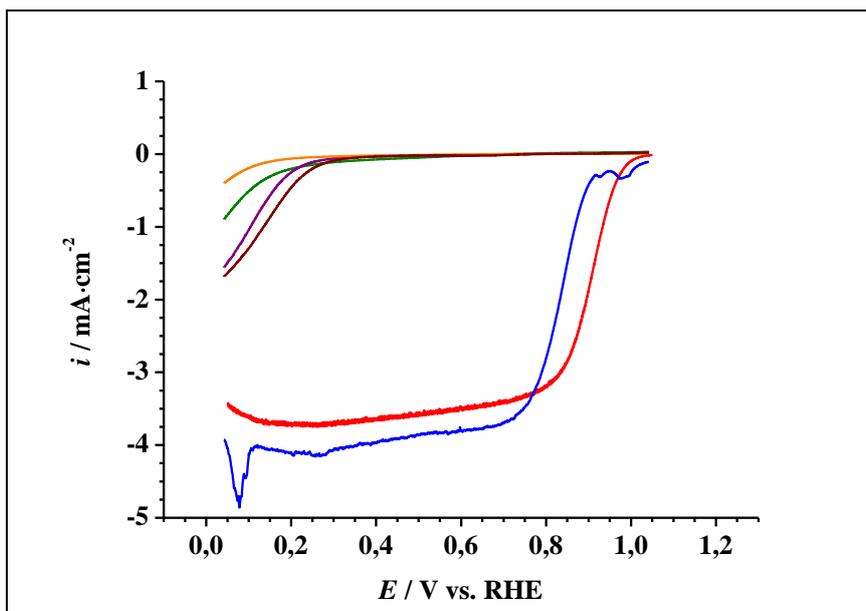


Abbildung 5-11: Polarisationskurven der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau) sowie der Trägermaterialien C (grün), OC (lila), CNT (orange) und OCNT (braun) in O_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $\omega = 900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$).

Die in Abbildung 5-11 dargestellten Polarisationskurven der NP-freien Kohlenstoffträger folgen dem für Kohlenstoffmaterialien zu erwartenden Verlauf^[58], welcher dem in Kapitel 3.1.2 diskutierten 2-Elektronen-Reduktionspfad über H_2O_2 entspricht^[58]. Die für OC und OCNT gegenüber C und CNT zu beobachtenden, negativeren Stromdichten sowie scheinbar in Richtung positiverer Potentiale verschoben Onset-Potentiale sind wahrscheinlich in dem vergleichsweise höheren Oxidationsgrad, in Analogie zu den Kapitel 5.1.2.1 angestellten Betrachtungen, begründet^[58].

Ebenso zeigt die Polarisationskurve von Pt/C eindeutig den zu erwartenden Verlauf^[64,68,256]. Für Pd/C ist ebenfalls die typische Polarisationskurve zu erkennen^[240,317], wobei bei Potentialen $< 0,150 \text{ V}$ bereits die ausgeprägte Wasserstoffadsorption zu beobachten ist. Wie in Kapitel 4.4.3 erläutert, sind anhand der gezeigten Polarisationskurven die elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten (i_s und i_m) für Pt/C und Pd/C ermittelbar und werden in der Tabelle 5-4 mit den gängigen Literaturdaten vergleichend dargestellt.

Tabelle 5-4: Elektrokatalytische ORR-Aktivitäten (i_s und i_m)⁷ der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C und Pd/C (O_2 gesättigte 0,10 M $HClO_4$, @ 0,900 V) in Gegenüberstellung zu den entsprechenden Literaturdaten (O_2 gesättigte 0,1 M $HClO_4$, @ 0,9 V).

ORR-Aktivität	Pt/C	Pd/C	Literatur
$i_s / mA \cdot cm_{Pt}^{-2}$	$0,248 \pm 0,008$	-	0,17 - 0,24 [251,259,261]
$i_m / A \cdot mg_{Pt}^{-1}$	$0,128 \pm 0,013$	-	0,089 - 0,20 [251,259,261]
$i_s / mA \cdot cm_{Pd}^{-2}$	-	$0,012 \pm 0,002$	0,024 [359]
$i_m / A \cdot mg_{Pd}^{-1}$	-	$0,018 \pm 0,003$	0,019 - 0,06 [196,359]

Anhand der Tabelle 5-4 wird deutlich, dass die elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten in dem zu erwartenden Bereichen liegen, mit Ausnahme der spezifischen ORR-Aktivität i_s des Pd/C, welche im Vergleich zu den Literaturdaten geringer ermittelt wurde. Dies ist wahrscheinlich in den bereits in Kapitel 5.1.2.2 diskutierten, ausgeprägten *ECSA*-Schwankungen bei Pd/C begründet. Prinzipiell sind die in der Tabelle 5-4 dargestellten, elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten und somit Pt/C und Pd/C als Referenz für die hergestellten bimetallicen kohlenstoff-geträgerten Elektrokatalysatoren und deren elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten geeignet.

Neben der elektrokatalytischen ORR-Aktivität in Bezug auf die Anwendung in PEM-BZ wird ergänzend die OER betrachtet, um eine evtl. mögliche Anwendung der hergestellten bimetallicen kohlenstoff-geträgerten Elektrokatalysatoren als sogenannte bifunktionale Elektrokatalysatoren zu untersuchen. Deshalb werden die Referenzelektrokatalysatoren Pt/C und Pd/C sowie die NP-freien Kohlenstoffträger mittels LSV in Bezug auf die OER analysiert. Hierbei wird von der gängigen Betrachtungsweise in alkalischen Elektrolyten [360-364] abgewichen, da die, in dieser Promotionsschrift vorgestellten, bimetallicen Elektrokatalysatoren vorrangig in sauren Medien Verwendung finden.

Die LSV zur OER-Untersuchung von Pt/C (rot), Pd/C (blau), C (grün), OC (lila), CNT (orange) und OCNT (braun) sind in Abbildung 5-12 vergleichend dargestellt.

⁷ Die zugehörigen *ECSA* und *SECSA* sind im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-16 und Tabelle 9-17) aufgeführt.

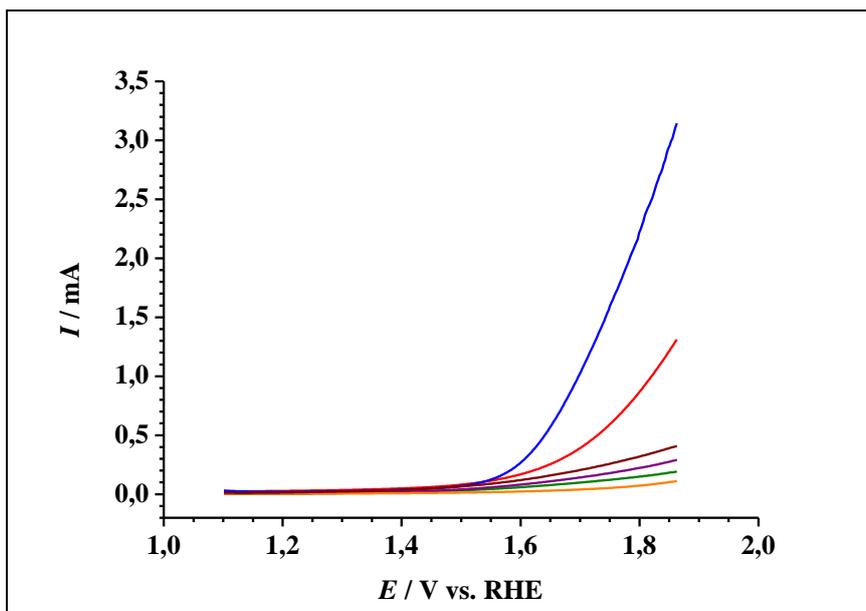


Abbildung 5-12: Linear sweeps zur Untersuchung der OER an den Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau) sowie der Trägermaterialien C (grün), OC (lila), CNT (orange) und OCNT (braun) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Die in Abbildung 5-12 zu beobachtenden LSV der NP-freien Kohlenstoffträger sind erwartungsgemäß flach verlaufend sowie ohne klar erkennbares OER-Onset-Potential. Ebenso ist ihre Reihenfolge der Literatur entsprechend ^[352,362,363] und kann auch hier vermutlich wieder auf die vergleichsweise höheren Oxidationsgrade von OC und OCNT gegenüber C und CNT zurückgeführt werden ^[352,363]. Dabei ist jedoch in Betracht zu ziehen, dass ab 1,400 V die Kohlenstoffkorrosion in Form der Oxidation hin zu CO_2 statt findet ^[365,366] und somit die eindeutige Identifikation der Onset-Bereiche verhindert. Weiterhin ist ein steilerer Anstieg des LSV bei Pd/C gegenüber Pt/C zu beobachten, welcher den Ausführungen in ^[360] entspricht. Er erreicht aber nicht die Anstiege von Ir oder Ru, welche durch ^[367] ebenfalls in 0,1 M HClO_4 für die OER erforscht wurden. Pt/C als auch Pd/C sind folglich im sauren Milieu ungeeignet für eine OER-Anwendung und somit auch als bifunktionale Elektrokatalysatoren. Ob eine Verbesserung der OER- bzw. bifunktionalen Eigenschaften durch das Verwenden der hergestellten bimetallischen kohlenstoff-geträgerten Elektrokatalysatoren möglich ist, wird später an entsprechender Stelle diskutiert.

5.2 Etablieren der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion

5.2.1 Betrachtung der kohlenstoff-geträgerten Kupfervorstufen

Im Allgemeinen findet eine chemische Redoxaustauschreaktion zwischen zwei Metallen statt, wenn sich ihre Redoxpotentiale ausreichend unterscheiden und somit der Übergang von Elektronen zwischen ihnen möglich ist. Hierbei ist ein Metall der Elektronen-Donator, während das zweite Metall als dessen Elektronen-Akzeptor fungiert ^[45,368-370].

Im Fall der in dieser Promotionsschrift untersuchten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP bedeutet dies eine entsprechend Gleichung 3-20 (s. Kapitel 3.1.3.3) abgeänderte Reaktion der oberen Cu-Atomlagen der kohlenstoff-geträgerten Cu-NP (s. auch Kapitel 3.1.3.3) formal nach Gleichung 5-1 ^[308].



In Übereinstimmung mit Gleichung 5-1 sollten folglich die kohlenstoff-geträgerten Kupfervorstufen aus NP elementaren Kupfers bestehen. Allerdings bildet Cu an Luft die Oxide CuO und Cu₂O aus ^[368]. Während hierbei mit Cu₂O formal noch eine Redoxaustauschreaktion mit Pt⁴⁺ (Gleichung 5-2) unter erhöhten Kupferverbrauch möglich ist, findet demnach mit CuO keine Redoxaustauschreaktion statt.



Dementsprechend ist es für die verwendeten Kupfervorstufen angebracht, ihren Anteil an Kupferoxiden zu minimieren, um einen effizienten Umsatz zwischen Cu und Pt zu gewährleisten. Dabei ist jedoch in Betracht zu ziehen, dass die später angewendeten, chemischen sowie potentialunterstützten Redoxaustauschreaktionen im sauren Milieu durchgeführt werden. Dies ist dahingehend zu berücksichtigen, da elementares Cu in Säuren wenig stabil ist und mit niedriger werdenden pH-Wert zum verstärkten Auflösen neigt ^[368]. Ein vorzeitiges Abreagieren in Form des in Lösung gehen des Cu ist nach Möglichkeit zu vermeiden. Das kann vermutlich durch eine dünne schützende Kupferoxidschicht auf den Cu-NP erreicht werden, da Kupferoxide im sauren Milieu gegenüber elementarem Cu eine vergleichsweise höhere Stabilität aufweisen ^[368]. Daher wird in den anschließenden Kapiteln auf die Optimie-

rung der kohlenstoff-geträgerten Cu-NP, entsprechend den vorangestellten Überlegungen, eingegangen.

5.2.1.1 Spektroskopische und morphologische Charakterisierung

Die im Folgenden dargestellten industrieruß-geträgerten Kupfervorstufen werden entsprechend den in Kapitel 4.2.2 erläuterten Methoden A (Cu/C_A) und B (Cu/C) hergestellt und die Vorstufe Cu/C_A zusätzlich einer Temperaturbehandlung mit einem nachfolgenden kontrollierten Passivierungsschritt unterzogen (Cu/C_{Ap}). Anschließend werden diese mittels Röntgenpulverdiffraktometrie im Hinblick auf die Anwesenheit von Cu, Cu₂O und CuO untersucht (s. Abbildung 5-13). Ergänzend fasst die Tabelle 5-5 die jeweils auftretenden Reflexe zusammen.

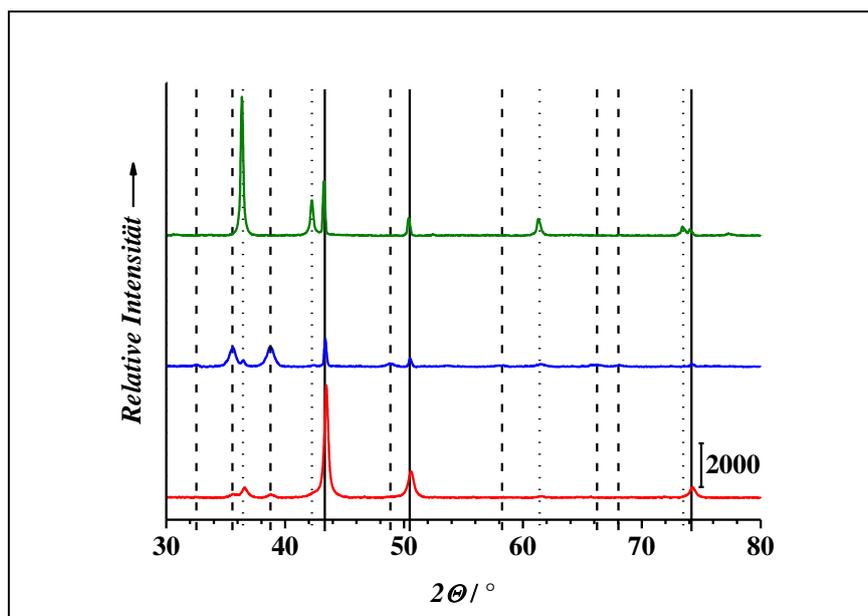


Abbildung 5-13: XRD der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/C_A (blau) und Cu/C_{Ap} (grün) mit den Reflexlagen für CuO (schwarz-gestrichelt), Cu₂O (schwarz-gepunktet) und elementares Cu (schwarz)⁸.

⁸ Die Zuordnung der Cu-, CuO- und Cu₂O-Reflexe erfolgt durch die ICDD (International Centre for Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) - CuO (00-041-0254), Cu₂O (01-071-3645) und Cu (01-071-4610).

Tabelle 5-5: Übersicht und Zuordnung der aus Abbildung 5-13 entnommenen Reflexe für die Kupfervorstufen Cu/C_A, Cu/C_{Ap} sowie Cu/C („-“: nicht zutreffend; „x“: zutreffend).

2 θ / °	Cu/C _A	Cu/C _{Ap}	Cu/C	Zuordnung ⁹
35,54	x	-	-	CuO
36,45	x	x	x	Cu ₂ O
38,74	x	-	x	CuO
42,26	x	x	-	Cu ₂ O
43,34	x	x	x	Cu (111)
48,85	x	-	-	CuO
50,49	x	x	x	Cu (200)
58,24	x	-	-	CuO
61,39	x	x	x	Cu ₂ O
66,22	x	-	-	CuO
68,04	x	-	-	CuO
73,48	-	x	-	Cu ₂ O
74,16	x	x	x	Cu (220)

Bei dem Vergleich der drei industrieruß-geträgerten Kupfervorstufen im Hinblick auf die im XRD auftretenden Reflexe sowie deren jeweiligen Intensitäten (s. Abbildung 5-13 und Tabelle 5-5) wird deutlich, dass die Herstellungsmethode A ein Gemisch an CuO, Cu₂O und Cu in der Vorstufe Cu/C_A (blau) zur Folge hat. Dabei sind die Reflexe für elementares Cu nur gering ausgeprägt. Dies liegt wahrscheinlich in der Herstellungsmethode A begründet, durch welche zunächst eine Reduktion der NP gewährleistet ist. Dann wird vermutlich ein erheblicher Teil dieser Cu-NP einer Mischoxidbildung unterworfen, hervorgerufen durch die an Atmosphäre durchgeführte Aufarbeitung sowie das Trocknen im Trockenschrank bei 80 °C.

Auf Grund des ausgeprägten Auftretens der Kupferoxide in Cu/C_A soll durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung in H₂/Ar-Atmosphäre die Reduktion der in den NP befindlichen Kupferoxide hin zu elementarem Cu forciert werden. Die dadurch erhaltenen Cu-NP sollen wiederum durch die anschließende kontrollierte Passivierung in O₂/Ar-Atmosphäre anhand einer möglichst dünnen und definierten Schicht an Kupferoxiden, vorzugsweise Cu₂O, vor einer unkontrollierten Oxidbildung geschützt werden.

⁹ Die Zuordnung erfolgt durch die ICDD (International Centre for Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) - CuO (00-041-0254), Cu₂O (01-071-3645) und Cu (01-071-4610).

Die Temperaturbehandlung und kontrollierte Passivierung von Cu/C_A führt zur Vorstufe Cu/C_{Ap} (blau), welche ein Gemisch aus Cu₂O und Cu darzustellen scheint (s. Abbildung 5-13 und Tabelle 5-5). Auffällig ist, dass die Intensitäten der Cu₂O spezifischen Reflexe die des elementaren Cu eindeutig überwiegen und somit von vorrangig gebildeten Cu₂O auszugehen ist. Erklärbar ist dies, durch die unter H₂/Ar-Atmosphäre durchgeführte Temperaturbehandlung, die die geträgerten NP zunächst zu elementarem Cu reduziert. Im Anschluss daran scheint die durchgeführte, kontrollierte Passivierung in O₂/Ar-Atmosphäre die Cu₂O-Bildung zu begünstigen, während sie die Bildung von CuO verhindert. Somit wäre, nach den zuvor angestellten Überlegungen, zwar Cu/C_{Ap} gegenüber Cu/C_A für eine Redoxaustauschreaktion vorzuziehen, aber mit einem voraussichtlich sehr hohen Kupferverlust verbunden.

Schließlich kann mit der Methode B eine gegenüber der Methode A geringfügig zeitaufwendigere, jedoch geeignete Herstellungsmethode für die Kupfervorstufe Cu/C (rot) etabliert werden. Begründen lässt sich dies anhand der intensiveren Reflexe für Cu(111), Cu(200) und Cu(220), denen gegenüber die Reflexe für CuO und Cu₂O lediglich mit minimalen Intensitäten auftreten. Folglich ist im Vergleich zu Cu/C_A und Cu/C_{Ap}, vor allem die effizientere Redoxreaktion entsprechend Gleichung 5-1 zu erwarten. Dabei bilden die Kupferoxide allem Anschein nach die gewollte dünne, schützende Oxidschicht (s. Kapitel 5.2.1) und ermöglichen vermutlich eine langsamere und dadurch kontrollierbarere Redoxaustauschreaktion während der Startphase der Reaktion. Der geringe Kupferoxidanteil in Cu/C lässt sich dabei wahrscheinlich mit der nach ^[308] abgewandelten Herstellungsmethode B, welche im Vergleich zur Herstellungsmethode A durch milde Reaktionsbedingungen dominiert wird, erklären. Basierend auf den soeben dargelegten Ausführungen wird schließlich die Methode B routinemäßig zur Herstellung sämtlicher kohlenstoff-geträgerter Kupfervorstufen Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT sowie Cu/OCNT eingesetzt. Die Abbildung 5-14 zeigt vergleichend deren XRD.

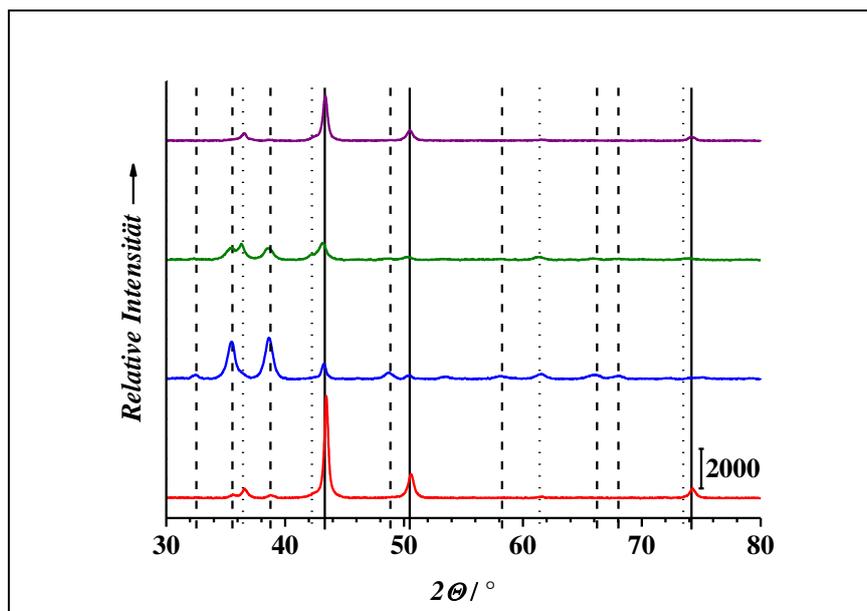


Abbildung 5-14: XRD der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/OC (blau), Cu/CNT (grün) und Cu/OCNT (lila) mit den Reflexlagen für CuO (schwarz-gestrichelt), Cu₂O (schwarz-gepunktet) und elementares Cu (schwarz)¹⁰.

Anhand der Abbildung 5-14 wird deutlich, dass Cu/C (rot) gegenüber den OC- (blau), CNT- (grün) und OCNT-geträgerten Kupfervorstufen (lila) die intensivsten Reflexe für elementares Kupfer aufweist. Auffällig ist ebenso die starke Ausprägung der CuO entsprechenden Reflexe bei der Kupfervorstufe Cu/OC, wodurch bei dieser eine geringe Eignung für eine Redoxaustauschreaktion zu erwarten ist. Ferner sind die mittels Scherrer-Gleichung bestimmten, Kristallitgrößen L (s. Kapitel 3.2.1, Gleichung 3-22) für Cu/C (11,6 nm), Cu/OCNT (10,5 nm) und Cu/OC (11,5 nm) ähnlich. Auffällig weicht jedoch die Kristallitgröße für Cu/CNT (5,8 nm) ab. Der Grund dieser Abweichung kann nicht eindeutig geklärt werden. Basierend auf dem hohen Kupferoxidanteil des Cu/CNT, speziell des Cu₂O, bei geringerer Kristallitgröße im Vergleich zu den anderen Kupfervorstufen, ist mit einer ähnlich geringen Eignung für die nachfolgende Redoxaustauschreaktion wie bei Cu/OC zu rechnen.

Neben den Cu-NP ist auch, wie bereits im Kapitel 5.1.1.2 angedeutet, der Einfluss oder zumindest eine Veränderung der jeweiligen Kohlenstoffträger im Laufe der Herstellung der Kupfervorstufen, aber auch während der nachfolgenden Redoxaustauschreaktionen, auf Grund z. B. der verwendeten Säuren, Potentiale usw. in Betracht zu ziehen. Deswegen werden die Kupfervorstufen Raman-spektroskopisch untersucht, um eventuelle Umwandlungen der Kohlenstoffträger während der einzelnen Herstellungsschritte nachzuweisen bzw. ggf. verfol-

¹⁰ Die Zuordnung der Cu-, CuO- und Cu₂O-Reflexe erfolgt durch die ICDD (International Centre for Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) - CuO (00-041-0254), Cu₂O (01-071-3645) und Cu (01-071-4610).

gen zu können. Die Abbildung 5-15 zeigt die Raman-Spektren der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/OC (blau), Cu/CNT (grün) und Cu/OCNT (lila).

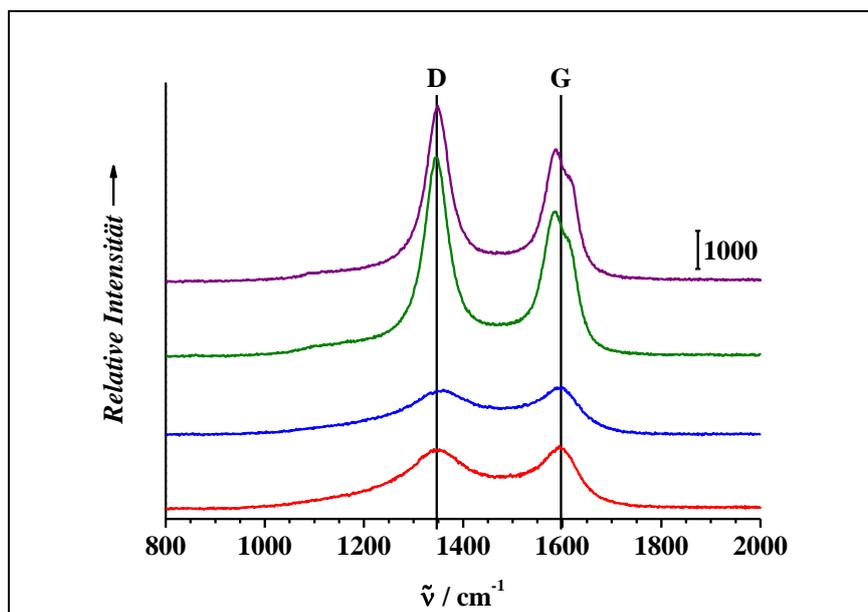


Abbildung 5-15: Raman-Spektren der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/OC (blau), Cu/CNT (grün) und Cu/OCNT (lila) mit der kohlenstoff-typischen D- und G-Bandenlage (schwarze Linien ^[281,282]).

Anhand der Abbildung 5-15 ist zu erkennen, dass die D- und G-Banden sowohl die typischen Formen als auch Bandenlagen für die betrachteten kohlenstoff-basierenden Trägermaterialien aufweisen ^[281,282,341-344]. Im Vergleich zu den D- und G-Bandenlagen der entsprechenden NP-freien Kohlenstoffträger (s. Kapitel 5.1.1.2; Abbildung 5-5) als auch der entsprechenden I_D/I_G -Verhältnisse (s. Tabelle 5-6) wird deutlich, dass während des Aufbringens der Cu-NP durch die Herstellungsmethode B scheinbar keine signifikante morphologische Veränderung der Trägermaterialien C, OC, CNT sowie OCNT stattfindet. Demnach ist eine Beeinflussung der nachfolgenden CR bzw. PR als unwahrscheinlich bzw. ggf. marginal anzunehmen.

Tabelle 5-6: I_D/I_G -Verhältnisse der NP-freien Kohlenstoffträger und der Kupfervorstufen.

NP-freie Kohlenstoffträger	I_D/I_G	Kupfervorstufe	I_D/I_G
C	$0,95 \pm 0,01$	Cu/C _A	$0,98 \pm 0,01$
-	-	Cu/C _{Ap}	$0,97 \pm 0,02$
-	-	Cu/C	$0,96 \pm 0,01$
OC	$0,96 \pm 0,02$	Cu/OC	$0,96 \pm 0,01$
CNT	$1,30 \pm 0,02$	Cu/CNT	$1,30 \pm 0,04$
OCNT	$1,34 \pm 0,14$	Cu/OCNT	$1,25 \pm 0,04$

5.2.1.2 Elektrochemische Charakterisierung

Nach den spektroskopischen und morphologischen Untersuchungen der kohlenstoffgeträgerten Kupfervorstufen schließt sich nun deren elektrochemische Charakterisierung an. Hierbei sind vorrangig die Übergänge der Oxidationsstufen der untersuchten kohlenstoffgeträgerten Cu-NP von Interesse, da diese Rückschlüsse auf die vorliegenden Kupferspezies zulassen. Dies ermöglicht ein Abschätzen der Eignung für die nachfolgende chemische oder potentialunterstützte Redoxaustauschreaktion. Dementsprechend werden die hergestellten Kupfervorstufen mittels Zyklovoltammetrie in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure untersucht. Im Folgenden werden zunächst an Cu/C, Cu/C_A und Cu/C_{Ap} die möglichen Änderungen der Oxidationsstufen des Kupfers sowie deren Interpretation erörtert. Die entsprechenden ZV sind in Abbildung 5-16 dargestellt.

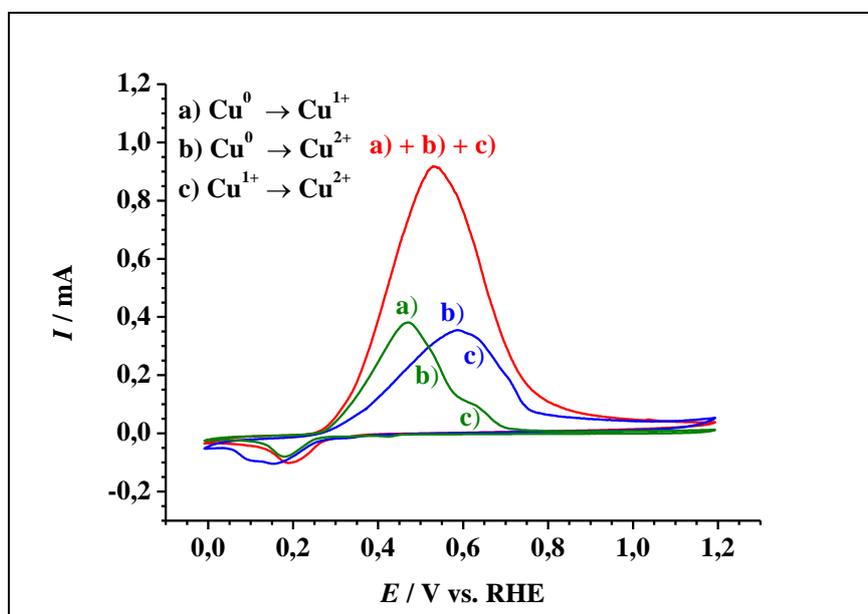


Abbildung 5-16: ZV der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/C_A (blau) und Cu/C_{Ap} (grün) mit den jeweiligen nach ^[371–373] abgeleiteten Oxidationsstufenänderungen in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($\nu = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Die in Abbildung 5-16 gezeigten ZV weisen für alle drei industrieruß-geträgerten Kupfervorstufen die Oxidationsstufenänderungen **a)** $Cu^0 \rightarrow Cu^{1+}$, **b)** $Cu^0 \rightarrow Cu^{2+}$ und **c)** $Cu^{1+} \rightarrow Cu^{2+}$ ^[371–373], in unterschiedlich starker Ausprägung, auf. Dadurch ist eine tendenzielle Zuordnung der vorhandene Kupferspezies sowie Eignung für die nachfolgenden Redoxaustauschreaktionen möglich. In Bezug auf die vorangestellten Ausführungen (s. Kapitel 5.2.1) ist eine ausgeprägte Änderung der Oxidationsstufe des Kupfers entsprechend **b)** zu bevorzugen. Die für alle drei Übergänge beobachtbaren Verschiebungen hin zu positiveren Potentialen gegenüber ^[371–373] sind vermutlich dem als Nebenreaktion auftretenden Auflösen

der verschiedenen Kupferoxidspezies im sauren Elektrolyten, welche mittels Röntgenpulverdiffraktometrie eindeutig nachgewiesen wurden (s. Kapitel 5.2.1.1), zuzuschreiben.

Allgemein sind für Cu/C_A (blau) und Cu/C_{Ap} (grün) weniger intensive Oxidationsströme als für Cu/C (rot) zu beobachten. Dies ist durch die vergleichsweise hohen Kupferoxidanteile und damit einhergehenden geringen Anteil an elementarem Kupfer zu erklären ist (s. Kapitel 5.2.1.1). Weiterhin sind die jeweils dominierenden Oxidationsstufenänderungen zu Cu/C verschieden. So ist Cu/C_A durch **b**) + **c**) und Cu/C_{Ap} durch **a**) dominiert, wohingegen Cu/C eindeutig durch die Oxidationsstufenänderung **b**) beherrscht wird. Dies stützt die in Kapitel 5.2.1.1 aufgestellten Überlegungen, dass Cu/C und somit die Herstellungsmethode B für die Kupfervorstufen (Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT und Cu/OCNT) im Hinblick auf eine anschließende CR oder PR am geeignetsten ist und folglich routinemäßig angewendet wird.

Darüber hinaus werden die Kupfervorstufen Cu/OC, Cu/CNT und Cu/OCNT, ebenfalls hergestellt durch Methode B, analog zu Cu/C zykovoltammetrisch untersucht. Die Abbildung 5-17 zeigt vergleichend die entsprechenden ZV.

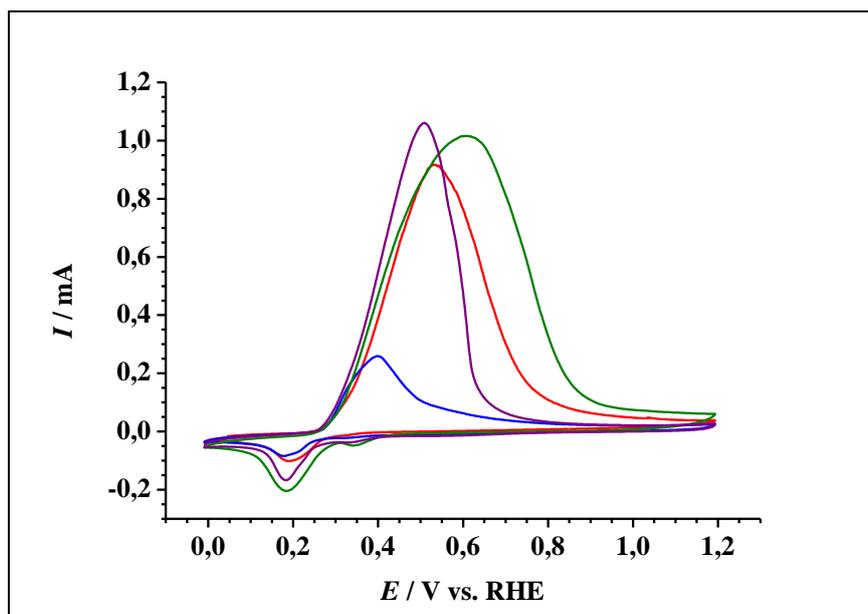


Abbildung 5-17: ZV der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/OC (blau), Cu/CNT (grün) und Cu/OCNT (lila) in N₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($\nu = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Die Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/OCNT (lila) und Cu/CNT (grün) zeigen in der Abbildung 5-17 ähnlich hohe Oxidationsströme, wohingegen Cu/OC (blau) deutlich Niedrigere aufweist. Möglich ist auch hier der Erklärungsansatz über die dominierenden Kupferoxidspezies. Vor allem im Hinblick auf die in Kapitel 5.2.1.1 bereits festgestellte starke Dominanz des für die Redoxaustauschreaktion ungeeigneten CuO bei Cu/OC. Eine in Frage kommende, deutlich geringere Beladung mit Kupfer gegenüber den drei anderen Kupfervorstufen kann

hingegen auf Grund von ICP-OES-Untersuchungen¹¹ ausgeschlossen werden. Weiterhin ist zu beobachten, dass analog zu den ZV in Abbildung 5-16 eine Verschiebung der Oxidationsstufenübergänge hin zu positiveren Potentialen erfolgt. Dabei zeigt sich bei Cu/CNT, wie anhand der in Kapitel 5.2.1.1 beobachteten scheinbaren Sonderstellung vor allem in Bezug auf die gebildeten Oxide zu erwarten, die positivste Potentialverschiebung. Ebenso lassen sich in Anbetracht der an Abbildung 5-16 bereits diskutierten Oxidationsstufenänderungen des Kupfers für Cu/CNT **b) + c)** und für Cu/OCNT **a) + b)** als dominierend feststellen, wohingegen bei Cu/C wie bereits erläutert die Änderung der Oxidationsstufe entsprechend **b)** vorherrscht. Anhand der diskutierten Beobachtungen zu den kohlenstoff-geträgerten Kupfervorstufen, unter Einbeziehen der in Kapitel 5.2.1.1 angestellten Betrachtungen, wäre demnach die Eignung für eine effiziente, nachfolgende Redoxaustauschreaktion, sowohl chemisch als auch potentialunterstützt, in der Reihenfolge $\text{Cu/C} > \text{Cu/OCNT} > \text{Cu/CNT} \approx \text{Cu/OC}$ zu erwarten.

5.2.2 Ermitteln der Potentiale für die potentialunterstützte Redoxaustauschreaktion

Nachdem, basierend auf den in Kapitel 5.2.1 präsentierten Ergebnissen, für eine Redoxaustauschreaktion geeignete kohlenstoff-geträgerte Kupfervorstufen hergestellt werden konnten (s. Kapitel 5.2.1.1 und 5.2.1.2), wird in diesem Kapitel auf die Umsetzung der PR eingegangen. Wie bereits erläutert, erfolgt eine Redoxaustauschreaktion der oberen Kupferatomlagen der kohlenstoff-geträgerten Cu-NP idealerweise entsprechend Gleichung 5-1 (s. Kapitel 5.2.1). Diese findet bereits als CR auf Grund der ausreichend unterschiedlichen Redoxpotentiale von Cu und Pt statt. Durch den Gebrauch von sauren Medien als Lösungsmittel für das eingesetzte Pt-Salz kommt es dabei in Form von Nebenreaktionen zu einem verstärkten Auflösen des Kupfers (s. Kapitel 5.2). Somit konkurriert das Auflöseverhalten des Kupfers mit der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ -Bildung. An diesem Punkt setzt die in dieser Promotionsvorschrift vorgestellte PR unter Verwendung des elektrochemischen Slurry-Reaktors (ESR, s. Kapitel 4.2.3.2, Abbildung 4-2) an. Sie forciert durch das Anlegen eines für die PR geeigneten, konstanten Potentials die Bildung der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ gegenüber dem Auflösen des Kupfers. Dabei ist dieses „geeignete“ Potential dadurch gekennzeichnet, dass es einerseits ein für die selektive Pt-Reduktion typisches Potential ist und andererseits im Potentialbereich der Cu-Auflösung liegt^[311,312].

¹¹ Die entsprechenden ICP-OES-Daten sind dem Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-4) zu entnehmen.

Hierbei kommt es entsprechend den Voruntersuchungen durch ^[311,312] bei der PR auf Grund der rotierenden AE zu vermehrten Kontakt der in Suspension befindlichen kohlenstoffgeträgerten Cu-NP (als „Slurry“ bezeichnet) mit dieser. Die Cu-NP werden dabei entsprechend dem an der AE angelegten Potential partiell polarisiert. Dadurch reagiert eine in dem Elektrolyten vorhandene, elektroaktive Spezies, in diesem Fall die Pt⁴⁺-Ionen, bevorzugt mit den geladenen kohlenstoffgeträgerten Cu-NP. Diese werden wiederum entladen und die beschriebene Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP-Bildung findet vorrangig statt.

Demnach muss für eine effektive PR die Oxidation des Kernmetalls mit der selektiven Reduktion des Schalenmetalls überlappen. Die Abbildung 5-18 verdeutlicht dies für die untersuchte Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP-Bildung. Hierfür wurde die, auf einen Tip aufgebrachte, Kupfervorstufe Cu/C in einer 0,01 M perchlorsauren 1 mM Pt-Salzlösung, wie in Kapitel 4.2.3.1 beschrieben, zykl voltammetrisch untersucht und ausgewählte Potentiale innerhalb des so ermittelten PR-Bereichs, entsprechend dem in Kapitel 4.2.3.2 dargelegten Vorgehen, im ESR angewendet. Zu beachten ist hierbei, dass die in den Kapitel 4.2.3 und in der Abbildung 5-18 verwendeten Potentiale vs. Hg | HgSO₄ | gesätt. HgSO₄ angegeben sind.

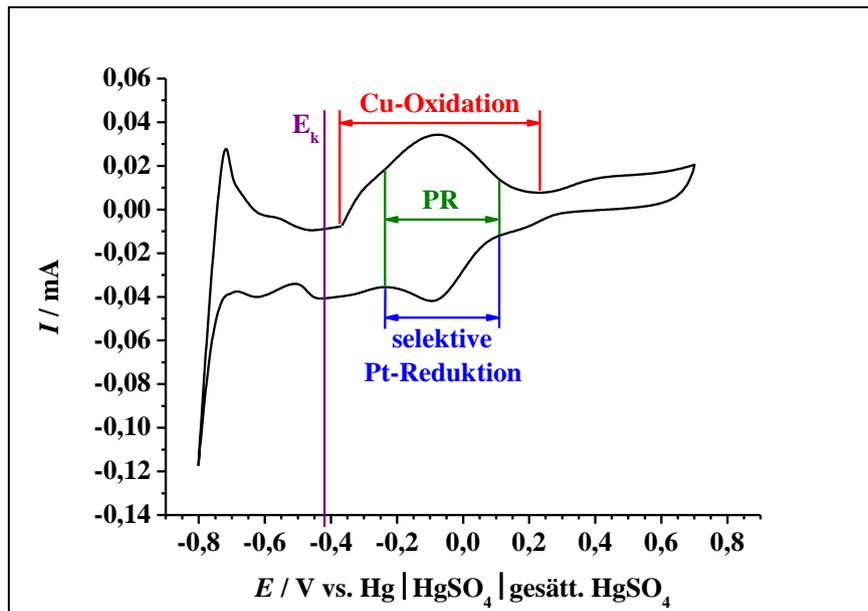


Abbildung 5-18: ZV der Kupfervorstufe Cu/C in N₂ gesättigter 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt-Salzlösung zur Bestimmung des möglichen PR-Bereichs (grün) unter Berücksichtigung des Cu-Oxidationsbereichs (rot) und selektiven Pt-Reduktionsbereichs (blau) sowie der Angabe des Potentials E_k ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Die Abbildung 5-18 zeigt, dass für die Herstellung der Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren der selektive Pt-Reduktionsbereich (blau) den tendenziell möglichen PR-Bereich (grün) begrenzt. Ebenso wird deutlich, dass das vor Beginn der PR konstant angelegte Potential E_k (lila), welches ein frühzeitiges Auflösen des Kupfers weitestgehend verhindern soll, auf Grund der be-

obachtbaren Ströme auf geringe, vorzeitige, nicht klar definierbare Vorgänge an der Elektrode hinweist und somit kein wie in ^[311] beschriebenes „no effect potential“ ist.

Die verwendeten Potentiale, Zeitdauern, Trägermaterialien und ggf. nachträglich durchgeführten Temperaturbehandlungen sowie die jeweils entsprechenden Probenbezeichnungen der hergestellten kohlenstoff-geträgerten Kern-Schale-Elektrokatalysatoren können den Kapiteln 4.2.3.2, 4.2.5 und 4.3 entnommen werden. An dieser Stelle sei bereits daraufhin gewiesen, dass die Parameter und zugehörigen Probenbezeichnungen der durch die CR hergestellten kohlenstoff-geträgerten Vergleichselektrokatalysatoren den Kapiteln 4.2.4, 4.2.5 und 4.3 zu entnehmen sind.

5.3 Spektroskopische und Morphologische Charakterisierung der Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren

Nachdem die Auswahlkriterien für die in dieser Promotionsschrift routinemäßig verwendeten Kupfervorstufen dargelegt und die eingesetzten Referenzsysteme sowie die Trägermaterialien eingeführt wurden, soll nun auf die hergestellten bimetallicen kohlenstoff-geträgerten CuPt-Elektrokatalysatoren eingegangen werden. Dazu werden in diesem Kapitel zunächst die spektroskopischen und morphologischen Charakteristika untersucht, bevor im Kapitel 5.4 ihre elektrochemischen Eigenschaften diskutiert werden.

Die morphologische Charakterisierung erfolgt vorrangig mittels röntgenpulverdiffraktometrischer Betrachtungen, welche für ausgewählte bimetalliche CuPt-Elektrokatalysatoren um röntgenphotoelektronenspektroskopische, Raman- und DRIFTS-Untersuchungen ergänzt werden.

5.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrische Charakterisierung

Allgemein sind für bimetallicher NP bzw. für deren besondere Form der Kern-Schale-Strukturen, Verschiebungen der Reflexe, vor allem des Schalenmetalls, zu erwarten ^[183,311,374]. Dies ist in den Kernmetall- sowie Kernstruktureffekten, wie sie ausführlich in dem Kapitel 3.1.3.3 erläutert wurden, begründet. Entsprechend den Ergebnissen von ^[183,311,374] ist ferner anzunehmen, dass die Reflexe der hergestellten bimetallicen kohlenstoff-geträgerten CuPt-

Elektrokatalysatoren im Vergleich zu dem Referenzelektrokatalysator Pt/C in Richtung höherer 2θ verschoben sein sollten.

5.3.1.1 Potentialabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion

Damit ein geeignetes Potential für die in dieser Arbeit vorgestellte (s. Kapitel 4.2.3 und 5.1) PR festlegbar ist, werden insgesamt Sechs (s. Tabelle 5-7) im möglichen PR-Bereich (s. Abbildung 5-18, Kapitel 5.2.2) für jeweils 20 min auf die Kupfervorstufe Cu/C angewendet.

Tabelle 5-7: Übersicht zu den verwendeten Potentialen (E) während der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion.

Potentialbezeichnung	P1	P2	P3	P4	P5	P6
E / V vs. Hg HgSO ₄ gesätt. HgSO ₄	+0,050	±0,000	-0,050	-0,125	-0,150	-0,175

Die Bezeichnung, der auf diesen Weg erhaltenen, bimetalischen CuPt-Elektrokatalysatoren ist dem Kapitel 4.3 zu entnehmen, während in der Abbildung 5-19 die entsprechenden XRD gezeigt sind.

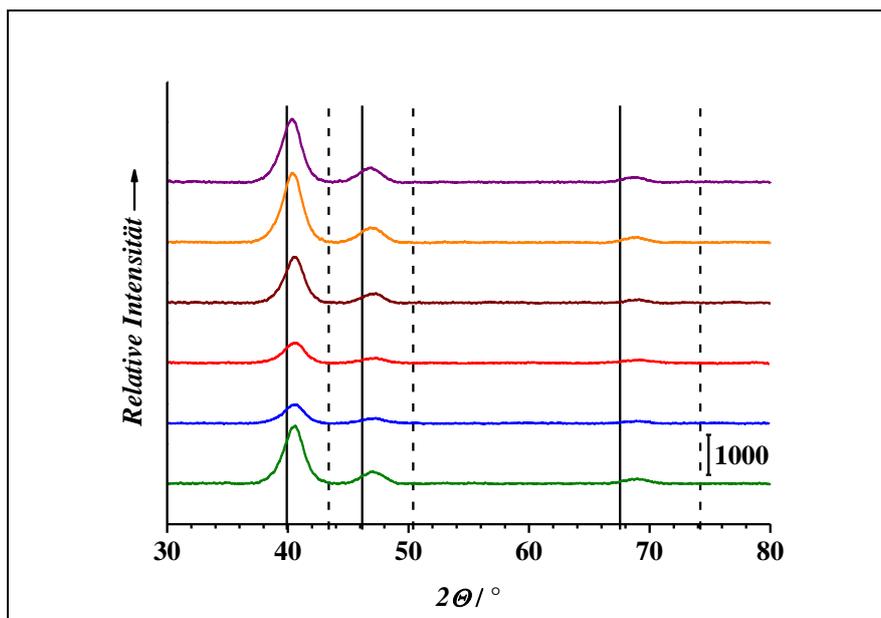


Abbildung 5-19: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P6-20 (grün), -P5-20 (blau), -P4-20 (rot), -P3-20 (braun), -P2-20 (orange) und -P1-20 (lila) mit den Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) sowie für elementares Cu (schwarz gestrichelt)¹².

Die Abbildung 5-19 verdeutlicht, dass für die sechs angewendeten PRP die hergestellten kohlenstoff-geträgerten NP sämtliche Reflexlagen im Vergleich zu Pt (schwarze Linien) in Richtung Cu (schwarz gestrichelt), also zu höheren 2θ , verschoben sind. Dies legt die erfolgreiche Herstellung der bimetalischen CuPt-NP nahe^[22,183,311,314,374]. Allerdings ist an dieser Stelle auf Grund der integralen Messweise der Röntgenpulverdiffraktometrie nicht eindeutig zwischen bimetalischen legierten CuPt-NP und bimetalischen CuPt-NP mit Kern-Schale-Struktur zu unterscheiden.

Ferner sind, beginnend von den niedrigeren hin zu den höheren Reflexen, die drei Pt-Facetten (111), (200) und (220) für die hergestellten bimetalischen CuPt-Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 (lila), -P2-20 (orange), -P3-20 (braun), -P4-20 (rot), -P5-20 (blau) und -P6-20 (grün) verfolgbar. Die zu beobachtende Verschiebung der Reflexe in Richtung höherer 2θ ¹³ kann hierbei im Allgemeinen der Änderung der Gitter-Parameter, hervorgerufen durch die im Kapitel 3.1.3.3 (s. Abbildung 3-6) dargestellte kompressible Verformung, zugeschrieben werden^[183,311,374].

Beim weiteren Vergleich wird deutlich, dass die umfassendsten Reflexlagenänderungen für Cu@Pt/C-P3-20, -P4-20 und -P5-20 (s. Tabelle 5-8 sowie im Anhang: Kapitel 9.10, Tabel-

¹² Das Festlegen der als Referenz dienenden Reflexlagen für Pt und Cu erfolgte in den Kapiteln 5.1.1.1 und 5.2.1.1 anhand der entsprechenden durch die ICDD (International Centre for Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) - Pt (03-065-0644) und Cu (01-071-4610).

¹³ Sämtliche Reflexlagen sowie mittels Scherrer-Gleichung ermittelte Kristallitgrößen L sind im Anhang (Kapitel 9.1, Abbildung 9-4 bis Abbildung 9-5 und Kapitel 9.10, Tabelle 9-13) aufgeführt.

le 9-13) zu beobachten sind, während für Cu@Pt/C-P1-20, -P2-20 und -P6-20 die Verschiebungen geringer sind und daher eine untergeordnete Rolle einnehmen.

Tabelle 5-8: Reflexlagen der bimetallicen CuPt-Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P3-20, -P4-20 und -P5-20 im Vergleich zu Pt/C.

Probenbezeichnung	$2\theta_{(100)} / ^\circ$	$2\theta_{(200)} / ^\circ$	$2\theta_{(220)} / ^\circ$
Cu@Pt/C-P3-20	40,53	47,01	68,90
Cu@Pt/C-P4-20	40,52	47,37	69,25
Cu@Pt/C-P5-20	40,50	47,29	68,90
Pt/C	39,92	46,15	67,56

Zudem weisen diese mit 16,9 nm (-P3-20), 15,3 nm (-P4-20) und 14,4 nm (-P5-20) ähnliche Kristallitgrößen auf. Diese liegen über denen, durch z. B. ^[21,24,220,311], für ähnliche Systeme beschriebenen (etwa 3 - 7 nm). Erklärbar ist dies wahrscheinlich durch die grundlegend abweichenden Methode der PR gegenüber den in ^[21,24,220,311] dargelegten Herstellungsmethoden, wie z. B. Entlegieren.

Abschließend ist insbesondere der Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 hervorzuheben, welcher scheinbar der größten kompressiblen Verformung der sechs in Abbildung 5-19 gezeigten bimetallicen kohlenstoff-geträgerten CuPt-Elektrokatalysatoren unterliegt. Auf Grund dessen wird sich nachfolgend für die Betrachtung der Zeit- und Trägerabhängigkeit der PR auf das Potential P4 (-0,125 V vs. Hg | HgSO₄ | gesätt. HgSO₄) beschränkt.

5.3.1.2 Zeitabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion

Die Kupfervorsufe Cu/C wird dem konstant angelegten Potential P4 für die jeweilige Zeitdauer (t_{PR}) von 10 min, 20 min, 40 min, 60 min, 80 min, 100 min und 120 min der PR unterzogen. Dadurch soll die Zeitabhängigkeit der PR in Bezug auf die bimetalliche CuPt-NP-Bildung bzw., sofern möglich, die zielgerichtete Kern-Schale-Ausbildung untersucht werden. Die Abbildung 5-20 zeigt die entsprechenden XRD, während die jeweilige Probenbezeichnung wieder dem Kapitel 4.3 zu entnehmen ist.

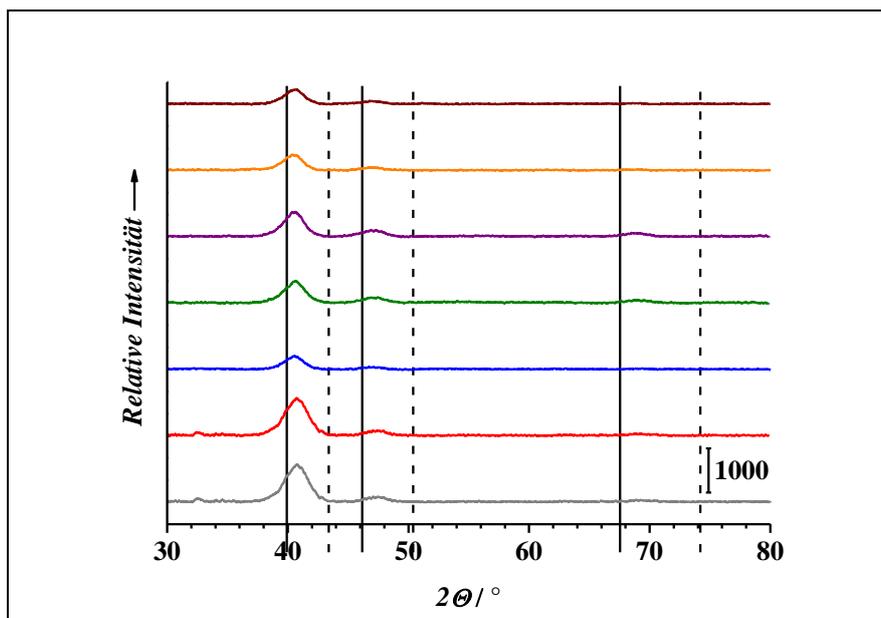


Abbildung 5-20: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-10 (grau), -P4-20 (rot), -P4-40 (blau), -P4-60 (grün), -P4-80 (lila), -P4-100 (orange) und -P4-120 (braun) mit den Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) sowie für elementares Cu (schwarz gestrichelt)¹⁴.

Die Abbildung 5-20 weist in Analogie zu den in Kapitel 5.3.1.1 diskutierten Effekten für Cu@Pt/C-P4-10 (grau), -P4-20 (rot), -P4-40 (blau), -P4-60 (grün), -P4-80 (lila), -P4-100 (orange) und -P4-120 (braun) die für bimetallische CuPt-NP zu erwartenden Verschiebungen zu höheren Reflexlagen auf. Das XRD des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-10 zeigt zusätzlich minimale Reflexe für Cu ($2\theta \approx 43,0^\circ$) und CuO ($2\theta \approx 32,5^\circ$; $\approx 35,5^\circ$; $\approx 66,0^\circ$)¹⁵, welche möglicherweise noch nicht in die PR eingegangene kohlenstoff-geträgerte Cu-NP und vergleichsweise Cu-reiche CuPt-NP vermuten lassen. Anhand der ICP-OES-Daten¹⁶ ist dabei zu erkennen, dass im Vergleich zu den restlichen bimetallischen CuPt-Elektrokatalysatoren tatsächlich signifikant mehr Kupfer vorhanden ist. Es lässt sich auch hierbei nicht unterscheiden, ob dies durch auf den Kohlenstoffträger liegende Cu-NP oder aber Cu-reiche CuPt-NP begründet ist. Dadurch ist auch die, im Vergleich zu den anderen an dieser Stelle dargestellten bimetallischen CuPt-Elektrokatalysatoren, größere Reflexlagenänderung zu höheren 2θ zu erklären. Dahingegen sind bei den restlichen in Abbildung 5-20 dargestellten XRD keine Cu- oder Kupferoxidreflexe erkennbar, wodurch frei liegende Cu-NP höchstwahrscheinlich ausgeschlossen werden können. Weiterhin ist zu verfolgen, dass beginnend mit Cu@Pt/C-P4-20 hin zu Cu@Pt/C-P4-120 die Reflexlagen tendenziell geringer verschoben sind, während die Kris-

¹⁴ Das Festlegen der als Referenz dienenden Reflexlagen für Pt und Cu erfolgte in den Kapiteln 5.1.1.1 und 5.2.1.1 anhand der entsprechenden durch die ICDD (International Centre for Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) - Pt (03-065-0644) und Cu (01-071-4610).

¹⁵ S. Anhang (Kapitel 9.1, Abbildung 9-6).

¹⁶ S. Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1).

tallitgrößen bis Cu@Pt/C-P4-60 (16,8 nm) steigen und dann wieder abfallen¹⁷. Begründet ist dies vermutlich in der durch^[375] dargestellten Beobachtung, demnach sich bei den bei Cu@Pt/C-P4-20 bereits ausgebildeten bimetallic CuPt-NP sich mit fortwährender t_{PR} zunächst weiteres Pt abscheidet und somit die Kristallitgröße steigt. Ab einer $t_{PR} > 60$ min tritt zusätzlich eine zunehmende Pt-Abscheidung auf dem verwendeten Kohlenstoffträger auf, wodurch vergleichsweise kleine Pt-NP entstehen. Auf Grund dessen, dass diese in den XRD, während der Kristallitgrößenbestimmung mittels Scherrer-Gleichung, jedoch nicht von denen der bimetallic CuPt-NP unterscheidbar sind, ist eine scheinbare Kristallitverkleinerung die Folge.

Einhergehend mit den in Kapitel 5.3.1.1 sowie in diesem Kapitel dargelegten Beobachtungen wird die nachfolgende Betrachtung des Kohlenstoffträgereinflusses auf die PR, entsprechend der Herstellung von Cu@Pt/C-P4-20, auf das Potential P4 mit der Zeitdauer $t_{PR} = 20$ min beschränkt.

5.3.1.3 Trägerabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion sowie der entsprechenden chemischen Redoxaustauschreaktionen

Neben der Trägermaterialabhängigkeit der PR (Potential P4, $t_{PR} = 20$ min) sollen an dieser Stelle auch die entsprechenden, durch chemische Redoxaustauschreaktion (CR) hergestellten bimetallic CuPt-Vergleichselektrokatalysatoren dargestellt und in Bezug gesetzt werden. Die Abbildung 5-21 zeigt die zugehörigen XRD. Die Probenbezeichnung ist im Kapitel 4.3 nachzulesen.

¹⁷ Sämtliche Reflexlagen sowie die mittels Scherrer-Gleichung ermittelten Kristallitgrößen L sind im Anhang (Kapitel 9.1, Abbildung 9-6 bis Abbildung 9-7 und Kapitel 9.10, Tabelle 9-13) aufgeführt.

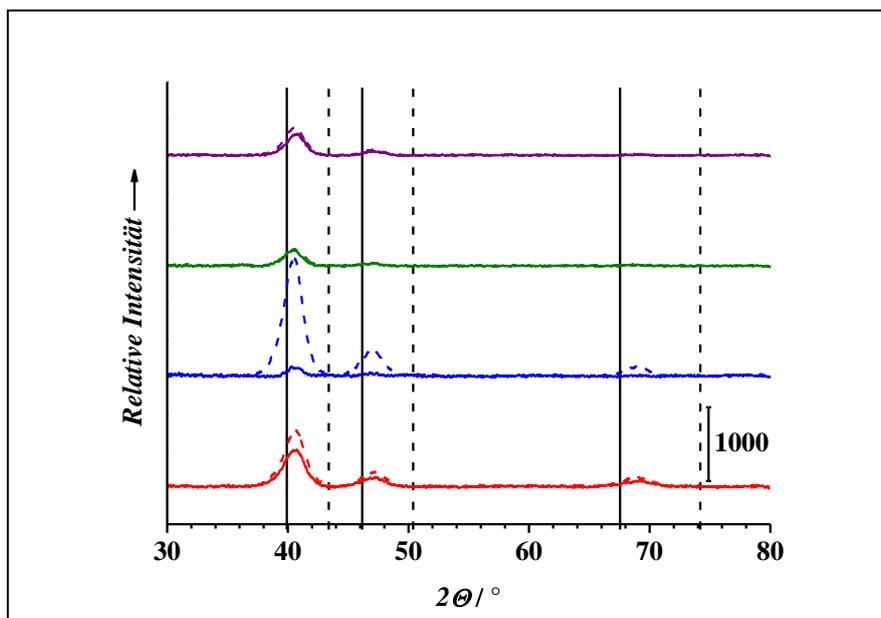


Abbildung 5-21: Vergleich der XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) sowie Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) mit den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot gestrichelt), Cu@Pt/OC-C20 (blau gestrichelt), Cu@Pt/CNT-C20 (grün gestrichelt) und Cu@Pt/OCNT-C20 (lila gestrichelt) unter Bezugnahme auf die Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) sowie für elementares Cu (schwarz gestrichelt)¹⁸.

In der Abbildung 5-21 sind, in Analogie zu den Kapiteln 5.3.1.1 und 5.3.1.2, wieder die zu erwartenden Verschiebungen der Reflexlagen zu höheren 2θ zu erkennen, sowohl für die durch PR als auch für die durch CR hergestellten bimetallic verschiedenen kohlenstoffgeträgerten CuPt-NP. Auffällig ist, dass Cu@Pt/C-P4-20 (rot) und Cu@Pt/OC-P4-20 (blau) gegenüber ihren durch CR hergestellten Vergleichselektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot gestrichelt) und Cu@Pt/OC-C20 (blau gestrichelt) weniger intensive Reflexe aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigen Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) gegenüber ihren durch CR hergestellten Vergleichselektrokatalysatoren Cu@Pt/CNT-C20 (grün gestrichelt) und Cu@Pt/OCNT-C20 (lila-gestrichelt) kaum zu unterscheiden Reflexintensitäten. Wahrscheinlich kommt es während der CR mit den C- und OC-geträgerten Kupfervorstufen, zu einer erhöhten unselektiven Pt-Ablagerung auf den bereits gebildeten bimetallic CuPt-NP bzw. dem Trägermaterial. Gestützt wird diese Annahme durch die entsprechenden ICP-OES-Daten¹⁹. Anhand derer wird deutlich, dass Cu@Pt/C-C20 sowie Cu@Pt/OC-C20 deutliche höhere Pt-Anteile gegenüber ihren Cu-Anteilen aufweisen als es bei den entsprechenden durch PR hergestellten bimetallic CuPt-Elektrokatalysatoren zu beobachten ist.

¹⁸ Das Festlegen der als Referenz dienenden Reflexlagen für Pt und Cu erfolgte in den Kapiteln 5.1.1.1 und 5.2.1.1 anhand der entsprechenden durch die ICDD (International Centre for Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) - Pt (03-065-0644) und Cu (01-071-4610).

¹⁹ S. Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1).

Damit sind auch die in Relation zu den PR hergestellten weniger stark verschobenen Reflexe der durch CR erhaltenen bimetallichen CuPt-Elektrokatalysatoren zu erklären. Dies ist scheinbar auch bei den CNT- und OCNT-geträgerten Kupfervorstufen der Fall, jedoch im geringeren Umfang. Gestützt wird diese Annahme ebenfalls durch die entsprechenden ICP-OES-Untersuchungen (s. Anhang: Kapitel 9.10, Tabelle 9-1). Ferner scheinen die, im Kapitel 5.2.1.1 im Hinblick auf die Redoxaustauschreaktionen der Kupfervorstufe Cu/OC angestellten Überlegungen, diese Vermutung zu stützen. Ein eindeutiger Nachweis dieser These kann bisher nicht erbracht werden.

Die vier durch PR hergestellten bimetallichen verschieden kohlenstoff-geträgerten CuPt-NP zeigen zwei Auffälligkeiten. Zum einen weisen Cu@Pt/OC-P4-20 und Cu@Pt/OCNT-P4-20 mit 29,5 nm bzw. 27,8 nm rund doppelt so große Kristallitgrößen wie Cu@Pt/C-P4-20 (15,3 nm) und Cu@Pt/CNT-P4-20 (12,6 nm) auf. Zum anderen zeigen die Vier bei ihren Reflexlagen Besonderheiten auf. So ist für die Verschiebung ihres $2\theta_{(100)}$ -Reflexes die Reihenfolge Cu@Pt/OCNT-P4-20 \approx Cu@Pt/OC-P4-20 > Cu@Pt/C-P4-20 > Cu@Pt/CNT-P4-20 zu beobachten, während für $2\theta_{(200)}$ und $2\theta_{(220)}$ die Folgende feststellbar ist: Cu@Pt/C-P4-20 > Cu@Pt/OC-P4-20 > Cu@Pt/OCNT-P4-20 \approx Cu@Pt/CNT-P4-20²⁰. Erklärbar ist dies wahrscheinlich anhand der Kristallitgrößen, welche die 100-Facette energetisch begünstigen, folglich stabilisieren und damit deren umfassendere Ausbildung ermöglichen. Dadurch sind die kompressiblen Verformungseffekte (s. Kapitel 3.1.3.3 und 5.3.1.1), auf Grund des bimetallichen Charakters der CuPt-NP, bei Cu@Pt/OCNT-P4-20 und Cu@Pt/OC-P4-20 für die 100-Facette verstärkt zu beobachten, einhergehend mit der beobachteten verstärkten Verschiebung des $2\theta_{(100)}$ -Reflexes. Dahingegen führen die kleineren Kristallitgrößen bei Cu@Pt/C-P4-20 und Cu@Pt/CNT-P4-20 zu einem im Verhältnis zur 100-Facette höheren Anteil der 200- und 220-Facetten. Es lässt sich somit feststellen, dass O-funktionalisierte Kohlenstoffträger einen signifikanten Einfluss auf die Kristallitgröße und 100-Facettenausbildung der durch PR hergestellten bimetallichen CuPt-NP haben. Dies liegt vermutlich in der PR als elektrochemische Herstellungsmethode begründet, da diese neben den verwendeten Kupfervorstufen und ihren dargelegten Eigenschaften (s. Kapitel 5.2.1) zusätzlich durch die charakteristischen Eigenschaften der O-funktionalisierten Kohlenstoffträger OC und OCNT (s. Kapitel 5.1.2.1) signifikant beeinflusst wird.

Angesichts der in diesem Kapitel erfolgten Beobachtungen wird im Zusammenhang mit den in den bisherigen Kapiteln 5.3.1.1 und 5.3.1.2 angestellten Überlegungen die nachfolgende

²⁰ Sämtliche Reflexlagen sowie die mittels Scherrer-Gleichung ermittelten Kristallitgrößen L sind im Anhang (Kapitel 9.1, Abbildung 9-6, Abbildung 9-8, Abbildung 9-9 sowie Abbildung 9-11 und Kapitel 9.10, Tabelle 9-13) aufgeführt.

Temperaturbehandlung auf Cu@Pt/C-P4-20 und dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 begrenzt.

5.3.1.4 Temperaturbehandlung

Auf Grund der Beobachtungen einer gesteigerten elektrokatalytischen ORR-Aktivität von Kern-Schale-Elektrokatalysatoren durch eine Hochtemperaturbehandlung ^[22,247,313,314] wird Cu@Pt/C-P4-20 sowie dessen, durch die CR hergestelltes Gegenstück Cu@Pt/C-C20, in einer H₂/Ar-Atmosphäre (0,6 L·h⁻¹ / 5,4 L·h⁻¹) bei 600 °C, 800 °C und 950 °C temperaturbehandelt (s. Kapitel 4.2.5). Die entsprechende Probenbezeichnung ist wiederum dem Kapitel 4.3 zu entnehmen und die XRD sind in der nachfolgenden Abbildung 5-22 dargestellt.

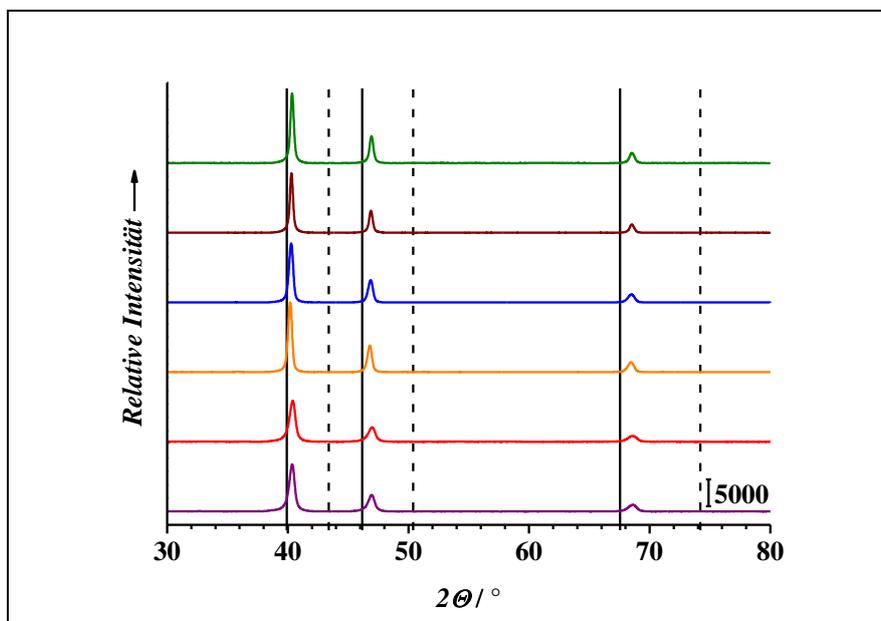


Abbildung 5-22: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -P4-20-T800 (blau) sowie -P4-20-T950 (grün) im Vergleich zu den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20-T600 (lila), -C20-T800 (orange) und -C20-T950 (braun) in Bezug zu den Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) sowie für elementares Cu (schwarz gestrichelt) ²¹.

Die Abbildung 5-22 zeigt im Vergleich zu den in den Kapiteln 5.3.1.1 bis 5.3.1.3 diskutierten XRD deutlich schärfere Reflexe. Dies ist bereits ein allgemein bekanntes Phänomen für hochtemperaturbehandelte, legierungsartige sowie auch Kern-Schale-NP ^[22,183,247,313,314] und wird i. d. R. dem Legierungsprozess zugeschrieben. Dieser führt zu höheren Kristallinitätsgraden

²¹ Das Festlegen der als Referenz dienenden Reflexlagen für Pt und Cu erfolgte in den Kapiteln 5.1.1.1 und 5.2.1.1 anhand der entsprechenden durch die ICDD (International Centre for Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) - Pt (03-065-0644) und Cu (01-071-4610).

und hat schärfere Reflexe im XRD zur Folge. Des Weiteren ist für Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot) tendenziell die höchste Verschiebung zu größeren 2θ , der in der Abbildung 5-22 dargestellten bimetallicen kohlenstoff-geträgerten CuPt-NP, zu erkennen. Allerdings erreicht dieser nicht die Reflexlagen seines Ursprungselektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (s. Kapitel 5.3.1.1, Abbildung 5-19). Dies ist nicht unerwartet, da auf Grund der durchgeführten Temperaturbehandlung verstärkt Pt-Atome in die oberen Schichten gedrückt werden, während die Cu-Atome wegen ihrer kleineren Atomradien gegenüber Pt in Richtung NP-Inneres wandern. Weitaus auffälliger sind die ermittelten Kristallitgrößen. So weist Cu@Pt/C-P4-T600 (rot) 34,4 nm, -T800 (blau) 40,7 nm und -T950 (grün) 56,8 nm auf, wohingegen für Cu@Pt/C-P4-20 (15,3 nm, s. Kapitel 5.3.1.1) gegenüber Cu@Pt/C-P4-20-T600 bereits rund halb so große Kristallitgrößen ermittelt worden sind. Dadurch ist der Schluss möglich, dass durch die Temperaturbehandlung eine verstärkte Agglomeration der geträgerten NP auftritt^[376]. Ferner sei darauf hingewiesen, dass für die durch CR hergestellten Vergleichselektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20-T600 (lila), -T800 (orange) und -T950 (braun) analoge Beobachtungen erfolgt sind²².

5.3.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopischer Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Nachweis

In diesem Kapitel soll mittels röntgenphotoelektronenspektroskopischer Untersuchungen an ausgewählten Elektrokatalysatoren nachgewiesen werden, ob es sich bei den durch PR sowie CR hergestellten bimetallicen C-, OC-, CNT- und OCNT-geträgerten CuPt-NP um NP mit Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Struktur handelt. Dementsprechend werden die dargestellten XPS in Bezug auf die beobachtbaren Signallagen sowie BE-Differenzen hinsichtlich der vorliegenden Oxidationsstufen des Cu und Pt sowie deren Verhältnis in den kohlenstoff-geträgerten NP interpretiert. Dazu sind die XPS der durch PR und CR hergestellten bimetallicen CuPt-Elektrokatalysatoren in Abbildung 5-23 bzw. Abbildung 5-24 gezeigt.

²² Sämtliche Reflexlagen sowie die mittels Scherrer-Gleichung ermittelten Kristallitgrößen L sind im Anhang (Kapitel 9.1, Abbildung 9-12 und Abbildung 9-13 sowie Kapitel 9.10, Tabelle 9-13 und Tabelle 9-14) aufgeführt.

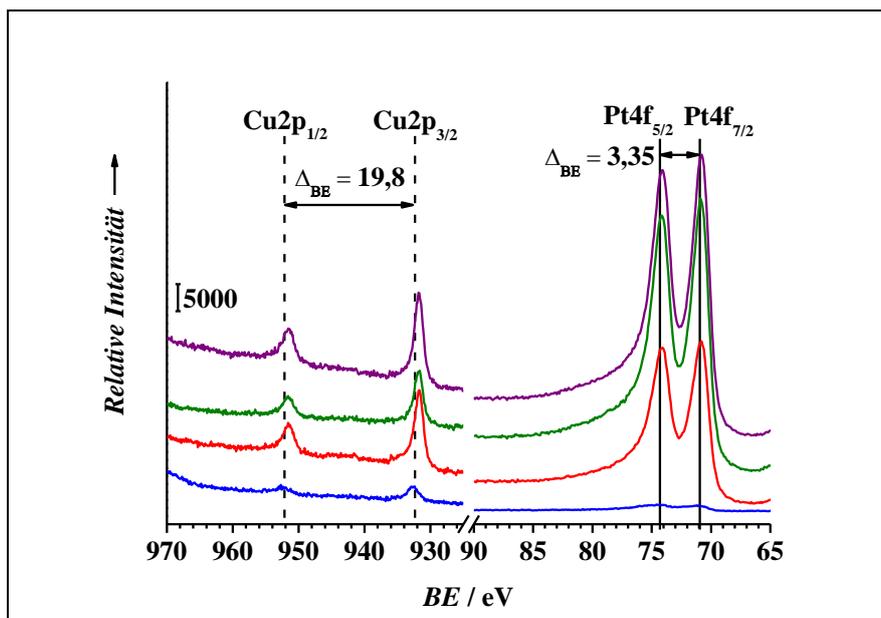


Abbildung 5-23: XPS-Detailsscans der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) sowie Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) mit den charakteristischen Signallagen für elementares Cu (schwarz gestrichelt)^[268] sowie für elementares Pt (schwarze Linien)^[268] und deren jeweiligen BE-Differenzen (Δ_{BE})^[268].

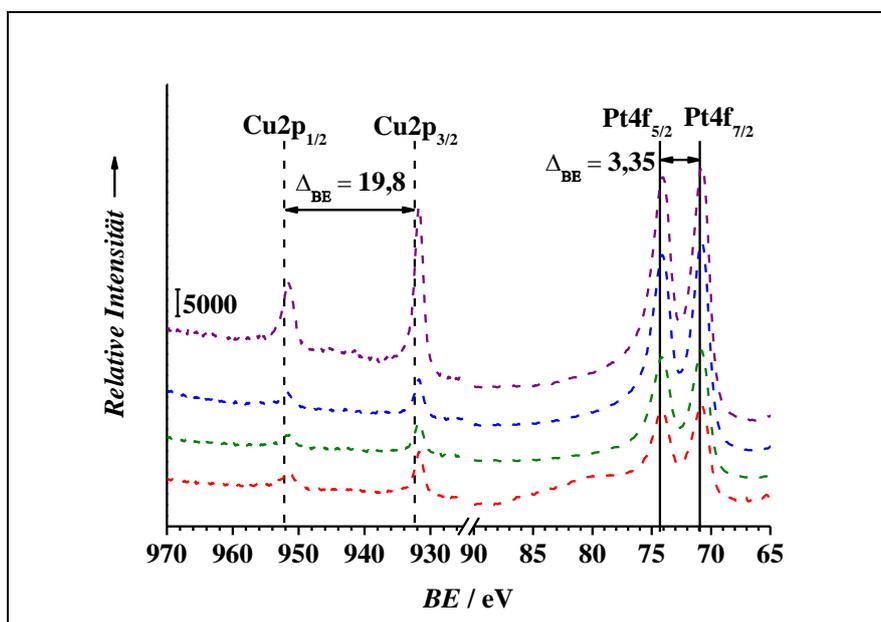


Abbildung 5-24: XPS-Detailsscans der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot-gestrichelt), Cu@Pt/OC-C20 (blau-gestrichelt), Cu@Pt/CNT-C20 (grün-gestrichelt) sowie Cu@Pt/OCNT-C20 (lila-gestrichelt) mit den charakteristischen Signallagen für elementares Cu (schwarz gestrichelt)^[268] sowie für elementares Pt (schwarze Linien)^[268] und deren jeweiligen BE-Differenzen (Δ_{BE})^[268].

Die Abbildung 5-23 zeigt sowohl die Cu2p- sowie die zugehörigen Pt4f-XPS-Detailsscans der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila). In der Abbildung 5-24 sind die Cu2p- und Pt4f-XPS-Detailsscans von Cu@Pt/C-C20 (rot-gestrichelt), Cu@Pt/OC-C20 (blau-gestrichelt), Cu@Pt/CNT-C20 (grün-gestrichelt) und Cu@Pt/OCNT-C20 (lila-gestrichelt) gegenübergestellt. Sämtliche genannten bimetallicen kohlenstoff-geträgerten CuPt-Elektrokatalysatoren weisen die für die Oxidationsstufe ± 0 typischen Cu2p- und Pt4f-Signale sowie entsprechenden Δ_{BE} (19,8 eV für Cu⁰ bzw. 3,35 eV für Pt⁰) auf^[268]. Folglich liegt Cu aber auch Pt in den geträgerten NP mit der Oxidationsstufe ± 0 , also elementar, vor. Gestützt wird diese Aussage für Cu als auch Pt zusätzlich dadurch, dass keine auf Kupferoxide hinweisende Signale im Bereich von 952,25 eV bis 932,43 eV^[268] oder auf Platinoxide hinweisende Signale bei 73,8 eV bzw. 74,8 eV^[268] zu beobachten sind.

Es ist eine BE-Verschiebung der Cu2p_{1/2}- und Cu2p_{3/2}-Signale in Richtung kleinerer BE zu beobachten, wobei deren Δ_{BE} jedoch unverändert bleibt. Dabei ist keine Änderung der Pt4f-Signallagen sowie deren Δ_{BE} zu beobachten. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Kern-Schale-Strukturen bzw. an dieser Stelle entsprechend konkret für Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Strukturen^[270]. Folglich handelt es sich bei den dargelegten Elektrokatalysatoren eindeutig um kohlenstoff-geträgerte Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP. Untermuert wird diese Aussage durch die Abwesenheit des Cu3p_{3/2}-Signals, welches charakteristisch für CuPt-Legierungen, bei etwa 74 eV, zu beobachten wäre^[308] sowie dem Umstand, dass die jeweiligen Δ_{BE} zwischen den Cu2p-Signalen als auch den Pt4f-Signalen keiner legierungstypischen Veränderung unterliegen^[321]. Auf Grund dessen, dass die Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Struktur eindeutig nachgewiesen ist, werden nachfolgend die hergestellten bimetallicen CuPt-Elektrokatalysatoren bzw. CuPt-NP eindeutig als Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren bzw. Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP bezeichnet.

Cu@Pt/OC-P4-20 zeigt im Vergleich zu den anderen in Abbildung 5-23 und Abbildung 5-24 dargestellten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren äußerst schwach ausgeprägte Signale. Ein eindeutiger Grund für diese Begebenheit konnte nicht ermittelt werden. Eine zu geringe Beladung kann mittels der ICP-OES-Untersuchungen (s. Anhang, Kapitel 9.10, Tabelle 9-1) ausgeschlossen werden. Daher bleibt zu vermuten, dass die Probe verhältnismäßig inhomogen ist und ein Bereich mit geringer NP-Anzahl untersucht worden ist. Die Ursache für diese vermutete Inhomogenität ist ebenfalls nicht eindeutig feststellbar. Dennoch zeigt Cu@Pt/OC-P4-20, wie bereits erläutert, dieselben Eigenschaften wie die anderen in diesem Kapitel dargestellten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren (s. entsprechende XPS im Anhang, Kapitel 9.2, Abbildung 9-20 bis Abbildung 9-23). Deswegen wird Cu@Pt/OC-P4-20 bei der nachfolgenden

graphischen Abschätzung der Cu/Pt-Atomverhältnisse mittels der XPS, anhand der in ^[270] untersuchten Zusammensetzungen (s. Tabelle 5-9), ausgelassen. Weiterhin sind in der Tabelle 5-9 zum Vergleich die jeweiligen durch ICP-OES bestimmten Cu/Pt-Atomverhältnisse aufgeführt.

Tabelle 5-9: Gegenüberstellung der durch XPS und ICP-OES ermittelten der Atomverhältnisse von Cu zu Pt in den, durch PR und CR hergestellten, Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren.

Elektrokatalysator	Cu / Pt- Atomverhältnis_{XPS}²³	Cu / Pt-Atomverhältnis_{ICP-OES}²⁴
Cu@Pt/		
C-P4-20	1 / 3,0	1 / 9,8
OC-P4-20	-	(1 / 7,1)
CNT-P4-20	1 / 5,0	1 / 13,4
OCNT-P4-20	1 / 4,0	1 / 6,9
C-C20	1 / 3,5	1 / 12,8
OC-C20	1 / 3,5	1 / 8,8
CNT-C20	1 / 4,0	1 / 9,4
OCNT-C20	1 / 4,0	1 / 10,4

Die Tabelle 5-9 zeigt, dass die durch ICP-OES ermittelten Cu/Pt-Atomverhältnisse der einzelnen kohlenstoff-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren deutlich höher sind als bei den mittels XPS durch graphischen Vergleich mit ^[270] bestimmten. Dies liegt vermutlich daran, dass durch ICP-OES sämtliche auf dem Kohlenstoffträger befindliche NP vollständig aufgeschlossen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unabhängig vom verwendeten Kohlenstoffträger analysiert werden können. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie hingegen, als oberflächensensitive Methode mit begrenzter Einstrahltiefe, durchdringt nicht jeden Cu@Pt-NP gänzlich und bildet ihn dadurch nur teilweise ab. Hinzu kommt die Möglichkeit, dass die geträgerten NP durch die pulverförmige Morphologie der verwendeten Kohlenstoffträger teilverdeckt bzw. gänzlich verdeckt werden können. Außerdem erfolgt die Abschätzung der Zusammensetzung mittels der XPS durch graphischen Vergleich zu ^[270], wodurch sie gegenüber denen durch ICP-OES bestimmten als vergleichsweise höher fehlerbehaftet einzuschätzen sind.

²³ Durch graphischen Vergleich der Abbildung 5-23 bzw. Abbildung 5-24 mit ^[308] abgeschätzt.

²⁴ ICP-OES-Daten sind im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1) aufgeführt.

Folglich spiegeln die in Tabelle 5-9 dargestellten, durch ICP-OES ermittelten Cu/Pt-Verhältnisse, recht genau die Zusammensetzung der kohlenstoff-geträgerten Cu@Pt-NP wieder. Anhand derer deutlich wird, dass je nach betrachteten kohlenstoff-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysator auf ein Cu-Atom rund 7 bis 13 Pt-Atome kommen.

5.3.3 Raman-spektroskopische Charakterisierungen

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die hergestellten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren vor allem hinsichtlich der geträgerten Cu@Pt-NP charakterisiert worden sind, soll in diesem Kapitel, wie bereits in dem Kapitel 5.2.1.1 für die Kupfervostufenherstellung, ein eventueller Einfluss der Bedingungen, während der Redoxaustauschreaktionen bzw. einer nachträglichen Temperaturbehandlung, betrachtet werden. Dadurch soll eine eventuelle Veränderung der Kohlenstoffträger, während der einzelnen Herstellungsschritte, ggf. identifiziert werden.

5.3.3.1 Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren hergestellt durch Redoxaustauschreaktion

Entsprechend der in den Kapiteln 5.3.1 und 5.3.2 diskutierten Ergebnisse und der einhergehenden reduzierten Auswahl an Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren, werden in der Abbildung 5-25 die bei dem Potential P4 und der $t_{PR} = 20$ min auf C-, OC-, CNT- und OCNT-geträgerten Elektrokatalysatoren, sowie deren durch CR hergestellten Vergleichselektrokatalysatoren gegenübergestellt.

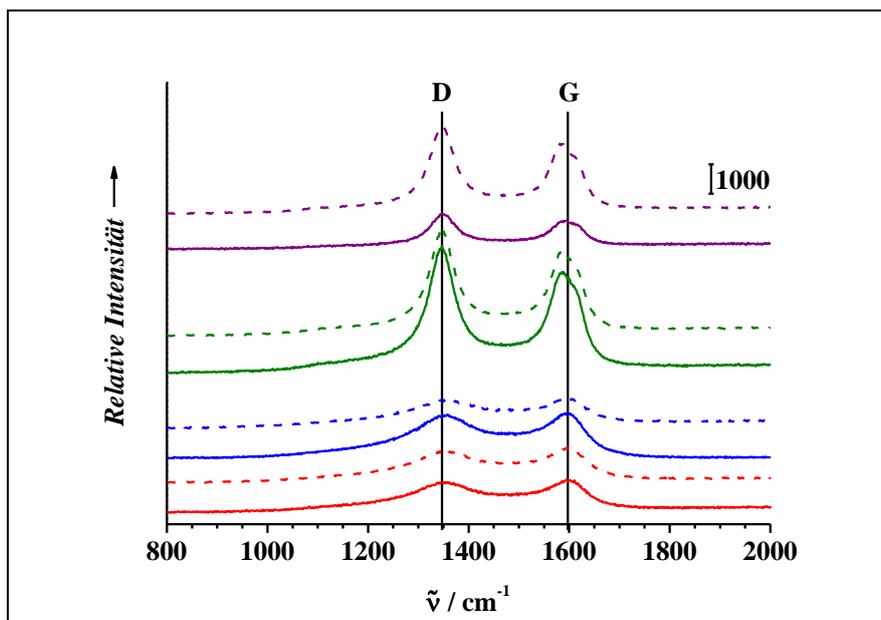


Abbildung 5-25: Raman-Spektren der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) in Gegenüberstellung mit deren Vergleichselektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot gestrichelt), Cu@Pt/OC-C20 (blau gestrichelt), Cu@Pt/CNT-C20 (grün gestrichelt) sowie Cu@Pt/OCNT-C20 (lila gestrichelt) mit der für Kohlenstoff typischen D- bzw. G-Bandenlage (schwarze Linien ^[281,282]).

Die Kohlenstoffträger der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) sowie ihrer jeweiligen Vergleichselektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot-gestrichelt), Cu@Pt/OC-C20 (blau-gestrichelt), Cu@Pt/CNT-C20 (grün-gestrichelt), Cu@Pt/OCNT-C20 (lila-gestrichelt) weisen in der Abbildung 5-25 die typischen D- und G-Bandenlagen sowie -formen auf ^[281,282,341–344]. Für die entsprechenden C- sowie OC-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren ist keine Änderung der I_D/I_G -Verhältnisse ²⁵, im Vergleich zu den NP-freien Trägern (s. Kapitel 5.1.1.2) als auch zu den verwendeten Kupfervorstufen (s. Kapitel 5.2.1.1) erkennbar. Hierdurch kann davon ausgegangen werden, dass die CR sowie PR keinen Einfluss auf die Trägermaterialien unter den im Kapitel 4.2.3 und 4.2.4 angegebenen Bedingungen haben. Dagegen ist bei den CNT- und OCNT-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren im Vergleich zu ihren Kupfervorstufen (s. Kapitel 5.2.1.1) eine geringe, jedoch signifikante, Verringerung der entsprechenden I_D/I_G -Verhältnisse zu beobachten ²⁶. Dadurch kann auf eine marginale verändernde Wirkung, in Bezug auf die Oberflächenmorphologie, evtl. hervorgerufen durch Defekte ^[377-379], der CNT bzw. OCNT durch die jeweiligen Bedingungen der PR bzw.

²⁵ Sämtliche Raman-Spektren und zugehörigen I_D/I_G -Verhältnisse sind im Anhang (Kapitel 9.4, Abbildung 9-47 bis Abbildung 9-79 sowie Kapitel 9.10, Tabelle 9-6 bis Tabelle 9-11) aufgeführt.

²⁶ Sämtliche Raman-Spektren und zugehörigen I_D/I_G -Verhältnisse sind im Anhang (Kapitel 9.4, Abbildung 9-47 bis Abbildung 9-79 sowie Kapitel 9.10, Tabelle 9-6 bis Tabelle 9-11) aufgeführt.

CR (s. Kapitel 4.2.3 und 4.2.4) geschlossen werden. Dies lässt CNT und OCNT gegenüber C und OC als Trägermaterialien weniger geeignet für die PR und CR erscheinen. Die gegenüber den NP-freien Trägermaterialien verringerten Intensitäten der D- sowie G-Bande sind wahrscheinlich, in Analogie zum Kapitel 5.1.1.2, der Probenpräparation der pulverförmigen Elektrokatalysatoren auf den Probenträgern im Vorfeld der Raman-Untersuchungen geschuldet.

5.3.3.2 Einfluss der Temperaturbehandlung

Nachdem zuvor der Einfluss der PR bzw. CR auf die verschiedenen Trägermaterialien untersucht worden ist, soll dieser nun in Bezug zu der an Cu@Pt/C-P4-20 als auch dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 durchgeführten Temperaturbehandlung (s. Kapitel 4.2.5) betrachtet werden. Die entsprechenden Elektrokatalysatorbezeichnungen sind im Kapitel 4.3 aufgeführt, während in der Abbildung 5-26 die Raman-Spektren dargestellt sind.

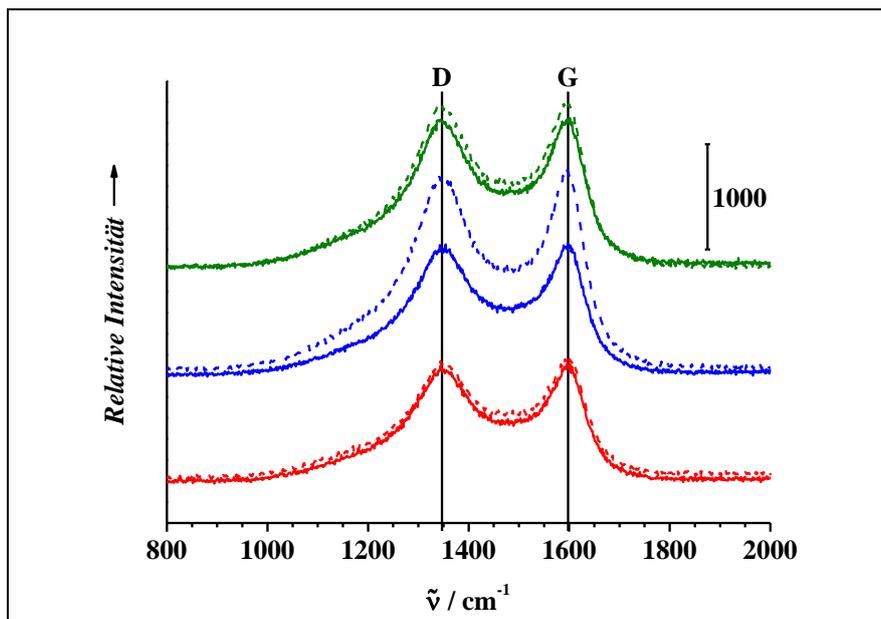


Abbildung 5-26: Raman-Spektren der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -P4-20-T800 (blau), -P4-20-T950 (grün) im Vergleich zu den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20-T600 (rot gestrichelt), -C20-T800 (blau gestrichelt) und -C20-T950 (grün gestrichelt) mit der für Kohlenstoff typischen D- bzw. G-Bandenlage (schwarze Linien ^[281,282]).

Die Abbildung 5-26 verdeutlicht, dass die Raman-Spektren des verwendeten Kohlenstoffträgers C bei den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -T800 (blau) und -T950 (grün) sowie deren Vergleichselektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20-T600 (rot-gestrichelt), -T800 (blau-gestrichelt) und -T950 (grün-gestrichelt) keine Änderungen der D- und G-

Bandenlage sowie -form gegenüber den vorhergehenden Herstellungsschritten der Elektrokatalysatoren aufweisen (s. Kapitel 5.1.1.2, 5.2.1.1 und 5.3.3.1). Des Weiteren entsprechen die I_D/I_G -Verhältnisse²⁷ den Vorhergehenden (s. Kapitel 5.1.1.2, 5.2.1.1, und 5.3.3.1). Eine Beeinträchtigung des Trägermaterials C kann durch die Hochtemperaturbehandlung demzufolge ausgeschlossen werden. Die bereits mehrfach beobachtbaren, geringeren Intensitäten der Raman-Banden gegenüber den NP-freien Trägermaterial (s. Kapitel 5.1.1.2, 5.2.1.1 und 5.3.3.1) treten auch hier auf und werden wieder der Probenpräparation der pulverförmigen Elektrokatalysatoren auf den Probenträgern zugeschrieben.

Abschließend lässt sich feststellen, dass der angewendete Kohlenstoffträger Vulcan XC72 (C) für die PR sowie CR, inklusive einer nachfolgenden Hochtemperaturbehandlung, geeignet ist.

5.3.4 Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie

Nachdem die hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren hinsichtlich ihrer Struktur mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (s. Kapitel 5.3.1) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (s. Kapitel 5.3.2) sowie die verwendeten Kohlenstoffträgermaterialien in Bezug auf ihre morphologischen Eigenschaften (s. Kapitel 5.3.3) betrachtet worden sind, soll in diesem Kapitel die CO-Adsorption an ausgewählten kohlenstoff-geträgerte $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren IR-spektroskopisch untersucht werden. Dadurch sollen ggf. weitere morphologische Eigenschaften der untersuchten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren ergänzend aufgedeckt werden.

Auf Grund dessen, das zur Erhöhung der Reflektivität der untersuchten Proben KBr zuge-mischt wird (s. Kapitel 4.5) und dieses hygroskopisch ist, wird zunächst anhand der Abbildung 5-27 der Einfluss von Feuchte innerhalb der IR-Spektren dargelegt.

²⁷ Sämtliche Raman-Spektren und zugehörigen I_D/I_G -Verhältnisse sind im Anhang (Kapitel 9.4, Abbildung 9-47 bis Abbildung 9-79 sowie Kapitel 9.10, Tabelle 9-6 bis Tabelle 9-11) aufgeführt.

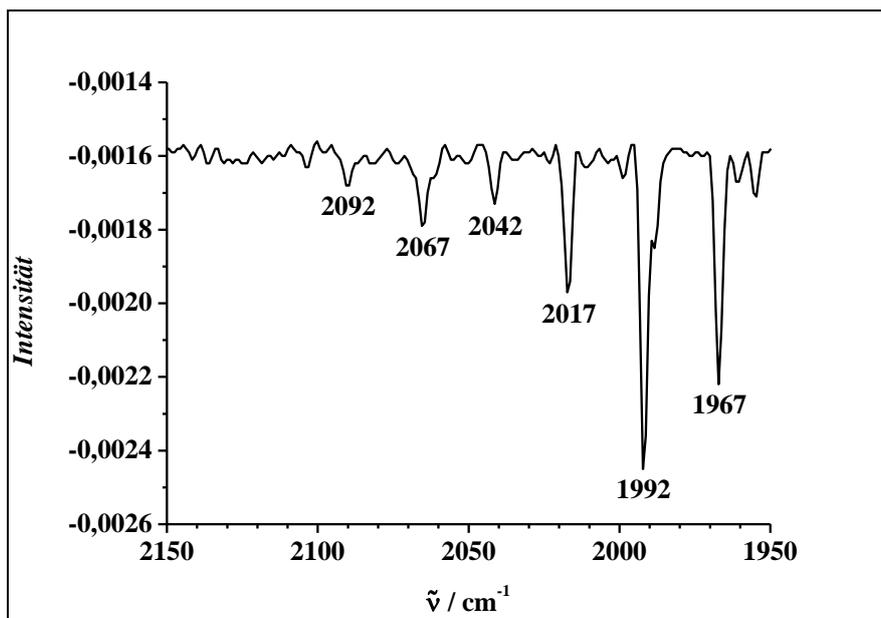


Abbildung 5-27: Durch DRIFTS ermitteltes IR-Absorptionsspektrum an KBr (mit denen durch Feuchte verursachten Banden ^[380,381]).

Die Abbildung 5-27 zeigt das IR-Absorptionsspektrum von KBr in dem für die Untersuchungen festgelegten Wellenzahlbereich von 2150 bis 1950 cm^{-1} . Die Ausprägung der für durch Wasser verursachten Banden bei 2067 cm^{-1} und 1992 cm^{-1} ^[380,381] mit ihren zugehörigen Nebenschwingungen ist bei jeweils um +25 cm^{-1} und -25 cm^{-1} verschobenen Wellenzahlen zu beobachten. Die scharfe Ausbildung der Banden, statt einer breiten Bande wie bspw. in ^[380], ist durch die hohe Sensitivität und Auflösung des verwendeten LN-MCT-Detektors zu erklären.

5.3.4.1 Ausgewählte $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren und -Vergleichselektrokatalysatoren

Entsprechend ^[318] sind mittels der IR-Untersuchung von CO-Adsorbaten an Pt-NP die Facetten-, Kanten- und Eckenausbildung der NP sowie Bindungsmodi des CO abschätzbar. Ebenso kann ein eventueller Trägereinfluss auf diese beobachtet werden ^[318]. Nachfolgend sollen diese Beobachtungen auf eine Auswahl der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten kohlenstoffgeträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -NP erweitert werden, um möglicherweise ein zusätzliches Verständnis für ihre spezifischen, strukturellen Eigenschaften zu erhalten. Auf Grund dessen, dass in den voran gegangenen Kapiteln vor allem C- und OC- geträgerte $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren in den Fokus gerückt sind, sollen diese durch Cu@Pt/C-P4-20 und

Cu@Pt/C-P5-20 hinsichtlich der Potentialwahl während der PR in Bezug zu deren Vergleichselektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 gesetzt werden. Ergänzend wird der Trägermaterialeinfluss anhand von Cu@Pt/OC-P4-20 näher betrachtet. Dazu werden die IR-Absorptionsspektren des CO an den genannten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren in der Abbildung 5-28 im Vergleich zu Pt/C adsorbierten CO sowie Pt/C CO-freien IR-Spektren dargestellt.

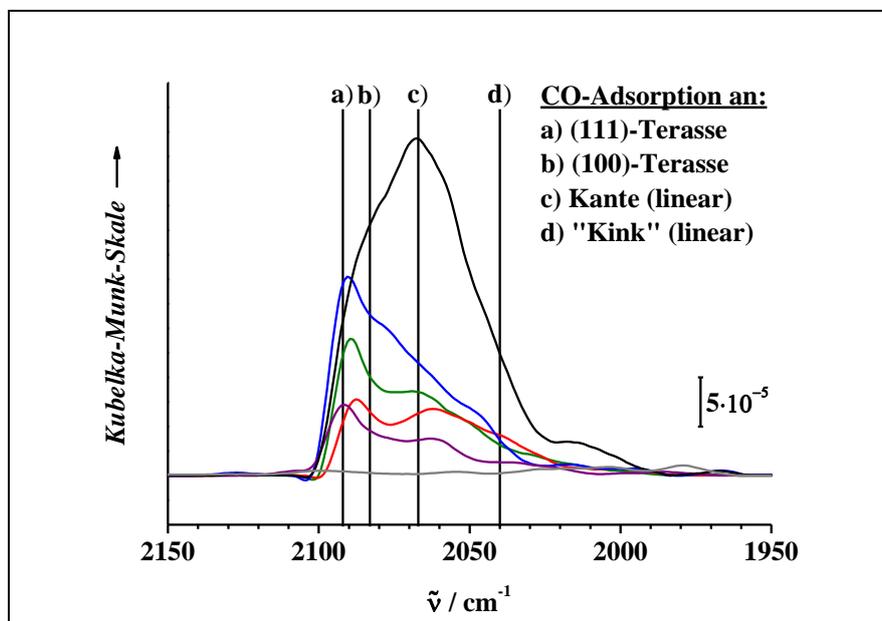


Abbildung 5-28: IR-Absorptionsspektren von an Cu@Pt/C-P4-20 (rot), an Cu@Pt/C-P5-20 (blau), an Cu@Pt/C-C20 (grün), an Cu@Pt/OC-P4-20 (lila) sowie an Pt/C adsorbierten (schwarz) CO mit den spezifischen CO-Bandenlagen (schwarze Linien ^[319]) in Bezug zu CO freien Pt/C (grau).

Anhand der Abbildung 5-28 wird zunächst beispielhaft an CO-freien Pt/C (grau) deutlich, dass vor der CO-Zufuhr und damit der Bedeckung der untersuchten NP mit adsorbierten CO, keine entsprechenden oder evtl. durch Feuchte hervorgerufene Banden (s. Kapitel 5.3.4, Abbildung 5-27) nachweisbar sind. Dementsprechend sind die für Pt/C (schwarz), Cu@Pt/C-P4-20 (rot), -P5-20 (blau), -C20 (grün) sowie Cu@Pt/OC-P4-20 (lila) beobachtbaren IR-Banden eindeutig adsorbierten CO zuzuordnen ²⁸. Die im Vergleich zu den Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren signifikant höhere Intensität der IR-Bande von an Pt/C adsorbierten CO ist entsprechend ^[318], der geringen Kristallitgröße sowie homogenen Feinverteilung der Pt-NP auf dem Kohlenstoffträger C zuzuschreiben. Ebenso zeigt diese die für Pt-NP zu erwartenden Charakteristika ^[319], wie sie bereits im Kapitel 5.1.1.2 vorgestellt wurden, welche nun als entsprechende Referenz für die dargestellten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP dienen sollen.

²⁸ Sämtliche IR-Spektren sind im Anhang (Kapitel 9.3, Abbildung 9-28, Abbildung 9-29, Abbildung 9-34 bis Abbildung 9-41) aufgeführt.

Dabei fällt zunächst auf, dass die betrachteten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ gegenüber Pt/C , allgemein weniger kantendominiert sind, sondern in Richtung (111)- und (100)-Flächen tendieren. Dies lässt sich durch ihre höheren Kristallitgrößen erklären, wodurch, in Analogie zu ^[318], entsprechend größere (111)- und (100)-Flächen für adsorbierendes CO zur Verfügung stehen, während die Kanten und Ecken bzw. Ecken im Verhältnis dazu abnehmen und somit mehr CO-Moleküle flächenadsorbiert sind. Dabei ist zu beachten, dass Cu@Pt/C-P4-20 mit der Wellenzahl 2087 cm^{-1} gegenüber Cu@Pt/C-P5-20 (2091 cm^{-1}) und Cu@Pt/C-C20 (2090 cm^{-1}) zu höheren Bindungsenergien des adsorbierten CO auf Grund der kleineren Wellenzahl ^[318] verschoben ist. Ebenfalls auffällig ist, dass sich bei Cu@Pt/C-P4-20 scheinbar eine Mischung aus (111)- und (100)-Flächen ausbildet, während Cu@Pt/C-P5-20 und Cu@Pt/C-C20 zu (111)-Flächen tendieren. Des Weiteren zeigt Cu@Pt/OC-P4-20 mit (2092 cm^{-1}) die vergleichsweise stärkste (111)-Dominanz. Ferner ist zu beobachten, dass bei Cu@Pt/C-P5-20 eine unterliegende Bande für kanten- und „kink“-adsorbiertes CO nur vermutet werden kann. Dahingegen ist bei Cu@Pt/C-C20 , analog Pt-NP , bei 2067 cm^{-1} eine Bande für kantenadsorbiertes CO zu erkennen. Dies trifft ebenso für Cu@Pt/C-P4-20 und Cu@Pt/OC-P4-20 zu. Hier sind diese Banden zu 2062 cm^{-1} bzw. 2063 cm^{-1} verschoben und im Falle des Cu@Pt/C-P4-20 eine Schulter bei 2039 cm^{-1} , welche „kink“-adsorbierten CO zuzuordnen ist ^[319] beobachtbar. Dies lässt für Cu@Pt/C-P4-20 im Vergleich zu den anderen Elektrokatalysatoren bzw. dem Referenzelektrokatalysator Pt/C eine „ausgewogene“, d. h. strukturell definierte vor allem flächen-dominierte NP-Form vermuten.

Dementsprechend lässt sich, in Analogie zu den in Kapiteln 5.3.1 und 5.3.2, mittels Röntgenpulverdiffraktometrie sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie, diskutierten Kern-Schale-Strukturen schließen, dass die Änderung oder das Weglassen eines konstanten Potentials, während der Kern-Schale-NP-Bildung mittels Redoxaustauschreaktion, signifikanten Einfluss auf die Oberflächenstruktur und damit einhergehend auf die Adsorbatanbindungsmöglichkeiten hat. Weiterhin ist deutlich geworden, dass der bisher nur indirekt beobachtete Trägereinfluss (s. Kapitel 5.3.1.3, 5.3.2 und 5.3.3), während der PR bzw. CR, ebenfalls Änderungen im Adsorptionsverhalten der Cu@Pt-NP und dadurch der Kern-Schale-NP-Ausbildung zur Folge hat.

5.3.4.2 Temperatur-programmierte DRIFTS

Anhand der Untersuchungen mittels Temperatur-programmierter DRIFTS (TPDRIFTS) an Pt/C und Cu@Pt/C-P4-20 adsorbierten CO sollen weitere Struktureinflüsse sowie die Pt-CO-Koordination betrachtet werden. Hierzu wird in Analogie zu ^[320,337] die temperaturabhängige CO-Adsorption zunächst an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (s. Abbildung 5-29) und anschließend an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (s. Abbildung 5-30) betrachtet.

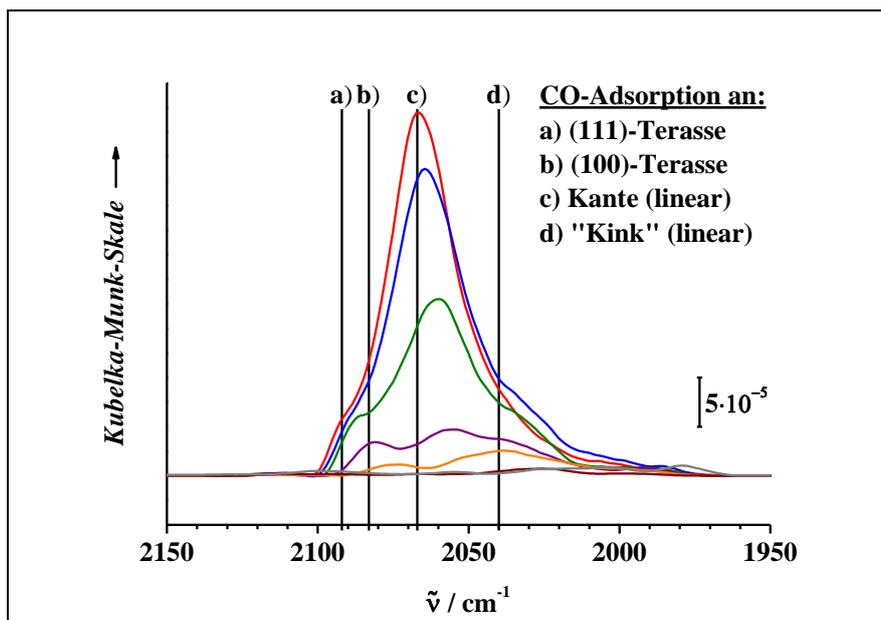


Abbildung 5-29: IR-Absorptionsspektren von an Pt/C adsorbierten CO bei 25 °C (rot), 50 °C (blau), 75 °C (grün), 100 °C (lila), 125 °C (orange) und 150 °C (braun) mit den spezifischen CO-Bandenlagen (schwarze Linien ^[319]) in Bezug zu CO freien Pt/C bei 25 °C (grau).

Die Abbildung 5-29 zeigt bei 25 °C (rot) die bereits in den Kapiteln 5.1.1.2 und 5.3.4.1 dargelegte kanten-dominierte CO-Adsorption (2067 cm^{-1}). Bei 2092 cm^{-1} und 2035 cm^{-1} , als schwache Schultern, ist die (111)-Flächen- bzw. „Kink“-Anbindung des CO an die Pt-NP auszumachen. In Übereinstimmung mit ^[319,337] ist keine 2-fach oder 3-fach Anbindung des CO feststellbar, sondern lediglich die lineare Einfachanbindung. Dies ändert sich auch nicht während der Temperaturerhöhung bis 125 °C (orange). Allerdings ist mit steigender Temperatur eine Verschiebung der Banden zu niedrigeren Wellenzahlen zu erkennen sowie eine Verringerung der Intensitäten, vor allem der kanten-dominierten Bande. So verschiebt sich diese bspw. bei 50 °C (blau) zu 2064 cm^{-1} , für 75 °C (grün) zu 2060 cm^{-1} und bei 100 °C (lila) zu 2056 cm^{-1} , während sie bei 125 °C minimal als Schulter der „kink“-dominierten Bande (2040 cm^{-1}) zu erkennen ist. Ähnliches ist für die (111)-Bande zu beobachten, welche jedoch bei 100 °C nicht mehr nachweisbar ist. Dahingegen ist die Bande für (100)-flächenadsorbiertes CO weiterhin erkennbar. Ausgehend von den Ergebnissen durch ^[337] in

Bezug auf die Bindungsenergien (BE) von adsorbierten CO ($BE_{\text{Fläche}} < BE_{\text{Kante}} < BE_{\text{Kink}}$) sowie der entsprechenden Wellenzahlenfolge $\tilde{\nu}_{\text{Fläche}} > \tilde{\nu}_{\text{Kante}} > \tilde{\nu}_{\text{Kink}}$ ist eine Abschätzung reaktiver Zentren in Bezug auf die elektrochemische Aktivität möglich ^[337,382]. Neben den dargelegten, strukturellen Eigenschaften ist für Pt-NP adsorbiertes CO ebenso bekannt, dass Größeneffekte bzw. Partikelgrößenverteilungen einen signifikanten Einfluss haben können ^[383], welche jedoch nicht zwangsläufig von den zuvor beschriebenen, strukturellen Eigenschaften unterscheidbar sind ^[337].

Des Weiteren kann die allgemein in Abbildung 5-29 erkennbare Abnahme der Bandenintensitäten während der Temperaturerhöhung der Desorption von CO zugeordnet werden ^[320]. Auf Grund dessen ist, unter Bezugnahme auf die anhand der Abbildung 5-29 angestellten Überlegungen, die Wellenzahlfolge $\tilde{\nu}_{(111)} > \tilde{\nu}_{(100)} > \tilde{\nu}_{\text{Kante}} > \tilde{\nu}_{\text{Kink}}$ und somit die BE-Reihenfolge $BE_{(111)} < BE_{(100)} < BE_{\text{Kante}} < BE_{\text{Kink}}$ festlegbar.

In der Abbildung 5-30 sind die IR-Spektren von an Cu@Pt/C-P4-20 adsorbierten CO, der durchgeführten TPDRIFTS-Untersuchung, dargestellt.

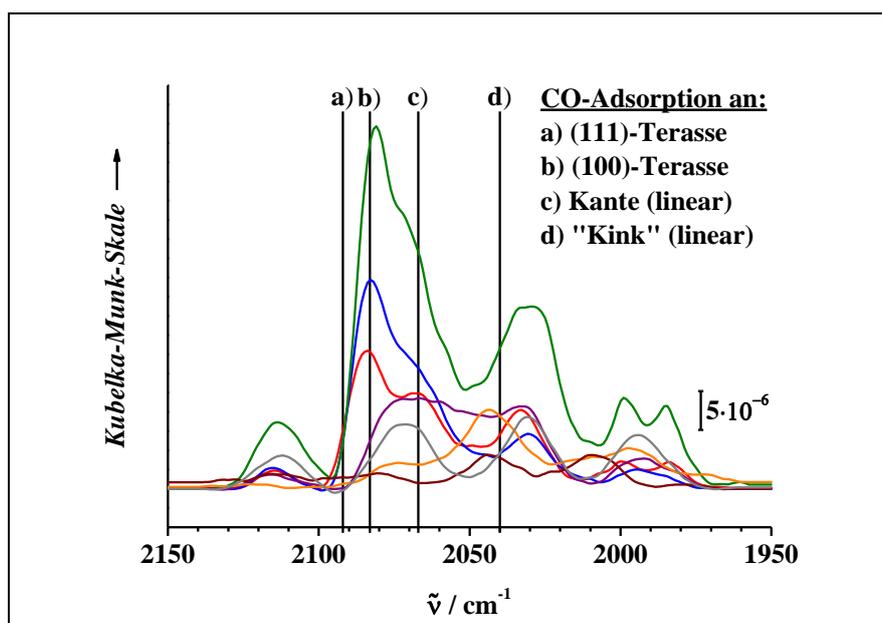


Abbildung 5-30: IR-Absorptionsspektren von an Cu@Pt/C-P4-20 adsorbierten CO bei 25 °C (rot), 50 °C (blau), 75 °C (grün), 100 °C (lila), 125 °C (orange) und 150 °C (braun) mit den spezifischen CO-Bandenlagen (schwarze Linien ^[319]) in Bezug zu CO freien Cu@Pt/C-P4-20 bei 25 °C (grau).

Anhand der Abbildung 5-30 ist zunächst festzustellen, dass ein signifikanter Einfluss von Feuchte im zugemischten KBr im Bereich 2010 - 1960 cm^{-1} sichtbar ist (s. Kapitel 5.3.4, Abbildung 5-27). Die Bande zwischen 2130 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} ist, in Analogie zu den durch ^[384-387] an verschiedenen NP-Träger-Systemen untersuchten „Spillover“-Effekten, Koh-

lenstoffträger adsorbierten CO zuzuordnen. Auf Grund dessen werden die beiden genannten Bereiche im Folgenden nicht näher betrachtet.

Die Abbildung 5-30 zeigt bei 25 °C (rot) die bereits diskutierten flächen-dominierten Charakteristika für Cu@Pt/C-P4-20 (s. Kapitel 5.3.4.1). Zusätzlich wird die tendenziell (100)-dominierte CO-Adsorption deutlich. Die (100)-Bande nimmt außerdem an Intensität über 50 °C (blau) zu 75 °C (grün) zu, bevor diese ab 100 °C (lila) nicht mehr eindeutig nachzuweisen ist. Dafür sind eine kanten- und „kink“-dominierte Bande des adsorbierten CO bei 100 °C und eine „kink“-dominierte Bande bei 125 °C (orange) zu beobachten. Dies impliziert, dass die CO-Desorption im Vergleich zu Pt/C erst bei höheren Temperaturen stattfindet, wobei zunächst flächen-adsorbiertes, dann kanten- und schließlich „kink“-adsorbiertes CO abgegeben wird. Demnach ist prinzipiell mehr Energie notwendig, um das CO zu desorbieren. Gestützt wird diese Annahme durch die Verschiebung der (100)-Bande hin zu niedrigeren Wellenzahlen, also höheren BE. Dies könnte weiterhin ein Indiz für verstärkt auftretende Größeneffekte sein ^[383], durch die wiederum die strukturelle Stabilisierung (s. Kapitel 5.3.1.3) einer „großflächigen“ (100)-Fläche möglich wird, wodurch mehr Cu-Atome auf die Pt-Schale mittels kompressibler Effekte einwirken könnten. Untermuert wird diese Annahme durch die mittels der XPS (s. Kapitel 5.3.2) ermittelten Cu/Pt-Atomverhältnisse und deren Interpretation sowie den in den XRD gezeigten Reflexverschiebungen hin zu Cu (s. Kapitel 5.3.1).

Ferner besteht die Möglichkeit, dass CO neben den Desorptionvorgängen mit steigender Temperatur zunächst teilweise von der (100)-Fäche sowie den Kanten hin zu den „Kinks“ migriert ^[388]. Dies könnte anhand von weiterführenden *in-situ* IR-elektrochemischen Untersuchungen genauer betrachtet werden und dadurch detaillierten Aufschluss über mechanistische Vorgänge an den Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren zugänglich machen.

5.4 Elektrochemische Charakterisierung der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren

In diesem Kapitel werden die zuvor spektroskopisch und morphologisch charakterisierten kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren (s. Kapitel 5.3) hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften betrachtet.

Dazu wird im Rahmen der zykovoltammetrischen Untersuchungen zunächst auf den elektrochemischen Nachweis der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur eingegangen bevor anschließend bspw. der Einfluss des gewählten Potentials, der Zeitdauer sowie des Kohlenstoffträgermaterials während der PR betrachtet wird. Danach wird auszugsweise auf die Besonderheiten der elektrochemischen CO-Oxidationen eingegangen, gefolgt von den Betrachtungen zur elektrokatalytischen ORR-Aktivität der hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren. Abschließend wird anhand ausgewählter Elektokatalysatoren auf die OER sowie MOR eingegangen.

In diesem Kapitel sind sämtliche dargestellten Potentiale „vs. RHE“ angegeben. Falls davon abgewichen wird, geschieht dies unter Angabe der entsprechenden Referenzelektrode (RE).

5.4.1 Zykovoltammetrische Charakterisierung

5.4.1.1 Elektrochemischer Nachweis der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur

Ausgehend von den im Kapitel 5.3.2 dargelegten Sachverhalten zur $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur, welche mittels der röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden konnte wird nachfolgend, stellvertretend an Cu@Pt/C-P4-20 , auf den dadurch möglichen elektrochemischen Nachweis mittels Zykovoltammetrie eingegangen. Hierzu werden vor den Aktivierungszyklen zusätzlich drei ZV analog zu den üblichen drei Charakterisierungs-ZV aufgenommen (s. Kapitel 4.4.2.1). Dabei wird die Eigenschaft des Cu ausgenutzt sich in sauren Medien aufzulösen. Dies ist durch die signifikante Ausprägung eines oder mehrerer Cu-Oxidationspeaks während der zykovoltammetrischen Untersuchungen (s. Kapitel 5.2.1.2) verfolgbar. Die Abbildung 5-31 zeigt die ZV vor und nach den Aktivierungszyklen von Cu@Pt/C-P4-20 sowie zum Vergleich von Cu@Pt/C-P4-10 .

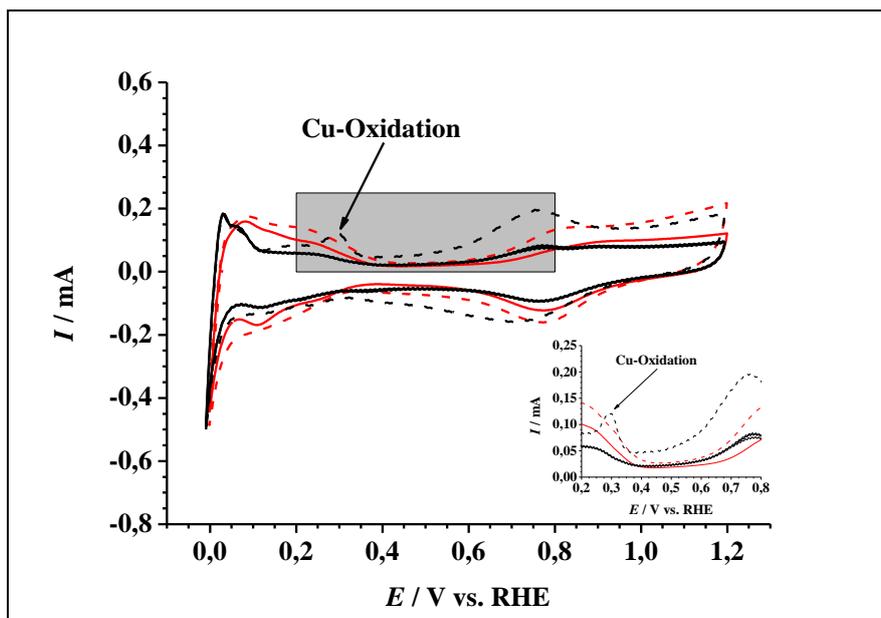


Abbildung 5-31: ZV als elektrochemischer Nachweis der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (rot-gestrichelt: vor Aktivierung; rot: nach Aktivierung) sowie zum Vergleich der nicht geschlossenen $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur am Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-10 (schwarz-gestrichelt: vor Aktivierung; schwarz: nach Aktivierung) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($\nu = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des möglichen Kupferoxidationsbereichs.

Angesichts der Abbildung 5-31 ist zu erkennen, dass weder vor noch nach den Aktivierungszyklen bei Cu@Pt/C-P4-20 (rot-gestrichelt bzw. rot) eine Cu-Oxidation^[217,371,372] im Bereich von 0,200 V bis 0,800 V zu beobachten ist. Die typischen Pt-Charakteristika^[61,64,73,283] sind ähnlich den Pt-ZV des Referenzelektrokatalysators Pt/C (s. Kapitel 5.1.2.1) zu verfolgen. Im Vergleich dazu zeigt Cu@Pt/C-P4-10 vor den Aktivierungszyklen eine signifikante Cu-Oxidation (0,300 V), wodurch nicht geschlossene Pt-Schalen impliziert werden sowie auf dem Träger möglicherweise noch frei liegende Cu-NP. Demnach ist die PR nicht vollständig verlaufen.

In Bezugnahme zu dem im Kapitel 5.3.2 diskutierten XPS weist somit die Abwesenheit entsprechender Cu-Oxidationspeaks sowie die Anwesenheit Pt-charakteristischer ZV bei Cu@Pt/C-P4-20 die geschlossenen Pt-Schalen nach. Durch den Vergleich mit dem zugehörigen XRD wird weiterhin deutlich, dass die typische Pt-Reflexverschiebung hin zu höheren 2θ (s. Kapitel 5.3.1) zusammen mit dem eben dargelegten elektrochemischen Eigenschaften, ebenso die Aussage zur erfolgreichen $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Strukturausbildung erlaubt.

Somit kann bereits durch das Betrachten des jeweiligen XRD und dem zugehörigen ZV, explizit vor der Aktivierung, eine Einschätzung auf die Ausbildung der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur eines hergestellten Elektrokatalysators erfolgen und wird entsprechend auf sämtliche nachfolgende Elektrokatalysatoren als Prüfverfahren angewendet. Die entsprechenden ZV vor den

jeweiligen Aktivierungszyklen sind im Anhang (s. Kapitel 9.5) nachzuschlagen Die üblichen Charakterisierungs-ZV werden nach den Aktivierungszyklen aufgenommen und im Folgenden dargestellt und diskutiert.

5.4.1.2 Potentialabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion

Nachdem auf den elektrochemischen Nachweis zur $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur eingegangen worden ist, wird nun analog den entsprechenden röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen (s. Kapitel 5.3.1.1), zunächst der Einfluss des angelegten Potentials während der PR auf die kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren untersucht. Die Abbildung 5-32 zeigt hierzu die Charakterisierungs-ZV der durch die Potentiale P1 bis P6 ($t_{\text{PR}} = 20$ min) hergestellten und Vulcan XC72 geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.

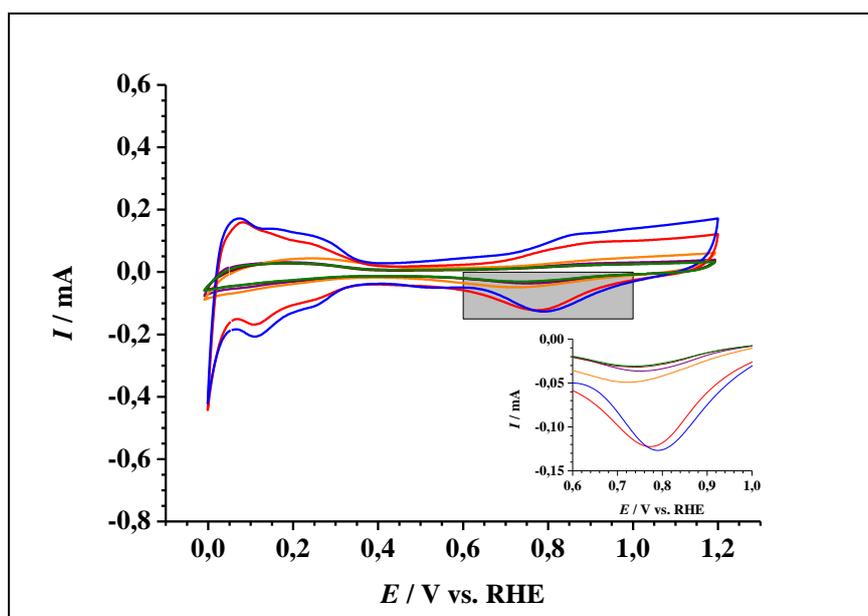


Abbildung 5-32: ZV der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 (lila), $-P2-20$ (orange), $-P3-20$ (braun), $-P4-20$ (rot), $-P5-20$ (blau) und $-P6-20$ (grün) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($\nu = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Pt-O-Reduktionsbereichs.

In Übereinstimmung mit den im Kapitel 5.3.1.1 gezeigten zugehörigen XRD wird auch anhand der in Abbildung 5-32 dargestellten ZV deutlich, dass das angelegte Potential während der PR einen signifikanten Einfluss auf die kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -NP hat. Hierbei zeigen die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 (lila), $-P2-20$ (orange), $-P3-20$ (braun) und $-P6-20$ (grün) ähnliche ZV-Verläufe auf, welche durch gering ausgeprägte Pt-Charakteristika gekennzeichnet sind. So weisen diese zwar bspw. den H-Adsorptions- und -Desorptionsbereich in etwa zwischen 0,000 V bis 0,350 V schwach ausgeprägt auf. Im Ver-

gleich zu Pt/C jedoch wesentlich schwächer und weniger spezifisch ausgebildet (s. Kapitel 5.1.2.1). Analoges ist bei ihren Pt-O-Oxidations- und -Reduktionsbereichen zu beobachten, wobei der Pt-O-Reduktionsbereich zusätzlich in Richtung negativerer Potentiale gegenüber Pt/C verschoben ist (s. Abbildung 5-32, vergrößerte Darstellung).

Dahingegen zeigen die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot) und -P5-20 (blau) ausgeprägte Pt-Charakteristika ^[61,64,73,283], welche jedoch gegenüber dem Referenzelektrokatalysator Pt/C abweichende Ausprägungen aufweisen. So fällt zunächst auf, dass der H-Adsorptions- und -Desorptionsbereich zwar deutlich ausgeprägt ist. Im Vergleich zu Pt/C (s. Kapitel 5.1.2.1) ist eine eindeutige Facettenzuordnung in diesem Bereich (0,000 V bis 0,350 V) jedoch nicht möglich. Dieses Phänomen ist bei einer Vielzahl unterschiedlicher Kern-Schale-NP häufig zu beobachten ^[196,251,253,254,256,259,260,262] und kann durch die Kernmetall- und Kernstruktureffekte (s. Kapitel 3.1.3.3), welche eine Änderung der Gitter-Parameter zur Folge haben, erklärt werden. Hierdurch ist auch die beobachtbare Verschiebung des Pt-O-Reduktionspeaks in Richtung höherer Potentiale zu begründen, welche ebenfalls durch die Änderung der Gitter-Parameter, genauer der kompressiblen Verformung des Pt-Gitters auf Grund der unterliegenden Cu-Atome (s. Kapitel 3.1.3.3), zu Stande kommt. Dies kann, wie im Kapitel 5.3.1.1 an den entsprechenden XRD gezeigt, durch die Verschiebung der Pt-Reflexe in Richtung größerer 2θ nachgewiesen werden. Daraus ist ableitbar, dass für die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 und -P5-20 eine gegenüber Pt/C gesteigerte, elektrokatalytische ORR-Aktivität zu erwarten ist ^[253,389]. Gestützt wird diese Annahme zusätzlich in Bezugnahme zu den im Kapitel 5.3.1.1 diskutierten XRD, anhand derer für Cu@Pt/C-P4-20 die stärkste kompressible Verformung nachgewiesen wurde, sowie den im Kapitel 5.3.4 dargelegten DRIFTS-Untersuchungen, welche für Cu@Pt/C-P4-20 eine (111)- bzw. vorrangig (100)-Flächen dominierte Ausprägung nahe legen. Auf Grund dessen wird, in Analogie zum Kapitel 5.3, im weiteren Verlauf das Potential P4 verwendet, während nachfolgend der Einfluss der jeweiligen t_{PR} sowie des Kohlenstoffträgermaterials auf die PR untersucht wird.

5.4.1.3 Zeitabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion

Nachdem der Potentialeinfluss im Kapitel 5.4.1.2 betrachtet und das Potential P4 für die PR festgelegt worden ist, soll nun zunächst die Auswirkung unterschiedlicher Zeitdauern der PR auf die $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -NP-Bildung betrachtet werden. Dazu wird die PR mit der $t_{PR} = 10$ min sowie 20 min bis 120 min in 20-Minutenschritten durchgeführt. Zur besseren Übersicht sind

in Abbildung 5-33, in Bezug auf ihre Reflexverschiebungen und Kristallitgrößen (s. Kapitel 5.3.1.2), vier ausgewählte Elektrokatalysatoren dargestellt. Auf Cu@Pt/C-P4-10 wird nicht näher eingegangen, da dieser in den ZV vor der Aktivierung deutliche Cu-Oxidationspeaks aufweist und folglich keine gänzlich geschlossenen Pt-Schalen vorhanden sind bzw. von einer unvollständigen PR auszugehen ist (s. Kapitel 5.4.1.1, Abbildung 5-31)²⁹. Eine t_{PR} von 10 min bei dem Potential P4 ist demnach nicht ausreichend, um Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Strukturen unter den gegebenen Bedingungen zuverlässig herzustellen.

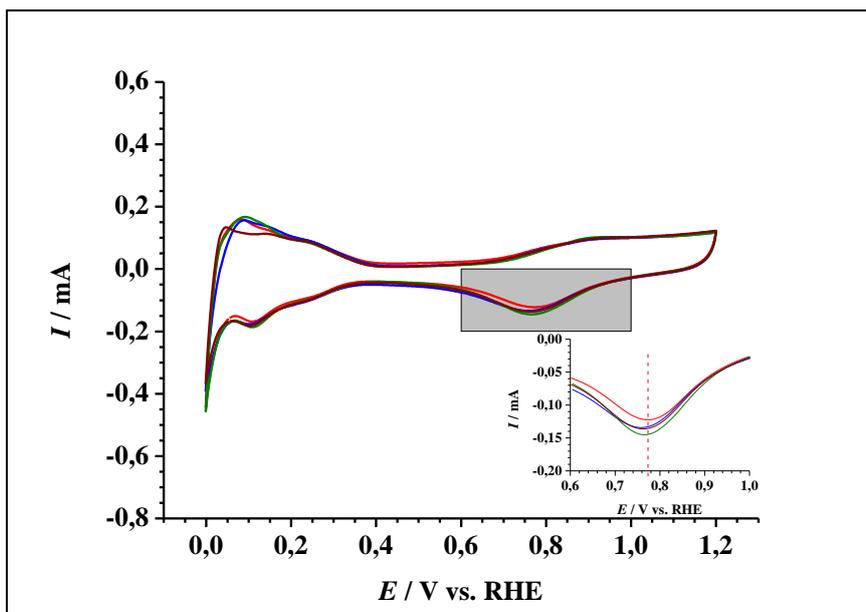


Abbildung 5-33: ZV der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), -P4-40 (blau), -P4-60 (grün) und -P4-120 (braun) in N₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($\nu = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Pt-O-Reduktionsbereichs (Lage des Pt-O-Reduktionsmaxima von Cu@Pt/C-P4-20: rot gestrichelt).

Die Abbildung 5-33 zeigt für Cu@Pt/C-P4-20 (rot) den bereits zuvor im Kapitel 5.4.1.2 beschriebenen und erläuterten ZV-Verlauf. Cu@Pt/C-P4-40 (blau) und -P4-60 (grün) weisen ähnliche ZV auf, wobei ihre Pt-O-Reduktionspeaks (s. Abbildung 5-33, vergrößerte Darstellung) mit zunehmender t_{PR} in Richtung negativerer Potentiale verschoben werden. Dieser Trend setzt sich bis Cu@Pt/C-P4-120 (braun) zunehmend fort³⁰. Außerdem ist bei Cu@Pt/C-P4-120 im Bereich der H-Adsorption und -Desorption wieder eine geringfügige Facettenunterscheidung möglich. So sind schwache Peaks im Bereich von Pt(110)^[283] und Pt(111) bzw. Pt(100)^[61,64,73] erkennbar. Dies ist vermutlich durch eine ab $t_{PR} > 60$ min einsetzende verstärkte Pt-Abscheidung auf dem Trägermaterial sowie Anwachsen der Pt-

²⁹ Sämtliche ZV von Cu@Pt/C-P4-10, vor wie nach den Aktivierungszyklen, sind zusätzlich ggf. im Anhang (Kapitel 9.5, Abbildung 9-104 und Abbildung 9-105) nachzuschlagen.

³⁰ Sämtliche ZV der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-10 bis -P4-120 sind im Anhang (Kapitel 9.5, Abbildung 9-98 und Abbildung 9-99 sowie Abbildung 9-104 bis Abbildung 9-115) nachzuschlagen.

Schichtdicken erklärbar, wie bereits im Kapitel 5.3.1.2 anhand der XRD in Bezug zu ^[375] erläutert worden ist. Daraus lässt sich schließen, dass der elektrochemische $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Charakter, speziell der kompressible Verformungseffekt, mit zunehmender t_{PR} abnimmt. Demnach ist für Cu@Pt/C-P4-20 die vergleichsweise höchste elektrokatalytische ORR-Aktivität zu erwarten. Die entsprechenden durch CR hergestellten kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Vergleichselektrokatalysatoren folgen vergleichbaren, aber nicht immer ähnlich eindeutigen Tendenzen, was durch die im Vergleich zur PR, unspezifischer ablaufenden CR zu erklären ist. Weiterhin sind i. d. R. ihre jeweiligen Pt-O-Reduktionspeaks in Bezug zu Pt/C geringer verschoben ³¹.

5.4.1.4 Trägerabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion sowie Vergleich mit den entsprechenden chemischen Redoxaustauschreaktionen

In Analogie zu den im Kapitel 5.3.1.3 diskutierten XRD sollen nun, neben der Trägermaterialabhängigkeit der PR (Potential P4, $t_{PR} = 20$ min), die jeweils zugehörigen durch CR hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Vergleichselektrokatalysatoren dargestellt und in Bezug gesetzt werden. Hierfür sind in Abbildung 5-34 die zugehörigen ZV gezeigt.

³¹ Die entsprechenden ZV der durch CR hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Vergleichselektrokatalysatoren sind im Anhang (Kapitel 9.5, Abbildung 9-122 und Abbildung 9-135) nachzuschlagen.

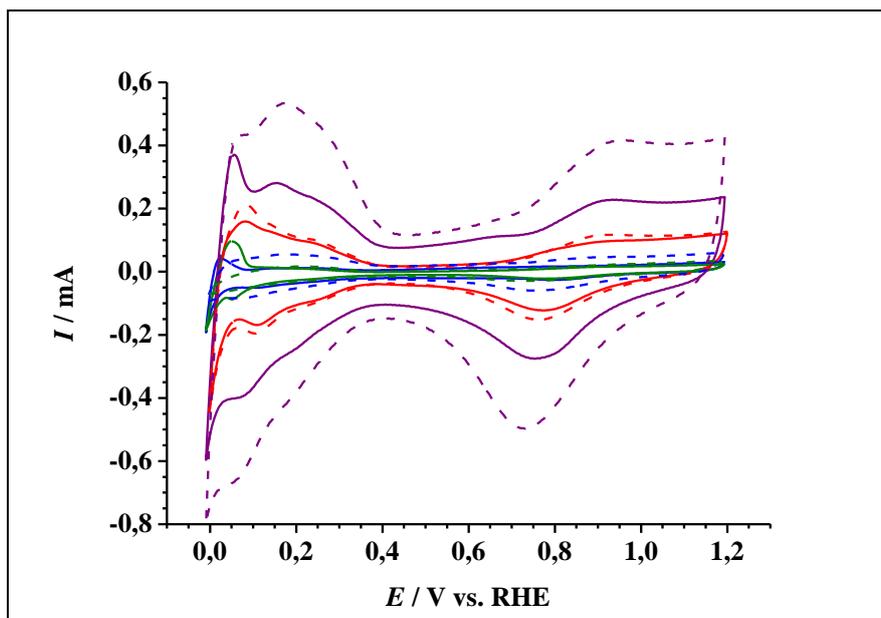


Abbildung 5-34: ZV der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) in Gegenüberstellung zu ihren Vergleichselektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot-gestrichelt), Cu@Pt/OC-C20 (blau-gestrichelt), Cu@Pt/CNT-C20 (grün-gestrichelt) und Cu@Pt/OCNT-C20 (lila-gestrichelt) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Die in Abbildung 5-35 gezeigten ZV für die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) sowie deren Vergleichselektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot-gestrichelt), Cu@Pt/OC-C20 (blau-gestrichelt), Cu@Pt/CNT-C20 (grün-gestrichelt) und Cu@Pt/OCNT-C20 (lila-gestrichelt) zeigen ähnliche Charakteristika, wie die bereits zuvor diskutierten ZV der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren (s. Kapitel 5.4.1.2 und 5.4.1.3).

Weiterhin sind in Übereinstimmung mit den im Kapitel 5.3.1.3 anhand der entsprechenden XRD diskutierten Reflexverschiebungen, die Pt-O-Reduktionspeaks der durch PR hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren gegenüber ihren jeweiligen Vergleichselektrokatalysator zu positiveren Potentialen verschoben. Dabei ist in Abhängigkeit vom Kohlenstoffträgermaterial, sowohl für die mittels PR als auch durch CR hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren, näherungsweise die Reihenfolge $\text{C} > \text{OC} > \text{OCNT} \approx \text{CNT}$ zu beobachten. Des Weiteren ist für Cu@Pt/C-P4-20, in Übereinstimmung mit den anhand der entsprechenden röntgenpulverdiffraktometrischen und DRIFTS-Untersuchungen nachgewiesenen stärksten Ausprägung des kompressiblen Verformungseffekts (s. Kapitel 5.3.1.3 und 5.3.4), die positivste Verschiebung des Pt-O-Reduktionspeaks erkennbar. Dies stimmt ebenso mit den im Kapitel 5.3.3.1 angestellten Beobachtungen hinsichtlich der morphologischen Eigenschaften der Trägermaterialien nach der erfolgten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Bildung und deren anschei-

nende Einflussnahme auf die $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Strukurbildung überein. Gestützt wird diese Annahme durch die mittels der XPS betrachteten Cu/Pt-Atomverhältnisse (s. Kapitel 5.3.2) sowie den bereits erwähnten beobachteten Reflexverschiebungen in den entsprechenden XRD (s. Kapitel 5.3.1.3).

Basierend auf den soeben formulierten Überlegungen und zur Veranschaulichung des Einflusses der Herstellungsmethode auf die $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Eigenschaften sind in Abbildung 5-35 stellvertretend nochmals der Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20, dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 in Gegenüberstellung zum Referenzelektrokatalysator Pt/C separat dargestellt.

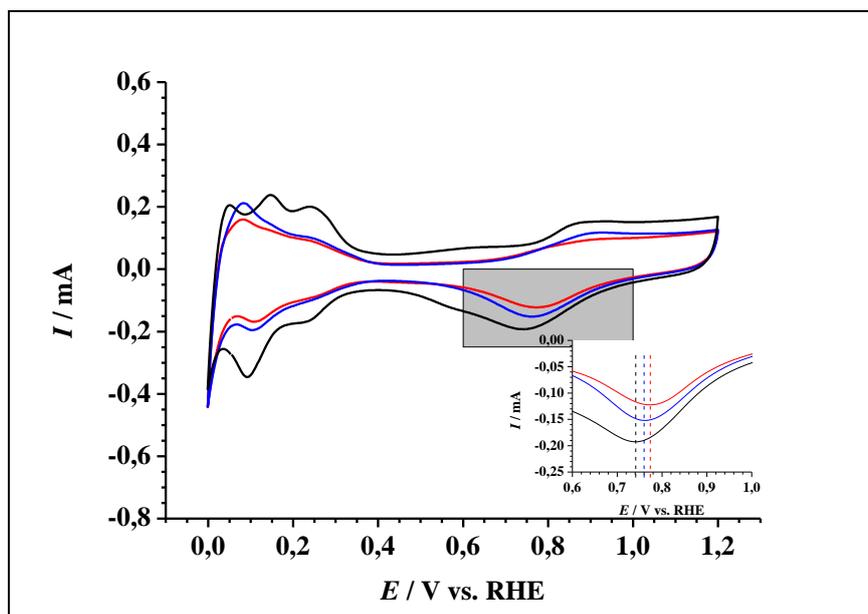


Abbildung 5-35: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (rot) und seines Vergleichselektrokatalysators Cu@Pt/C-C20 (blau) sowie des Referenzelektrokatalysators Pt/C (schwarz) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($\nu = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Pt-O-Reduktionsbereichs (Lage des Pt-O-Reduktionsmaxima: Cu@Pt/C-P4-20 (rot gestrichelt); Cu@Pt/C-C20 (blau-gestrichelt); Pt/C (schwarz-gestrichelt)).

Die Abbildung 5-35 verdeutlicht die positive Potentialverschiebung des Pt-O-Reduktionspeaks im Vergleich zu Pt/C (schwarz) von Cu@Pt/C-C20 (blau) hin zu Cu@Pt/C-P4-20 (rot). Dies geht einher mit den bereits dargelegten kompressiblen Verformungseffekten der kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -NP (s. Kapitel 5.3.1 und 5.3.2).

5.4.1.5 Hochtemperaturbehandlung

Einhergehend mit den im Kapitel 5.3.1.4 angesprochenen strukturellen Einfluss einer Hochtemperaturbehandlung auf Cu@Pt/C-P4-20 sowie dessen durch die CR hergestelltes Gegenstück Cu@Pt/C-C20, werden nun die elektrochemischen Eigenschaften ihrer hochtemperaturbehandelten Folgeelektrokatalysatoren vorgestellt. Diese sind in Abbildung 5-36, stellvertretend für die auf Cu@Pt/C-P4-20 basierenden, dargestellt.

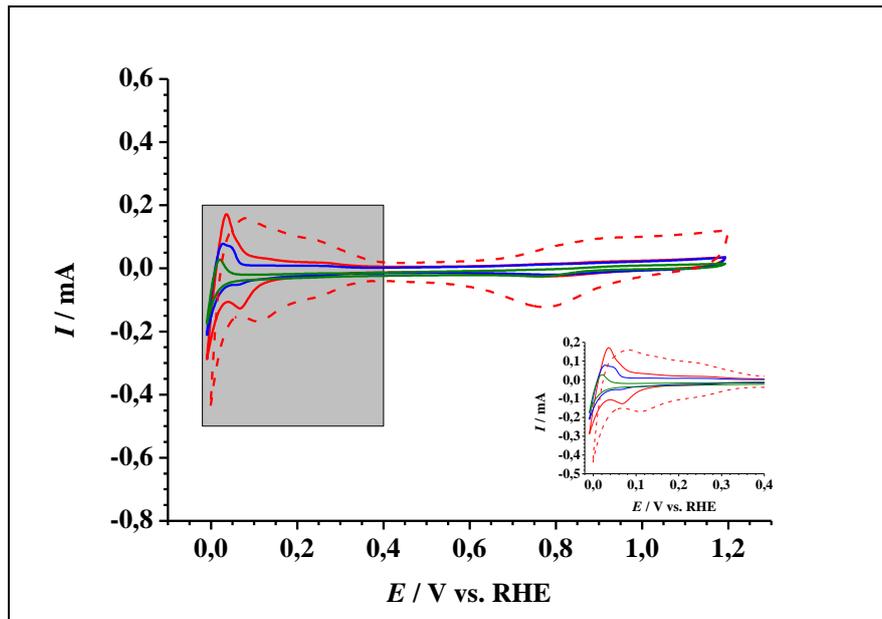


Abbildung 5-36: ZV der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -T800 (blau), -T950 (grün) und Cu@Pt/C-P4-20 (rot-gestrichelt) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des H-Adsorptions- und H-Desorptionsbereichs.

Bei Betrachtung der in Abbildung 5-36 gezeigten ZV ist zu erkennen, dass ausgehend von ihrem Ursprungselektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (rot gestrichelt) mit steigender Temperatur die $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Charakteristika (s. Kapitel 5.4.1.1 bis 5.4.1.4) von Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot) über -T800 (blau) zu -T950 (grün) abnehmen. Besonders gut lässt sich dies im H-Adsorptions- und H-Desorptionsbereich verfolgen. Dahingegen ist der Pt-O-Reduktionsbereich bereits bei 600 °C nur noch schwach ausgeprägt. Diese Beobachtungen lassen sich mit der immer umfassenderen NP-Agglomeration während der Hochtemperaturbehandlung^[376] erklären, welche durch die mit höherer Temperatur einhergehenden steigenden Kristallitgrößen (s. Kapitel 5.3.1.4) nachgewiesen werden konnte. Auf Grund dessen ist für die hochtemperaturbehandelten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren eine geringere elektrokatalytische ORR-Aktivität gegenüber ihrem Ursprungselektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 zu erwarten. Gestützt wird diese Annahme zusätzlich dadurch, dass Cu@Pt/C-P4-20 gegenüber

dessen hochtemperaturbehandelten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Folgeelektrokatalysatoren, während der röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen die zu höheren 2θ verschobenen Reflexe und somit ausgeprägteren kompressiblen Verformungseffekte zeigt (s. Kapitel 5.3.1.4). Die entsprechenden auf Cu@Pt/C-C20 basierenden, hochtemperaturbehandelten Vergleichselektrokatalysatoren zeigen analoge Tendenzen und sind im Anhang (s. Kapitel 9.5, Abbildung 9-148 bis Abbildung 9-153) aufgeführt.

5.4.2 Kohlenstoffmonoxidoxidationen

Im Folgenden wird auf einige Auffälligkeiten während der elektrochemischen CO-Oxidationen an den durch die PR hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren, eingegangen. Dabei wird vor allem der Einfluss des Potentials, der Trägermaterialien und der Hochtemperaturbehandlung betrachtet. Auf eine erneute Betrachtung der Zeitabhängigkeit der PR wird wegen nur marginaler Veränderungen in den CO-Oxidations-ZV³² gegenüber den voran genannten Parametern abgesehen. Ebenso wird auf eine detaillierte Betrachtung der durch CR hergestellten Vergleichselektrokatalysatoren verzichtet, da diese zwar ebenso $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Strukturen ausbilden (s. Kapitel 5.3.1.3, 5.3.2, 5.4.1.3 und 5.4.1.4), aber wie bereits in Kapitel 5.4.1.3 dargelegt, auf Grund der häufig unspezifisch ablaufenden CR keinen eindeutigen Trends folgen³³.

5.4.2.1 Potentialabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion

Anhand der bereits diskutierten XRD (s. Kapitel 5.3.1.1) sowie ZV (s. Kapitel 5.4.1.2) sind einige signifikante Einflüsse auf Struktur und damit des elektrochemischen Verhaltens der kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -NP in Abhängigkeit von dem angelegten Potential während der PR aufgezeigt worden. Im Folgenden werden mit Hilfe der elektrochemischen CO-Oxidationen vertiefend die spezifischen, morphologischen bzw. strukturellen Charakteristika der hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -NP in Abhängigkeit des PRP untersucht. Die Abbildung 5-37

³² Siehe Anhang (Kapitel 9.6, Abbildung 9-175 und Abbildung 9-178 bis Abbildung 9-183).

³³ Sämtliche ZV zu den CO-Oxidationen, aller durch CR hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren, sind im Anhang (Kapitel 9.6, Abbildung 9-187 bis Abbildung 9-196 und Abbildung 9-200 bis Abbildung 9-202) aufgeführt.

zeigt, basierend auf den anhand der XRD, ZV und DRIFTS erläuterten Überlegungen zur Potentialabhängigkeit der PR (s. Kapitel 5.3.1.1, 5.3.4.1 und 5.4.1.2), die elektrochemischen CO-Oxidationen der kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren, hergestellt mittels der Potentiale P1, P4, P5 und P6 ³⁴.

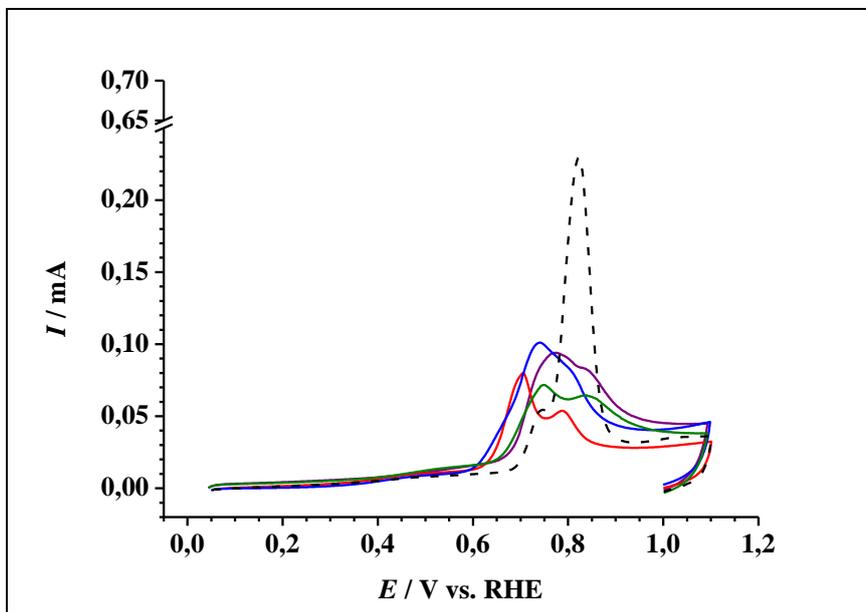


Abbildung 5-37: CO-Oxidation an den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 (lila), $-P4-20$ (rot), $-P5-20$ (blau) und $-P6-20$ (grün) und dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz-gestrichelt) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Die Abbildung 5-37 zeigt, dass die CO-Oxidationspeaks der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 (lila), $-P4-20$ (rot), $-P5-20$ (blau) und $-P6-20$ (grün) im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz-gestrichelt, s. zusätzlich auch Abbildung 3-23, Kapitel 5.1.2.2) signifikant abweichende Formen und Lagen aufweisen. Dies ist in Analogie zu ^[41,253,256] grundlegend der Kern-Schale-Struktur geschuldet und den damit einhergehenden Gitter-Parameter-Änderungen ^[253], welche in den kompressiblen Verformungen der Pt-Schalen begründet sind ^[41,253]. Dies wurde bereits in den Kapitel 5.3.1.1 anhand der in den XRD beobachtbaren, unterschiedlich starken Reflexverschiebungen hin zu höheren 2θ sowie den entsprechenden ZV (s. Kapitel 5.4.1.2) nachgewiesen und diskutiert. In Analogie zu den Ergebnissen von ^[135,256] können die beobachtbaren Verschiebungen und Peakaufspaltungen in Abbildung 5-37, einhergehend mit den röntgenpulverdiffraktometrischen sowie röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen (s. Kapitel 5.3.1 und 5.3.2), als charakteristische CO-Oxidationspeaks für $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Strukturen beschrieben werden. Für alle vier gezeigten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren ist zu beobachten, dass sie im Bereich von 0,350 V

³⁴ Sämtliche ZV zu den CO-Oxidationen aller angewendeten PRP sind im Anhang (Kapitel 9.6, Abbildung 9-172 bis Abbildung 9-177) aufgeführt.

bis 0,600 V einen flachen und breiten Peak aufweisen. Dieser kann, einhergehend mit den Beobachtungen der DRIFTS-Untersuchungen an Cu@Pt/C-P4-20 und -P5-20 (s. Kapitel 5.3.4), „kink“- und kanten-adsorbierten, CO zugeordnet werden ^[135].

Zur Veranschaulichung der beschriebenen charakteristischen Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Charakteristika stellt die Tabelle 5-10 dazu die CO-Oxidationspeaks für die Pt(100)- und Pt(111)-Facetten, entsprechend ^[296] für Pt-NP zugeordnet, sowie deren tendenzielles Intensitätsverhältnis vergleichend dar.

Tabelle 5-10: Gegenüberstellung der Lagen der CO-Oxidationspeaks der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20, -P4-20, -P5-20 sowie -P6-20 und des Referenzelektrokatalysator Pt/C mit deren jeweiligen tendenziellen Intensitätsverhältnissen.

Elektrokatalysator	Pt(111) ^[296]	Pt(100) ^[296]	Tendenzielles Intensitätsverhältnis
Pt/C	0,740 V	0,821 V	(111) << (100)
Cu@Pt/C-P1-20	0,773 V	0,840 V	(111) ≈ (100)
Cu@Pt/C-P4-20	0,705 V	0,788 V	(111) >> (100)
Cu@Pt/C-P5-20	0,741 V	0,799 V	(111) > (100)
Cu@Pt/C-P6-20	0,789 V	0,837 V	(111) ≈ (100)

Die Tabelle 5-10 verdeutlicht, dass bei Cu@Pt/C-P4-20 sowohl der Pt(111)- als auch Pt(100)-CO-Oxidationspeak zu negativeren Potentialen verschoben sind und sich deren tendenzielles Intensitätsverhältnis gegenüber Pt/C entgegengesetzt verhält. Dahingegen verschiebt sich bei Cu@Pt/C-P5-20 lediglich der CO-Oxidationspeak für Pt(100) zu negativeren Potentialen, während sich das Intensitätsverhältnis gegenüber Pt/C weniger vehement umkehrt. Die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 und -P6-20 weisen hingegen für beide CO-Oxidationspeaks eine positivere Potentialverschiebung verglichen mit Pt/C auf und zeigen ein annähernd ausgewogenes Intensitätsverhältnis zwischen Pt(111) und Pt(100). Begründet ist dies vermutlich in der erhöhten Pt-Abscheidung auf den Pt-Schalen bzw. auf dem Kohlenstoffträger während der PR. Bei Cu@Pt/C-P1-20 ist zusätzlich eine verstärkte Cu-Auflösung und damit verringerte Kernmetall- bzw. Kernstruktureffekte in Betracht zu ziehen. Gestützt werden diese Annahmen durch die vergleichsweise geringsten Reflexverschiebungen, in den entsprechenden XRD, sowie Kristallitgrößen der hier diskutierten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren (s. Kapitel 5.3.1.1 und im Anhang Kapitel 9.10, Tabelle 9-13).

Dies unterstreicht, dass die Wahl des PRP entscheidenden Einfluss auf die Kern-Schale-Strukturausbildung hat und deckt sich mit den Beobachtungen durch ^[41]. Laut ^[135] bedeutet eine deutliche Peakseparation, wie bei Cu@Pt/C-P4-20 und z. T. bei -P5-20, weiterhin das Vorhandensein von definierten (111)- und (100)-Flächen sowie wenigen kanten- oder „kink“-basierenden Defektstrukturen. Das entspricht den Beobachtungen der durchgeführten DRIFTS-Untersuchungen und der dabei diskutierten energetischen Stabilisierung der Flächen (s. Kapitel 5.3.4). Diese vergleichsweise großflächig geordneten Strukturen bedeuten wiederum, dass nur wenige Defekte, welche eine hohe BE zwischen Pt und oxygenierten Spezies aufweisen, wie bspw. OOH oder OH, vorhanden sind ^[135]. Dadurch kann in Einklang mit ^[256] eine gesteigerte elektrokatalytische ORR-Aktivität erwartet werden ^[135,256]. Zusätzlich implizieren die Verschiebungen zu negativeren Potentialen von Cu@Pt/C-P4-20 und -P5-20 einen elektronischen Effekt, entsprechend dem im Kapitel 3.1.3.3 dargestellten Ligandeneffekt. Hierbei wirkt dieser möglicherweise mit dem kompressiblen Verformungseffekt kumulativ ^[54,224].

Auf Grund dessen, dass Untersuchungen der CO-Oxidationen in Abhängigkeit von der t_{PR} ³⁵, wie zu Beginn des Kapitel 5.4.2 erwähnt, nur marginale Änderungen aufweisen, wird nachfolgend auf den Trägermaterialeinfluss bei der PR eingegangen.

5.4.2.2 Trägerabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion

Nachdem im vorherigen Kapitel 5.4.2.1 grundlegende $Cu_{Kern}Pt_{Schale}$ -Effekte auf die elektrochemische CO-Oxidation in Abhängigkeit des PRP während der PR eingegangen worden ist, soll nun der Trägermaterialeinfluss (P4 und $t_{PR} = 20$ min), anhand der Kohlenstoffträger C, OC, CNT und OCNT ergänzend betrachtet werden (s. Abbildung 5-38).

³⁵ Siehe Anhang (Kapitel 9.6, Abbildung 9-175 und Abbildung 9-178 bis Abbildung 9-183).

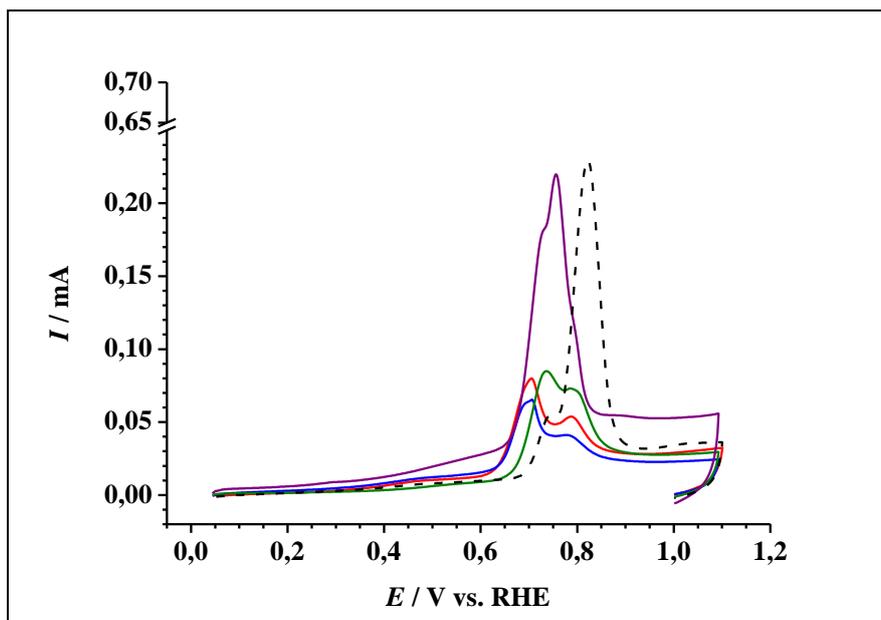


Abbildung 5-38: CO-Oxidation an den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) sowie Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) und dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz-gestrichelt) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Die Abbildung 5-38 zeigt für die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) die bereits dargelegten grundlegenden Kern-Schale-Charakteristika der CO-Oxidationspeaks (s. Kapitel 5.4.2.1). Hierbei fällt jedoch auf, dass die CNT- und OCNT-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ im Vergleich zu den C- und OC-geträgerten, weniger stark verschoben sind und geringere CO-Oxidationspeakseparationen aufweisen. Somit lässt sich für die CNT- und OCNT-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ auf eine vergleichsweise hohe „kink“- und kanten-verursachte Defektanzahl schließen^[135], wodurch eine geringere elektrokatalytische ORR-Aktivität zu erwarten ist^[135,256]. Begründet ist dies vermutlich darin, wie bereits im Kapitel 5.4.1.4 ausführlich dargelegt, dass amorphe Kohlenstoffträgermaterialien gegenüber Nanostrukturierten eine definierte und vorrangig flächen-dominierte Kern-Schale-Strukturausbildung begünstigen. Weiterhin lässt die gegenüber Cu@Pt/C-P4-20 nur etwas geringere CO-Oxidationspeakseparation sowie ähnliche Potentialverschiebung von Cu@Pt/OC-P4-20 darauf schließen, dass dieser ähnlich stark (111)- und (100)-flächen-dominiert ist. Gestützt wird dies durch die entsprechenden DRIFTS-Untersuchungen (s. Kapitel 5.3.4.1). Demnach lässt sich in Abhängigkeit vom verwendeten Kohlenstoffträgermaterial und in Analogie zu den im Kapitel 5.4.1.4 diskutierten Pt-O-Reduktionspeaks für die ORR begünstigenden Kernmetall- und Kernstruktureffekte folgende Reihenfolge vermuten: $\text{C} > \text{OC} > \text{OCNT} \approx \text{CNT}$.

5.4.2.3 Hochtemperaturbehandlung

Abschließend werden die auf Cu@Pt/C-P4-20 basierenden, hochtemperaturbehandelten, kohlenstoff-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren bezüglich ihres elektrochemischen CO-Oxidationsverhaltens untersucht und sind in Abbildung 5-39 dargestellt.

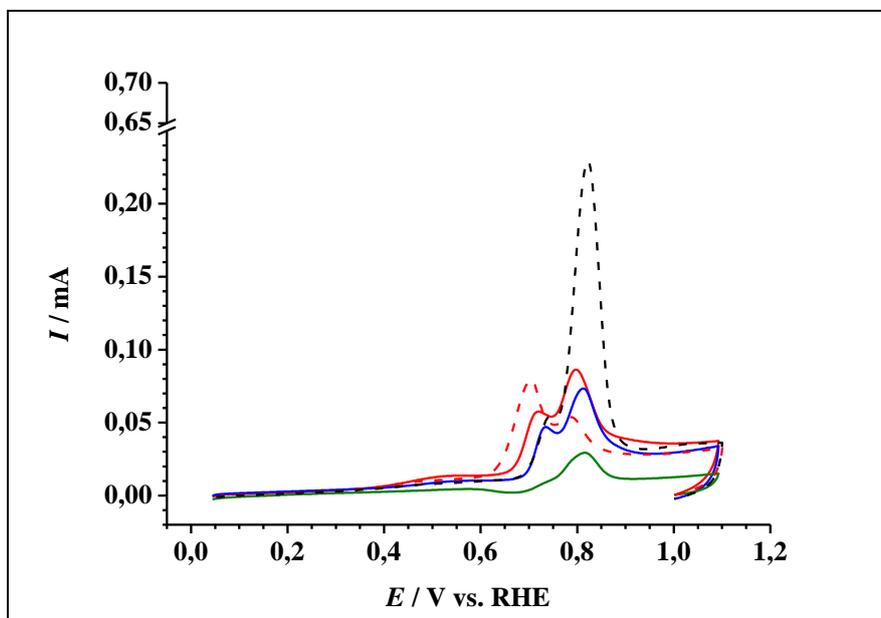


Abbildung 5-39: CO-Oxidation an den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -T800 (blau), -T950 (grün) sowie Cu@Pt/C-P4-20 (rot-gestrichelt) und dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz-gestrichelt) in N₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($\nu = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Die Abbildung 5-39 zeigt, dass die Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren mit zunehmender Temperatur sich von der deutlichen Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Charakteristika (s. Kapitel 5.4.2.1) ihres Ursprungselektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (rot-gestrichelt) zurückentwickeln. So zeigt Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot) zunächst die Intensitätsumkehr der CO-Oxidationspeaks, von $(111) > (100)$ zu $(111) < (100)$, gegenüber Cu@Pt/C-P4-20, bei nur marginalen positiven Potentialverschiebungen. Cu@Pt/C-P4-20-T800 (blau) hingegen zeigt eine dem Pt/C ähnliche Ausbildung, jedoch geringere Intensitäten. Cu@Pt/C-P4-20-T950 (grün) weist nur noch einen verhältnismäßig geringen Einfachpeak für die CO-Oxidation auf. Demnach scheint der Kern-Schale-Charakter mit steigender Temperatur abzunehmen. Dies steht im Einklang mit den bereits im Kapitel 5.3.1.4 diskutierten XRD und Kristallitgrößenänderungen, welche mit steigender Temperatur zunehmen und das Sintern bzw. Agglomerieren der NP implizieren, wodurch zusätzlich auch eine Legierungsbildung möglich ist. Dabei wachsen vor allem die Pt-Schalen an und erklären somit auch den zunehmenden Pt-Charakter der CO-Oxidationen, ohne dabei an die Intensitäten der feinverteilten Pt-NP des Pt/C heranzureichen. Bei

Cu@Pt/C-P4-20-T950 ist schließlich keine Unterscheidung der Facetten mittels CO-Oxidation mehr möglich. Dies deckt sich mit der im H-Adsorptions- und H-Desorptionsbereich beobachtbaren Abnahme der Facettenausbildung (s. Kapitel 5.4.1.5) und legt damit die Ausbildung von Flächen mit hohen, „kink“- und kanten-verursachten, Defektstrukturen nahe (s. Kapitel 5.4.2.1). In Analogie zum Kapitel 5.4.1.5 lässt sich schließen, dass die Hochtemperaturbehandlung des Ursprungselektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 zu einer Verminderung der ORR begünstigenden Kernmetall- und Kernstruktureffekte der entsprechend hergestellten Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600, -T800 und -T950 führen sollte.

5.4.3 Elektrokatalytische Sauerstoffreduktionsreaktionsaktivitäten

Ausgehend von den zuvor umfassend diskutierten, morphologischen und strukturellen Eigenschaften und deren Einfluss auf die elektrochemischen Charakteristika der hergestellten kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren wird im Folgenden auf die elektrokatalytische ORR-Aktivität eingegangen. Hierzu werden für ausgewählte Elektrokatalysatoren deren Polarisationskurven sowie die spezifische bzw. massenspezifische ORR-Aktivität betrachtet³⁶.

5.4.3.1 Potentialabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion

Zuerst sollen die, mittels der Potentiale P1 bis P6, hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren hinsichtlich ihrer elektrokatalytischen ORR-Aktivität untersucht werden. Dazu sind zunächst in der Abbildung 5-40 die entsprechenden Polarisationskurven dargestellt.

³⁶ Die zugehörigen *ECSA* und *SECSA* sind im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-17 bis Tabelle 9-20) aufgeführt. Die entsprechenden, mittels ICP-OES ermittelten, Pt-Massenanteile sowie die sich so ergebenden Pt-Beladungen sind ebenfalls im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1) nachzuschlagen.

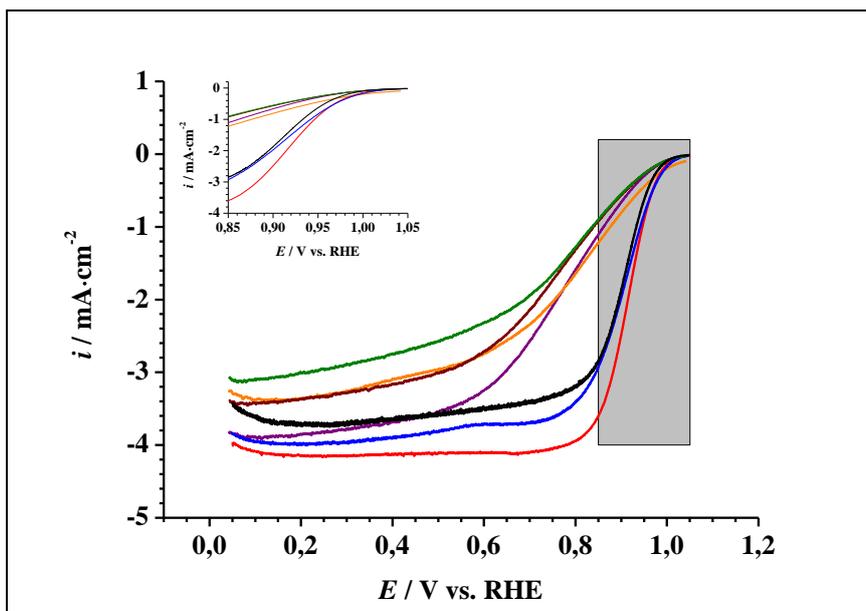


Abbildung 5-40: Polarisationskurven der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 (lila), -P2-20 (orange), -P3-20 (braun), -P4-20 (rot), -P5-20 (blau) und -P6-20 (grün) sowie des Referenzelektrokatalysators Pt/C (schwarz) in O_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs.

Durch die Abbildung 5-40 wird deutlich, dass die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 (lila), -P2-20 (orange), -P3-20 (braun) und -P6-20 (grün) gegenüber Pt/C (schwarz) einen zu negativeren Potentialen verschobenen Onset-Potentialbereich sowie bei höheren Stromdichten liegende und geringer ausgeprägte Diffusionsplateaus aufweisen. Dies entspricht den bereits im Kapitel 5.4.1.2 dargestellten Überlegungen hinsichtlich der gering ausgeprägten Pt-Charakteristika sowie Pt-O-Reduktionspeak-Verschiebungen. Weiterhin kann anhand ihrer Polarisationskurven eine Verschiebung des Reaktionsmechanismus hin zum 2-Elektronen-Reduktionspfad beobachtet werden (s. Kapitel 5.1.2.3) ^[58]. Im Rahmen dessen scheint sich ein „Mischmechanismus“ aus 4-Elektronen-Reduktionspfad, wie er an Pt-NP üblich ist, und 2-Elektronen-Reduktionspfad auszubilden. Hervorgerufen wird dies wahrscheinlich durch verstärkt am Trägermaterial ablaufende Reaktionen auf Grund der unvorteilhaften NP-größen und -verteilungen. Zusätzlich wird am Kohlenstoffträger möglicherweise entstandenes H_2O_2 langsamer umgesetzt als an Pt-NP. Insgesamt ist hierdurch eine elektrokatalytische ORR-Aktivitätsabnahme gegenüber Pt/C zu erwarten (s. Kapitel 3.1.2). Dahingegen weisen die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot) und -P5-20 (blau), die in den Kapiteln 5.3.1, 5.4.1 und 5.4.2 bereits nachgewiesenen, ausgeprägten kompressiblen Verformungseffekte und einhergehenden Kernmetall- sowie Kernstruktureffekte (s. Kapitel 3.1.3.3) auf, wodurch die zu erwartende Onset-Potentialbereich-Verschiebung in Richtung positiverer Potentiale beobachtbar ist. Einhergehend mit der dargelegten Pt-O-Reduktions-Verschiebung in den ent-

sprechenden ZV (s. Kapitel 5.4.1.2) und den ausgeprägten, gegenüber Pt/C in Richtung negativerer Stromdichten verschobenen, Diffusionsplateaus ist folglich mit einer elektrokatalytischen ORR-Aktivitätssteigerung, im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pt/C, zu rechnen. Die Tabelle 5-11 stellt nachfolgend zur Veranschaulichung die spezifischen und massenspezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten (i_s und i_m)³⁷ gegenüber.

Tabelle 5-11: Gegenüberstellung der spezifischen und massenspezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten (i_s und i_m) der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 bis -P6-20 im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pt/C (@ 0,900 V in 0,10 M HClO₄).

Elektrokatalysator	$i_s / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	$i_m / \text{A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$
Pt/C	0,248 ± 0,007	0,128 ± 0,013
Cu@Pt/C-P1-20	0,080 ± 0,021	-
Cu@Pt/C-P2-20	0,071 ± 0,008	-
Cu@Pt/C-P3-20	0,084 ± 0,015	-
Cu@Pt/C-P4-20	0,896 ± 0,051	0,244 ± 0,008
Cu@Pt/C-P5-20	0,322 ± 0,094	0,115 ± 0,051
Cu@Pt/C-P6-20	0,079 ± 0,010	-

Die Tabelle 5-11 verdeutlicht, dass die zuvor mittels der Polarisationskurven abgeschätzten ORR-Aktivitätstrends zutreffen. So weisen die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20, -P2-20, -P3-20 und -P6-20 gegenüber Pt/C signifikant geringere spezifische ORR-Aktivitäten auf, wohingegen Cu@Pt/C-P4-20 und -P5-20 eine gesteigerte spezifische ORR-Aktivität zeigen. Dabei ist besonders Cu@Pt/C-P4-20 hervorzuheben, welcher gegenüber dem Referenzelektrokatalysator Pt/C eine 3,5 fach höhere spezifische sowie nahezu verdoppelte massenspezifische ORR-Aktivität aufweist, bei einer gegenüber Pt/C um 12,15 % verringerten Pt-Beladung³⁸. Dies entspricht den bereits mittels XRD (s. Kapitel 5.3.1), XPS (s. Kapitel 5.3.2), ZV (s. Kapitel 5.4.1) und CO-Oxidation (s. Kapitel 5.4.2) dargelegten, für Cu@Pt/C-P4-20, ausgeprägtesten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Charakter und somit einhergehenden stärksten kompressiblen Verformungseffekten. Auf Grund derer die entsprechenden, weiterführenden Kernmetall- und Kernstruktureffekte (s. Kapitel 3.1.3.3), die gesteigerte elektrokatalytische ORR-Aktivität zur Folge haben.

³⁷ Die zugehörigen *ECSA* und *SECSA* sind im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-17) aufgeführt. Die entsprechenden, mittels ICP-OES ermittelten, Pt-Massenanteile sowie die sich so ergebenden Pt-Beladungen sind ebenfalls im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1) nachzuschlagen.

³⁸ Siehe ICP-OES-Daten im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1).

Der Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 erreicht mit $0,896 \pm 0,051 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ bzw. $0,244 \pm 0,051 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ im Vergleich zu gängigen in der Literatur beschriebenen (s. Kapitel 3.1.3) Legierungen und Kern-Schale-Systemen vergleichbare bzw. gesteigerte elektrokatalytische ORR-Aktivitäten (s. Kapitel 3.1.3.2, Tabelle 3-2 und Tabelle 3-3 sowie Kapitel 3.1.3.3, Tabelle 3-4). Lediglich auf mehrmetallischen Kernen beruhende Kern-Schale-Elektrokatalysatoren erreichen eine noch höhere elektrokatalytische ORR-Aktivität (s. Kapitel 3.1.3.3, Tabelle 3-4), bspw. entlegierte PdCu-NP ^[230] oder IrCu-NP ^[241], hohle Pd₂₀Au-NP ^[259] und AuNi_{0,5}Fe-NP ^[261].

Die elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten, der mittels des Potentials P4 bei unterschiedlichen t_{PR} hergestellten kohlenstoff-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren, entsprechen den im Kapitel 5.4.1.3 angesprochenen Tendenzen und sind im Anhang (s. Kapitel 9.10, Tabelle 9-17 und Tabelle 9-18) ³⁹ aufgeführt. Dabei weisen Cu@Pt/C-P4-40, -P4-60 und -P4-80 zwar mit Cu@Pt/C-P4-20 annähernd vergleichbare spezifische elektrokatalytische ORR-Aktivitäten auf, erreichen diese jedoch nur durch eine gegenüber Pt/C mit zunehmender t_{PR} steigenden Pt-Beladung ⁴⁰, während die ORR-Aktivitäten für Cu@Pt/C-P4-100 und -P4-120 gegenüber Cu@Pt/C-P4-20 schließlich abnehmen.

5.4.3.2 Trägerabhängigkeit der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion

Der Einfluss der einzelnen Kohlenstoffträgermaterialien C, OC, CNT sowie OCNT auf die PR und der daraus resultierenden kohlenstoff-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP wurde bereits spektroskopisch, morphologisch und elektrochemisch mehrfach dargelegt (s. Kapitel 5.3.1.3, 5.3.2, 5.3.4.1, 5.4.1.4 und 5.4.2.2). An dieser Stelle sollen nun die Auswirkungen auf die elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten der hergestellten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren betrachtet werden. Hierzu sind deren Polarisationskurven in Abbildung 5-41 vergleichend dargestellt. Die Polarisationskurven der entsprechenden durch CR erhaltenen Vergleichselektrokatalysatoren im Anhang (Kapitel 9.7, Abbildung 9-227 und Abbildung 9-233 bis Abbildung 9-235) aufgeführt sind.

³⁹ Sämtliche zugehörigen Polarisationskurven sind im Anhang (Kapitel 9.7, Abbildung 9-214, Abbildung 9-217 bis Abbildung 9-222 und Abbildung 9-226 bis Abbildung 9-232) aufgeführt.

⁴⁰ Siehe ICP-OES-Daten im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1).

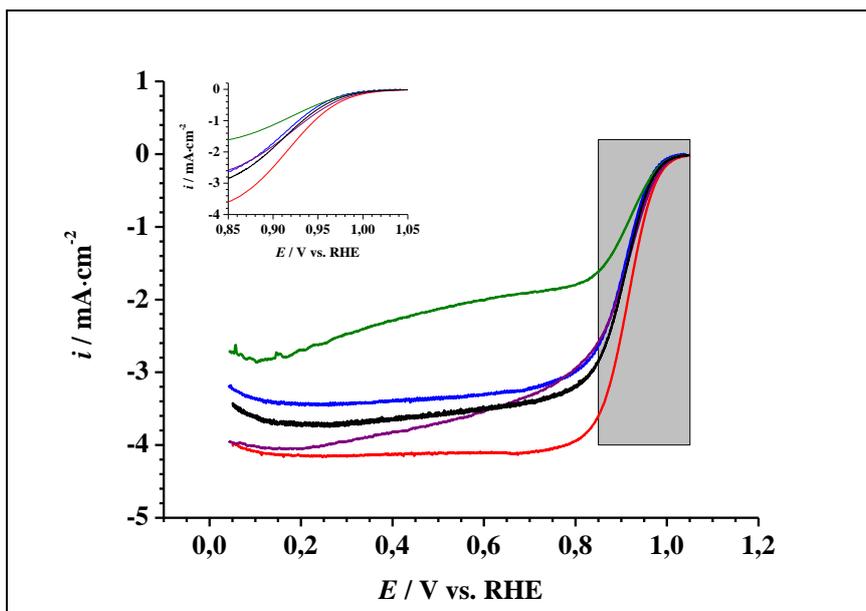


Abbildung 5-41: Polarisationskurven der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT (lila) sowie des Referenzelektrokatalysators Pt/C (schwarz) in O₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs.

Die Abbildung 5-41 verdeutlicht, dass die Polarisationskurven von Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) gegenüber den Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz) sowie den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/OC-P4-20 (blau) und Cu@Pt/C-P4-20 (rot) kein homogen ausgebildetes Diffusionsplateau aufweisen. Ebenso lässt vor allem Cu@Pt/CNT-P4-20 die Tendenz zum 2-Elektronen-Reduktionspfad erkennen, gefolgt von Cu@Pt/OCNT-P4-20, wohingegen Cu@Pt/OC-P4-20 und Cu@Pt/C-P4-20 zum 4-Elektronen-Reduktionspfad tendieren^[58]. Hierbei kann eine zu geringe Pt-Beladung bei Cu@Pt/CNT-P4-20 als auch Cu@Pt/OCNT-P4-20 angesichts der entsprechenden ICP-OES-Daten (s. Anhang, Kapitel 9.10, Tabelle 9-1) ausgeschlossen werden. Begründet werden können diese Beobachtungen evtl. mit dem, im Kapitel 3.1.3.1 für Pt-NP dargelegten Einfluss interpartikulärer Abstände auf die elektrokatalytische ORR-Aktivität. Demnach würden die verschiedenen Trägermaterialien zu unterschiedlichen NP-Verteilungen führen und neben den bei Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP dominierenden kompressiblen Verformungseffekten (s. Kapitel 3.1.3.3 und 5.3.1) signifikanten Einfluss auf die ORR nehmen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die nanostrukturierten CNT und OCNT gegenüber den amorphen C und OC für die PR weniger geeignet sind. Diese Annahme wird durch die Raman-spektroskopischen Betrachtungen im Kapitel 5.3.3.1 untermauert. Demnach unterliegen die CNT und OCNT während der PR geringfügigen morphologischen Veränderungen, welche wiederum signifikanten Einfluss auf die Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Strukturausbildung wie auch auf die Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP-Verteilung zu haben scheinen.

Ferner korrelieren die ermittelten elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten (i_s und i_m), welche in Tabelle 5-12 dargestellt sind ⁴¹, mit den zuvor an den entsprechenden Polarisationskurven angestellten Überlegungen.

Tabelle 5-12: Gegenüberstellung der spezifischen und massenspezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten, in Abhängigkeit vom Kohlenstoffträgermaterial, der bei den Potential P4 ($t_{PR} = 20$ min) hergestellten $Cu_{Kern}Pt_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pt/C (@ 0,900V in 0,10 M $HClO_4$).

Elektrokatalysator	$i_s / mA \cdot cm_{Pt}^{-2}$	$i_m / A \cdot mg_{Pt}^{-1}$
Pt/C	0,248 ± 0,007	0,128 ± 0,013
Cu@Pt/C-P4-20	0,896 ± 0,051	0,244 ± 0,008
Cu@Pt/OC-P4-20	0,622 ± 0,025	0,108 ± 0,009
Cu@Pt/CNT-P4-20	0,180 ± 0,041	0,051 ± 0,012
Cu@Pt/OCNT-P4-20	0,167 ± 0,068	0,073 ± 0,036

Die in der Tabelle 5-12 aufgeführten spezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten zeigen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffträgermaterial die Reihenfolge $C > OC > Pt/C \approx OCNT \approx CNT$. Zusätzlich wird durch die massenspezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten sowie der jeweiligen Pt-Beladungen ⁴² deutlich, dass die nanostrukturierten Kohlenstoffträgermaterialien CNT und OCNT gegenüber den Amorphen C und OC im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pt/C keine Steigerung der elektrokatalytischen ORR-Aktivität aufzeigen. Dadurch wird nochmals deutlich, dass die CNT und OCNT nicht im gleichen Maße für die PR geeignet sind wie C und OC. Weiterhin könnten die ermittelten spezifischen und massenspezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten ein Indiz für die unterschiedlich ausgeprägte Beeinflussung der kompressiblen Verformungseffekte und interpartikulären Abstände untereinander sein.

In Analogie zum Kapitel 5.4.1.4 soll nochmals der Einfluss der Herstellungsmethode PR vs. CR, diesmal auf die elektrokatalytische ORR-Aktivität, stellvertretend am Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 und seinem Vergleichselektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 dargestellt werden. Dazu zeigt die Abbildung 5-42 zunächst deren Polarisationskurven in Gegenüberstellung zum Referenzelektrokatalysator Pt/C.

⁴¹ Die zugehörigen *ECSA* und *SECSA* sind im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-17 bis Tabelle 9-19) aufgeführt. Die entsprechenden, mittels ICP-OES ermittelten, Pt-Massenanteile sowie die sich so ergebenden Pt-Beladungen sind ebenfalls im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1) nachzuschlagen.

⁴² Siehe ICP-OES-Daten im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1).

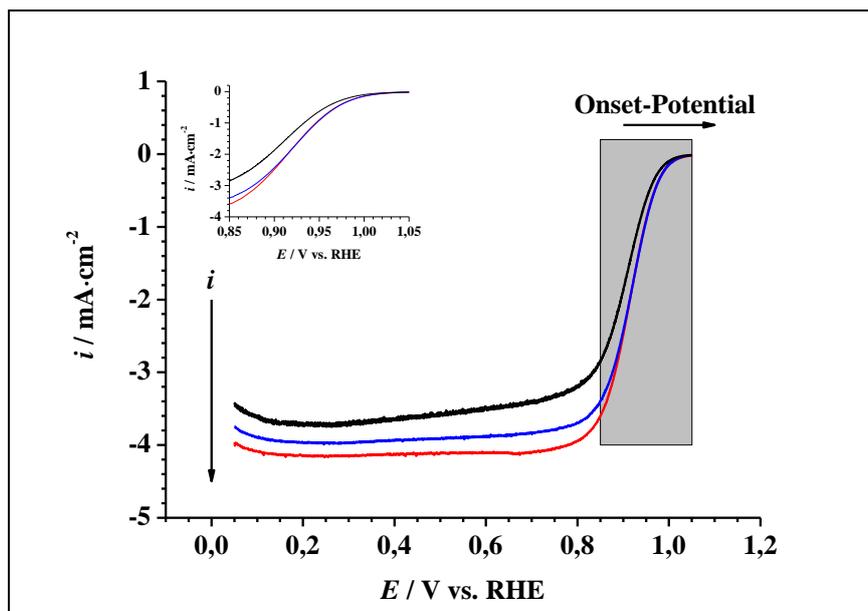


Abbildung 5-42: Polarisationskurven der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/C-C20 (blau) und des Referenzelektrokatalysators Pt/C (schwarz) in O₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs.

Die Abbildung 5-42 demonstriert, dass der Onset-Potentialbereich sich entsprechend Cu@Pt/C-P4-20 (rot) \approx -C20 (blau) $>$ Pt/C (schwarz) in Richtung positiver Potentiale und die ausgeprägten Diffusionsplateaus in Richtung negativer Stromdichten der Reihenfolge Pt/C über -C20 zu -P4-20 verschieben. Die spezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten sind für -P4-20 ($0,896 \pm 0,051 \text{ mA}\cdot\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$) und -C20 ($0,850 \pm 0,174 \text{ mA}\cdot\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$) ähnlich, jedoch unterliegen dabei die des durch CR hergestellten Elektrokatalysators größeren Schwankungen, was auf inhomogenere Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP-Verteilungen und -Größenverteilungen hinweist. Durch die massenspezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten (-P4-20: $0,244 \pm 0,008 \text{ A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$; -C20: $0,176 \pm 0,026 \text{ A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) sowie der jeweiligen Pt-Beladungen⁴³ wird deutlich, dass Cu@Pt/C-C20 die elektrokatalytischen ORR-Aktivitätssteigerungen auf Basis einer signifikant gesteigerten Pt-Beladung gegenüber Cu@Pt/C P4-20 und Pt/C realisiert. Dies verdeutlicht, dass die PR gegenüber der CR wesentlich spezifischer bzw. selektiver sowie kontrollierter abläuft und dadurch zu einer ausgeprägteren Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Struktur führt (s. Kapitel 5.3.1 und 5.3.2), welche wiederum auf Grund der kompressiblen Verformungen und damit einhergehenden Kernmetall- sowie Kernstruktureffekte, die höhere elektrokatalytische ORR-Aktivität von Cu@Pt/C-P4-20 nach sich zieht (s. Kapitel 3.1.3.3). Die Einordnung in die gängige Literatur kann im vorherigen Kapitel 5.4.3.1 bzw. ergänzend in den Kapiteln 3.1.3.2 und 3.1.3.3 nachgeschlagen werden.

⁴³ Siehe ICP-OES-Daten im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1).

5.4.3.3 Hochtemperaturbehandlung

Abschließend wird nun der Einfluss der Hochtemperaturbehandlung auf den durch PR hergestellten Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 betrachtet. Dazu sind in der Abbildung 5-43 die Polarisationskurven der entsprechenden bei 600 °C, 800 °C und 950 °C behandelten Elektrokatalysatoren sowie ihres Ursprungselektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 vergleichend dargestellt.

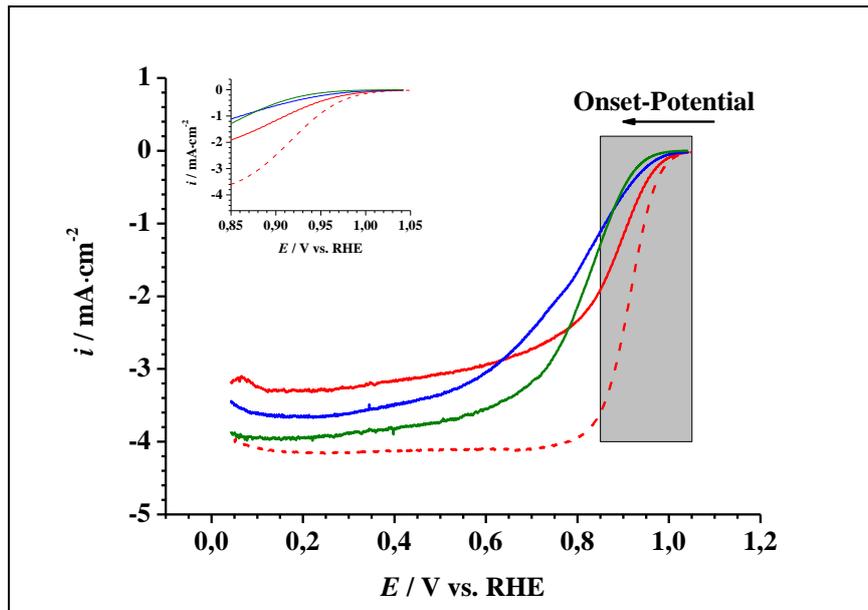


Abbildung 5-43: Polarisationskurven der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -T800 (blau) und -T950 (grün) sowie des Ursprungselektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (rot-gestrichelt) in O₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($\nu = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs.

Die Abbildung 5-43 zeigt, dass im Vergleich zu ihrem Ursprungselektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (rot-gestrichelt) die hochtemperaturbehandelten Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), -T800 (blau) sowie -T950 (grün) in ihren Polarisationskurven einen, mit steigender Temperatur in Richtung negativerer Potentiale, verschobenen Onset-Potentialbereich aufweisen. Ebenso ist eine Verschiebung der vergleichsweise weniger stark ausgeprägten Diffusionsplateaus in Richtung positiverer Stromdichten der temperaturbehandelten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren zu beobachten. Dies impliziert gegenüber Cu@Pt/C-P4-20 verringerte elektrokatalytische ORR-Aktivitäten, welche in Tabelle 5-13 entsprechend aufgezeigt werden können.

Tabelle 5-13: Spezifische und massenspezifische elektrokatalytische ORR-Aktivitäten (i_s und i_m) der hochtemperaturbehandelten, auf Cu@Pt/C-P4-20 basierenden, Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pt/C (@ 0,900 V in 0,10 M HClO₄).

Elektrokatalysator	$i_s / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	$i_m / \text{A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$
Pt/C	0,248 ± 0,007	0,128 ± 0,013
Cu@Pt/C-P4-20	0,896 ± 0,051	0,244 ± 0,008
Cu@Pt/C-P4-20-T600	0,225 ± 0,071	0,053 ± 0,008
Cu@Pt/C-P4-20-T800	0,137 ± 0,099	0,037 ± 0,032
Cu@Pt/C-P4-20-T950	0,333 ± 0,092	0,026 ± 0,006

Die Tabelle 5-13 verdeutlicht die signifikant verringerten spezifischen wie auch massenspezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten der hochtemperaturbehandelten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren gegenüber ihres Ursprungselektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20. Dabei ist auf Grund der ORR-Aktivitätsschwankungen, keine eindeutige Tendenz in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur erkennbar. Dies widerspricht den Beobachtungen durch ^[22,247,313,314], demnach eine Hochtemperaturbehandlung zu einer gesteigerten elektrokatalytischen ORR-Aktivität führen sollte. Begründet werden kann dieser Widerspruch durch das von der Hochtemperaturbehandlung hervorgerufene Sintern und somit Agglomerieren der Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP ^[376], wie es bereits an den entsprechenden XRD (s. Kapitel 5.3.1.4) und ZV (s. Kapitel 5.4.1.5) erläutert wurde. Dadurch verringert sich die ECSA signifikant, womit deutlich weniger Pt-Atome der elektrokatalytischen ORR zugänglich sind und eine Verringerung der elektrokatalytischen ORR-Aktivität wahrscheinlich ist. Ferner unterliegen die hochtemperaturbehandelten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP vermutlich einer hohen Anzahl von „kink“- und kanten-dominierten Defektstrukturen in ihren aktiven (100)- und (111)-Flächen, wie bereits im Kapitel 5.4.2.3 anhand der CO-Oxidationen vermutet wurde. Dadurch nimmt die elektrokatalytische ORR-Aktivität gegenüber dem Ursprungselektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 ab ^[135,256].

Auf Grund der in den Kapiteln 5.3 bis einschließlich 5.4.3.3 angestellten Betrachtungen werden die Untersuchungen hinsichtlich der OER und MOR im Folgenden auf die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20, Cu@Pt/OC-P4-20, Cu@Pt/CNT-P4-20 sowie Cu@Pt/OCNT-P4-20 beschränkt.

5.4.4 Sauerstoffentwicklungsreaktion

Wie bereits im Kapitel 5.1.2.3, im Rahmen der elektrochemischen Charakterisierung der Referenzelektrokatalysatoren angedeutet, sollen nun die OER-Eigenschaften der unterschiedlich kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren, hergestellt durch PR mittels P4 und $t_{\text{PR}} = 20$ min, untersucht werden. Dazu sind die entsprechenden LSV in der Abbildung 5-44, im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pt/C und den NP-freien Kohlenstoffträgermaterialien, dargestellt⁴⁴. Dabei ist der Onset-Potentialbereich, also der Bereich in dem ein signifikanter Anstieg der Ströme in Abhängigkeit vom angelegten Potential zu beobachten ist, vergrößert wiedergegeben.

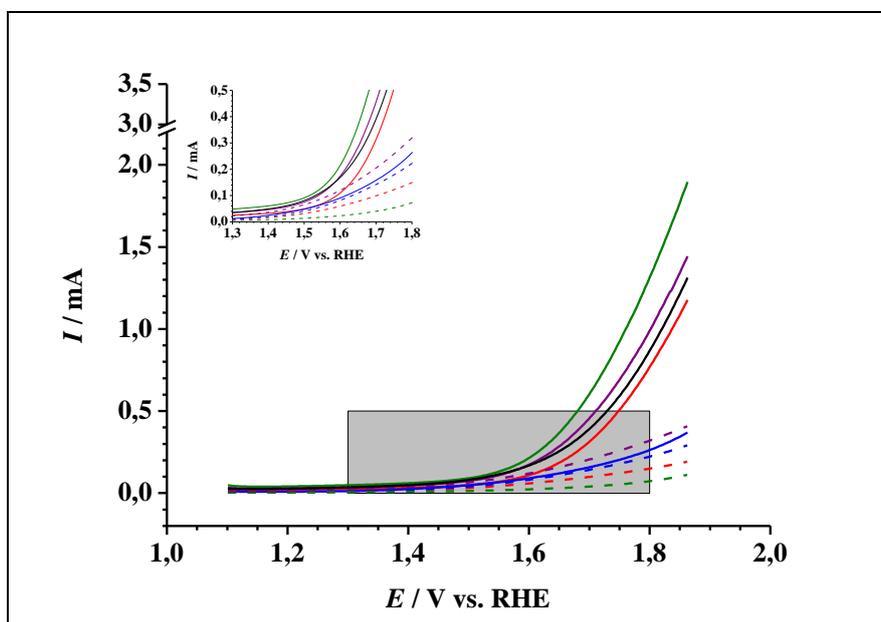


Abbildung 5-44: LSV zur Untersuchung der OER an den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) in Bezug zu den Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz) sowie den Trägermaterialien C (rot-gestrichelt), OC (blau-gestrichelt), CNT (grün-gestrichelt) und OCNT (lila-gestrichelt) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs der OER ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Die Abbildung 5-44 zeigt, dass die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot) und Cu@Pt/OC-P4-20 (blau) im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz) zum einen geringere Anstiege und zum anderen positivere OER-Onset-Potentialbereiche aufweisen. Diese sind folglich für die OER und somit als bifunktionale Elektrokatalysatoren im noch geringeren Umfang geeignet als Pt/C^[360,366,367] (s. Kapitel 5.1.2.3). Dahingegen weisen Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) und vor allem Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) gegenüber Pt/C steilere

⁴⁴ Sämtliche LSV der durch CR hergestellten Vergleichselektrokatalysatoren sind im Anhang (Kapitel 9.8, Abbildung 9-254 bis Abbildung 9-257) aufgeführt.

Anstiege sowie scheinbar negativere Onset-Potentialbereiche auf, wodurch sie eine vergleichsweise höhere OER-Aktivität demonstrieren, dabei jedoch ebenfalls nicht an Ir oder Ru heranreichen ^[360,367]. Demnach haben die nanostrukturierten Kohlenstoffträger gegenüber den Amorphen, im Gegensatz zur beobachteten ORR-Aktivität (s. Kapitel 5.4.3.2), scheinbar einen steigenden Effekt auf die OER-Aktivität der entsprechend geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren. Dies legt den Schluss nahe, dass anders als bei der ORR-Aktivität der hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren, wahrscheinlich der jeweils verwendete Kohlenstoffträger statt der Kernmetall- und Kernstruktureffekte der Cu@Pt-NP (s. Kapitel 3.1.3.3 und 5.4.3.2) die OER-Aktivität positiv beeinflusst. Teilweise unterstützt wird diese Vermutung durch die Ausführungen von ^[352,360] zu der vergleichsweise guten elektrischen Leitfähigkeit der CNT.

Basierend auf den zuvor angestellten Überlegungen lassen sich ergänzend, in Analogie zu den Ausführungen durch ^[360], die OER-Aktivitäten $\text{Cu@Pt/OC-P4-20} < \text{Cu@Pt/C-P4-20}$ bzw. $\text{Cu@Pt/OCNT-P4-20} < \text{Cu@Pt/CNT-P4-20}$ wahrscheinlich dadurch erklären, dass die oxidierten Kohlenstoffträgermaterialien höheren strukturellen Defekten unterliegen ^[360] und so vermutlich negativen Einfluss auf die Kern-Schale-Ausbildung und -Verteilung der Cu@Pt-NP hinsichtlich der OER haben.

Des Weiteren ist in der Abbildung 5-44 bei allen vier NP-freien als auch $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ bedeckten Trägermaterialien die Kohlenstoffkorrosion ab 1,400 V ^[365,366] zu beobachten. Diese ist bei den oxidierten Trägermaterialien, vor allem bei den OCNT, gegenüber den nicht Oxidierten verstärkt zu beobachten. Zurückzuführen ist dies, wie im Kapitel 5.1.2.3 bereits dargestellt, auf die höheren Oxidationsgrade der OCNT und des OC gegenüber den CNT und C ^[352,363], wodurch die oxidierten Kohlenstoffträger auf Grund der zahlreichen funktionellen Sauerstoffgruppen wiederum anfälliger für die Oxidation zu CO_2 sind.

5.4.5 Methanoloxidationsreaktion

Zum Abschluss der elektrochemischen Betrachtungen der hergestellten kohlenstoffgeträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren, soll nun eine Auswahl, analog dem Kapitel 5.4.4, hinsichtlich der MOR und somit deren tendenzielle Vergiftungstoleranz erfolgen.

Hierzu sind die entsprechenden ZV in der Abbildung 5-45 dem Referenzelektrokatalysator Pt/C gegenübergestellt ⁴⁵.

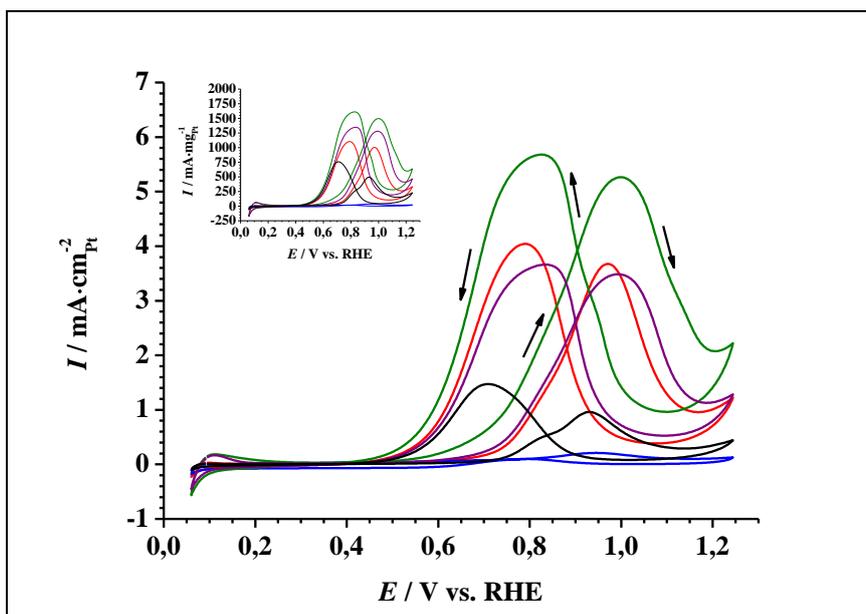


Abbildung 5-45: MOR (jeweils 10. ZV gezeigt) an den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) in Gegenüberstellung zu dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz) in N₂ gesättigter 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M MeOH-Elektrolytlösung mit $\nu = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (I : auf elektrokatalytisch aktive Pt-Oberfläche bezogene Stromstärke bzw. Pt-massenspezifische Stromstärke ⁴⁶ (kleines Bild)).

Anhand der Abbildung 5-45 ist zu erkennen, dass die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila) zum Pt ähnliche ZV-Verläufe der MOR aufweisen ^[301] (s. Kapitel 5.1.2.2). Die C-, CNT- und OCNT-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren zeigen im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pt/C (schwarz) deutlich höhere Oxidationsströme in Hin- wie Rücklauf. Dabei lässt vor allem das Maximum im Hinlauf, bei 0,950 - 1,050 V, eine gegenüber Pt/C gesteigerte MOR-Aktivität vermuten ^[297,300,301]. Dahingegen sind für Cu@Pt/OC-P4-20 deutlich geringere Stromstärken zu beobachten, wobei dieser das höchste i_{VP}/i_{RP} -Verhältnis zeigt. Die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20, Cu@Pt/CNT-P4-20 und Cu@Pt/OCNT-P4-20 wiederum weisen in etwa vergleichbare i_{VP}/i_{RP} -Verhältnisse auf (s. Tabelle 5-14).

⁴⁵ Sämtliche ZV zur MOR der entsprechenden durch CR hergestellten Vergleichselektrokatalysatoren sind im Anhang (Kapitel 9.9, Abbildung 9-302 bis Abbildung 9-325) aufgeführt.

⁴⁶ Die zugehörigen ECSA und SECSA sind im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-17 und Tabelle 9-18) aufgeführt. Die entsprechenden, mittels ICP-OES ermittelten, Pt-Massenanteile sowie die sich so ergebenden Pt-Beladungen sind ebenfalls im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1) nachzuschlagen.

Tabelle 5-14: Zusammenfassung der i_{VP}/i_{RP} -Verhältnisse, des jeweils 10. ZV, der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20, Cu@Pt/OC-P4-20, Cu@Pt/CNT-P4-20 und Cu@Pt/OCNT-P4-20 in Gegenüberstellung zum Referenzelektrokatalysator Pt/C.

Elektrokatalysator	i_{VP}/i_{RP} -Verhältnis
Pt/C	0,65 ± 0,03
Cu@Pt/C-P4-20	0,91 ± 0,00
Cu@Pt/OC-P4-20	2,16 ± 0,46
Cu@Pt/CNT-P4-20	0,92 ± 0,06
Cu@Pt/OCNT-P4-20	0,95 ± 0,02

Beim Betrachten der Tabelle 5-14 ist zu erkennen, dass die i_{VP}/i_{RP} -Verhältnisse und somit die tendenzielle Vergiftungstoleranz ^[284,297,300,302] der durch PR hergestellten kohlenstoffgeträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren bzw. des Referenzelektrokatalysators Pt/C der Reihenfolge Cu@Pt/OC-P4-20 > Cu@Pt/C-P4-20 ≈ Cu@Pt/CNT-P4-20 ≈ Cu@Pt/OCNT-P4-20 > Pt/C entspricht. Basierend auf den Beobachtungen der CO-Oxidationen (s. Kapitel 5.4.2), DRIFTS- (s. Kapitel 5.3.4.1) sowie röntgenpulverdiffraktometrischen und röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen (s. Kapitel 5.3.1 und 5.3.2) hinsichtlich struktureller, elektronischer und morphologischer Eigenschaften scheint für die höhere Vergiftungstoleranz wiederum der kompressible Verformungseffekt und damit die einhergehenden Kernmetall- und Kernstruktureffekte (s. Kapitel 3.1.3.3) der Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren ausschlaggebend zu sein. Gestützt wird diese Aussage durch die Beobachtungen an bi-^[285,302,356] bzw. ternär-metallischen^[284] Systemen.

Ob hierbei das, während der MOR zu oxidierende, CO_{ad} (s. Kapitel 3.3.1.3) als reaktives Intermediat ^[297,300,302] oder aber als sogenannte „spectator species“ ^[298,299,303] fungiert, lässt sich an dieser Stelle nicht eindeutig klären. Möglicherweise können hier weiterführende, *in-situ* durchgeführte, elektrochemisch gekoppelte IR-Messungen Aufschluss geben.

5.5 Anwendung der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion auf alternative Kern- und Schalenmetalle

Nachdem in den vorherigen Kapiteln 5.1 bis 5.4 die PR anhand der kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Systeme etabliert und diskutiert wurde, soll nun beispielhaft die Erweiterung der PR auf alternative Kern- und Schalenmetalle untersucht werden. Dazu werden Vulcan XC72 geträgerte Cu@Pd- und Fe@Pt-NP hergestellt. Die verwendeten Potentiale sowie die entsprechenden Bezeichnungen der Elektrokatalysatoren sind den Kapiteln 4.2.3 und 4.3 zu entnehmen⁴⁷. Im Folgenden werden diese hergestellten Kern-Schale-Elektrokatalysatoren spektroskopisch, morphologisch und elektrochemisch charakterisiert.

5.5.1 Spektroskopische und morphologische Charakterisierung der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ - und $\text{Fe}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren

5.5.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrische und röntgenphotoelektronenspektroskopische Charakterisierung

Die XRD der hergestellten, kohlenstoff-geträgerten Fe@Pt- und Cu@Pd-Elektrokatalysatoren sowie ihre entsprechenden Vergleichselektrokatalysatoren sind in der Abbildung 5-46 bzw. Abbildung 5-47 dargestellt.

⁴⁷ Die in Analogie zum Kapitel 4.2.3.1 durchgeführten Vorversuche zur Bestimmung des PR-Bereichs bzw. die entsprechenden ZV sind im Anhang (Kapitel 9.5, Abbildung 9-168 und Abbildung 9-169) aufgeführt.

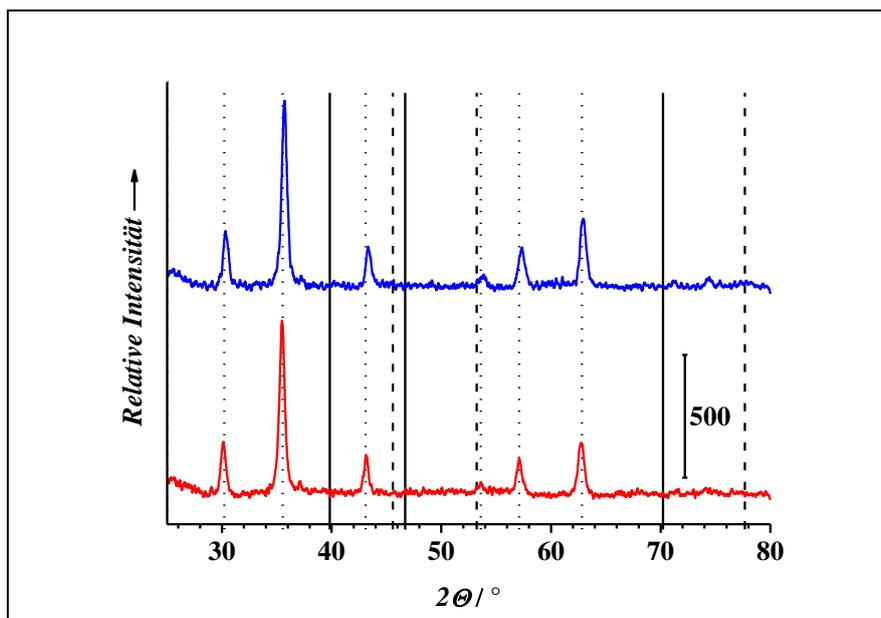


Abbildung 5-46: XRD des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-P3-20 (rot) und dessen Vergleichselektrokatalysators Fe@Pt/C-C20 (blau) mit den Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) sowie elementares Fe (schwarz-gestrichelt) und Fe_2O_3 (schwarz-gepunktet) ⁴⁸.

Die Abbildung 5-46 zeigt, dass die XRD sowohl von Fe@Pt/C-P3-20 (rot) als auch dessen Vergleichselektrokatalysator Fe@Pt/C-C20 ausschließlich Reflexe für Fe_2O_3 aber nicht für Pt aufweisen. Zwar konnten mittels ICP-OES (s. Anhang, Kapitel 9.10, Tabelle 9-3 und Tabelle 9-4) geringfügige Pt-Spuren nachgewiesen werden, allerdings in so geringen Mengen, dass es sich hierbei vermutlich lediglich um getrocknete Rückstände der verwendeten 0,01 M perchlorsauren 1 mM Pt-Lösungen auf dem Kohlenstoffträgermaterial handelt. Weder die PR noch die CR konnten demnach erfolgreich mit der Eisenvorstufe Fe/C durchgeführt werden. Die Ursache ist hierbei in der Vorstufe selbst zu suchen, da diese lediglich Reflexe für das äußerst stabile Fe_2O_3 ^[368] aufweist, nicht aber für Fe ⁴⁹, wodurch in Analogie zu den Betrachtungen für eine erfolgreiche Redoxaustauschreaktion im Kapitel 5.1, keine PR oder CR in einem signifikanten Umfang stattfinden kann. Erschwerend kommt hinzu, dass der PR-Bereich ⁵⁰, bestehend aus dem Fe-Oxidationsbereich und dem selektiven Pt-Reduktionsbereich, nur geringfügig ausgeprägt ist. Demzufolge muss für eine erfolgreiche PR bzw. CR zunächst die Eisenvorstufe hinsichtlich eines minimalen Fe_2O_3 - bzw. maximalen Fe-Gehalts optimiert und ggf. PR- bzw. CR-Parameter, wie bspw. pH-Wert, angepasst werden. Dies ist jedoch nicht Schwerpunkt dieser Promotionsschrift, auf Grund dessen auf eine weite-

⁴⁸ Die Zuordnung der Reflexe erfolgt durch die ICDD (International Centre for Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) - Pt (03-065-0644), Fe (01-088-2324) und Fe_2O_3 (00-039-1346).

⁴⁹ Das XRD der entsprechenden Fe-Vorstufe ist im Anhang (Kapitel 9.1, Abbildung 9-14) aufgeführt, während die Zuordnung der Reflexe durch die ICDD (International Centre for Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) erfolgt - Fe (01-088-2324) und Fe_2O_3 (00-039-1346).

⁵⁰ Siehe entsprechende ZV im Anhang (Kapitel 9.5, Abbildung 9-86, Abbildung 9-166 und Abbildung 9-169).

re Betrachtung der Fe_{Kern} -basierenden Elektrokatalysatoren verzichtet wird⁵¹. Allerdings lässt sich hierdurch bereits schlussfolgern, dass beim Verwenden alternativer Kernmetalle die optimierte Herstellung der entsprechenden Vorstufe von ausschlaggebender Bedeutung für die nachfolgende PR ist.

Im Folgenden zeigt die Abbildung 5-47 die XRD der hergestellten, kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.

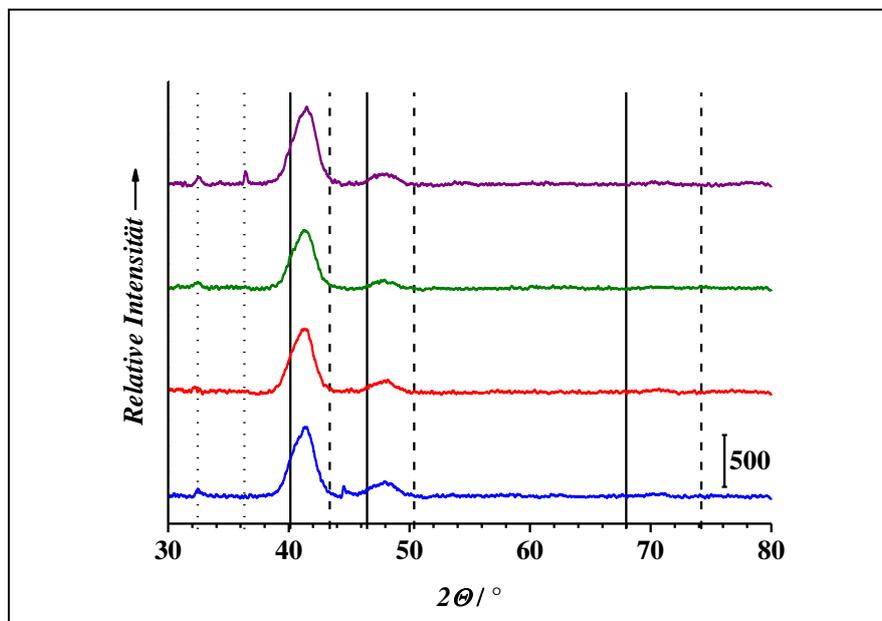


Abbildung 5-47: XRD der Elektrokatalysatoren $\text{Cu}@Pd/C$ -P7-20 (grün), -P8-20 (rot), -P9-20 (blau) und $\text{Cu}@Pd/C$ -C20 (lila) mit den Reflexlagen für elementares Pt (schwarze Linien) sowie elementares Cu (schwarz-gestrichelt) und CuO bzw. CuO_2 (schwarz-gepunktet)⁵².

Die in Abbildung 5-47 dargestellten XRD der Elektrokatalysatoren $\text{Cu}@Pd/C$ -P7-20 (grün), -P8-20 (rot) und P9-20 (blau) sowie deren Vergleichselektrokatalysator $\text{Cu}@Pd/C$ -C20 (lila) weisen⁵³, in Analogie zu den im Kapitel 5.3.1.1 diskutierten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -typischen Reflexverschiebungen, die zu erwarteten 2θ -Verschiebungen in Richtung elementarem Cu auf. Begründet ist dies, wie bereits im Kapitel 5.3.1.1 in Korrelation mit^[183,311,374] ausführlich an $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -NP beschrieben, in der Gitter-Parameter-Veränderung der Pd-Schale durch die Kernmetall- und Kernstruktureffekte (s. Kapitel 3.1.3.3). Hierbei ist zu beachten, dass in den

⁵¹ Entsprechend durchgeführte, ergänzende, röntgenphotoelektronenspektroskopische - und Raman-spektroskopische sowie elektrochemische Untersuchungen (ZV) sind ggf. im Anhang (Kapitel 9.2, Abbildung 9-24 und Abbildung 9-25, Kapitel 9.4, Abbildung 9-71 bis Abbildung 9-73 sowie Kapitel 9.5, Abbildung 9-162 bis Abbildung 9-166) nachzuschlagen.

⁵² Die Zuordnung der Reflexe erfolgt durch die ICDD (International Centre for Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) - CuO (00-041-0254), Cu_2O (01-071-3645), Cu (01-071-4610) und Pd (03-065-2867).

⁵³ Sämtliche zugehörigen XRD sowie mittels Scherrer-Gleichung ermittelten Kristallitgrößen L sind im Anhang (Kapitel 9.1, Abbildung 9-15 und Kapitel 9.10, Tabelle 9-2) aufgeführt, während die Zuordnung der Reflexe durch die ICDD (International Centre for Diffraction Data) bereitgestellten „powder diffraction files“ (PDF) erfolgt - CuO (00-041-0254), Cu_2O (01-071-3645), Cu (01-071-4610) und Pd (03-065-2867).

XRD, mit Ausnahme bei Cu@Pd/C-P8-20, auch schwach ausgeprägte Reflexe für CuO ($2\theta \approx 32,4^\circ$) bzw. CuO₂ ($2\theta \approx 36,3^\circ$) erkennbar sind. Dies würde wiederum bedeuten, dass Cu@Pd/C-P7-20, -P9-20 und -C20 zumindest teilweise, nicht vollständig die PR bzw. CR durchlaufen sind und die kohlenstoff-geträgerten Cu@Pd-NP nur unvollständig ausgebildet wurden bzw. noch nicht umgesetzte Cu-NP auf dem Trägermaterial vorhanden sind. Dagegen deutet das Ausbleiben der Cu- und CuO₂-Reflexe bei Cu@Pd/C-P8-20 einhergehend mit den Reflexverschiebungen in Richtung höherer 2θ auf die weitestgehend erfolgreich durchgeführte PR und somit bimetallische CuPd-NP-Bildung hin (s. Kapitel 5.3.1).

Den in Abbildung 5-48 gezeigten XPS kann eindeutig die Cu_{Kern}Pd_{Schale}-Struktur für Cu@Pd/C-P8-20 sowie -C20, welche in Analogie zu dem im Kapitel 5.3.2 diskutierten röntgenphotoelektronenspektroskopischen Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Nachweis möglich ist, nachgewiesen werden⁵⁴.

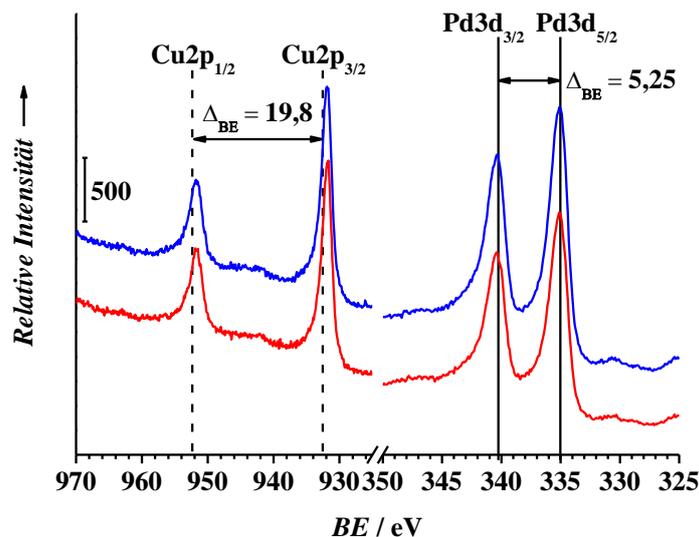


Abbildung 5-48: XPS des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (rot) und dessen Vergleichselektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (blau) mit den charakteristischen Signallagen für elementares Cu (schwarz gestrichelt)^[268] sowie für elementares Pd (schwarze Linien)^[268] und deren jeweiligen BE-Differenzen (Δ_{BE})^[268].

⁵⁴ Entsprechende ergänzend durchgeführte ICP-OES-Untersuchungen sind im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-2) aufgeführt.

5.5.1.2 DRIFTS und Raman-spektroskopische Untersuchungen

Basierend auf den im vorherigen Kapitel 5.5.1.1 dargelegten Sachverhalten wird bei den folgenden Raman- sowie IR-spektroskopischen Betrachtungen lediglich auf den Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 und dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 eingegangen. Dabei zeigen die DRIFTS-Untersuchungen analog zum Referenzelektrokatalysator Pd/C (s. Kapitel 5.1.1.2) keinerlei Banden hinsichtlich adsorbierten CO⁵⁵. Dies ist auf Grund der bereits im Kapitel 5.1.1.2 diskutierte Optimierung für kohlenstoff-getrÄgerte Pt-NP bzw. Cu@Pt-NP, statt für Pd-NP bzw. Cu@Pd-NP, zu erwarten gewesen und soll deshalb nicht weiter verfolgt werden.

Die Raman-Spektren sind in Abbildung 5-49 im Vergleich zum NP-freien KohlenstofftrÄgermaterial dargestellt.

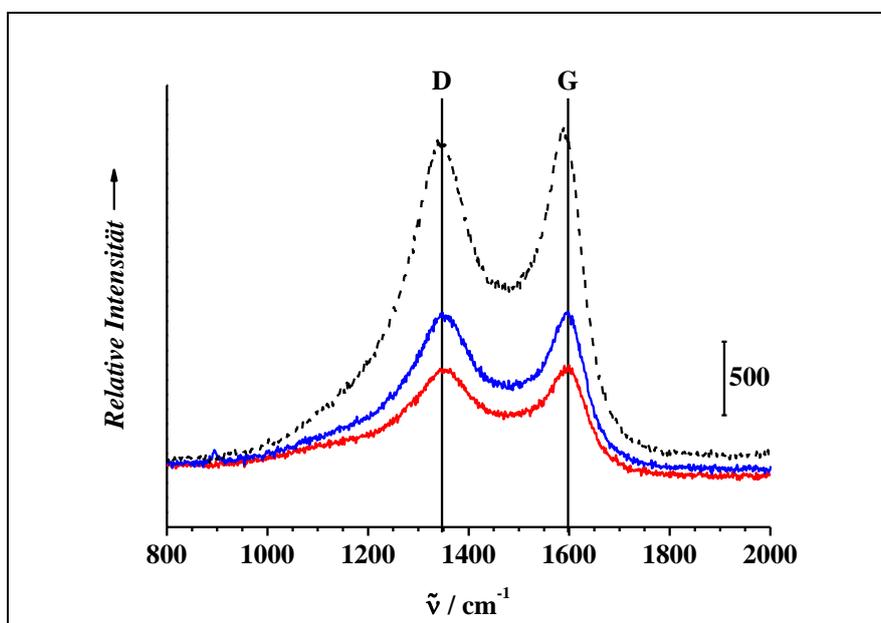


Abbildung 5-49: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pd-P8-20 (rot) und dessen Vergleichselektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (blau) sowie des TrÄgermaterials C (schwarz gestrichelt) mit der kohlenstoff-typischen D- und G-Bandenlage (schwarze Linien^[281,282]).

Die Abbildung 5-49 zeigt, dass sowohl der KohlenstofftrÄger von Cu@Pd/C-P8-20 (rot) als auch -C20 (blau) die typischen D- und G-Bandenlagen sowie -formen^[281,282,341–344] aufweisen. Weiterhin ist beim Vergleich der I_D/I_G -VerhÄltnisse mit ihrer Kupfervorstufe, dem NP-freien KohlenstofftrÄgermaterial (C) sowie dem Referenzelektrokatalysator Pd/C keine signi-

⁵⁵ Die entsprechende IR-Spektren können im Anhang (Kapitel 9.3, Abbildung 9-30 und Abbildung 9-31 sowie Abbildung 9-42 bis Abbildung 9-45) nachgeschlagen werden.

fikante Änderung zu erkennen⁵⁶. Demnach hat, in Analogie zu den, in Kapitel 5.3.3.1 diskutierten, kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$, weder die PR noch die CR mit Pd-Salzen, unter den, in den Kapiteln 4.2.3 und 4.2.4 beschriebenen, Bedingungen Einfluss auf den hier verwendeten Kohlenstoffträger. Die verringerte Intensität der D- und G-Banden gegenüber dem NP-freien Kohlenstoffträgermaterial kann wahrscheinlich auf die, wie bereits in den Kapiteln 5.1.1.2 und 5.3.3 erwähnt, Probenpräparation der pulverförmigen Elektrokatalysatoren auf den Probenträgern im Vorfeld der Raman-Untersuchungen zurückgeführt werden.

5.5.2 Elektrochemische Charakterisierung der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren

Die Elektrokatalysatoren Cu@Pd/C-P7-20 , -P8-20 und -P9-20 sowie deren Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 werden zunächst, in Analogie zum, im Kapitel 5.4.1.1 vorgestellten, elektrochemischen Nachweis der geschlossenen Pt-Schalen, ebenfalls mittels ZV auf die vollständige Ausbildung der kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schalen}}\text{-NP}$ überprüft. Hierbei ist festzustellen, dass lediglich Cu@Pd/C-P8-20 vollständig ausgebildete Pd-Schalen aufzeigt. Allerdings weist Cu@Pd/C-C20 scheinbar einen geringen Anteil an nicht geschlossenen Pd-Schalen bzw., unter Einbeziehen der entsprechenden XRD (s. Kapitel 5.5.1.1), Reste an nicht umgestzten Cu-NP auf (s. Anhang, Kapitel 9.5, Abbildung 9-154 bis Abbildung 9-161). Diese äußerst geringe Cu-Oxidation sollte jedoch bei den nachfolgenden Betrachtungen der elektrochemischen Eigenschaften von Cu@Pd/C-C20 keinen signifikanten Einfluss nehmen.

Dahingegen sind für Cu@Pd/C-P7-20 und -P9-20 stark ausgeprägte Cu-Oxidationen zu beobachten (s. Anhang, Kapitel 9.5, Abbildung 9-154 bis Abbildung 9-161), wodurch für den überwiegenden Anteil der kohlenstoff-geträgerten Cu@Pd-NP von unvollständig ausgeformten Pd-Schalen ausgegangen werden kann. Auf Grund dessen werden diese zwei Elektrokatalysatoren in der anschließenden Diskussion nicht einbezogen.

Hierauf aufbauend ist zu schlussfolgern, dass die Verwendung alternativer Schalenmetalle für kohlenstoff-geträgerte Cu-Kerne im Rahmen der PR möglich ist, sofern der PR-Bereich ähnlich stark ausgeprägt ist wie für Pt. Im Umkehrschluss bedeutet dies weiterhin die mögliche Verwendung alternativer Kernmetalle, sofern diese vorrangig elementar geträgert werden können und ihr Oxidationsbereich im Zusammenhang mit dem selektiven Reduktionsbereich des verwendeten Schalenmetalls einen umfassend ausgeprägten PR-Bereich bilden.

⁵⁶ Die entsprechenden Raman-Spektren sowie I_D/I_G -Verhältnisse sind im Anhang (Kapitel 9.4, Abbildung 9-47, Abbildung 9-54, Abbildung 9-75 und Abbildung 9-77 sowie Kapitel 9.10, Tabelle 9-6, Tabelle 9-7, Tabelle 9-9 und Tabelle 9-10) aufgeführt.

5.5.2.1 Zyklovoltammetrische Untersuchungen

Der Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 sowie dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 werden zunächst mittels zyklischer Voltammetrie (ZV) elektrochemisch charakterisiert. Die entsprechenden ZV sind in der Abbildung 5-50 im Vergleich mit dem Referenzelektrokatalysator Pd/C dargestellt.

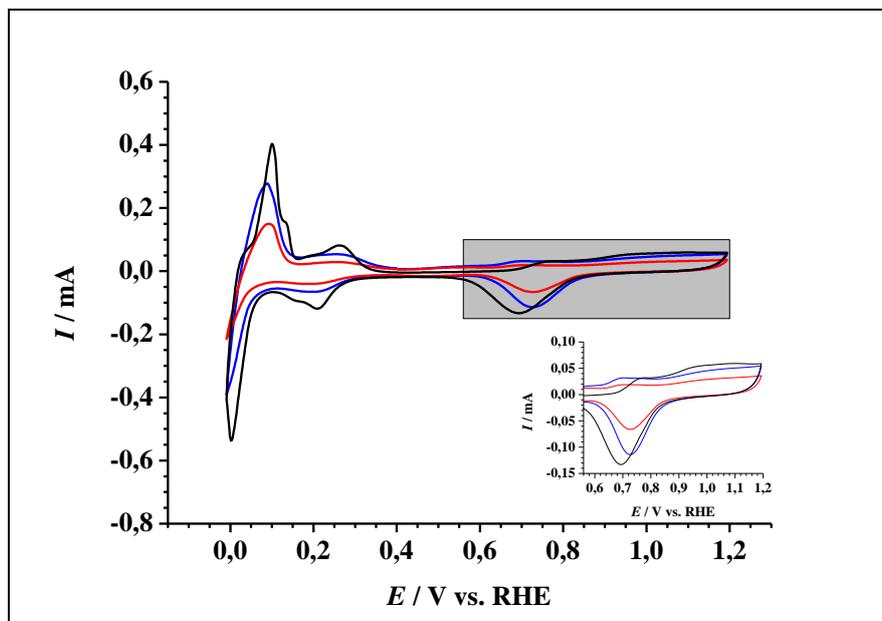


Abbildung 5-50: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (rot) sowie dessen Vergleichselektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (blau) und des Referenzelektrokatalysators Pd/C (schwarz) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($\nu = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Potentialbereichs 0,560 - 1,200 V vs. RHE.

Die Abbildung 5-50 zeigt, dass sowohl Cu@Pd/C-P8-20 (rot) als auch Cu@Pd/C-C20 (blau) in Gegenüberstellung zu Pd/C (schwarz) ähnliche ZV-Verläufe aufweisen. Dabei sind jedoch zum einen, im Vergleich zu Pd/C, geringer ausgeprägte H-Adsorptions- und H-Desorptionbereiche zu beobachten (etwa von 0,000 V bis 0,350 V) und zum anderen sind die Pd-O-Reduktionspeaks sowie die Pd-OH- bzw. Pd-O-Bildungsbereiche im Vergleich zum Referenzelektrokatalysator Pd/C zu positiveren Potentialen verschoben. Dies entspricht bekannten Cu@Pd-Systemen^[390-393] und kann durch die $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ -Struktur, in Analogie zu den im Kapitel 5.4.1 diskutierten kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren, erklärt werden^[390,394]. Demnach werden durch Kernmetall- und Kernstruktureffekte (s. Kapitel 3.1.3.3) ebenfalls die Gitter-Parameter der Pd-Schalen verzerrt, wie anhand der entsprechenden XRD nachgewiesen (s. Kapitel 5.5.1.1) werden konnte, wodurch sowohl die weniger detaillierten H-Adsorptions- und H-Desorptionbereiche als auch die Verschiebung des Pd-O-Reduktionspeaks sowie der Pd-OH- bzw. Pd-O-Bereiche zu erklären ist. Darüber hinaus ist in

Analogie zu den Beobachtungen an den $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren, auf Grund der positiven Potentialverschiebung des Pt-O-Reduktionspeaks bei Cu@Pd/C-P8-20 und Cu@Pd/C-C20 , eine gesteigerte elektrokatalytische ORR-Aktivität gegenüber Pd/C zu erwarten ^[231,394], welche später entsprechend untersucht wird. Dahingegen wird im Anschluss zunächst auf die elektrochemische CO-Oxidation sowie MOR eingegangen.

5.5.2.2 Kohlenstoffmonoxid- und Methanoloxidationsreaktion

Mittels der CO-Oxidation sollen in Anlehnung an das Kapitel 5.4.2 die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der hergestellten kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren ergänzend untersucht werden. Hierzu zeigt die Abbildung 5-51 die entsprechenden CO-Oxidationen im Vergleich zu Pd/C.

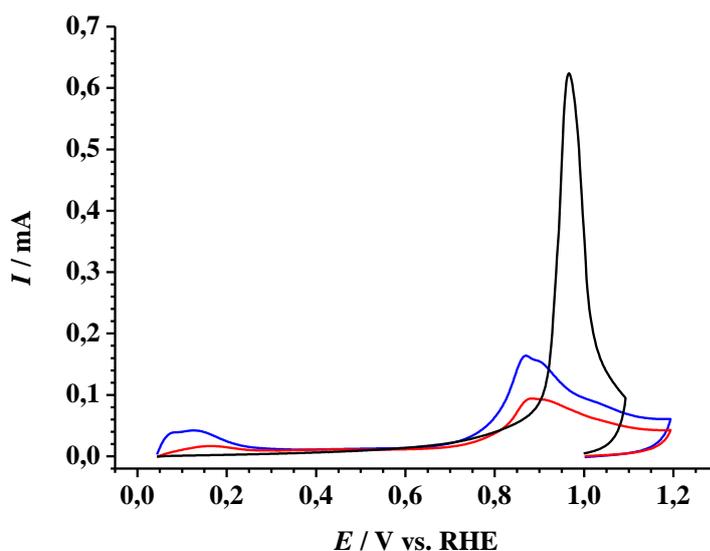


Abbildung 5-51: CO-Oxidation an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 sowie dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (blau) und dem Referenzelektrokatalysator Pd/C (schwarz) in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($\nu = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Anhand der Abbildung 5-51 ist sowohl für den Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (rot) als auch seinen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (blau) die Verschiebung des CO-Oxidationspeaks in Richtung negativer Potentiale gegenüber ihrem Referenzelektrokatalysator Pd/C (schwarz) zu erkennen. Diese war schon an den kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren gegenüber deren Referenzelektrokatalysator Pt/C zu beobachten (s. Kapitel 5.4.2). Ebenso steht diese Potentialverschiebung im Einklang mit den Beobachtungen durch ^[390] und stützt in Analogie zum Kapitel 5.4.2.1 zusätzlich die Argumen-

tation der erfolgreichen $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ -Ausbildung, wie sie bereits anhand der entsprechenden XPS (s. Kapitel 5.5.1.1) nachgewiesen wurde.

Es ist eine gering ausgeprägte Separation des CO-Oxidationspeaks an Cu@Pd/C P8-20 sowie Cu@Pd/C-C20 zu beobachten, welche, in Anlehnung an die Aufspaltung des CO-Oxidationspeaks an den kohlenstoff-geträgerten Cu@Pt-NP (s. Kapitel 5.4.2.1), eine gegenüber Pd/C verringerte kanten- und „kink“-basierende Defektanzahl vermuten lässt.

Weiterhin werden der Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 sowie dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 mittels MOR hinsichtlich ihrer Vergiftungstoleranz untersucht (s. Abbildung 5-52).

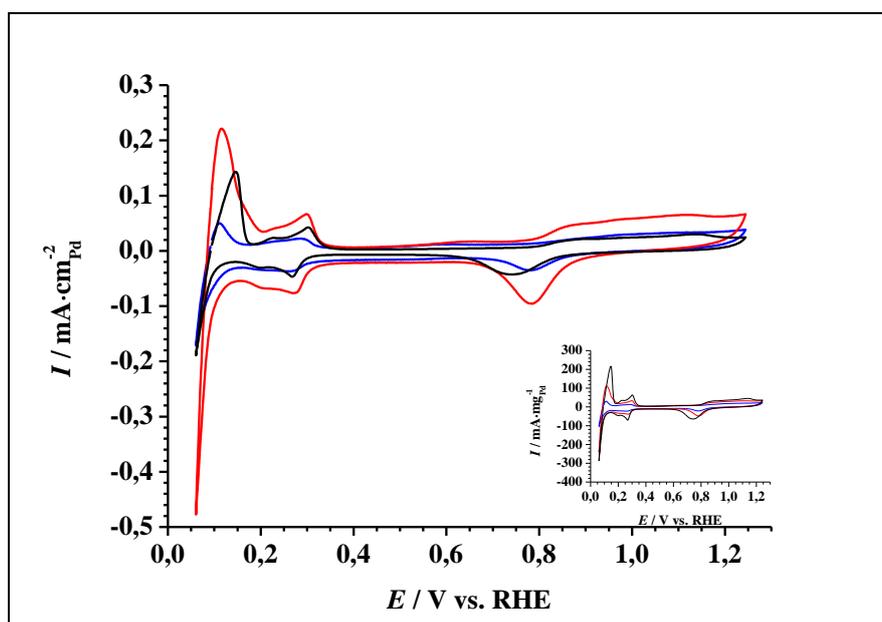


Abbildung 5-52: MOR (jeweils 10. ZV gezeigt) an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (rot) sowie dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (blau) und dem Referenzelektrokatalysator Pd/C (schwarz) in N_2 gesättigter 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M MeOH-Elektrolytlösung mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (I : auf elektrokatalytisch aktive Pd-Oberfläche bezogene Stromstärke bzw. Pd-massenspezifische Stromstärke⁵⁷ (kleines Bild))⁵⁸.

Die Abbildung 5-52 zeigt, in Bezugnahme auf die im Kapitel 5.1.2.2 am Referenzelektrokatalysator Pd/C diskutierten Beobachtungen hinsichtlich der MOR, die zu erwartenden ZV, welche keine MOR-typischen Charakteristika aufweisen. Allerdings ist bei Cu@Pd/C-P8-20 (rot) mit zunehmender Zyklenanzahl eine ähnliche Abnahme der Pd-typischen Charakteristika wie beim Referenzelektrokatalysator Pd/C (s. Kapitel 5.1.2.2 und Anhang, Kapitel 9.9, Abbildung 9-272 bis Abbildung 9-277 sowie Abbildung 9-350 bis Abbildung 9-353) feststellbar.

⁵⁷ Die zugehörigen ECSA und SECSA sind im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-16) aufgeführt. Die entsprechenden, mittels ICP-OES ermittelten, Pd-Massenanteile sowie die sich so ergebenden Pd-Beladungen sind ebenfalls im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-2) nachzuschlagen.

⁵⁸ Auf Grund der wenig aussagekräftigen MOR-ZV wurden Cu@Pd/C-P8-20 und Cu@Pd/C-C20 jeweils nur einmal exemplarisch vermessen.

Dahingegen weist Cu@Pd/C-C20 bereits nach 25 Zyklen kaum noch und ab 50 Zyklen, von 100 durchgeführten, keine Pd-typischen Charakteristika mehr auf (s. Anhang, Kapitel 9.9, Abbildung 9-352 und Abbildung 9-353) und scheint gegenüber Cu@Pd/C-P8-20 und Pd/C weniger vergiftungstolerant zu sein.

Zukünftig könnten Untersuchungen in Ethanol- oder Glycol-haltigen, alkalischen Elektrolyten, wie bspw. in ^[390,391] vorgestellt, aussagekräftigere Beobachtungen hinsichtlich der Vergiftungstoleranzen bzw. entsprechend alternativer Anwendungsbereiche ermöglichen.

5.5.2.3 Sauerstoffreduktions- und -entwicklungsreaktion

Nun sollen Cu@Pd/C-P8-20 und Cu@Pd/C-C20 in Gegenüberstellung zu Pd/C bezüglich ihrer elektrokatalytischen ORR- sowie OER-Aktivitäten untersucht werden. Hierzu zeigt die Abbildung 5-53 zunächst die Polarisationskurven in O₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure, wohingegen die Abbildung 5-54 die LSV in N₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure darstellt.

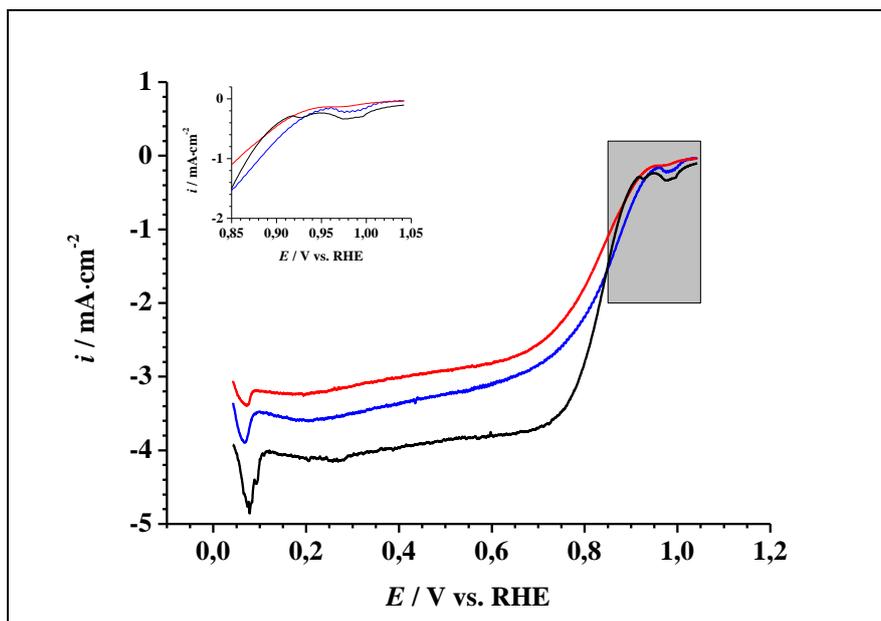


Abbildung 5-53: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (rot) sowie dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (blau) und des Referenzelektrokatalysator Pd/C (schwarz) in O₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $\omega = 900 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs.

Anhand der Abbildung 5-53 wird deutlich, dass die Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (rot), dessen Vergleichselektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (blau) sowie deren Referenzelektrokatalysators Pd/C (schwarz) ähnliche Verläufe aufweisen. Diese unterscheiden sich vorrangig durch eine Verschiebung des Diffusionsplateaus zu höheren Strom-

dichten in der Reihenfolge Pd/C über Cu@Pd/C-C20 hin zu Cu@Pd/C-P8-20. Eine positive Onset-Potentialverschiebung von Cu@Pd/C-P8-20 und Cu@Pd/C-C20 ist dagegen nicht eindeutig auszumachen. Demzufolge ist seitens der Polarisationskurven keine Aussage zu eventuellen, elektrokatalytischen ORR-Aktivitätssteigerungen der gezeigten kohlenstoff-geträgerten Cu_{Kern}Pd_{Schale}-Elektrokatalysatoren möglich und muss anhand der Tabelle 5-15 erfolgen, welche die rechnerisch ermittelten, spezifischen und massenspezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten zusammenfasst.

Tabelle 5-15: Spezifische und massenspezifische elektrokatalytische ORR-Aktivitäten (i_s und i_m)⁵⁹ des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 sowie dessen Vergleichselektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 und dem Referenzelektrokatalysator Pd/C.

Elektrokatalysator	$i_s / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pd}}^{-2}$	$i_m / \text{A} \cdot \text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$
Pd/C	0,012 ± 0,002	0,018 ± 0,003
Cu@Pd/C-P8-20	0,053 ± 0,005	0,027 ± 0,004
Cu@Pd/C-C20	0,035 ± 0,021	0,021 ± 0,013

Anhand der Tabelle 5-15 wird deutlich, dass eine geringfügige, elektrokatalytische ORR-Aktivitätssteigerung bei Cu@Pd/C-P8-20 und Cu@Pd/C-C20 gegenüber Pd/C zu beobachten ist. Allerdings kann diese Steigerung nur für den durch PR hergestellten Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 als signifikant angesehen werden, da die ermittelte elektrokatalytische ORR-Aktivität des durch CR hergestellten Vergleichselektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 verhältnismäßig großen Schwankungen unterliegt. Dadurch liegt für diesen die ermittelte elektrokatalytische ORR-Aktivität sowohl im Bereich von Pd/C als auch von Cu@Pd/C-P8-20. Dies impliziert eine inhomogene Ausbildung von kohlenstoff-geträgerten Cu_{Kern}Pd_{Schale}-NP, wie sie auch für die durch CR hergestellten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Vergleichselektrokatalysatoren angenommen wird (s. Kapitel 5.4.3.2). Dahingegen kann durch die signifikant gesteigerte elektrokatalytische ORR-Aktivität von Cu@Pd/C-P8-20 gegenüber Pd/C auch hier, in Analogie zum Kapitel 5.4.3.2, geschlussfolgert werden, dass die PR zu definierteren, kohlenstoff-geträgerten Cu@Pd-NP führt. Hervorgerufen durch die bereits mehrfach angesprochenen Kernmetall- und Kernstruktureffekte, welche in der Pd-Schale zu einer Änderung der Gitter-Parameter führen (s. Kapitel 3.1.3.3). In Bezugnahme auf das entsprechende XRD (s. Kapitel 5.5.1.1) und der dort in Richtung höherer 2θ verschobenen Reflexlagen sowie der im ZV erkennbaren Ver-

⁵⁹ Die zugehörigen *ECSA* und *SECSA* sind im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-16) aufgeführt. Die entsprechenden, mittels ICP-OES ermittelten, Pd-Massenanteile sowie die sich so ergebenden Pd-Beladungen sind ebenfalls im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-2) nachzuschlagen.

schiebung des Pd-O-Reduktionspeaks (s. Kapitel 5.5.2.1) ist hierbei ebenfalls von einer kompressiblen Verformung auszugehen. Weiterhin ist ergänzend, anhand der Veränderungen des CO-Oxidationpeaks (s. Kapitel 5.5.2.2), eine gegenüber Pd/C weniger kanten- und „kink“-dominierte Cu_{Kern}Pd_{Schale}-Struktur und somit für die ORR begünstigende Struktur der Cu_{Kern}Pd_{Schale}-NP des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 anzunehmen.

Schließlich ist anzumerken, dass die ermittelten elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten nicht an die von Pt/C (s. Kapitel 5.1.2.3) oder den hergestellten, kohlenstoff-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren (s. Kapitel 5.4.3) heranreichen. Begründet ist dies in einem wahrscheinlich nicht im gleichen Umfang geeigneten Verformungseffekt gegenüber Cu@Pt-NP (s. Kapitel 3.1.3.3).

Abschließend zeigt die Abbildung 5-54 die LSV von Cu@Pd/C-P8-20 (rot), Cu@Pd/C-C20 (blau), Pd/C (schwarz) zur Untersuchung der OER.

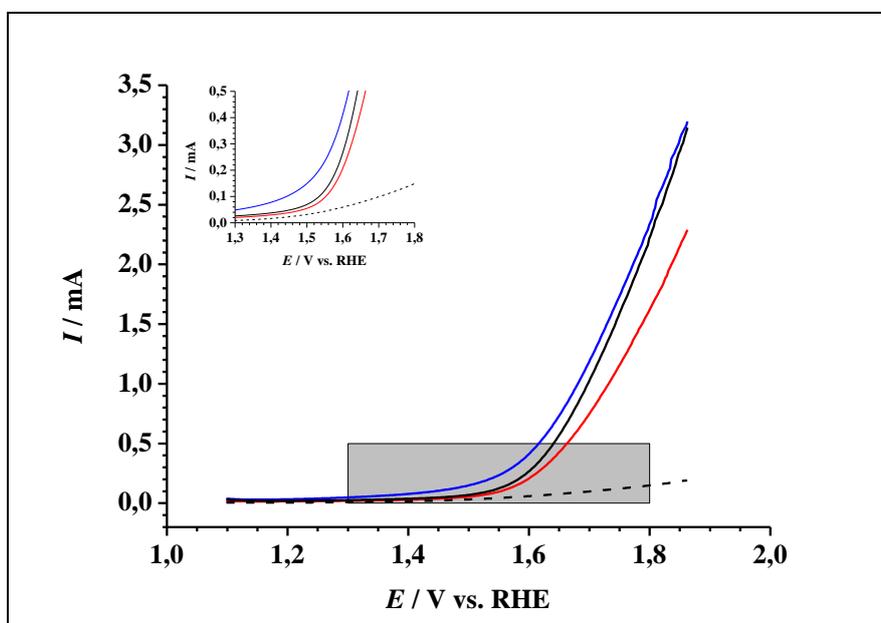


Abbildung 5-54: LSV zur Untersuchung der OER an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (rot) sowie dessen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (blau) und des Referenzelektrokatalysators Pd/C (schwarz) sowie des Trägermaterials C (schwarz gepunktet) in N₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure mit vergrößerter Darstellung des Onset-Potentialbereichs der OER ($\nu = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Hierbei ist angesichts der Abbildung 5-54 festzustellen, dass Pd/C und Cu@Pd/C-C20 ähnliche LSV-Verläufe aufweisen, wobei bei letzteren eine erhöhte Kohlenstoffkorrosion zu beobachten ist. Der Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 weist in seinem LSV einen etwas geringeren Anstieg gegenüber Pd/C jedoch einen ähnlichen OER-Onsetbereich auf. Demnach sind sowohl Cu@Pd/C-C20 als auch Cu@Pd/C-P8-20 ähnlich OER-aktiv wie Pd/C und damit ebenso weniger aktiv als gängige OER-Elektrokatalysatoren, wie bspw. Ir oder Ru ^[360,366,367].

Somit sind sie ebenfalls, wie bereits die kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren (s. Kapitel 5.4.4), nicht als bifunktionale Elektrokatalysatoren geeignet. Dies lässt die Vermutung zu, dass der für die ORR günstige kompressible Verformungseffekt für die OER hinderlich ist. Diese Annahme wird wiederum dadurch gestützt, dass Ir und Ru, welche hohe OER-Aktivitäten aufweisen ^[360,366,367], im Vergleich zu Pt und Pd größere kovalente Radien besitzen ^[368]. Demnach eine zusätzliche Verringerung dieser Radien durch kompressible Verformungseffekte, wie bei den hergestellten kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ - und $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ -NP, eine verringerte OER-Aktivität zur Folge hätte.

5.6 Abschlussdiskussion

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Methode des PR vorgestellt und etabliert sowie deren Auswirkungen auf strukturelle und elektrochemische Eigenschaften der hergestellten kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -NP detailliert diskutiert. Im Rahmen dessen wurden die entsprechenden Kupfervorstufen eingehend betrachtet und die Erweiterungsmöglichkeiten der PR auf alternative Kern- und Schalenmetalle untersucht. Im Folgenden sollen nun anhand der bisherigen Betrachtungen ausgewählte Inhalte nochmals zusammenfassend dargestellt werden.

5.6.1 Kupfervorstufen und potentialunterstützte Redoxaustauschreaktion

Innerhalb der Optimierung des Herstellungsverfahrens der Kupfervorstufen hinsichtlich der nachfolgenden PR konnte Methode B (Cu/C) als die Geeignetste nachgewiesen werden (s. Kapitel 4.2.2 und 5.2.1). Begründbar ist dies anhand der in den entsprechenden XRD (s. Kapitel 5.2.1.1, Abbildung 5-13 und Tabelle 5-5) beobachtbaren intensiven Reflexe für Cu(111), Cu(200) und Cu(220) bei Cu/C, gegenüber denen die Reflexe für CuO und Cu₂O lediglich mit geringen Intensitäten auftreten. Dies legt die, im Vergleich zu den auf der Herstellungsmethode A basierenden Kupfervorstufen Cu/C_A und Cu/C_{Ap}, welche durch intensive Reflexe für Kupferoxide gekennzeichnet sind, effizientere Redoxreaktion entsprechend Gleichung 5-1 (s. Kapitel 5.2.1) nahe. Des Weiteren bilden die Kupferoxide bei Cu/C wahrscheinlich eine dünne, schützende Oxidschicht um den aus elementaren Cu bestehenden Kern (s. Kapitel 5.2.1) und ermöglichen somit eine kontrollierbarere Redoxaustauschreaktion, wäh-

rend der Startphase der Reaktion. Gestützt wird diese Annahme durch die Betrachtung der entsprechenden in 0,10 M perchlorsaurer Elektrolytlösung durchgeführten zykovoltammetrischen Untersuchungen. Diese zeigen, dass Cu/C eindeutig durch die Oxidationsstufenänderung **b)** ($\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, s. Kapitel 5.2.1.2) beherrscht wird, während Cu/C_A durch **b) + c)** und Cu/C_{Ap} durch **a)** dominiert werden ($\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ bzw. $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, s. Kapitel 5.2.1.2). Auf Grund dessen ist die Methode B standardmäßig zur Herstellung der Kupfervorstufen Cu/C, Cu/OC, Cu/CNT und Cu/OCNT verwendet worden.

Hierbei ist auffällig, dass abhängig vom eingesetzten Kohlenstoffträgermaterial, in den XRD (s. Kapitel 5.2.1.1, Abbildung 5-14), eine Intensitätsverringern der Reflexe für elementares Cu gegenüber den Kupferoxiden in der Reihenfolge: Cu/C > Cu/OCNT > Cu/CNT > Cu/OC und eine starke Ausprägung der CuO entsprechenden Reflexe bei der Kupfervorstufe Cu/OC verfolgbar sind. Weiterhin kann anhand der ZV beobachtet werden, dass Cu/OC gegenüber den anderen Kupfervorstufen zum einen deutlich kleinere Oxidationsströme und zum anderen die schwächste Ausprägung der Oxidationsstufenänderung **b)** ($\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, s. Kapitel 5.2.1.2) aufweist. Darauf aufbauend ist zu vermuten, dass Cu/OC geringer mit Kupfer beladen ist als die anderen drei Kupfervorstufen. Dies kann jedoch mittels ICP-OES-Untersuchungen widerlegt werden⁶⁰. Stattdessen ist die Erklärung wahrscheinlich die Dominanz der CuO-Spezies, welche in sauren Medien vergleichsweise stabiler ist^[368] und mittels XRD (s. Kapitel 5.2.1.1, Abbildung 5-14) nachgewiesen werden konnte.

Weiterhin kann eine morphologische Veränderung der verwendeten Kohlenstoffträger, während des Aufbringens der Cu-NP durch die Herstellungsmethode B, weitestgehend ausgeschlossen werden, da beim Vergleich der Raman-Spektren mit den entsprechenden NP-freien Kohlenstoffträgern (s. Kapitel 5.1.1.2; Abbildung 5-5 und Kapitel 5.2.1.1, Abbildung 5-15) sowie der entsprechenden I_D/I_G -Verhältnisse (s. Kapitel 5.2.1.1, Tabelle 5-6) keine signifikanten Unterschiede feststellbar sind.

Die hergestellten Kupfervorstufen werden schließlich der PR unterzogen. Diese ist dadurch charakterisiert, dass sie durch das Anlegen eines entsprechend geeigneten konstanten Potentials die Bildung der Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP gegenüber dem Auflösen des Kupfers forciert wird. Dabei ist dieses „geeignete“ Potential dadurch bestimmt, dass es sowohl ein für die selektive Pt-Reduktion typisches Potential darstellt als auch im Potentialbereich der Cu-Auflösung liegt^[311,312]. Dadurch reagiert eine in dem Elektrolyten vorhandene, elektroaktive Spezies, in diesem Fall die Pt⁴⁺-Ionen, bevorzugt mit den geladenen kohlenstoff-geträgerten Cu-NP, wobei diese wiederum entladen werden und die beschriebene Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP-Bildung vorran-

⁶⁰ Die entsprechenden ICP-OES-Daten sind dem Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-4) zu entnehmen.

gig stattfindet. Demnach muss für eine effektive und selektive PR die Oxidation des Kernmetalls mit der selektiven Reduktion des Schalenmetalls überlappen, wie es die Abbildung 5-18 (s. Kapitel 5.2.2) bspw. für die untersuchte Bildung der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ verdeutlicht wird.

5.6.2 Nachweis der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur und Einführen des „3-Schichtmodells“

Auf Grund der durchgeführten röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen (s. Kapitel 5.3.1) war zunächst kein eindeutiger Nachweis für die Ausbildung einer $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur möglich. Deswegen wurden ausgewählte bimetallische CuPt-Elektrokatalysatoren exemplarisch mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (s. Kapitel 5.3.2) untersucht. Die dabei im Kapitel 5.3.2 erörterten bimetallischen kohlenstoff-geträgerten Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 , Cu@Pt/OC-P4-20 , Cu@Pt/CNT-P4-20 , Cu@Pt/OCNT-P4-20 und deren zugehörige Vergleichselektrokatalysatoren weisen die für die Oxidationsstufe ± 0 jeweils typischen $\text{Cu}2\text{p}$ - und $\text{Pt}4\text{f}$ -Signale sowie entsprechenden Δ_{BE} (19,8 eV für Cu^0 bzw. 3,35 eV für Pt^0) in ihren jeweiligen XPS (s. Kapitel 5.3.2, Abbildung 5-23 und Abbildung 5-24) auf^[268]. Folglich liegen Cu und Pt in den geträgerten NP elementar vor. Untermuert wird diese Aussage zusätzlich dadurch, dass keine auf Kupferoxide hinweisende Signale im Bereich von 952,25 eV bis 932,43 eV^[268] oder typische Peaks für Platinoxide bei 73,8 eV bzw. 74,8 eV^[268] erkennbar sind. Es ist allerdings eine BE-Verschiebung der $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ - und $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ -Signale in Richtung kleinerer BE erkennbar, wobei deren Δ_{BE} allerdings unverändert bleibt. Des Weiteren ist dabei keine Änderung der $\text{Pt}4\text{f}$ -Signallagen sowie deren Δ_{BE} festzustellen. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Kern-Schale-Strukturen bzw. in diesem Fall für $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Strukturen^[270]. Demnach handelt es sich bei den dargelegten Elektrokatalysatoren eindeutig um kohlenstoff-geträgerte $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -NP. Unterstützt wird diese Aussage durch die Abwesenheit des $\text{Cu}3\text{p}_{3/2}$ -Signals, welches charakteristisch für CuPt-Legierungen, bei etwa 74 eV, verfolgbar wäre^[308] sowie dem Umstand, dass die jeweiligen Δ_{BE} zwischen den $\text{Cu}2\text{p}$ -Signalen als auch den $\text{Pt}4\text{f}$ -Signalen keiner legierungstypischen Veränderung unterliegen^[321]. Auf Grund dessen ist die $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur bei den hergestellten bimetallischen kohlenstoff-geträgerten NP eindeutig nachgewiesen.

Aufbauend auf dem so erfolgten Nachweis der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur wird zusätzlich ein elektrochemischer Nachweis der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Struktur eingeführt (s. Kapitel 5.4.1.1). Hierbei wird zunächst mittels röntgenpulverdiffraktometrischer Untersuchungen überprüft, ob eine Reflexverschiebung zu höheren 2θ gegeben ist. Dann wird mittels Charakterisierungs-ZV,

welche vor den üblichen Aktivierungs-ZV durchgeführt werden, anhand der Beobachtungen hinsichtlich der An- bzw. Abwesenheit von Cu-Oxidationspeaks bei verfolgbaren Pt-analogen ZV, die Aussage möglich, ob $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ mit geschlossener Schalen vorhanden sind.

Beim Betrachten der XPS und im Vergleich mit den entsprechenden ICP-OES-Daten ist auffällig, dass die durch graphische XPS-Auswertung bestimmten Cu/Pt-Verhältnisse deutlich geringer sind als die mittels ICP-OES nachgewiesenen (s. Kapitel 5.3.2, Tabelle 5-9). Begründet ist dies wahrscheinlich durch die Ausbildung einer „3-Schichtstruktur“ (s. Abbildung 5-55) bei den hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren, die wiederum durch die, im Kapitel 5.1 beschriebenen Vorgänge, während einer PR oder auch CR, erklärbar ist.

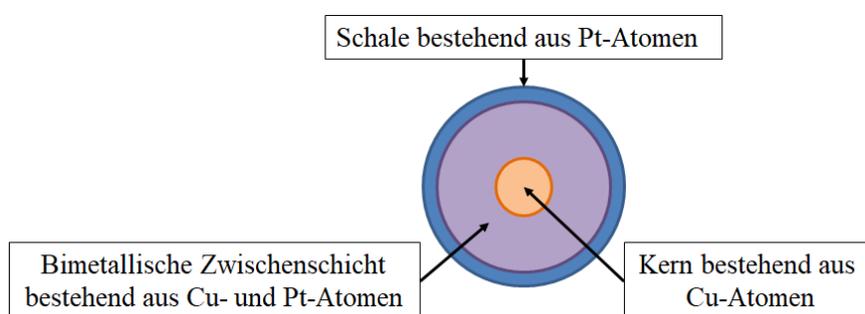


Abbildung 5-55: Modellhafte Darstellung eines $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ mit „3-Schichtstruktur“.

Bei dieser Struktur ist zu vermuten, dass ein vergleichsweise kleiner Cu-Kern von einer dickeren, bimetallicischen Schicht aus Cu- und Pt-Atomen umgeben ist, in deren Anschluss wiederum eine dünne Pt-Schicht als äußere Schale folgt. Dadurch ist der signifikante kompressible Verformungseffekt durch die Cu-Atome auf die Pt-Schalen, trotz der höheren Kristallitgrößen, zu erklären (s. Kapitel 5.3.1). Diese Struktur kann jedoch bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden. Gestützt wird die Annahme des „3-Schichtmodells“ durch die durchgeführten ICP-OES- sowie röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen (s. Kapitel 5.3.2, Tabelle 5-9)⁶¹ vor allem an den verschiedenen durch das Potential P4 hergestellten, unterschiedlich kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren (s. Kapitel 5.3.1.3 und 5.3.2). So weisen die ICP-OES-Analysen vergleichsweise geringe Cu-Anteile im Vergleich zu den jeweiligen Pt-Anteilen nach. Würde es sich folglich bei den hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren um eine klassische Kern-Schale-Struktur handeln (s. Kapitel 3.1.3.3), bestehend aus einem monometallischen Kern und darauf aufgebrachteter monometallischer Schale, wäre diese zu dick, um noch derartige kompressible Verformungseffekte, wie sie bspw. in der Abbildung 5-19 und Tabelle 5-8 (s. Kapitel 5.3.1) anhand der Reflexlagen zu vermuten sind, vorzuweisen. Ein eindeutiger Nachweis kann im Rahmen dieser Promotions-

⁶¹ Sämtliche ICP-OES-Daten sind im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1) aufgeführt.

schrift nicht erbracht werden. Allerdings könnten zukünftig röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen unter zu Hilfenahme der „Sputter“-Technik, also dem Abtragen der oberen Atomlagen, hier weiteren Aufschluss geben.

5.6.3 Kohlenstoff-geträgerte $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren

5.6.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrische Betrachtungen

Die in der Abbildung 5-19 (s. Kapitel 5.3.1.1) gezeigten XRD verdeutlichen, dass für die sechs angewendeten PRP die entsprechend hergestellten kohlenstoff-geträgerten NP für sämtliche Reflexlagen Verschiebungen zu höheren 2θ aufzeigen. Dies legt zunächst die erfolgreiche Bildung der bimetallicen CuPt -NP mittels PR nahe ^[22,183,311,314,374], welche schließlich mittels röntgenphotoelektronenspektroskopischer Untersuchungen (s. Kapitel 5.3.2 und 5.4.1.1) eindeutig als $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -NP nachweisbar sind. Ferner sind die drei Pt-Facetten (111), (200) und (220) für die hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 , -P2-20 , -P3-20 , -P4-20 , -P5-20 und -P6-20 verfolgbar. Die dabei zu erkennende Verschiebung der Reflexe in Richtung höherer 2θ ⁶² kann der Änderung der Gitterparameter, hervorgerufen durch die im Kapitel 3.1.3.3 (s. Abbildung 3-6) dargestellte kompressible Verformung, zugeschrieben werden ^[183,311,374]. Weiterhin wird deutlich, dass die umfassendsten Reflexlagenänderungen für Cu@Pt/C-P3-20 , -P4-20 und -P5-20 (s. Kapitel 5.3.1.1, Tabelle 5-8 sowie im Anhang: Kapitel 9.10, Tabelle 9-13) verfolgbar sind, während für Cu@Pt/C-P1-20 , -P2-20 und -P6-20 die Verschiebungen geringer ausfallen. Abschließend ist beim Untersuchen der Potentialabhängigkeit der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatorenherstellung insbesondere das Potential $-0,125 \text{ V vs. Hg} | \text{HgSO}_4 | \text{ gesätt. HgSO}_4$ hervorzuheben, da dadurch beim Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 die scheinbar größten kompressiblen Verformungen der sechs betrachteten (s. Kapitel 5.3.1.1, Abbildung 5-19) $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren hervorgerufen werden können. Das gewählte PRP bei der PR hat demnach starken Einfluss auf die Ausprägung der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Strukturbildung.

Beim Betrachten der Zeitabhängigkeit der PR mit P4 als konstant angelegtes Potential, zeigt das XRD des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-10 zusätzlich zu den verschoben Pt-Reflexen

⁶² Sämtliche Reflexlagen sowie mittels Scherrer-Gleichung ermittelte Kristallitgrößen L sind im Anhang (Kapitel 9.1, Abbildung 9-4 bis Abbildung 9-5 und Kapitel 9.10, Tabelle 9-13) aufgeführt.

schwache Reflexe für Cu ($2\theta \approx 43,0^\circ$) und CuO ($2\theta \approx 32,5^\circ$; $\approx 35,5^\circ$; $\approx 66,0^\circ$)⁶³. Diese können möglicherweise auf noch nicht in die PR eingegangene kohlenstoff-geträgerte Cu-NP bzw. vergleichsweise Cu-reiche CuPt-NP hinweisen. Anhand der ICP-OES-Daten⁶⁴ ist dabei zu erkennen, dass im Vergleich zu den restlichen Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren tatsächlich signifikant mehr Kupfer vorhanden ist. Bei den elektrochemischen Untersuchungen (s. Kapitel 5.4.1.1 und 5.4.1.3) konnte schließlich gezeigt werden, dass eine $t_{PR} = 10$ min unter Verwendung des Potentials P4 während der PR zu nicht geschlossenen kohlenstoff-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP führt. Dahingegen sind bei den restlichen dargestellten XRD (s. Kapitel 5.3.1.2, Abbildung 5-20) keine Cu- oder Kupferoxidreflexe erkennbar. Dadurch können unter Bezugnahme auf die entsprechenden ZV (s. Kapitel 5.4.1.1 und 5.4.1.3) frei liegende Cu-NP ausgeschlossen werden. Ebenso wird deutlich, dass beginnend mit Cu@Pt/C P4-20 hin zu Cu@Pt/C-P4-120 die Reflexlagen tendenziell geringer verschoben sind, während die Kristallitgrößen bis Cu@Pt/C-P4-60 (16,8 nm) steigen und dann wieder abfallen⁶⁵. Begründet ist dies vermutlich in der durch^[375] dargestellten Beobachtung, dass auf den, bei Cu@Pt/C-P4-20 bereits ausgebildeten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP sich mit fortwährender t_{PR} zunächst weiteres Pt abscheidet und somit die Kristallitgröße steigt. Ab einer $t_{PR} > 60$ min tritt ebenso eine zunehmende Pt-Abscheidung auf dem verwendeten Kohlenstoffträger auf, wodurch vergleichsweise kleine Pt-NP entstehen. Auf Grund dessen, dass diese in den XRD und bei der Kristallitgrößenbestimmung mit Hilfe der Scherrer-Gleichung, nicht von denen der Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP unterscheidbar sind, ist eine scheinbare Kristallitverkleinerung die Folge. Beim Untersuchen der Trägerabhängigkeit der PR ist in den entsprechenden XRD (s. Kapitel 5.3.1.3) die Verschiebung des $2\theta_{(100)}$ -Reflexes in der Reihenfolge Cu@Pt/OCNT-P4-20 \approx Cu@Pt/OC-P4-20 $>$ Cu@Pt/C-P4-20 $>$ Cu@Pt/CNT-P4-20 feststellbar, während für $2\theta_{(200)}$ und $2\theta_{(220)}$ die Nachfolgende erkennbar ist: Cu@Pt/C-P4-20 $>$ Cu@Pt/OC-P4-20 $>$ Cu@Pt/OCNT-P4-20 \approx Cu@Pt/CNT-P4-20⁶⁶. Erklärbar ist dies wahrscheinlich anhand der Kristallitgrößen, welche die 100-Facette energetisch begünstigen, folglich stabilisieren und damit deren umfassendere Ausbildung ermöglichen. Dadurch sind die kompressiblen Verformungseffekte (s. Kapitel 3.1.3.3 und 5.3.1.1), auf Grund des bimetallichen Charakters der Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP, bei Cu@Pt/OCNT-P4-20 und Cu@Pt/OC-P4-20 für die 100-Facette verstärkt verfolgbar, einhergehend mit der erkennbaren höheren Verschiebung des $2\theta_{(100)}$ -

⁶³ S. Anhang (Kapitel 9.1, Abbildung 9-6).

⁶⁴ S. Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1).

⁶⁵ Sämtliche Reflexlagen sowie die mittels Scherrer-Gleichung ermittelten Kristallitgrößen L sind im Anhang (Kapitel , Abbildung 9-6 bis Abbildung 9-7 und Kapitel 9.10, Tabelle 9-13) aufgeführt.

⁶⁶ Sämtliche Reflexlagen sowie die mittels Scherrer-Gleichung ermittelten Kristallitgrößen L sind im Anhang (Kapitel 9.1, Abbildung 9-6, Abbildung 9-8, Abbildung 9-9 sowie Abbildung 9-11 und Kapitel 9.10, Tabelle 9-13) aufgeführt.

Reflexes. Dahingegen führen die kleineren Kristallitgrößen bei Cu@Pt/C-P4-20 und Cu@Pt/CNT-P4-20 zu einem im Verhältnis zur 100-Facette höheren Anteil der 200- und 220-Facetten. Es lässt sich somit feststellen, dass O-funktionalisierte Kohlenstoffträger einen signifikanten Einfluss auf die Kristallitgröße und 100-Facettenausbildung der, durch PR hergestellten, Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP haben. Dies liegt vermutlich darin begründet, dass die PR eine elektrochemische Herstellungsmethode ist, welche neben den verwendeten Kupfervorstufen und deren dargelegten Charakteristika (s. Kapitel 5.2.1) zusätzlich durch die Eigenschaften der O-funktionalisierten Kohlenstoffträger OC und OCNT (s. Kapitel 5.1.2.1) beeinflusst wird.

Des Weiteren wird eine nachfolgende Hochtemperaturbehandlung am Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 durchgeführt, wodurch die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600, -T800 und -T950 hergestellt worden sind. Dabei zeigen die zugehörigen XRD (s. Kapitel 5.3.1.4, Abbildung 5-22), dass für Cu@Pt/C-P4-20-T600 tendenziell die höchste Verschiebung zu größeren 2θ , der hochtemperaturbehandelten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren zu beobachten ist. Dieser erreicht jedoch nicht die Reflexlagen seines Ursprungselektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (s. Kapitel 5.3.1.1, Abbildung 5-19). Dies ist nicht unerwartet, da auf Grund der durchgeführten Temperaturbehandlung verstärkt Pt-Atome in die oberen Schichten wandern, während die Cu-Atome wegen ihrer kleineren Atomradien gegenüber Pt in Richtung NP-Inneres wandern. Weiterhin kommt es scheinbar mit steigender Temperatur zu erhöhter Agglomeration der NP, wie die ermittelten Kristallitgrößen, 34,4 nm (Cu@Pt/C-P4-T600), 40,7 nm (-T800) und 56,8 nm (-T950) aufzeigen. Der Ursprungselektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 weist dagegen eine Kristallitgröße von 15,3 nm auf.

5.6.3.2 Raman-spektroskopische Betrachtungen

Während der einzelnen Herstellungsschritte der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20, Cu@Pt/OC-P4-20, Cu@Pt/CNT-P4-20 und Cu@Pt/OCNT-P4-20 wurden eventuelle Veränderungen der Kohlenstoffträgermaterialien Raman-spektroskopisch verfolgt (s. Kapitel 5.3.3, Abbildung 5-25 und Abbildung 5-26). Hierbei ist festzustellen, dass bei sämtlichen eben genannten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren die typischen D- und G-Bandenlagen sowie -formen ^[281,282,341–344] in den entsprechenden Raman-Spektren erkennbar sind. Ferner ist für die entsprechenden C- sowie OC-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren keine Ände-

rung der I_D/I_G -Verhältnisse⁶⁷, im Vergleich zu den NP-freien Trägern (s. Kapitel 5.1.1.2) sowie der verwendeten Kupfervorstufen (s. Kapitel 5.2.1.1) zu erkennen. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass die PR keinen Einfluss auf die amorphen Kohlenstoffträgermaterialien unter den im Kapitel 4.2.3 angegebenen Bedingungen hat. Dahingegen ist bei den CNT- und OCNT-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren im Vergleich zu ihren Kupfervorstufen (s. Kapitel 5.2.1.1) eine Verringerung der zugehörigen I_D/I_G -Verhältnisse zu beobachten⁶⁸. Dadurch kann auf eine marginal verändernde Wirkung in Bezug auf die Oberflächenmorphologie der CNT bzw. OCNT durch die jeweiligen Bedingungen der PR (s. Kapitel 4.2.3) geschlossen werden.

5.6.3.3 Infrarot-spektroskopische Betrachtungen

Für ergänzende Informationen hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren wurden exemplarisch Cu@Pt/C-P4-20 und -P5-20 , Cu@Pt/OC-P4-20 sowie Cu@Pt/C-C20 mittels adsorbierten CO IR-spektroskopisch untersucht (s. Kapitel 5.3.4). Zunächst fällt auf, dass die betrachteten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -NP, gegenüber Pt/C (s. Kapitel 5.1.1.2) allgemein weniger kanten-dominiert sind. Sie tendieren zu (111)- und (100)-Flächen. Dies liegt vermutlich an ihren höheren Kristallitgrößen, wodurch in Analogie zu^[318] entsprechend größere (111)- und (100)-Flächen für adsorbierendes CO zur Verfügung stehen. Weiterhin ist zu erkennen, dass Cu@Pt/C-P4-20 mit der Wellenzahl 2087 cm^{-1} gegenüber Cu@Pt/C-P5-20 (2091 cm^{-1}) und Cu@Pt/C-C20 (2090 cm^{-1}) zu höheren Bindungsenergien des adsorbierten CO, auf Grund der kleineren Wellenzahl^[318], verschoben ist. Des Weiteren scheint Cu@Pt/C-P4-20 eine Mischung aus (111)- und (100)-Flächen auszubilden, während Cu@Pt/C-P5-20 und Cu@Pt/C-C20 zu (111)-Flächen tendieren. Ferner zeigt Cu@Pt/OC-P4-20 mit (2092 cm^{-1}) die vergleichsweise stärkste (111)-Dominanz. Auffällig ist auch, dass bei Cu@Pt/C-P5-20 eine unterliegende Bande für kanten- und „kink“-adsorbiertes CO nur vermutet werden kann. Dahingegen ist bei Cu@Pt/C-C20 analog zu Pt-NP bei 2067 cm^{-1} eine Bande für kanten-adsorbiertes CO zu erkennen. Dies trifft gleichfalls für Cu@Pt/C-P4-20 und Cu@Pt/OC-P4-20 zu, wobei hier diese Banden zu 2062 cm^{-1} bzw. 2063 cm^{-1} verschoben sind und im Falle des Cu@Pt/C-P4-20 zusätzlich eine Schulter bei

⁶⁷ Sämtliche Raman-Spektren und zugehörigen I_D/I_G -Verhältnisse sind im Anhang (Kapitel 9.4, Abbildung 9-47 bis Abbildung 9-79 sowie Kapitel 9.10, Tabelle 9-6 bis Tabelle 9-11) aufgeführt.

⁶⁸ Sämtliche Raman-Spektren und zugehörigen I_D/I_G -Verhältnisse sind im Anhang (Kapitel 9.4, Abbildung 9-47 bis Abbildung 9-79 sowie Kapitel 9.10, Tabelle 9-6 bis Tabelle 9-11) aufgeführt.

2039 cm^{-1} , welche „kink“-adsorbierten CO zuzuordnen ist ^[319], erkennen lassen. Dies lässt für Cu@Pt/C-P4-20 im Vergleich zu den anderen Elektrokatalysatoren bzw. dem Referenzelektrokatalysator Pt/C eine „ausgewogene“, d. h. strukturell definierte, insbesondere flächen-dominierte NP-Form vermuten.

Dementsprechend lässt sich in Analogie zu den in den Kapiteln 5.3.1 und 5.3.2, mittels Röntgenpulverdiffraktometrie sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie diskutierten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Strukturen schließen, dass die Änderung oder das Weglassen eines konstanten Potentials, während der Kern-Schale-NP-Bildung mittels Redoxaustauschreaktion, signifikanten Einfluss auf die Oberflächenstruktur und damit einhergehend auf die Adsorbatanbindungsmöglichkeiten hat.

Weiterhin wurden Pt/C und Cu@Pt/C-P4-20 mittels adsorbierten CO anhand einer TP-DRIFTS IR-spektroskopisch untersucht (s. Kapitel 5.3.4.2). Hierbei kann zunächst für Pt/C allgemein die in Abbildung 5-29 (s. Kapitel 5.3.4.2) erkennbare Abnahme der Bandenintensitäten, während der Temperaturerhöhung, der Desorption von CO zugeordnet werden ^[320]. Auf Grund dessen ist ergänzend zu ^[337] die BE-Reihenfolge $\text{BE}_{(111)} < \text{BE}_{(100)} < \text{BE}_{\text{Kante}} < \text{BE}_{\text{„Kink“}}$ basierend auf der Wellenzahlfolge $\tilde{\nu}_{(111)} > \tilde{\nu}_{(100)} > \tilde{\nu}_{\text{Kante}} > \tilde{\nu}_{\text{„Kink“}}$ festlegbar. Des Weiteren zeigt die Abbildung 5-30 (s. Kapitel 5.3.4.2) bei 25 °C die dargelegten flächen-dominierten Charakteristika für Cu@Pt/C-P4-20 (s. Kapitel 5.3.4.1). Zusätzlich wird erkennbar, dass die CO-Adsorption tendenziell (100)-dominiert ist. Die (100)-Bande nimmt außerdem an Intensität über 50 °C zu 75 °C zu, bevor diese ab 100 °C nicht mehr eindeutig nachzuweisen ist. Dafür sind eine kanten- und „kink“-dominierte Bande des adsorbierten CO bei 100 °C und eine „kink“-dominierte Bande bei 125 °C zu beobachten. Dies legt nahe, dass die CO-Desorption im Vergleich zu Pt/C erst bei höheren Temperaturen stattfindet, wobei zunächst flächen-adsorbiertes, dann kanten- und schließlich „kink“-adsorbiertes CO abgegeben wird. Dementsprechend ist für die CO-Desorption tendenziell mehr Energie notwendig. Unterstützt wird diese Annahme durch die Verschiebung der (100)-Bande hin zu niedrigeren Wellenzahlen, also höheren BE. Dies könnte ebenso als ein Indiz für verstärkt auftretende Größeneffekte angesehen werden ^[383]. Anhand derer wiederum die strukturelle Stabilisierung (s. Kapitel 5.3.1.3) einer „großflächigen“ (100)-Fläche möglich wird, wodurch mehr Cu-Atome auf die Pt-Schale mittels kompressibler Effekte einwirken könnten.

5.6.3.4 Zykl voltammetrische Betrachtungen

Bei den zykl voltammetrischen Untersuchungen (s. Kapitel 5.4.1) ist zunächst auffällig, dass die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 und -P5-20 Pt-Charakteristika ^[61,64,73,283] aufweisen, welche jedoch gegenüber dem Referenzelektrokatalysator Pt/C abweichend ausgeprägt sind. So ist der H-Adsorptions- und -Desorptionsbereich zwar klar erkennbar (s. Kapitel 5.4.1.2, Abbildung 5-32), aber im Vergleich zu Pt/C (s. Kapitel 5.1.2.1, Abbildung 5-6) ist eine eindeutige Facettenzuordnung in diesem Bereich (0,000 V bis 0,350 V) nicht möglich. Dies ist bereits für eine Vielzahl unterschiedlicher Kern-Schale-NP bekannt ^[196,251,253,254,256,259,260,262] und kann durch die Kernmetall- und Kernstruktureffekte (s. Kapitel 3.1.3.3), welche eine Änderung der Gitter-Parameter zur Folge haben, erklärt werden. Hierdurch ist auch die erkennbare Verschiebung des Pt-O-Reduktionspeaks in Richtung höherer Potentiale zu begründen, welche ebenfalls durch die Änderung der Gitter-Parameter, genauer der kompressiblen Verformung des Pt-Gitters auf Grund der unterliegenden Cu-Atome (s. Kapitel 3.1.3.3), zu Stande kommt. Dies kann, wie im Kapitel 5.3.1.1 an den entsprechenden XRD gezeigt, durch die Verschiebung der Pt-Reflexe in Richtung größerer 2θ nachgewiesen werden. In Anlehnung an ^[253,389] legen diese Beobachtungen für Cu@Pt/C-P4-20 und -P5-20 eine gegenüber Pt/C gesteigerte, elektrokatalytische ORR-Aktivität nahe, wie es anhand von RDE-Untersuchungen in O₂-gesättigter 0,10 M perchlorsaurer Elektrolytlösungen für Cu@Pt/C-P4-20 eindeutig und für Cu@Pt/C-P5-20 z. T. nachweisbar ist (s. Kapitel 5.4.3.1).

Bei Cu@Pt/C-P4-120 ist wiederum im Bereich der H-Adsorption und -Desorption eine geringfügige Facettenunterscheidung möglich (s. Kapitel 5.4.1.3, Abbildung 5-33). So sind schwache Peaks im Bereich von Pt(110) ^[283] und Pt(111) bzw. Pt(100) ^[61,64,73] erkennbar. Dies wird einer, ab $t_{PR} > 60$ min vermutlich einsetzenden, verstärkten Pt-Abscheidung auf dem Trägermaterial sowie Anwachsen der Pt-Schichtdicken, wie bereits im Kapitel 5.3.1.2 anhand der XRD in Bezug zu ^[375] erläutert, zugeschrieben. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der elektrochemische Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Charakter, speziell der kompressible Verformungseffekt, mit zunehmender t_{PR} wieder abnimmt.

Weiterhin sind in Übereinstimmung mit den im Kapitel 5.3.1.3 anhand der entsprechenden XRD diskutierten Reflexverschiebungen, die Pt-O-Reduktionspeaks der durch PR hergestellten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren gegenüber ihren jeweiligen Vergleichselektrokatalysator zu positiveren Potentialen verschoben (s. Kapitel 5.4.1.4, Abbildung 5-34). Dabei ist in Abhängigkeit vom Kohlenstoffträgermaterial ($t_{PR} = 20$ min bei P4), sowohl für die mittels PR als auch durch CR ($t_{PR} = 20$ min) hergestellten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren, nährungs-

weise die Reihenfolge $C > OC > OCNT \approx CNT$ zu erkennen. Für Cu@Pt/C-P4-20 wiederum ist in Übereinstimmung mit den anhand der entsprechenden röntgenpulverdiffraktometrischen und DRIFTS-Untersuchungen nachgewiesenen stärksten Ausprägung des kompressiblen Verformungseffekts (s. Kapitel 5.3.1.3 und 5.3.4), die positivste Verschiebung des Pt-O-Reduktionspeaks erkennbar. Dies stimmt mit den im Kapitel 5.3.3.1 Raman-spektroskopischen angestellten Beobachtungen hinsichtlich der morphologischen Eigenschaften der Trägermaterialien nach der erfolgten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Bildung und deren anscheinende Einflussnahme auf die Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Strukurbildung überein.

Die bereits bei den röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen angesprochene Agglomeration der NP während der Hochtemperaturbehandlung ist auch in den entsprechenden ZV verfolgbar, da die Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Charakteristika mit steigender Temperatur immer stärker abnehmen (s. Kapitel 5.4.1.5, Abbildung 5-36).

5.6.3.5 Zykl voltammetrische Betrachtung der Kohlenmonoxidoxidationen

Weiterhin sind die zykl voltammetrisch durchgeführten CO-Oxidationen auffällig. Diese zeigen für die kohlenstoff-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP gegenüber Pt-NP signifikante Änderungen der CO-Oxidationspeaks (s. Kapitel 5.4.2, Abbildung 5-37 bis Abbildung 5-39). Diese sind in Anlehnung an ^[41,253,256] grundlegend der Kern-Schale-Struktur zuzuschreiben und den verbundenen Gitter-Parameter-Änderungen ^[253], welche in den kompressiblen Verformungen der Pt-Schalen begründet sind ^[41,253]. Dies wurde bereits in den Kapitel 5.3.1.1 anhand der in den XRD verfolgten, unterschiedlich starken Reflexverschiebungen hin zu höheren 2θ sowie den entsprechenden ZV (s. Kapitel 5.4.1.2) nachgewiesen und diskutiert. In Analogie zu den Ergebnissen von ^[135,256] können die sichtbaren Verschiebungen und Peakaufspaltungen einhergehend mit den röntgenpulverdiffraktometrischen sowie röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen (s. Kapitel 5.3.1 und 5.3.2), folglich als charakteristische CO-Oxidationspeaks für Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Strukturen beschrieben werden.

Beispielhaft wurde dies an den Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20, -P4-20, -P5-20 und -P6-20 ausführlich dargestellt (s. Kapitel 5.4.2.1). Dabei wird anhand der Tabelle 5-10 (s. Kapitel 5.4.2.1) deutlich, dass bei Cu@Pt/C-P4-20 sowohl der Pt(111)- als auch Pt(100)-CO-Oxidationspeak gegenüber Pt/C deutlich zu negativeren Potentialen verschoben sind und sich deren tendenzielles Intensitätsverhältnis gegenüber Pt/C entgegengesetzt verhält. Dahingegen verschiebt sich bei Cu@Pt/C-P5-20 lediglich der CO-Oxidationspeak für Pt(100) zu

negativeren Potentialen, während sich das Intensitätsverhältnis gegenüber Pt/C weniger stark umkehrt. Die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 und -P6-20 zeigen dagegen für beide CO-Oxidationspeaks eine positivere Potentialverschiebung verglichen mit Pt/C und weisen ein nahezu ausgewogenes Intensitätsverhältnis zwischen Pt(111) und Pt(100) auf. Begründet ist dies vermutlich in der erhöhten Pt-Abscheidung auf den Pt-Schalen bzw. auf dem Kohlenstoffträger während der PR. Bei Cu@Pt/C-P1-20 ist zusätzlich eine verstärkte Cu-Auflösung und somit zusätzlich verringerte Kernmetall- bzw. Kernstruktureffekte in Betracht zu ziehen. Gestützt werden diese Annahmen durch die vergleichsweise geringsten Reflexverschiebungen in den entsprechenden XRD, sowie Kristallitgrößen der hier diskutierten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren (s. Kapitel 5.3.1.1 und im Anhang Kapitel 9.10, Tabelle 9-13). Dies unterstreicht in Übereinstimmung mit ^[41], dass die Wahl des PRP entscheidenden Einfluss auf die Kern-Schale-Strukturausbildung hat. Des Weiteren bedeutet laut ^[135] eine deutliche Peakseparation, wie bei Cu@Pt/C-P4-20 und z. T. bei -P5-20 das Vorhandensein von definierten (111)- und (100)-Flächen sowie wenigen kanten- oder „kink“-basierenden Defektstrukturen. Dies entspricht den Beobachtungen der durchgeführten DRIFTS-Untersuchungen und der dabei diskutierten energetischen Stabilisierung der Flächen (s. Kapitel 5.3.4). Diese vergleichsweise großflächig geordneten Strukturen bedeuten wiederum, dass nur wenige Defekte, welche eine hohe BE zwischen Pt und oxygenierten Spezies aufweisen, wie bspw. OOH oder OH, vorhanden sind ^[135]. Dadurch kann in Einklang mit ^[256] eine gesteigerte elektrokatalytische ORR-Aktivität erwartet werden ^[135,256]. Zusätzlich legen die Verschiebungen zu negativeren Potentialen von Cu@Pt/C-P4-20 und -P5-20 einen elektronischen Effekt entsprechend dem im Kapitel 3.1.3.3 dargestellten Ligandeneffekt nahe, welcher möglicherweise durch die „3-Schichtstruktur“ mit den kompressiblen Verformungseffekt kumulativ wirkt ^[54,224].

Bei der Betrachtung der Trägerabhängigkeit der PR in Bezug auf die CO-Oxidation scheinen die amorphen Kohlenstoffträgermaterialien gegenüber den Nanostrukturierten eine definierte und vorrangig flächen-dominierte Kern-Schale-Strukturausbildung zu begünstigen (s. Kapitel 5.4.2.2). Darüber hinaus lässt die gegenüber Cu@Pt/C-P4-20 nur etwas geringere CO-Oxidationspeakseparation sowie ähnliche Potentialverschiebung von Cu@Pt/OC-P4-20 darauf schließen, dass dieser ähnlich stark (111)- und (100)-flächen-dominiert ist. Gestützt wird dies durch die entsprechenden DRIFTS-Untersuchungen (s. Kapitel 5.3.4.1).

Der bereits angesprochene, während der Hochtemperaturbehandlung des Ursprungselektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 mit steigender Temperatur, abnehmende Kern-Schale-Charakter ist auch während der CO-Oxidationen zu verfolgen und kann auf die Agglomeration und den

Legierungsprozess der Cu@Pt-NP zurückgeführt werden (s. Kapitel 5.4.2.3). Dabei wachsen vor allem die Pt-Schalen an, wodurch der zunehmende Pt-Charakter der CO-Oxidationen erklärbar ist, ohne dabei an die Intensitäten der feinverteilten Pt-NP des Pt/C heranzureichen. Bei Cu@Pt/C-P4-20-T950 ist schließlich keine Unterscheidung der Facetten mittels CO-Oxidation mehr möglich. Dies deckt sich mit der im H-Adsorptions- und H-Desorptionsbereich verfolgbaren Abnahme der Facettenausbildung (s. Kapitel 5.4.1.5) und legt damit einhergehend vermutlich die Ausbildung von Flächen mit hohen, „kink“- und kanten-verursachten Defektstrukturen nahe (s. Kapitel 5.4.2.1).

5.6.3.6 Zyklovoltammetrische Betrachtung der Methanoxidationsreaktionen

Beim Betrachten der im Kapitel 5.4.5 dargestellten Tabelle 5-14 wird deutlich, dass die i_{VP}/i_{RP} -Verhältnisse und somit die tendenzielle Vergiftungstoleranz^[284,297,300,302] der durch PR hergestellten kohlenstoff-geträgerten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren bzw. des Referenzelektrokatalysators Pt/C der Reihenfolge Cu@Pt/OC-P4-20 > Cu@Pt/C-P4-20 ≈ Cu@Pt/CNT-P4-20 ≈ Cu@Pt/OCNT-P4-20 > Pt/C entspricht. Basierend auf den Beobachtungen der CO-Oxidationen (s. Kapitel 5.4.2), DRIFTS- (s. Kapitel 5.3.4.1) sowie röntgenpulverdiffraktometrischen und röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen (s. Kapitel 5.3.1 und 5.3.2) hinsichtlich struktureller, elektronischer und morphologischer Eigenschaften scheint für die höhere Vergiftungstoleranz wiederum der kompressible Verformungseffekt und damit die einhergehenden Kernmetall- und Kernstruktureffekte (s. Kapitel 3.1.3.3) der Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren ausschlaggebend zu sein. Zusätzlich bestärkt wird diese Aussage durch die Untersuchungen an bi-^[285,302,356] bzw. ternär-metallischen^[284] Systemen.

Es ließ sich jedoch nicht eindeutig klären, ob das während der MOR zu oxidierende CO_{ad} (s. Kapitel 3.3.1.3) als reaktives Intermediat^[297,300,302] oder aber als sogenannte „spectator species“^[298,299,303] agiert. An dieser Stelle könnten zukünftig *in-situ* durchgeführte, elektrochemisch gekoppelte IR-Messungen evtl. Aufschluss geben.

5.6.3.7 Betrachtungen zur elektrokatalytischen Sauerstoffreduktionsreaktionen

Die Polarisationskurven der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20, -P2-20, -P3-20 und -P6-20 (s. Kapitel 5.4.3.1, Abbildung 5-40) zeigen eine Verschiebung des Reaktionsmechanismus hin zum 2-Elektronen-Reduktionspfad (s. Kapitel 5.1.2.3) ^[58]. Im Rahmen dessen scheint sich ein „Mischmechanismus“ aus 4-Elektronen-Reduktionspfad wie er an Pt-NP üblich ist und 2-Elektronen-Mechanismus auszubilden. Hervorgerufen wird dies wahrscheinlich durch verstärkt am Trägermaterial ablaufende Reaktionen auf Grund der unvorteilhaften NP-Größen und -Verteilungen, welche durch die für die PR weniger geeigneten Potentiale P1, P2, P3 und P6 zu Stande kommen. Zusätzlich wird am Kohlenstoffträger möglicherweise entstandenes H₂O₂ langsamer umgesetzt als an Pt-NP. Dahingegen weisen die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 und -P5-20 eine Onset-Potentialbereich-Verschiebung in Richtung positiverer Potentiale auf. Diese kann den in den Kapiteln 5.3.1, 5.4.1 und 5.4.2 bereits nachgewiesenen, ausgeprägten kompressiblen Verformungseffekten und somit einhergehenden Kernmetall- sowie Kernstruktureffekten (s. Kapitel 3.1.3.3) zugeschrieben werden. Ferner zeigt die Tabelle 5-11 (s. Kapitel 5.4.3.1), dass die Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20, -P2-20, -P3-20 und -P6-20 gegenüber Pt/C signifikant geringere spezifische elektrokatalytische ORR-Aktivitäten aufweisen, wohingegen Cu@Pt/C-P4-20 und -P5-20 eine gesteigerte spezifische elektrokatalytische ORR-Aktivität zeigen. Dabei ist besonders Cu@Pt/C-P4-20 hervorzuheben, welcher gegenüber dem Referenzelektrokatalysator Pt/C eine 3,5 fach höhere spezifische sowie nahezu verdoppelte massenspezifische elektrokatalytische ORR-Aktivität aufweist, bei einer gegenüber Pt/C um 12,15 % verringerten Pt-Beladung ⁶⁹. Dies entspricht den bereits anhand der XRD (s. Kapitel 5.3.1), XPS (s. Kapitel 5.3.2), ZV (s. Kapitel 5.4.1) und CO-Oxidation (s. Kapitel 5.4.2) dargelegten, für Cu@Pt/C-P4-20, ausgeprägtesten Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Charakter und somit einhergehenden stärksten kompressiblen Verformungseffekten. Dies unterstreicht nochmals, dass das gewählte Potential während der PR signifikanten Einfluss auf die Ausbildung der Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP sowie die elektrokatalytische ORR-Aktivität der Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren hat und innerhalb des prinzipiell möglichen PR-Bereichs (s. Kapitel 5.2.2, Abbildung 5-18) wiederum lediglich ein schmaler Optimalbereich gegeben ist. Hierbei ist zu vermuten, dass ein zu negatives PRP auf die PR hemmend wirkt, da die selektive Pt-Abscheidung zu langsam stattfindet, wohingegen ein zu positives PRP eine zu schnell verlaufende Cu-Auflösung nach sich zieht.

⁶⁹ Siehe ICP-OES-Daten im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1).

Der exemplarische Vergleich der spezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten von Cu@Pt/C-P4-20 ($0,896 \pm 0,051 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$) und seinen Vergleichselektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 ($0,850 \pm 0,174 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$) zeigt des Weiteren, dass diese zunächst ähnlich hoch sind. Jedoch unterliegen zum einen die des durch CR hergestellten Elektrokatalysators größeren Schwankungen, was auf inhomogenere $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ -Verteilungen und -Größenverteilungen hinweist und zum anderen wird anhand der massenspezifischen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten (Cu@Pt-P4-20: $0,244 \pm 0,008 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$; Cu@Pt-C20: $0,176 \pm 0,026 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) sowie der jeweiligen Pt-Beladungen ⁷⁰ deutlich, dass Cu@Pt/C-C20 die elektrokatalytischen ORR-Aktivitätssteigerungen lediglich durch eine signifikant erhöhte Pt-Beladung im Vergleich zu Cu@Pt/C P4-20 und Pt/C realisiert. Dies unterstreicht nochmals den selektiven und effektiven Charakter der PR hinsichtlich der Herstellung definierter $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.

Beim Vergleich der elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten in Abhängigkeit von der angewendeten t_{PR} wird ersichtlich, dass eine über die $t_{PR} = 20 \text{ min}$ hinaus gehende Zeitdauer keinen eindeutig signifikant steigernden Effekt auf die spezifische elektrokatalytische ORR-Aktivität hat. Stattdessen bleibt sie bis $t_{PR} = 80 \text{ min}$ unter höheren Schwankungen auf dem Niveau von Cu@Pt/C-P4-20 und nimmt danach mit weiter zunehmender t_{PR} wieder ab (s. Kapitel 9.10, Tabelle 9-17 und Tabelle 9-18). Begründet ist dies wahrscheinlich in dem bereits anhand der entsprechenden XRD dargelegten Schalenwachstum sowie verstärkt unselektiv auftretenden Abscheiden von Pt auf dem Kohlenstoffträgermaterial (s. Kapitel 5.3.1.2).

Des Weiteren verdeutlicht die Abbildung 5-41 (s. Kapitel 5.4.3.2), dass vor allem Cu@Pt/CNT-P4-20 die Tendenz zum 2-Elektronen-Reduktionspfad aufweist, gefolgt von Cu@Pt/OCNT-P4-20, wohingegen Cu@Pt/OC-P4-20 und Cu@Pt/C-P4-20 zum 4-Elektronen-Reduktionspfad tendieren ^[58]. Hierbei kann eine zu geringe Pt-Beladung bei Cu@Pt/CNT-P4-20 als auch Cu@Pt/OCNT-P4-20 mittels der zugehörigen ICP-OES-Daten (s. Anhang, Kapitel 9.10, Tabelle 9-1) ausgeschlossen werden. Die Ursache für diese Beobachtungen könnte in den im Kapitel 3.1.3.1 für Pt-NP dargelegten Einfluss interpartikulärer Abstände auf die elektrokatalytische ORR-Aktivität liegen. Es würden folglich die verschiedenen Kohlenstoffträger zu unterschiedlichen NP-Verteilungen führen und somit, neben den bei $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ dominierenden kompressiblen Verformungseffekten (s. Kapitel 3.1.3.3 und 5.3.1), für die angesprochene Einflussnahme der interpartikulären Abstände auf die ORR verantwortlich sein. Darauf aufbauend lässt sich die Vermutung äußern, dass die nanostrukturierten CNT und OCNT gegenüber den amorphen C und OC für die PR weniger geeignet

⁷⁰ Siehe ICP-OES-Daten im Anhang (Kapitel 9.10, Tabelle 9-1).

sind. Diese Annahme wird wiederum durch die Raman-spektroskopischen Betrachtungen im Kapitel 5.3.3.1 unterstützt, demnach die CNT und OCNT während der PR geringfügigen morphologischen Veränderungen, evtl. in Form von Defekten ^[377-379], unterliegen, welche wiederum signifikanten Einfluss auf die Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Strukturausbildung wie auch auf die Cu_{Kern}Pt_{Schale}-NP-Verteilung zu haben scheinen.

5.6.4 Erweitern der potentialunterstützten Redoxaustauschreaktion auf alternative Kern-Schale-Systeme

Nachdem anhand der morphologischen, spektroskopischen und elektrochemischen Betrachtungen der Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Elektrokatalysatoren sowie ihrer entsprechenden Kupfervorstufen festgestellt werden konnte, dass unter den gewählten Bedingungen (s. Kapitel 4.2):

1. das Potential P4 bei einer t_{PR} von 20 min gegenüber anderen PRP und Zeitdauern, für eine erfolgreiche PR, vorzuziehen ist
2. eine nachfolgende Hochtemperaturbehandlung keinen positiven Effekt auf die Cu_{Kern}Pt_{Schale}-Struktur der NP hat
3. die amorphen Kohlenstoffträgermaterialien, insbesondere C, den nanostrukturierten vorzuziehen sind

wurde die Methode der PR auf alternative Kern- und Schalenmetalle ausblickhaft erweitert (s. Kapitel 5.5). Dabei kann anhand der entsprechend auszughaft untersuchten Kern-Schale-Systeme (Fe@Pt/C und Cu@Pd/C) festgestellt werden, dass die Verwendung alternativer Schalenmetalle für kohlenstoff-geträgerte Cu-Kerne im Rahmen der PR möglich ist, sofern der PR-Bereich ähnlich stark ausgeprägt ist wie für Pt. Im Umkehrschluss bedeutet dies weiterhin, dass alternative Kernmetalle möglich sind, sofern diese vorrangig elementar geträgert werden können und ihr Oxidationsbereich im Zusammenhang mit dem selektiven Reduktionsbereich des verwendeten Schalenmetalls einen umfassend ausgeprägten PR-Bereich bilden.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Promotionsschrift konnte erfolgreich eine zweistufige sowie aufskalierbare Herstellungsmethode für definierte, kohlenstoff-geträgerte Kern-Schale-Elektrokatalysatoren, anhand des Systems der $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}\text{-NP}$, etabliert werden. Hierbei wurde zunächst eine optimierte Methode zur Herstellung der kohlenstoff-geträgerten Kupfervorstufe vorangetrieben, welche mittels spektroskopischer, morphologischer sowie elektrochemischer Untersuchungsmethoden umfassend charakterisiert wurde. Anschließend wurde die PR, unter Verwendung der Kupfervorstufe und Pt-Elektrolytlösungen, entwickelt und quantifiziert, wodurch definierte, kohlenstoff-geträgerte $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren erfolgreich hergestellt werden konnten. Dabei wurde gezeigt, dass die PR vorrangig vom angelegten Potential sowie dem gewählten Trägermaterial, wie bspw. C oder CNT, abhängig ist und bereits eine t_{PR} von 20 min ausreicht, um geschlossene Pt-Schale zu gewährleisten. Des Weiteren konnte das Prinzip der PR erfolgreich auf das System der kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ erweitert werden. Anhand der Untersuchungen hinsichtlich Fe als Kernmaterial wurde aufgezeigt, dass die verwendete Vorstufe zwingend für die jeweilig angestrebte PR optimiert werden muss. Zusammenfassend ist somit gezeigt worden, dass die Methode der PR auf verschiedene Kern- bzw. Schalenmetalle erweiterbar ist, sofern die Vorstufe für die nachfolgende PR optimiert wurde und ein entsprechend geeigneter PR-Bereich mit den selektiven Reduktionsbereich des Schalenmetalls gewährleistet werden kann.

Die Kern-Schale-Struktur der hergestellten kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ - sowie $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}\text{-NP}$ wurde eindeutig mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie sowie ICP-OES bewiesen. Damit einhergehend wurde die These einer als „3-Schicht-Struktur“ bezeichneten Kern-Schale-Ausbildung aufgestellt und z. T. nachgewiesen. Ebenso wurde darauf aufbauend ein effizienter, elektrochemischer Nachweis der Kern-Schale-Struktur mittels Zyklovoltammetrie vorgeschlagen.

Weiterhin konnte durch das Korrelieren von DRIFTS-Untersuchungen mit elektrochemischen CO-Oxidationen Rückschlüsse auf Kern-Schale-spezifische Strukturen, Morphologien sowie elektronischen Einflüssen gezogen werden und dadurch ein besseres Verständnis der jeweiligen elektrokatalytischen ORR-Aktivitäten erarbeitet werden. Damit einhergehend wurde gezeigt, dass der Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 eine gegenüber Pt/C rund 3,5 fach gesteigerte spezifische sowie nahezu verdoppelte massenspezifische elektrokatalytische ORR-Aktivität erreicht und durch die PR bei dessen Herstellung 12,15 % Pt eingespart werden konnte. Dahingegen haben OER-Untersuchungen gezeigt, dass die hergestellten kohlenstoff-

Zusammenfassung

geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ - aber auch $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren für die OER keine steigernden Effekte aufweisen und somit als bifunktionale Elektrokatalysatoren wenig geeignet sind. Des Weiteren zeigten die MOR-Untersuchungen, dass Cu@Pt/C-P4-20 aber auch Cu@Pt/OC-P4-20 , Cu@Pt/CNT-P4-20 sowie Cu@Pt/OCNT-P4-20 im Vergleich zu Pt/C eine höhere Vergiftungstoleranz aufweisen. In Zusammenhang mit der dargelegten ORR-Aktivitätssteigerung wären folglich die mittels PR hergestellten, kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren, allen voran Cu@Pt/C-P4-20 , für die Anwendung als Kathodenkatalysator in PEM-BZ geeignet und könnten deren Effizienz wahrscheinlich signifikant steigern und somit ihren Beitrag zu einer effektiveren Nutzung erneuerbarer Energien leisten.

7 Ausblick

In Zukunft sollten die hergestellten, kohlenstoff-geträgerten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren in einer PEM-BZ getestet und untersucht werden, um ihr Verhalten unter Realbedingungen, z. B. entsprechenden Druck und Temperatur zu beobachten. Darauf aufbauend könnten sie schließlich für die technische Anwendung optimiert und damit einhergehend die PR sowie der verwendete ESR entsprechend angepasst bzw. weiter aufskaliert werden. Dabei sollte zunächst eine Weiterentwicklung der verbauten AE, hinsichtlich deren Design sowie der durch diese hervorgerufenen Konvektion im ESR, erfolgen.

Darüber hinaus wäre der eindeutige Nachweis der vorgestellten „3-Schicht-Struktur“ mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopischer Untersuchungen unter zu Hilfenahme von Sputtertechniken anstrebenswert, da hierdurch ein zusätzliches Verständnis der elektronischen sowie strukturellen Zusammenhänge in den hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren möglich ist.

Schließlich sollten *in-situ* durchgeführte elektrochemische IR-Untersuchungen durchgeführt werden, da diese eine vielversprechende und einzigartige Möglichkeit bieten, um ablaufende Mechanismen an der Kern-Schale-Struktur aufzuklären. Dabei könnten sowohl CO-Oxidationen als auch verschiedene AOR von Interesse sein. Des Weiteren wäre durch das Korrelieren mit *ex-situ* durchgeführten DRIFTS-Untersuchungen hierdurch ein erweitertes Verständnis des ORR- und evtl. des OER-Verhaltens möglich.

8 Literatur

- [1] S. Shafiee, E. Topal, *Energy Policy* **2009**, *37*, 181.
- [2] Y. Wang, D. Y. Leung, J. Xuan, H. Wang, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *65*, 961.
- [3] International Energy Agency, *Special Report*, [s.n.], **2014**.
- [4] M. Guarnieri, P. Alotto, F. Moro, *Journal of Power Sources* **2015**, *297*, 23.
- [5] H. Ito, N. Miyazaki, M. Ishida, A. Nakano, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 5803.
- [6] A. Reiche, S. Haufe, *Chemie in unserer Zeit* **2004**, *38*, 400.
- [7] S. Guo, S. Zhang, S. Sun, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 8686.
- [8] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *56*, 9.
- [9] R. Yang, W. Bian, P. Strasser, M. F. Toney, *Journal of Power Sources* **2013**, *222*, 169.
- [10] S. Goto, S. Hosoi, R. Arai, S. Tanaka, M. Umeda, M. Yoshimoto, Y. Kudo, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 2634.
- [11] R. Lin, C. Cao, T. Zhao, Z. Huang, B. Li, A. Wieckowski, J. Ma, *Journal of Power Sources* **2013**, *223*, 190.
- [12] J.-H. Wee, K.-Y. Lee, S. H. Kim, *Journal of Power Sources* **2007**, *165*, 667.
- [13] S. M. Alia, K. Jensen, C. Contreras, F. Garzon, B. Pivovar, Y. Yan, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 358.
- [14] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood et al., *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 3904.
- [15] N. M. Marković, T. J. Schmidt, V. Stamenković, P. N. Ross, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 105.
- [16] S. Alayoglu, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, B. Eichhorn, *Nature Materials* **2008**, *7*, 333.
- [17] K. J. J. Mayrhofer, K. Hartl, V. Juhart, M. Arenz, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16348.
- [18] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBreen, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 4577.
- [19] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Nature Materials* **2007**, *6*, 241.
- [20] J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 552.
- [21] M. Heggen, M. Oezaslan, L. Houben, P. Strasser, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 19073.

- [22] K. Jayasayee, J. R. van Veen, T. G. Manivasagam, S. Celebi, E. J. Hensen, F. A. de Bruijn, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 111-112, 515.
- [23] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 666.
- [24] A. Marcu, G. Toth, R. Srivastava, P. Strasser, *Journal of Power Sources* **2012**, 208, 288.
- [25] M. Oezaslan, P. Strasser, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 5240.
- [26] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, F. Uribe, R. R. Adzic, *Journal of the Serbian Chemical Society* **2005**, 70, 513.
- [27] S. R. Brankovic, J. X. Wang, R. R. Adžić, *Surface Science* **2001**, 474, L173-L179.
- [28] Y.-C. Hsieh, L.-C. Chang, P.-W. Wu, Y.-M. Chang, J.-F. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, 103, 116.
- [29] C. Kulp, X. Chen, A. Puschhof, S. Schwamborn, C. Somsen, W. Schuhmann, M. Bron, *Chemphyschem* **2010**, 11, 2854.
- [30] L. Lu, G. Sun, H. Zhang, H. Wang, S. Xi, J. Hu, Z. Tian, R. Chen, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, 1005.
- [31] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. M. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, 49, 8602.
- [32] M. Tsuji, S. Hikino, Y. Sano, M. Horigome, *Chemistry Letters* **2009**, 38, 518.
- [33] W. Wang, R. Wang, S. Ji, H. Feng, H. Wang, Z. Lei, *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 3498.
- [34] D. F. Yancey, E. V. Carino, R. M. Crooks, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 10988.
- [35] B. Zhang, J.-F. Li, Q.-L. Zhong, B. Ren, Z.-Q. Tian, S.-Z. Zou, *Langmuir* **2005**, 21, 7449.
- [36] S. Koh, P. Strasser, *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, 4, 585.
- [37] I. Dutta, M. K. Carpenter, M. P. Balogh, J. M. Ziegelbauer, T. E. Moylan, M. H. Atwan, N. P. Irish, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 16309.
- [38] S. Koh, P. Strasser, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 12624.
- [39] S. Koh, C. Yu, P. Strasser, *ECS Transactions* **2007**, 205.
- [40] P. Strasser, S. Koh, C. Yu, *ECS Transactions* **2007**, 11, 167.
- [41] C. Kulp, K. Gillmeister, W. Widdra, M. Bron, *Chemphyschem* **2013**, 14, 1205.
- [42] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung*, 3. Aufl., Springer Vieweg, Wiesbaden, **2016**.
- [43] A. Reiche, S. Haufe, *Chemie in unserer Zeit* **2004**, 38, 400.

- [44] C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, R. Holze, *Leitfaden der Elektrochemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1998**.
- [45] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [46] F. Béguin, E. Frackowiak, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*, CRC Press, Boca Raton, **2010**.
- [47] P. J. Hamilton, B. G. Pollet, *Fuel Cells* **2010**, *10*, 489.
- [48] R. Tian, *Progress in Chemistry* **2009**, *21*, 1687.
- [49] H. Watter, *Nachhaltige Energiesysteme. Grundlagen, Systemtechnik und Anwendungsbeispiele aus der Praxis*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden, **2009**.
- [50] M. Nesselberger, S. Ashton, J. C. Meier, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 17428.
- [51] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science (New York, N.Y.)* **2007**, *315*, 493.
- [52] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 8813.
- [53] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12480.
- [54] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2005**, *44*, 2132.
- [55] "Netzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW", zu finden unter <http://www.brennstoffzelle-nrw.de/brennstoffzellen/wirkungsgrad-und-gesamtsystem/>, **2017**.
- [56] H.-Y. Su, Y. Gorlin, I. C. Man, F. Calle-Vallejo, J. K. Norskov, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 14010.
- [57] S. Kühn, P. Strasser, *Topics in Catalysis* **2016**, *59*, 1628.
- [58] C. Song, J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, London, **2008**.
- [59] A. Więckowski, *Interfacial electrochemistry. Theory, experiment, and applications*, Marcel Dekker, New York, **1999**.
- [60] M. D. Maciá, J. M. Campiña, E. Herrero, J. M. Feliu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *564*, 141.
- [61] A. Kuzume, E. Herrero, J. M. Feliu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *599*, 333.

- [62] A. M. Gomez-Marin, R. Rizo, J. M. Feliu, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2013**, *4*, 956.
- [63] A. M. Gómez-Marín, J. M. Feliu, *Catalysis Today* **2015**, *244*, 172.
- [64] N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 899.
- [65] J. Yue, Z. Du, M. Shao, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 3346.
- [66] X. Huang, Z. Zhao, J. Fan, Y. Tan, N. Zheng, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 4718.
- [67] C. Wang, L. Ma, L. Liao, S. Bai, R. Long, M. Zuo, Y. Xiong, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 2580.
- [68] B. Wu, N. Zheng, *Nano Today* **2013**, *8*, 168.
- [69] T. Yu, D. Y. Kim, H. Zhang, Y. Xia, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2011**, *50*, 2773.
- [70] G. J. Leong, M. C. Schulze, M. B. Strand, D. Maloney, S. L. Frisco, H. N. Dinh, B. Pivovar, R. M. Richards, *Applied Organometallic Chemistry* **2014**, *28*, 1.
- [71] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. M. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, R. Adzic, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, *49*, 8602.
- [72] X.-M. Zeng, R. Huang, G.-F. Shao, Y.-H. Wen, S.-G. Sun, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 11480.
- [73] Q.-S. Chen, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, S.-G. Sun, J. M. Feliu, *Chemical Science* **2012**, *3*, 136.
- [74] D. Li, C. Wang, D. S. Strmcnik, D. V. Tripkovic, X. Sun, Y. Kang, M. Chi, J. D. Snyder, D. van der Vliet, Y. Tsai et al., *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 4061.
- [75] E. Antolini, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *181*, 298.
- [76] J. Bett, J. Lundquist, E. Washington, P. Stonehart, *Electrochimica Acta* **1973**, *18*, 343.
- [77] L. J. Bregoli, *Electrochimica Acta* **1978**, *23*, 489.
- [78] N. Giordano, P. L. Antonucci, E. Passalacqua, L. Pino, A. S. Aricò, K. Kinoshita, *Electrochimica Acta* **1991**, *36*, 1931.
- [79] K. Kinoshita, *Journal of The Electrochemical Society* **1990**, *137*, 845.
- [80] Y. Liu, L. Zhang, B. G. Willis, W. E. Mustain, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 1560.
- [81] F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J.-M. Léger, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3431.
- [82] K. J. J. Mayrhofer, B. B. Blizanac, M. Arenz, V. R. Stamenkovic, P. N. Ross, N. M. Markovic, *The Journal of Physical Chemistry. B* **2005**, *109*, 14433.
- [83] L. R. Merte, F. Beharfarid, D. J. Miller, D. Friebel, S. Cho, F. Mbuga, D. Sokaras, R. Alonso-Mori, T.-C. Weng, D. Nordlund et al., *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 2371.

- [84] A. Sarapuu, A. Kasikov, T. Laaksonen, K. Kontturi, K. Tammeveski, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 5873.
- [85] M. L. Sattler, P. N. Ross, *Ultramicroscopy* **1986**, *20*, 21.
- [86] Y. Takasu, N. Ohashi, X.-G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahi-kozawa, *Electrochimica Acta* **1996**, *41*, 2595.
- [87] M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1989**, *261*, 375.
- [88] D. Y. Chung, Y.-H. Chung, N. Jung, K.-H. Choi, Y.-E. Sung, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 13658.
- [89] M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, *Nano Letters* **2011**, *11*, 3714.
- [90] V. Tripković, I. Cerri, T. Bligaard, J. Rossmeisl, *Catalysis Letters* **2014**, *144*, 380.
- [91] V. Viswanathan, F. Y.-F. Wang, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5110.
- [92] G.-F. Wei, Z.-P. Liu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 18555.
- [93] Y. Kawamura, R. Jinnouchi, *ECS Transactions* **2012**, *50*, 1321.
- [94] H. Yano, J. Inukai, H. Uchida, M. Watanabe, P. K. Babu, T. Kobayashi, J. H. Chung, E. Oldfield, A. Wieckowski, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 4932.
- [95] M. Nesselberger, M. Roefzaad, R. F. Hamou, P. U. Biedermann, F. F. Schweinberger, S. Kunz, K. Schloegl, G. K. H. Wiberg, S. Ashton, U. Heiz et al., *Nature Materials* **2013**, *12*, 919.
- [96] J. Speder, L. Altmann, M. Bäumer, J. J. K. Kirkensgaard, K. Mortensen, M. Arenz, *RSC Advances* **2014**, *4*, 14971.
- [97] S. St. John, A. P. Angelopoulos, *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 258.
- [98] K. Ke, K. Hiroshima, Y. Kamitaka, T. Hatanaka, Y. Morimoto, *Electrochimica Acta* **2012**, *72*, 120.
- [99] J. Kim, S. W. Lee, C. Carlton, Y. Shao-Horn, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2011**, *14*, B110.
- [100] E. Higuchi, A. Taguchi, K. Hayashi, H. Inoue, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *663*, 84.
- [101] J.-M. Sansiñena, M. Nelson, M. S. Wilson, F. H. Garzón in *ECS Transactions*, ECS, **2011**, S. 13–19.
- [102] T. Toda, *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146*, 3750.
- [103] T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *460*, 258.
- [104] N. M. Marković, P. N. Ross in *Fuel Cells Compendium*, Elsevier, **2005**, S. 275–374.

- [105] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3787.
- [106] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 4181.
- [107] V. Stamenković, T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Marković, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 11970.
- [108] Q. He, S. Mukerjee, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 1709.
- [109] L. Gan, M. Heggen, R. O'Malley, B. Theobald, P. Strasser, *Nano Letters* **2013**, *13*, 1131.
- [110] S.-P. Lin, K.-W. Wang, C.-W. Liu, H.-S. Chen, J.-H. Wang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 15224.
- [111] J. Snyder, I. McCue, K. Livi, J. Erlebacher, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 8633.
- [112] S. Zhang, X. Zhang, G. Jiang, H. Zhu, S. Guo, D. Su, G. Lu, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 7734.
- [113] Y. Zhou, D. Zhang, *Journal of Power Sources* **2015**, *278*, 396.
- [114] M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser, *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*, B444.
- [115] Y.-Y. Feng, G.-R. Zhang, J.-H. Ma, G. Liu, B.-Q. Xu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 3863.
- [116] Y.-T. Liang, S.-P. Lin, C.-W. Liu, S.-R. Chung, T.-Y. Chen, J.-H. Wang, K.-W. Wang, *Chemical Communications (Cambridge, England)* **2015**, *51*, 6605.
- [117] M. K. Jeon, Y. Zhang, P. J. McGinn, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 5318.
- [118] A. Hassan, A. Carreras, J. Trincavelli, E. A. Ticianelli, *Journal of Power Sources* **2014**, *247*, 712.
- [119] M. Ammam, E. B. Easton, *Journal of Power Sources* **2013**, *236*, 311.
- [120] X.-Y. Lang, G.-F. Han, B.-B. Xiao, L. Gu, Z.-Z. Yang, Z. Wen, Y.-F. Zhu, M. Zhao, J.-C. Li, Q. Jiang, *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 230.
- [121] M. T. Nguyen, R. H. Wakabayashi, M. Yang, H. D. Abruña, F. J. DiSalvo, *Journal of Power Sources* **2015**, *280*, 459.
- [122] T. Yang, G. Cao, Q. Huang, Y. Ma, S. Wan, H. Zhao, N. Li, F. Yin, X. Sun, D. Zhang et al., *Journal of Power Sources* **2015**, *291*, 201.

- [123] P. Zhang, X. Dai, X. Zhang, Z. Chen, Y. Yang, H. Sun, X. Wang, H. Wang, M. Wang, H. Su et al., *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 6402.
- [124] M. Li, Y. Lei, N. Sheng, T. Ohtsuka, *Journal of Power Sources* **2015**, *294*, 420.
- [125] X. Chen, C. Si, Y. Gao, J. Frenzel, J. Sun, G. Eggeler, Z. Zhang, *Journal of Power Sources* **2015**, *273*, 324.
- [126] M. Escudero-Escribano, A. Verdaguier-Casadevall, P. Malacrida, U. Gronbjerg, B. P. Knudsen, A. K. Jepsen, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 16476.
- [127] M. K. Jeon, P. J. McGinn, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 1127.
- [128] T. P. Johansson, E. T. Ulrikkeholm, P. Hernandez-Fernandez, P. Malacrida, H. A. Hansen, A. S. Bandarenka, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, *Topics in Catalysis* **2014**, *57*, 245.
- [129] P. Malacrida, M. Escudero-Escribano, A. Verdaguier-Casadevall, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 4234.
- [130] I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, L. Bech, I. Chorkendorff, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 341.
- [131] P. Tereshchuk, M. J. Piotrowski, Da Silva, Juarez L. F., *RSC Advances* **2015**, *5*, 521.
- [132] B. Arumugam, T. Tamaki, T. Yamaguchi, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 16311.
- [133] C. N. He, N. Q. Zhao, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 1297.
- [134] N. Hodnik, C. Jeyabharathi, J. C. Meier, A. Kostka, K. L. Phani, A. Recnik, M. Bele, S. Hocevar, M. Gaberscek, K. J. J. Mayrhofer, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 13610.
- [135] N. Jung, Y.-H. Chung, D. Y. Chung, K.-H. Choi, H.-Y. Park, J. Ryu, S.-Y. Lee, M. Kim, Y.-E. Sung, S. J. Yoo, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 17079.
- [136] Y. Kang, J. B. Pyo, X. Ye, T. R. Gordon, C. B. Murray, *ACS Nano* **2012**, *6*, 5642.
- [137] R. Loukrakpam, S. Shan, V. Petkov, L. Yang, J. Luo, C.-J. Zhong, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 20715.
- [138] T. Tamaki, A. Minagawa, B. Arumugam, B. A. Kakade, T. Yamaguchi, *Journal of Power Sources* **2014**, *271*, 346.
- [139] D. Wang, Y. Yu, H. L. Xin, R. Hovden, P. Ercius, J. A. Mundy, H. Chen, J. H. Richard, D. A. Muller, F. J. DiSalvo et al., *Nano Letters* **2012**, *12*, 5230.
- [140] G. Wang, B. Huang, L. Xiao, Z. Ren, H. Chen, D. Wang, H. D. Abruna, J. Lu, L. Zhuang, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 9643.

- [141] T.-H. Yeh, C.-W. Liu, H.-S. Chen, K.-W. Wang, *Electrochemistry Communications* **2013**, *31*, 125.
- [142] L. Gancs, T. Kobayashi, M. K. Debe, R. Atanasoski, A. Wieckowski, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 2444.
- [143] M. K. Debe, A. K. Schmoeckel, G. D. Vernstrom, R. Atanasoski, *Journal of Power Sources* **2006**, *161*, 1002.
- [144] M. K. Debe, A. J. Steinbach, G. D. Vernstrom, S. M. Hendricks, M. J. Kurkowski, R. T. Atanasoski, P. Kadera, D. A. Stevens, R. J. Sanderson, E. Marvel et al., *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, B910.
- [145] D. F. van der Vliet, C. Wang, D. Tripkovic, D. Strmcnik, X. F. Zhang, M. K. Debe, R. T. Atanasoski, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *Nature Materials* **2012**, *11*, 1051.
- [146] A. Kongkanand, J. E. Owejan, S. Moose, M. Dioguardi, M. Biradar, R. Makharia, *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*, F676-F682.
- [147] A. Kongkanand, J. Zhang, Z. Liu, Y.-H. Lai, P. Sinha, E. L. Thompson, R. Makharia, *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161*, F744-F753.
- [148] J. H. Bae, J.-H. Han, T. D. Chung, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 448.
- [149] S. Rudi, L. Gan, C. Cui, M. Gliech, P. Strasser, *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, F403-F409.
- [150] L. Gan, C. Cui, S. Rudi, P. Strasser, *Topics in Catalysis* **2014**, *57*, 236.
- [151] M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser, *The journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 3273.
- [152] N. Todoroki, T. Kato, T. Hayashi, S. Takahashi, T. Wadayama, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 2209.
- [153] H. Duan, C. Xu, *Electrochimica Acta* **2015**, *152*, 417.
- [154] L. Dubau, T. Asset, R. Chattot, C. Bonnaud, V. Vanpeene, J. Nelayah, F. Maillard, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 5333.
- [155] M. Chen, J. Kim, J. P. Liu, H. Fan, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7132.
- [156] J. Zhang, H. Yang, J. Fang, S. Zou, *Nano Letters* **2010**, *10*, 638.
- [157] Y. Wu, S. Cai, D. Wang, W. He, Y. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 8975.
- [158] M. K. Carpenter, T. E. Moylan, R. S. Kukreja, M. H. Atwan, M. M. Tessema, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 8535.

- [159] C. Zhang, S. Y. Hwang, A. Trout, Z. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 7805.
- [160] J. Gu, G. Lan, Y. Jiang, Y. Xu, W. Zhu, C. Jin, Y. Zhang, *Nano Research* **2015**, *8*, 1480.
- [161] X. Huang, Z. Zhao, L. Cao, Y. Chen, E. Zhu, Z. Lin, M. Li, A. Yan, A. Zettl, Y. M. Wang et al., *Science (New York, N.Y.)* **2015**, *348*, 1230.
- [162] W. Liu, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, P. Rodriguez, D. Wen, M. Oezaslan, T. J. Schmidt, N. Gaponik, A. Eychmuller, *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 154.
- [163] W. Liu, P. Rodriguez, L. Borchardt, A. Foelske, J. Yuan, A.-K. Herrmann, D. Geiger, Z. Zheng, S. Kaskel, N. Gaponik et al., *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2013**, *52*, 9849.
- [164] S. Guo, D. Li, H. Zhu, S. Zhang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, S. Sun, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2013**, *52*, 3465.
- [165] H. Zhu, S. Zhang, S. Guo, D. Su, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 7130.
- [166] N. N. Kariuki, W. J. Khudhayer, T. Karabacak, D. J. Myers, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 3123.
- [167] H. Guo, X. Liu, C. Bai, Y. Chen, L. Wang, M. Zheng, Q. Dong, D.-L. Peng, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 486.
- [168] J. Liu, C. Xu, C. Liu, F. Wang, H. Liu, J. Ji, Z. Li, *Electrochimica Acta* **2015**, *152*, 425.
- [169] J.-I. Shui, C. Chen, J. C. M. Li, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 3357.
- [170] C.-H. Cui, H.-H. Li, X.-J. Liu, M.-R. Gao, S.-H. Yu, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 916.
- [171] Q. Jia, W. Liang, M. K. Bates, P. Mani, W. Lee, S. Mukerjee, *ACS Nano* **2015**, *9*, 387.
- [172] I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, U. Grønbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6744.
- [173] C. Wang, M. Chi, D. Li, D. Strmcnik, D. van der Vliet, G. Wang, V. Komanicky, K.-C. Chang, A. P. Paulikas, D. Tripkovic et al., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 14396.
- [174] T.-Y. Jeon, S. J. Yoo, Y.-H. Cho, K.-S. Lee, S. H. Kang, Y.-E. Sung, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 19732.
- [175] S. J. Hwang, S.-K. Kim, J.-G. Lee, S.-C. Lee, J. H. Jang, P. Kim, T.-H. Lim, Y.-E. Sung, S. J. Yoo, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 19508.
- [176] E. J. Coleman, M. H. Chowdhury, A. C. Co, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 1245.
- [177] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, JR., *Langmuir* **1995**, *11*, 4098.

- [178] F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser, *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*, B25.
- [179] L. B. Venaruso, R. H. Sato, P. A. Fiorito, G. Maia, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 7540.
- [180] J.-H. Jang, E. Lee, J. Park, G. Kim, S. Hong, Y.-U. Kwon, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 2872.
- [181] Y.-H. Chung, D. Y. Chung, N. Jung, H.-Y. Park, Y.-E. Sung, S. J. Yoo, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 14751.
- [182] C. Jeyabharathi, N. Hodnik, C. Baldizzone, J. C. Meier, M. Heggen, K. L. N. Phani, M. Bele, M. Zorko, S. Hocevar, K. J. J. Mayrhofer, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2627.
- [183] H. El-Deeb, M. Bron, *Journal of Power Sources* **2015**, *275*, 893.
- [184] C. Xu, H. Zhang, Q. Hao, H. Duan, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 107.
- [185] C. Gümeçi, D. U. Cearnaigh, D. J. Casadonte, C. Korzeniewski, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 2322.
- [186] V. E. Guterman, T. A. Lastovina, S. V. Belenov, N. Y. Tabachkova, V. G. Vlasenko, I. I. Khodos, E. N. Balakshina, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2014**, *18*, 1307.
- [187] Y.-Y. Feng, J.-H. Ma, G.-R. Zhang, G. Liu, B.-Q. Xu, *Electrochemistry Communications* **2010**, *12*, 1191.
- [188] P. Hernández-Fernández, S. Rojas, P. Ocón, Gómez de la Fuente, J. L., J. San Fabián, J. Sanza, M. A. Peña, F. J. García-García, P. Terreros, J. L. G. Fierro, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 2913.
- [189] C.-W. Liu, Y.-C. Wei, K.-W. Wang, *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 1362.
- [190] Y. Hu, H. Zhang, P. Wu, H. Zhang, B. Zhou, C. Cai, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 4083.
- [191] Y. Ma, H. Zhang, H. Zhong, T. Xu, H. Jin, X. Geng, *Catalysis Communications* **2010**, *11*, 434.
- [192] B. N. Wanjala, J. Luo, R. Loukrakpam, B. Fang, D. Mott, P. N. Njoki, M. Engelhard, H. R. Naslund, J. K. Wu, L. Wang et al., *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 4282.
- [193] H.-Y. Park, T.-Y. Jeon, J. H. Jang, S. J. Yoo, K.-H. Choi, N. Jung, Y.-H. Chung, M. Ahn, Y.-H. Cho, K.-S. Lee et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *129*, 375.
- [194] B. Lim, M. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, Y. Xia, *Science (New York, N.Y.)* **2009**, *324*, 1302.
- [195] G. Fu, K. Wu, J. Lin, Y. Tang, Y. Chen, Y. Zhou, T. Lu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 9826.

- [196] L. Liu, G. Samjeske, S.-i. Nagamatsu, O. Sekizawa, K. Nagasawa, S. Takao, Y. Imaizumi, T. Yamamoto, T. Uruga, Y. Iwasawa, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 23453.
- [197] X. Huang, Y. Li, Y. Li, H. Zhou, X. Duan, Y. Huang, *Nano Letters* **2012**, *12*, 4265.
- [198] J. Ying, X.-Y. Yang, Z.-Y. Hu, S.-C. Mu, C. Janiak, W. Geng, M. Pan, X. Ke, G. van Tendeloo, B.-L. Su, *Nano Energy* **2014**, *8*, 214.
- [199] M. Sakthivel, I. Radev, V. Peinecke, J.-F. Drillet, *ECS Transactions* **2014**, *61*, 15.
- [200] B. Han, C. E. Carlton, J. Suntivich, Z. Xu, Y. Shao-Horn, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 3971.
- [201] E. G. Ciapina, E. A. Ticianelli, *Electrochimica Acta* **2011**, *58*, 172.
- [202] S. Chen, P. J. Ferreira, W. Sheng, N. Yabuuchi, L. F. Allard, Y. Shao-Horn, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 13818.
- [203] B. Patrick, H. C. Ham, Y. Shao-Horn, L. F. Allard, G. S. Hwang, P. J. Ferreira, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 530.
- [204] K. J. J. Mayrhofer, V. Juhart, K. Hartl, M. Hanzlik, M. Arenz, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2009**, *48*, 3529.
- [205] K.-S. Lee, H.-Y. Park, H. C. Ham, S. J. Yoo, H. J. Kim, E. Cho, A. Manthiram, J. H. Jang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 9164.
- [206] L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, *Nano Letters* **2012**, *12*, 5423.
- [207] X. Tuaev, S. Rudi, V. Petkov, A. Hoell, P. Strasser, *ACS Nano* **2013**, *7*, 5666.
- [208] Y.-H. Chung, D. Y. Chung, N. Jung, H. Y. Park, S. J. Yoo, J. H. Jang, Y.-E. Sung, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 9939.
- [209] C. Cui, L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, *Nature Materials* **2013**, *12*, 765.
- [210] L. Cao, T. Mueller, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 17735.
- [211] C. Wang, D. van der Vliet, K.-C. Chang, H. You, D. Strmcnik, J. A. Schlueter, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 19365.
- [212] C. Wang, G. Wang, D. van der Vliet, K.-C. Chang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 6933.
- [213] M.-k. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 4211.
- [214] R. Loukrakpam, J. Luo, T. He, Y. Chen, Z. Xu, P. N. Njoki, B. N. Wanjala, B. Fang, D. Mott, J. Yin et al., *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 1682.
- [215] B. N. Wanjala, R. Loukrakpam, J. Luo, P. N. Njoki, D. Mott, C.-J. Zhong, M. Shao, L. Protsailo, T. Kawamura, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 17580.

- [216] E. I. Santiago, L. C. Varanda, H. M. Villullas, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3146.
- [217] R. Srivastava, P. Mani, N. Hahn, P. Strasser, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46*, 8988.
- [218] M. Oezaslan, P. Strasser, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5240.
- [219] D. A. Cantane, F. Oliveira, S. F. Santos, F. Lima, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *136-137*, 351.
- [220] M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser, *The journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 3273.
- [221] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Advances in Catalysis* **2000**, *45*, 71.
- [222] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara et al., *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 454.
- [223] J. Zhang, F. H. B. Lima, M. H. Shao, K. Sasaki, J. X. Wang, J. Hanson, R. R. Adzic, *The Journal of Physical Chemistry. B* **2005**, *109*, 22701.
- [224] J. Shin, J.-H. Choi, P.-R. Cha, S. K. Kim, I. Kim, S.-C. Lee, D. S. Jeong, *Nanoscale* **2015**, *7*, 15830.
- [225] S. Stolbov, S. Zuluaga, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 1537.
- [226] Y. Xu, A. V. Ruban, M. Mavrikakis, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4717.
- [227] W.-P. Zhou, K. Sasaki, D. Su, Y. Zhu, J. X. Wang, R. R. Adzic, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 8950.
- [228] M. Shao, B. H. Smith, S. Guerrero, L. Protsailo, D. Su, K. Kaneko, J. H. Odell, M. P. Humbert, K. Sasaki, J. Marzullo et al., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 15078.
- [229] W.-P. Zhou, X. Yang, M. B. Vukmirovic, B. E. Koel, J. Jiao, G. Peng, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 12755.
- [230] M. Shao, K. Shoemaker, A. Peles, K. Kaneko, L. Protsailo, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9253.
- [231] S. J. Hwang, S. J. Yoo, J. Shin, Y.-H. Cho, J. H. Jang, E. Cho, Y.-E. Sung, S. W. Nam, T.-H. Lim, S.-C. Lee et al., *Scientific Reports* **2013**, *3*, 1309.
- [232] H. I. Karan, K. Sasaki, K. Kuttiyiel, C. A. Farberow, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 817.
- [233] L. Zhang, R. Iyyamperumal, D. F. Yancey, R. M. Crooks, G. Henkelman, *ACS Nano* **2013**, *7*, 9168.

- [234] L. Yang, M. B. Vukmirovic, D. Su, K. Sasaki, J. A. Herron, M. Mavrikakis, S. Liao, R. R. Adzic, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 1748.
- [235] R. R. Adzic, *Electrocatalysis* **2012**, *3*, 163.
- [236] M. Shao, G. He, A. Peles, J. H. Odell, J. Zeng, D. Su, J. Tao, T. Yu, Y. Zhu, Y. Xia, *Chemical Communications (Cambridge, England)* **2013**, *49*, 9030.
- [237] K. Gong, Y. Choi, M. B. Vukmirovic, P. Liu, C. Ma, D. Su, R. R. Adzic, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2012**, *226*, 1025.
- [238] K. Gong, M. B. Vukmirovic, C. Ma, Y. Zhu, R. R. Adzic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *662*, 213.
- [239] Y. Cai, C. Ma, Y. Zhu, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Langmuir* **2011**, *27*, 8540.
- [240] C. Koenigsmann, A. C. Santulli, K. Gong, M. B. Vukmirovic, W.-P. Zhou, E. Sutter, S. S. Wong, R. R. Adzic, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 9783.
- [241] Y. Zhang, C. Ma, Y. Zhu, R. Si, Y. Cai, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Catalysis Today* **2013**, *202*, 50.
- [242] M. H. Lee, J. S. Do, *Journal of Power Sources* **2009**, *188*, 353.
- [243] C. Wang, D. van der Vliet, K. L. More, N. J. Zaluzec, S. Peng, S. Sun, H. Daimon, G. Wang, J. Greeley, J. Pearson et al., *Nano Letters* **2011**, *11*, 919.
- [244] S. R. Brankovic, J. X. Wang, R. R. Adžić, *Surface Science* **2001**, *474*, L173-L179.
- [245] J. X. Wang, H. Inada, L. Wu, Y. Zhu, Y. Choi, P. Liu, W.-P. Zhou, R. R. Adzic, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 17298.
- [246] H.-C. Tsai, Y.-C. Hsieh, T. H. Yu, Y.-J. Lee, Y.-H. Wu, B. V. Merinov, P.-W. Wu, S.-Y. Chen, R. R. Adzic, W. A. Goddard, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 1568.
- [247] S. Koh, P. Strasser, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12624.
- [248] M. P. Humbert, B. H. Smith, Q. Wang, S. N. Ehrlich, M. Shao, *Electrocatalysis* **2012**, *3*, 298.
- [249] Y. Zhang, Y.-C. Hsieh, V. Volkov, D. Su, W. An, R. Si, Y. Zhu, P. Liu, J. X. Wang, R. R. Adzic, *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 738.
- [250] S. T. Bliznakov, M. B. Vukmirovic, L. Yang, E. A. Sutter, R. R. Adzic, *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*, F501-F506.
- [251] J. Park, L. Zhang, S.-I. Choi, L. T. Roling, N. Lu, J. A. Herron, S. Xie, J. Wang, M. J. Kim, M. Mavrikakis et al., *ACS Nano* **2015**, *9*, 2635.
- [252] S. Xie, S.-I. Choi, N. Lu, L. T. Roling, J. A. Herron, L. Zhang, J. Park, J. Wang, M. J. Kim, Z. Xie et al., *Nano Letters* **2014**, *14*, 3570.

- [253] Y. Sun, Y.-C. Hsieh, L.-C. Chang, P.-W. Wu, J.-F. Lee, *Journal of Power Sources* **2015**, 277, 116.
- [254] K. A. Kuttiyiel, K. Sasaki, D. Su, M. B. Vukmirovic, N. S. Marinkovic, R. R. Adzic, *Electrochimica Acta* **2013**, 110, 267.
- [255] H. Nan, X. Tian, L. Yang, T. Shu, H. Song, S. Liao, *Journal of Nanomaterials* **2015**, 2015, 1.
- [256] M. A. Matin, J.-H. Jang, Y.-U. Kwon, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39, 3710.
- [257] M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, M. Gummalla, P. N. Njoki, J. Luo, C.-J. Zhong, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, 2, 67.
- [258] E. Higuchi, K. Hayashi, M. Chiku, H. Inoue, *Electrocatalysis* **2012**, 3, 274.
- [259] K. Gong, D. Su, R. R. Adzic, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 14364.
- [260] K. Gong, W.-F. Chen, K. Sasaki, D. Su, M. B. Vukmirovic, W. Zhou, E. L. Izzo, C. Perez-Acosta, P. Hirunsit, P. B. Balbuena et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, 649, 232.
- [261] Y. Choi, K. A. Kuttiyiel, J. P. Labis, K. Sasaki, G.-G. Park, T.-H. Yang, R. R. Adzic, *Topics in Catalysis* **2013**, 56, 1059.
- [262] L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, *Nano Letters* **2012**, 12, 5423.
- [263] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, **1997**.
- [264] A. Hartmann, *Herstellung und Charakterisierung photoelektrokatalytisch aktiver TiO₂-Schichten*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2012**.
- [265] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie. Mit 72 Tabellen*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, **1995**.
- [266] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1994**.
- [267] J. Böcker, *Spektroskopie. Instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekülspektrometrie*, 1. Aufl., Vogel Buchverlag, Würzburg, **1997**.
- [268] C. D. Wagner, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*, Verlag: Physical Electronics Division - Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, USA, **1979**.
- [269] J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, 32, 1.

- [270] Y.-S. Lee, K.-Y. Lim, Y.-D. Chung, C.-N. Whang, Y. Jeon, *Surface and Interface Analysis* **2000**, *30*, 475.
- [271] R. Winter, F. Noll, C. Czeslik, *Methoden der biophysikalischen Chemie*, 2. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2011**.
- [272] A. Drochner, M. Symalla, H. Vogel, *Bunsenmagazin* **2008**, *1*, 10.
- [273] R. J. H. Clark, R. E. Hester, *Advances in infrared and Raman spectroscopy*, Heyden, London, **1982**.
- [274] M. W. Mackenzie, *Advances in applied Fourier transform infrared spectroscopy*, Wiley, Chichester, New York, **1988**.
- [275] P. D. Holmes, G. S. McDougall, I. C. Wilcock, K. C. Waugh, *Catalysis Today* **1991**, *9*, 15.
- [276] M. B. Mitchell in *Advances in chemistry series, Vol. 236* (Hrsg.: M. W. Urban, C. D. Craver), American Chemical Society, Washington, DC, **1993**, S. 351–375.
- [277] P. J. Brimmer, P. R. Griffiths, *Applied Spectroscopy* **1988**, *42*, 242.
- [278] I. Harrick Scientific Products, *The Praying MantisTM - User's Manual*, Pleasantville, NY 10570.
- [279] P. Kubelka, F. Munk, *Zeitschrift für Technische Physik* **1931**, *12*, 593.
- [280] P. Kubelka, *Journal of the Optical Society of America* **1948**, *38*, 448.
- [281] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **2000**, *61*, 14095.
- [282] H. M. Heise, R. Kuckuk, A. K. Ojha, A. Srivastava, V. Srivastava, B. P. Asthana, *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, *40*, 344.
- [283] S. Motoo, N. Furuya, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1985**, *184*, 303.
- [284] M. V. Martínez-Huerta, N. Tsiouvaras, M. A. Peña, J. Fierro, J. L. Rodríguez, E. Pastor, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 7634.
- [285] Nassr, Abu Bakr Ahmed Amine, I. Sinev, W. Grünert, M. Bron, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *142-143*, 849.
- [286] T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 5606.
- [287] R. Chetty, W. Xia, S. Kundu, M. Bron, T. Reinecke, W. Schuhmann, M. Muhler, *Langmuir* **2009**, *25*, 3853.
- [288] J. M. Orts, A. Fernández-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *327*, 261.
- [289] J. M. Orts, R. Gómez, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 1519.

- [290] K. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Markovic, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 3181.
- [291] M. J. Weaver, *Langmuir* **1998**, *14*, 3932.
- [292] A. Cuesta, *Surface Science* **2004**, *572*, 11.
- [293] A. Pozio, M. de Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, *Journal of Power Sources* **2002**, *105*, 13.
- [294] J. Prabhuram, T. S. Zhao, Z. X. Liang, R. Chen, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 2649.
- [295] P. Ochal, Gomez de la Fuente, Jose Luis, M. Tsyppkin, F. Seland, S. Sunde, N. Muthuswamy, M. Rønning, D. Chen, S. Garcia, S. Alayoglu et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *655*, 140.
- [296] W. E. Triaca, A. J. Arvia, *Journal of Applied Electrochemistry* **1990**, *20*, 347.
- [297] H. R. Corti, E. R. Gonzalez, *Direct Alcohol Fuel Cells*, Springer-Verlag Niederlande, Dordrecht, **2014**.
- [298] D. Duprez, F. Cavani (Hrsg.) *Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis. From laboratory to industry*, Imperial College Press, London, **2014**.
- [299] N. N. Brandon, D. Thompsett, *Fuel Cells Compendium*, 1. Aufl., Elsevier professional, s.l., **2005**.
- [300] Z. Liu, F. Su, X. Zhang, S. W. Tay, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 3824.
- [301] L. Ma, X. Zhao, F. Si, C. Liu, J. Liao, L. Liang, W. Xing, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 9105.
- [302] H.-Y. Lee, W. Vogel, P. P.-J. Chu, *Langmuir* **2011**, *27*, 14654.
- [303] S. Rousseau, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, S. Verdier, V. Harle, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 10832.
- [304] S. Kundu, W. Xia, W. Busser, M. Becker, D. A. Schmidt, M. Havenith, M. Muhler, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 4351.
- [305] D. Z. Mezalira, M. Bron, *Journal of Power Sources* **2013**, *231*, 113.
- [306] Y. J. Si, C. G. Chen, W. Yin, H. Cai, *Chinese Chemical Letters* **2010**, *21*, 983.
- [307] M. Ammam, E. B. Easton, *Journal of Power Sources* **2013**, *222*, 79.
- [308] I. Mintsouli, J. Georgieva, S. Armyanov, E. Valova, G. Avdeev, A. Hubin, O. Steenhaut, J. Dille, D. Tsiplakides, S. Balomenou et al., *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *136-137*, 160.
- [309] C. Kulp, X. Chen, A. Puschhof, S. Schwamborn, C. Somsen, W. Schuhmann, M. Bron, *Chemphyschem* **2010**, *11*, 2854.
- [310] C. Kulp, K. Gillmeister, W. Widdra, M. Bron, *Chemphyschem* **2013**, *14*, 1205.

- [311] C. Kulp, *Synthese und Charakterisierung von Kern-Schale-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion*, Ruhr-Universität Bochum, **2012**.
- [312] C. Kulp, K. Piekielecka, M. Bron, *An electrochemical reactor and its application in the preparation of core-shell electrocatalysts*, **2012 (in Vorbereitung)**.
- [313] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 2770.
- [314] M. Oezaslan, P. Strasser, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5240.
- [315] R. Srivastava, P. Mani, N. Hahn, P. Strasser, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46*, 8988.
- [316] L.-l. Fang, Q. Tao, M.-f. Li, L.-w. Liao, D. Chen, Y.-x. Chen, *Chinese Journal of Chemical Physics* **2010**, *23*, 543.
- [317] S. Henning, J. Herranz, H. A. Gasteiger, *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, F178-F189.
- [318] C. Brieger, *Untersuchung der CO-Adsorption an oxidgeträgerten Platinkatalysatoren für PEM-Brennstoffzellen mittels in-situ DRIFTS, XAS und Zyklovoltammetrie*, Berlin, **2016**.
- [319] S. K. Cheah, V. P. Bernardet, A. A. Franco, O. Lemaire, P. Gelin, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 22756.
- [320] C. Brieger, J. Melke, N. van der Bosch, U. Reinholz, H. Rieseemeier, A. Guilherme Buzanich, M. K. Kayarkatte, I. Derr, A. Schökel, C. Roth, *Journal of Catalysis* **2016**, *339*, 57.
- [321] Heba Ali Ibrahim Khalil El Deeb, *Synthesis and Characterization of Core-Shell-Electrocatalysts for Fuel Cells Application*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2016**.
- [322] C. Ge, Y. Li, J. Zhao, R. Zhou, *Indian Journal of Chemistry* **2010**, *49*, 281.
- [323] F. Wang, J. Xu, X. Shao, X. Su, Y. Huang, T. Zhang, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 246.
- [324] S. K. Sengar, B. R. Mehta, Govind, *Journal of Applied Physics* **2014**, *115*, 124301.
- [325] V. Alderucci, L. Pino, P. L. Antonucci, W. Roh, J. Cho, H. Kim, D. L. Cocke, V. Antonucci, *Materials Chemistry and Physics* **1995**, *41*, 9.
- [326] H. Boehm, *Carbon* **2002**, *40*, 145.
- [327] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon* **2008**, *46*, 833.
- [328] J. Figueiredo, M. Pereira, M. Freitas, J. Órfão, *Carbon* **1999**, *37*, 1379.

- [329] K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, T. D. Jarvi, *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, E125.
- [330] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 16869.
- [331] C. Moreno-Castilla, M. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, *Carbon* **2000**, *38*, 1995.
- [332] I. Retzko, W. Unger, *Advanced Engineering Materials* **2003**, *5*, 519.
- [333] Y. Shao, G. Yin, J. Zhang, Y. Gao, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 5853.
- [334] T. Susi, T. Pichler, P. Ayala, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2015**, *6*, 177.
- [335] H. Freund, *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 223.
- [336] F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E. R. Savinova, S. Weinkauf, U. Stimming, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 385.
- [337] C. Brieger, J. Melke, P. Kaghazchi, C. Roth, *ECS Transactions* **2015**, *69*, 249.
- [338] G. S. Campbell, J. M. Norman, *Catalysis Letters* **1998**, *51*, 155.
- [339] J. Raskó, *Journal of Catalysis* **2003**, *217*, 478.
- [340] M. Steinhausen, *Struktur und Reaktivität der reinen und modifizierten Pd(111)-Elektrodenoberfläche*, Bonn, **2008**.
- [341] S. L. H. Rebelo, A. Guedes, M. E. Szefczyk, A. M. Pereira, J. P. Araujo, C. Freire, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 12784.
- [342] E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, A. A. Martin, C. Veríssimo, *Carbon* **2006**, *44*, 2202.
- [343] L. Bokobza, J. Zhang, *Express Polymer Letters* **2012**, *6*, 601.
- [344] A. Coccato, J. Jehlicka, L. Moens, P. Vandenabeele, *Journal of Raman Spectroscopy* **2015**, *46*, 1003.
- [345] G. Denuault, C. Milhano, D. Pletcher, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3545.
- [346] J.-J. Jow, L.-Y. Hsieh, H.-P. Cho, H.-R. Chen, C.-W. Kuo, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2013**, *19*, 1730.
- [347] F. Béguin, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, *17*, 1083.
- [348] S. Flores Zopf, M. J. Panzer, *AIMS Materials Science* **2014**, *1*, 59.
- [349] H. Jin, X. Wang, Z. Gu, J. D. Hoefelmeyer, K. Muthukumarappan, J. Julson, *RSC Advances* **2014**, *4*, 14136.
- [350] M. D. Levi, G. Salitra, N. Levy, D. Aurbach, J. Maier, *Nature Materials* **2009**, *8*, 872.
- [351] B. Shah, T. Lafleur, A. Chen, *Faraday Discussions* **2013**, *164*, 135.

- [352] Y. Yi, *Study on the degradation of carbon materials for electrocatalytic applications*, Technische Universität Berlin, **2014**.
- [353] D. A. C. Brownson, *Handbook of Graphene Electrochemistry*, 1. Aufl., Springer-Verlag, [S.l.], **2016**.
- [354] C. A. Frysz, D. Chung, *Carbon* **1997**, 35, 1111.
- [355] O. O. Fashedemi, K. I. Ozoemena, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 20982.
- [356] S. S. Mahapatra, J. Datta, *International Journal of Electrochemistry* **2011**, 2011, 1.
- [357] Z. Yin, W. Zhou, Y. Gao, D. Ma, C. J. Kiely, X. Bao, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2012**, 18, 4887.
- [358] F.-B. Zhang, J.-X. Jiang, Y. Ni, *Materials Science and Engineering: B* **2014**, 190, 90.
- [359] M. Wang, X. Qin, K. Jiang, Y. Dong, M. Shao, W.-B. Cai, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 3416.
- [360] Y. Cheng, S. P. Jiang, *Progress in Natural Science: Materials International* **2015**, 25, 545.
- [361] M. Favaro, C. Valero-Vidal, J. Eichhorn, F. M. Toma, P. N. Ross, J. Yano, Z. Liu, E. J. Crumlin, *Journal of Materials Chemistry* **2017**, 103, 15729.
- [362] C. Hu, L. Dai, *Advanced Materials* **2017**, 29.
- [363] L. Li, H. Yang, J. Miao, L. Zhang, H.-Y. Wang, Z. Zeng, W. Huang, X. Dong, B. Liu, *ACS Energy Letters* **2017**, 2, 294.
- [364] J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia, L. Dai, *Nature Nanotechnology* **2015**, 10, 444.
- [365] Alice Schätz, *Bifunktionelle Cobalt- und manganoxidelektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion und -entwicklung*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2016**.
- [366] I. Katsounaros, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, K. J. J. Mayrhofer, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2014**, 53, 102.
- [367] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *ACS Catalysis* **2012**, 2, 1765.
- [368] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin u.a., **2007**.
- [369] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [370] E. Riedel, R. Alsfasser (Hrsg.) *Moderne anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [371] A. Bolzán, I. Wakenge, R. Piatti, R. Salvarezza, A. Arvia, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 501, 241.

- [372] W. M. Haynes, D. R. Lide (Hrsg.) *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, Fla., **2013**.
- [373] R. Srivastava, P. Mani, N. Hahn, P. Strasser, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46*, 8988.
- [374] O. Petrova, *Preparation and x-ray absorption-based characterisation of nano-phased carbon supported Pt-alloy electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells*, Ruhr-Universität Bochum, **2012**.
- [375] Christopher Harth, *Weiterentwicklung und Nutzung eines Elektrochemischen Slurryreaktors zur Herstellung von Kern-Schale-Elektrokatalysatoren*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2015**.
- [376] C. Yu, S. Koh, J. E. Leisch, M. F. Toney, P. Strasser, *Faraday Discussions* **2009**, *140*, 283.
- [377] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon* **2008**, *46*, 833.
- [378] P. Delhaes, M. Couzi, M. Trinquocoste, J. Dentzer, H. Hamidou, C. Vix-Guterl, *Carbon* **2006**, *44*, 3005.
- [379] S. Hussain, P. Jha, A. Chouksey, R. Raman, S. S. Islam, T. Islam, P. Choudhary, *Journal of Modern Physics* **2011**, *02*, 538.
- [380] H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**.
- [381] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 102 Tabellen*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart u.a., **2005**.
- [382] C. Roth, S. Kaserer, C. Brieger, K. M. Caldwell, J. Melke, D. E. Ramaker, *ECS Transactions* **2015**, *69*, 147.
- [383] F. Maillard, E. R. Savinova, P. A. Simonov, V. I. Zaikovskii, U. Stimming, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 17893.
- [384] Y. Zhang, X. Wang, Z. Wang, Q. Li, Z. Zhang, L. Zhou, *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, 9614.
- [385] H. Nasser, A. Redey, T. Yuzhakova, Z. N. Toth, T. Ollar, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2007**, *92*, 329.
- [386] G. Hu, H. Gao, C. T. Williams, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 6247.
- [387] R. Green, P. Morrall, M. Bowker, *Catalysis Letters* **2004**, *98*, 129.
- [388] A. Garnier, S. Sall, F. Garin, M. J. Chetcuti, C. Petit, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, *373*, 127.

- [389] R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, M. Shao, J. X. Wang, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, J. A. Valerio, F. Uribe, *Topics in Catalysis* **2007**, *46*, 249.
- [390] J. Cai, Y. Zeng, Y. Guo, *Journal of Power Sources* **2014**, *270*, 257.
- [391] J. Maya-Cornejo, N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, *Procedia Chemistry* **2014**, *12*, 19.
- [392] J. Maya-Cornejo, E. Ortiz-Ortega, L. Álvarez-Contreras, N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, *Chemical Communications (Cambridge, England)* **2015**, *51*, 2536.
- [393] J. Ledesma-García, J. A. Maya-Cornejo, N. Arjona, S. Rivas, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, L. G. Arriaga, *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, F1439-F1444.
- [394] D. Wang, H. L. Xin, H. Wang, Y. Yu, E. Rus, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 2274.

9 Anhang

9.1 Röntgenpulverdiffraktogramme

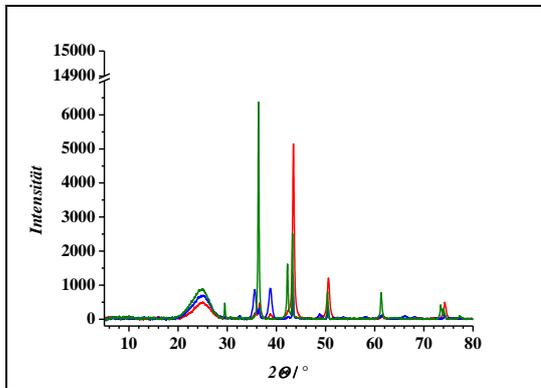


Abbildung 9-1: XRD der Kupfervorstufen Cu/C (rot), Cu/C_A (blau) und Cu/C_{Ap} (grün).

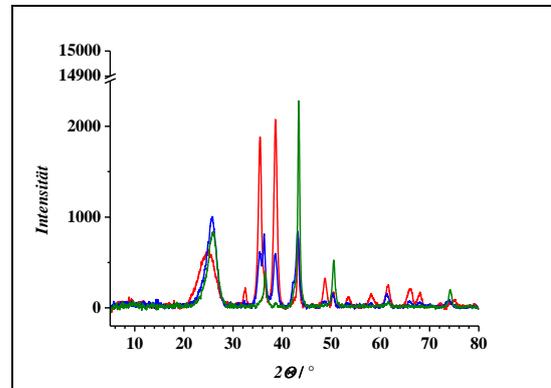


Abbildung 9-2: XRD der Kupfervorstufen Cu/OC (rot), Cu/CNT (blau) und Cu/OCNT (grün).

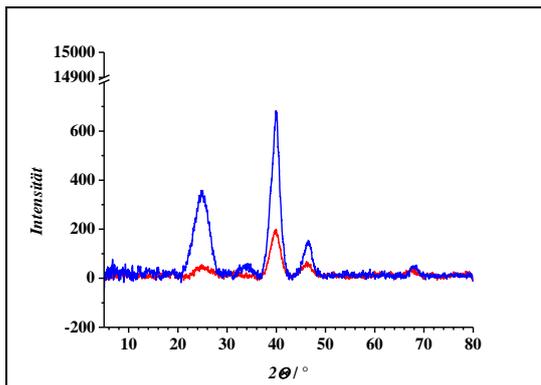


Abbildung 9-3: XRD der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau).

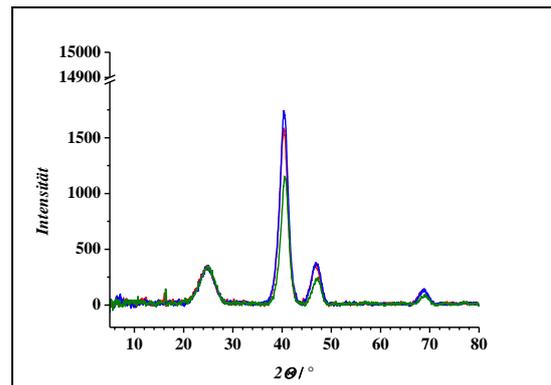


Abbildung 9-4: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P1-20 (rot), -P2-20 (blau) und -P3-20 (grün).

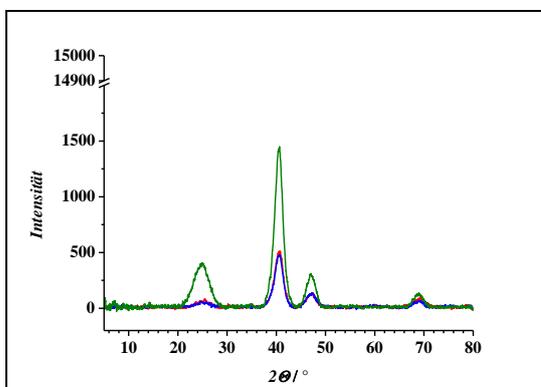


Abbildung 9-5: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), -P5-20 (blau) und -P6-20 (grün).

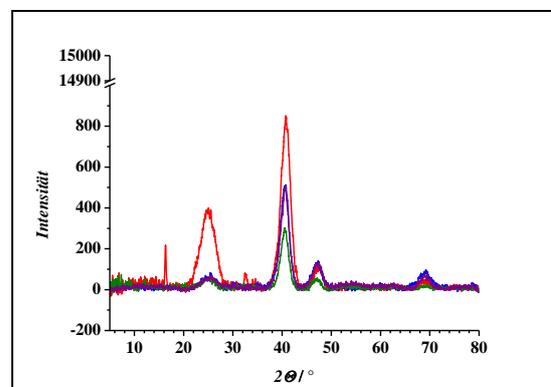


Abbildung 9-6: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-10 (rot), -P4-20 (blau), -P4-40 (grün) und -P4-60 (lila).

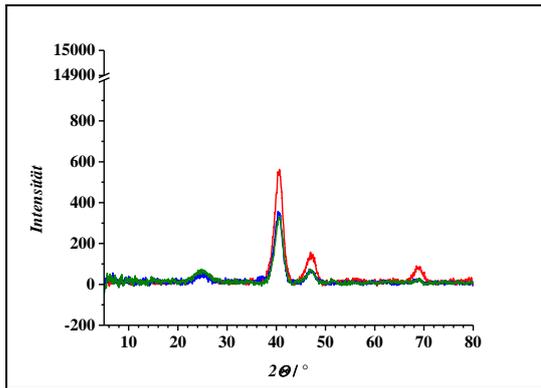


Abbildung 9-7: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-80 (rot), -P4-100 (blau) und -P4-120 (grün).

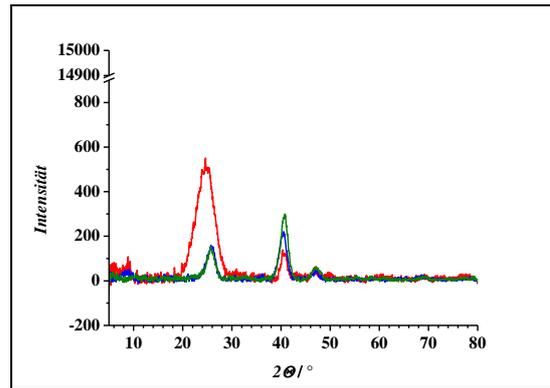


Abbildung 9-8: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/OC-P4-20 (rot), Cu@Pt/CNT-P4-20 (blau) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (grün).

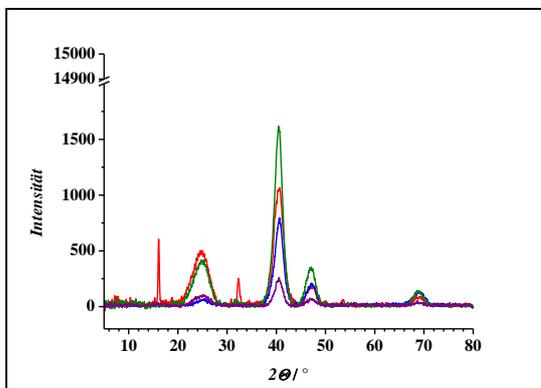


Abbildung 9-9: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C10 (rot), -C20 (blau), -C40 (grün) und -C60 (lila).

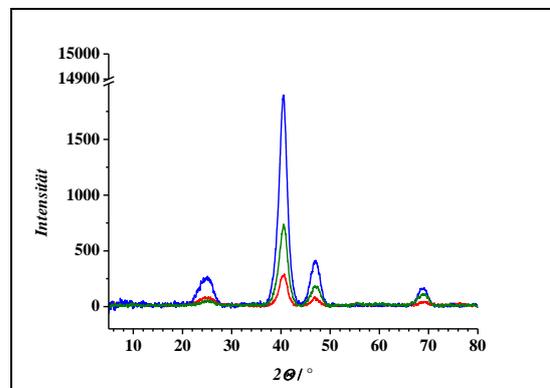


Abbildung 9-10: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C80 (rot), -C100 (blau) und -C120 (grün).

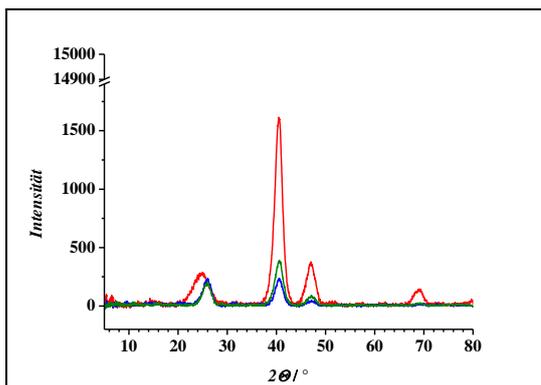


Abbildung 9-11: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/OC-C20 (rot), Cu@Pt/CNT-C20 (blau) und Cu@Pt/OCNT-C20 (grün).

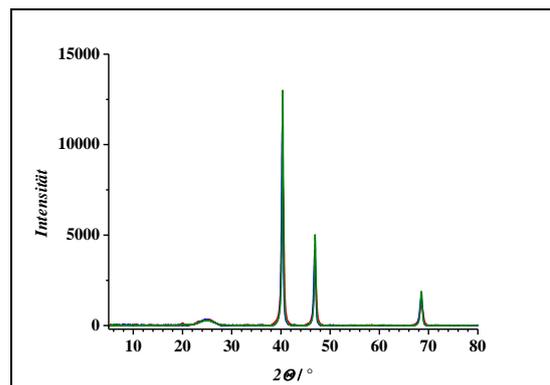


Abbildung 9-12: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20-T600 (rot), -T800 (blau) und -T950 (grün).

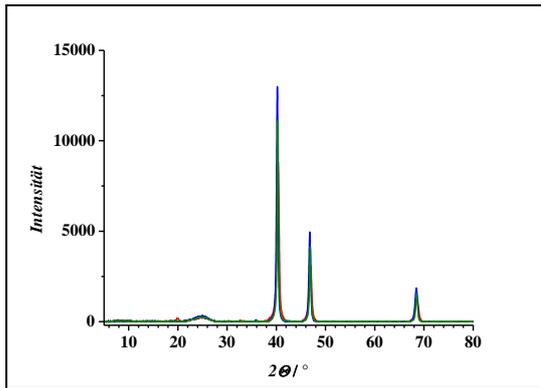


Abbildung 9-13: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20-T600 (rot), -T800 (blau) und -T950 (grün).

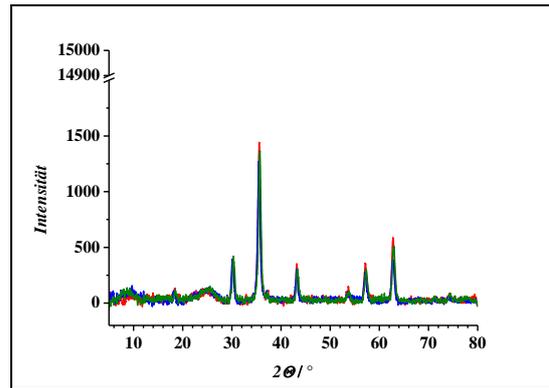


Abbildung 9-14: XRD der Eisenvorstufe Fe/C (rot) und der Proben Fe@Pt/C-P3-20 (blau) sowie Fe@Pt/C-C20 (grün).

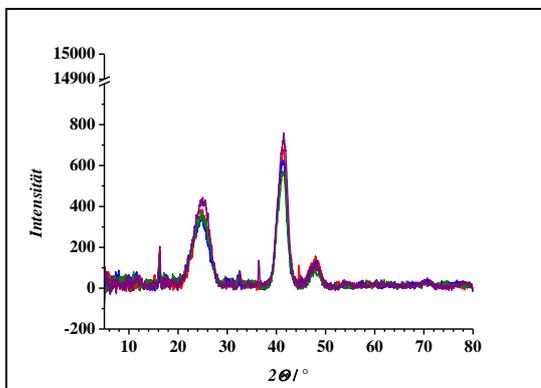


Abbildung 9-15: XRD der Elektrokatalysatoren Cu@Pd/C-P9-20 (rot), -P8-20 (blau), -P7-20 (grün) und -C20 (lila).

9.2 Röntgenphotoelektronenspektren

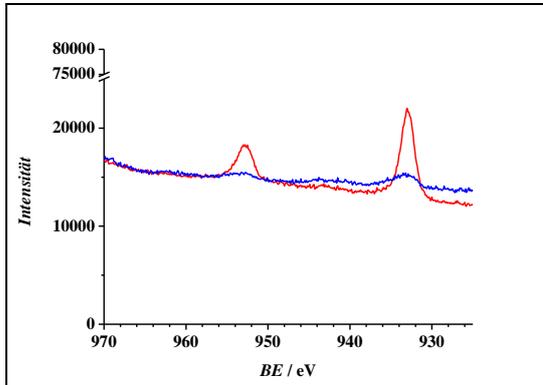


Abbildung 9-16: XPS der Kupferstufen Cu/C (rot) und Cu/OC (blau).

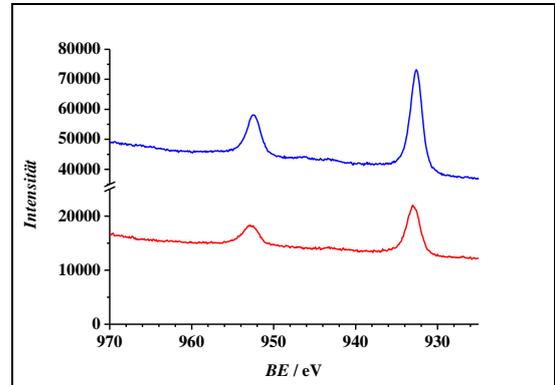


Abbildung 9-17: XPS der Kupferstufen Cu/CNT (rot) und Cu/OCNT (blau).

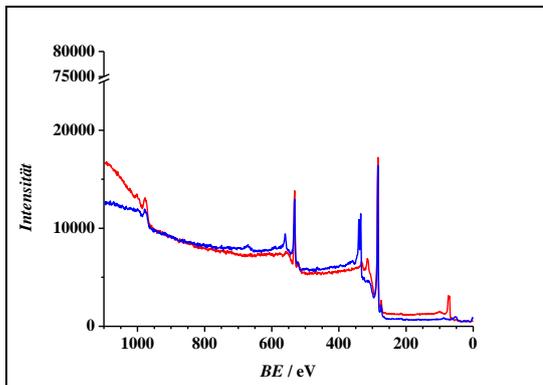


Abbildung 9-18: XPS der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C (rot) und Pd/C (blau).

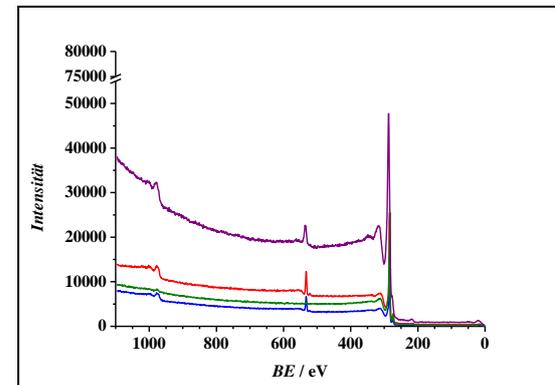


Abbildung 9-19: XPS der Trägermaterialien C (rot), OC (blau), CNT (grün) und OCNT (lila).

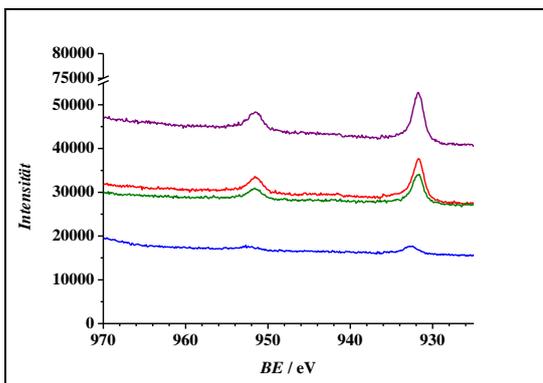


Abbildung 9-20: XPS-Cu2p-Detailscan der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila).

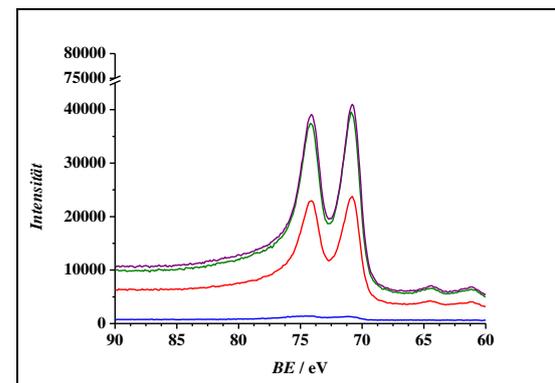


Abbildung 9-21: XPS-Pt4f-Detailscan der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-P4-20 (rot), Cu@Pt/OC-P4-20 (blau), Cu@Pt/CNT-P4-20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-P4-20 (lila).

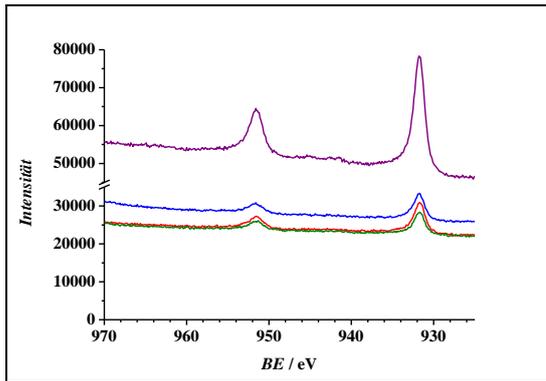


Abbildung 9-22: XPS-Cu₂p-Detailsscan der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot), Cu@Pt/OC-C20 (blau), Cu@Pt/CNT-C20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-C20 (lila).

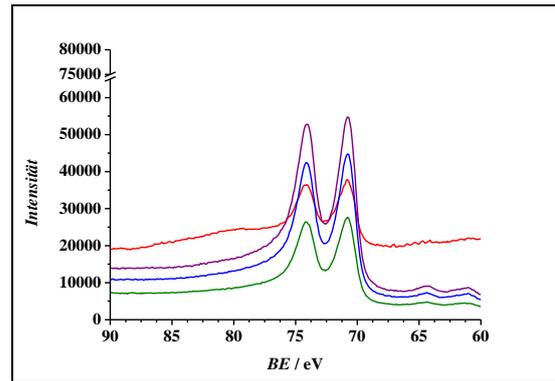


Abbildung 9-23: XPS-Pt_{4f}-Detailsscan der Elektrokatalysatoren Cu@Pt/C-C20 (rot), Cu@Pt/OC-C20 (blau), Cu@Pt/CNT-C20 (grün) und Cu@Pt/OCNT-C20 (lila).

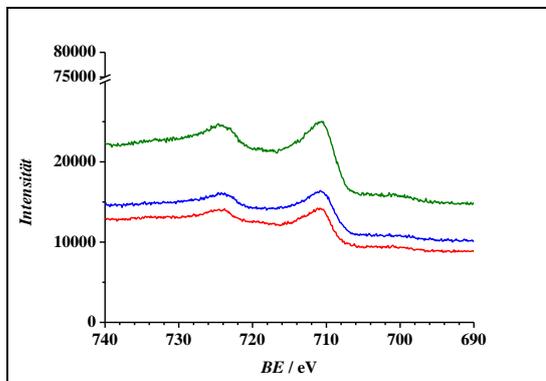


Abbildung 9-24: XPS-Fe₂p-Detailsscan der Eisenstufe Fe/C (rot) sowie der Elektrokatalysatoren Fe@Pt/C-P3-20 (blau) und Fe@Pt/C-C20 (grün).

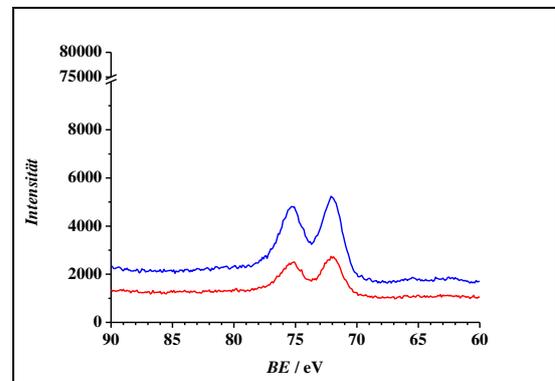


Abbildung 9-25: XPS-Pt_{4f}-Detailsscan der Elektrokatalysatoren Fe@Pt/C-P3-20 (rot) und Fe@Pt/C-C20 (blau).

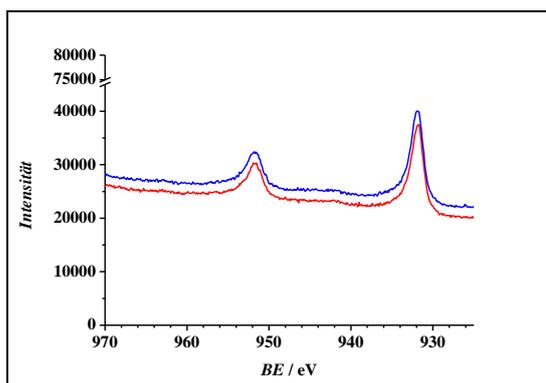


Abbildung 9-26: XPS-Cu₂p-Detailsscan der Elektrokatalysatoren Cu@Pd/C-P8-20 (rot) und Cu@Pd/C-C20 (blau).

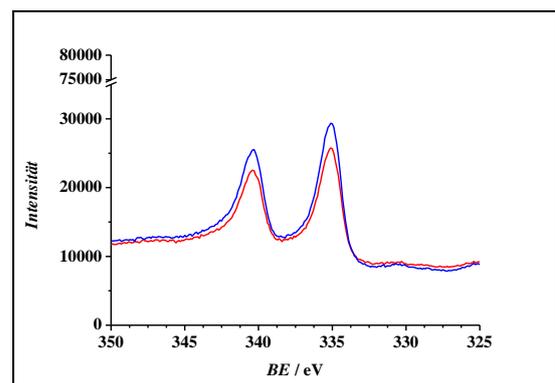


Abbildung 9-27: XPS-Pd_{3d}-Detailsscan der Elektrokatalysatoren Cu@Pd/C-P8-20 (rot) und Cu@Pd/C-C20 (blau).

9.3 Infrarotspektren

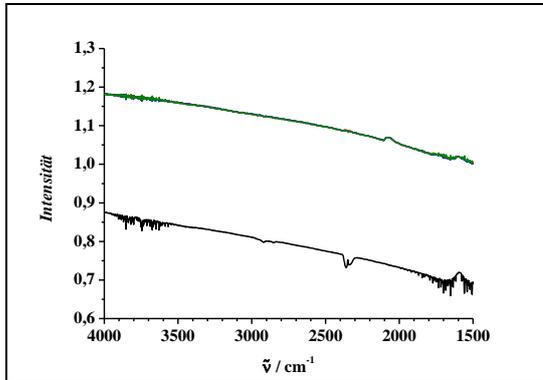


Abbildung 9-28: IR-Absorptionsspektren des an den Referenzelektrokatalysator Pt/C adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Pt/C ohne adsorbiertes CO (schwarz)).

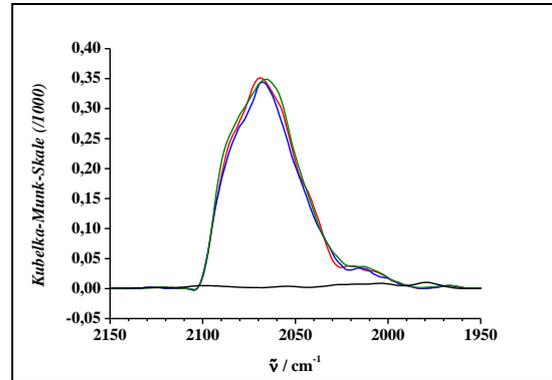


Abbildung 9-29: IR-Absorptionsspektren des an den Referenzelektrokatalysator Pt/C adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Pt/C ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.

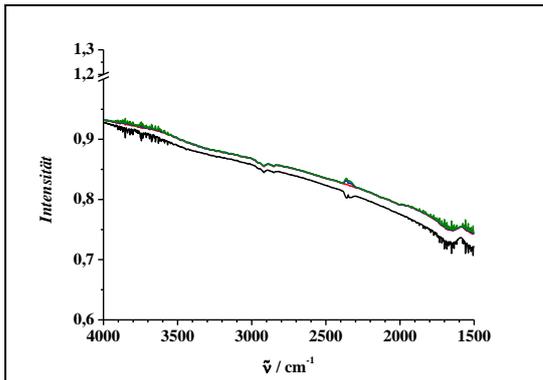


Abbildung 9-30: IR-Absorptionsspektren des an den Referenzelektrokatalysator Pd/C adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Pd/C ohne adsorbiertes CO (schwarz)).

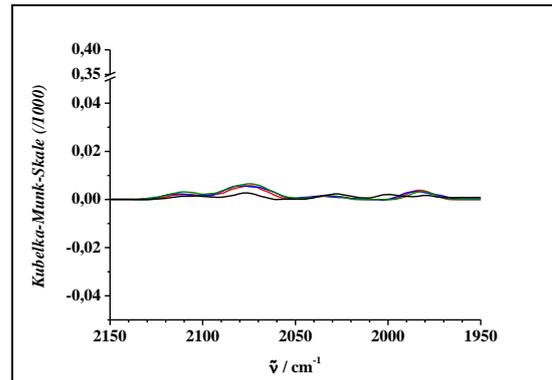


Abbildung 9-31: IR-Absorptionsspektren des an den Referenzelektrokatalysator Pd/C adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Pd/C ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.

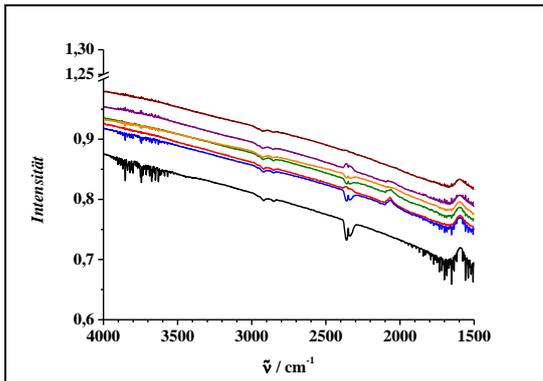


Abbildung 9-32: IR-Absorptionsspektren des an den Referenzelektrokatalysator Pt/C adsorbierten CO (25 °C (rot); 50 °C (blau); 75 °C (grün); 100 °C (lila); 125 °C (orange); 150 °C (braun); Pt/C ohne adsorbiertes CO bei 25 °C (schwarz)).

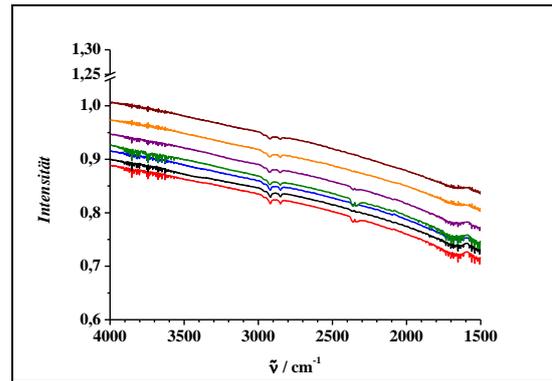


Abbildung 9-33: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 adsorbierten CO (25 °C (rot); 50 °C (blau); 75 °C (grün); 100 °C (lila); 125 °C (orange); 150 °C (braun); Cu@Pt/C-P4-20 ohne adsorbiertes CO bei 25 °C (schwarz)).

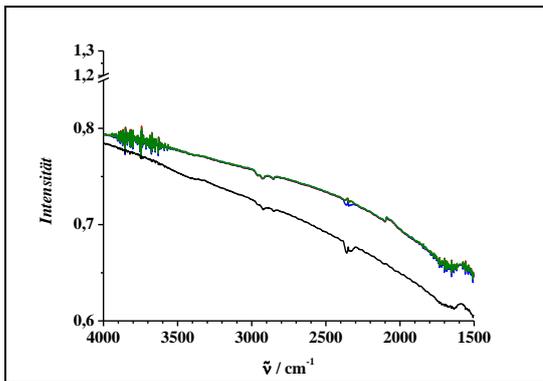


Abbildung 9-34: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-P4-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)).

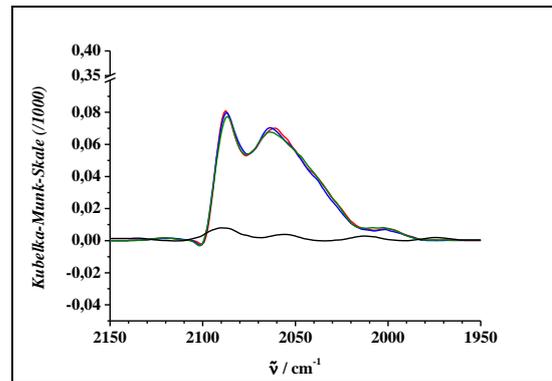


Abbildung 9-35: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-P4-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.

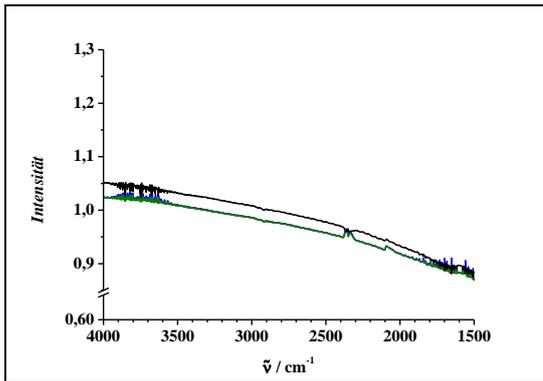


Abbildung 9-36: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P5-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-P5-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)).

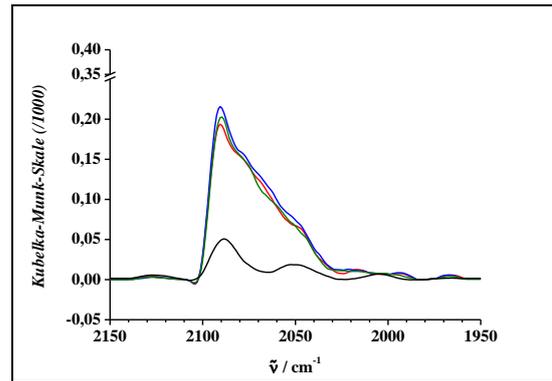


Abbildung 9-37: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P5-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-P5-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.

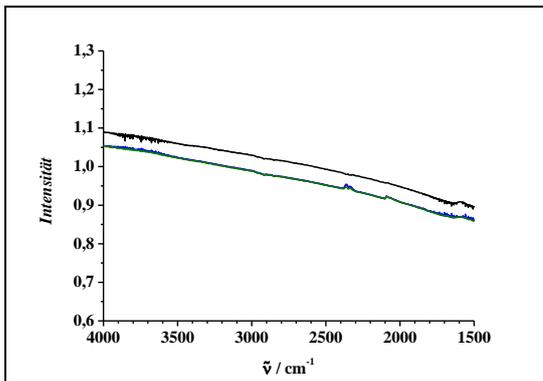


Abbildung 9-38: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-C20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)).

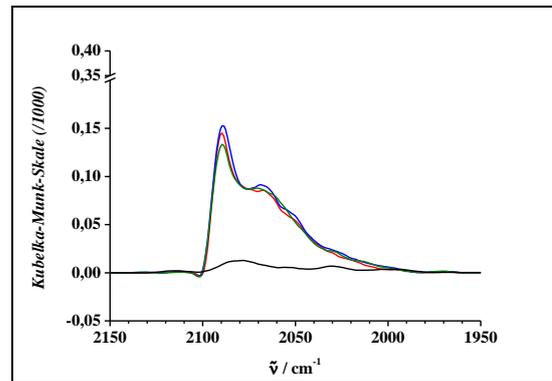


Abbildung 9-39: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-C20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.

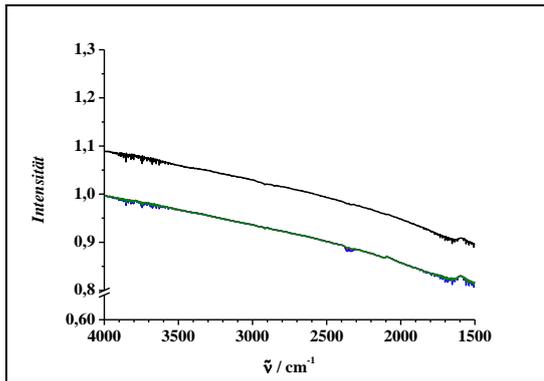


Abbildung 9-40: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-P4-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/OC-P4-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)).

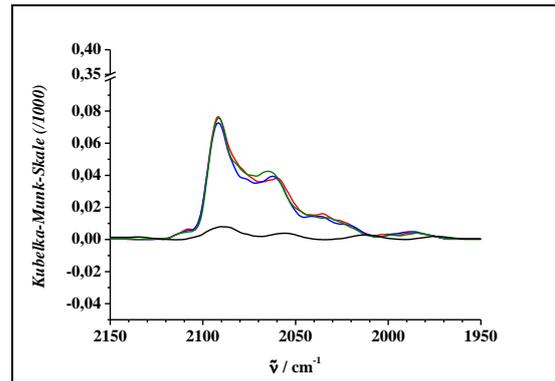


Abbildung 9-41: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-P4-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/OC-P4-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.

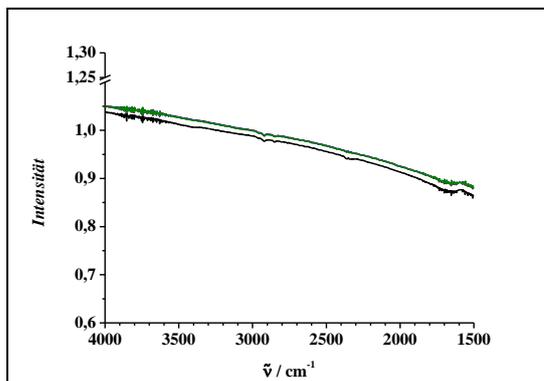


Abbildung 9-42: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pd/C-P8-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)).

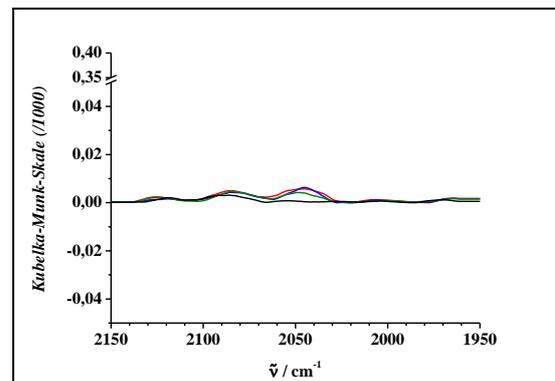


Abbildung 9-43: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pd/C-P8-20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.

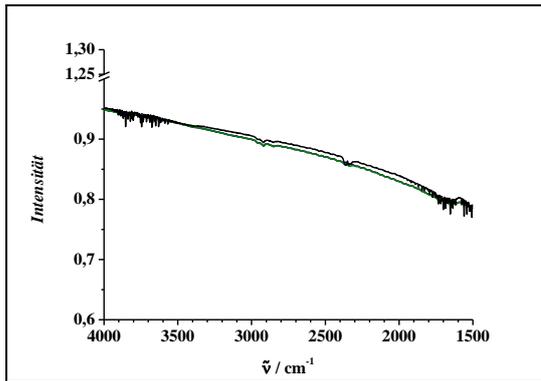


Abbildung 9-44: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pd/C-C20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)).

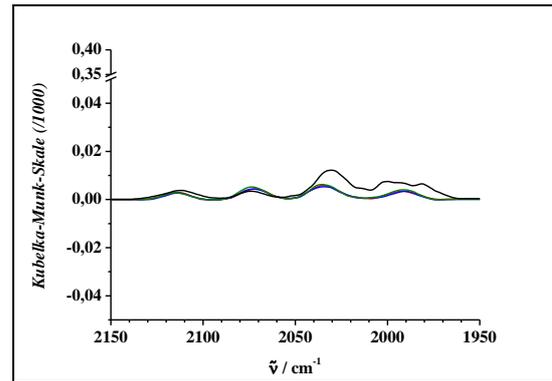


Abbildung 9-45: IR-Absorptionsspektren des an den Elektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 adsorbierten CO (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün); Cu@Pt/C-C20 ohne adsorbiertes CO (schwarz)), Grundlinien und Kubelka-Munk korrigiert sowie geglättet.

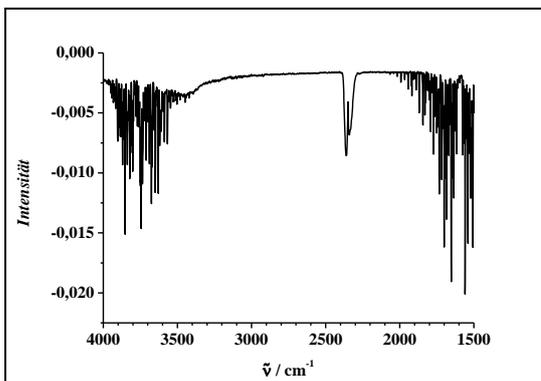


Abbildung 9-46: IR-Absorptionsspektrum an KBr (schwarz).

9.4 Raman-Spektren

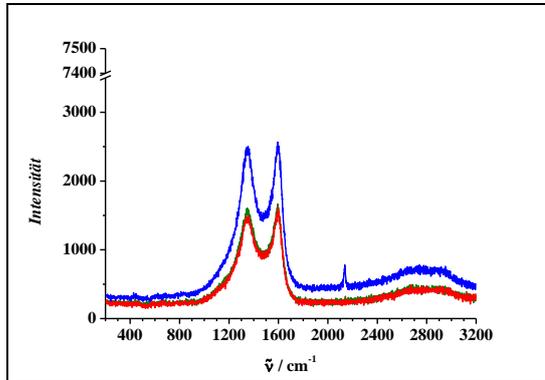


Abbildung 9-47: Raman-Spektren der Kupfervorstufe Cu/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

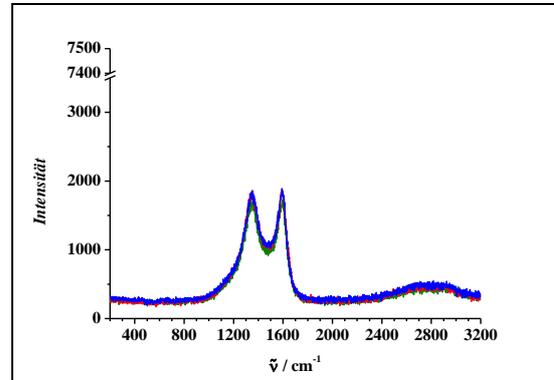


Abbildung 9-48: Raman-Spektren der Kupfervorstufe Cu/C_A (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

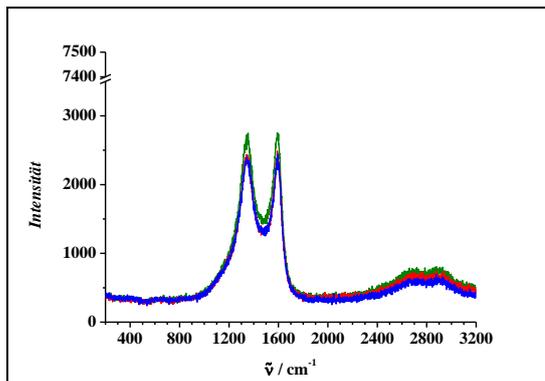


Abbildung 9-49: Raman-Spektren der Kupfervorstufe Cu/C_{Ap} (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

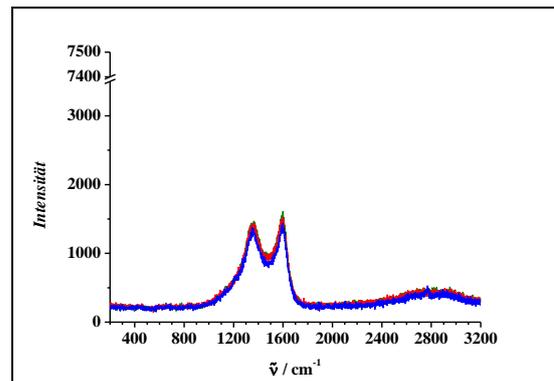


Abbildung 9-50: Raman-Spektren der Kupfervorstufe Cu/OC (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

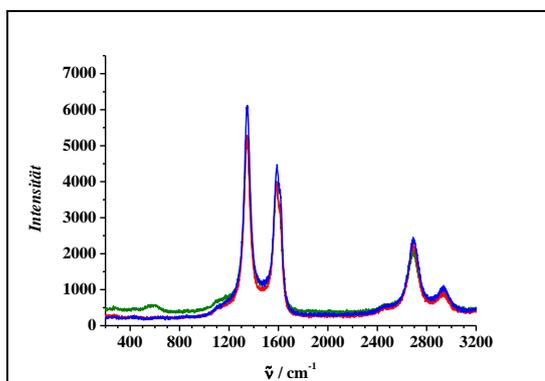


Abbildung 9-51: Raman-Spektren der Kupfervorstufe Cu/CNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

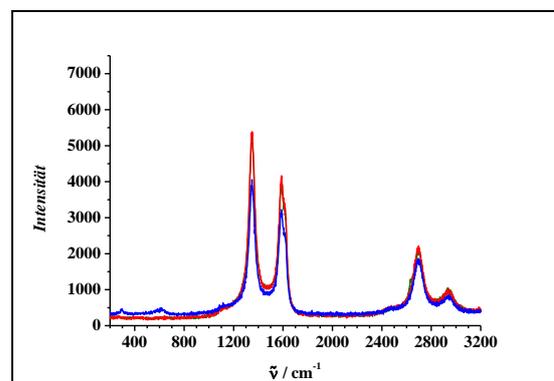


Abbildung 9-52: Raman-Spektren der Kupfervorstufe Cu/OCNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

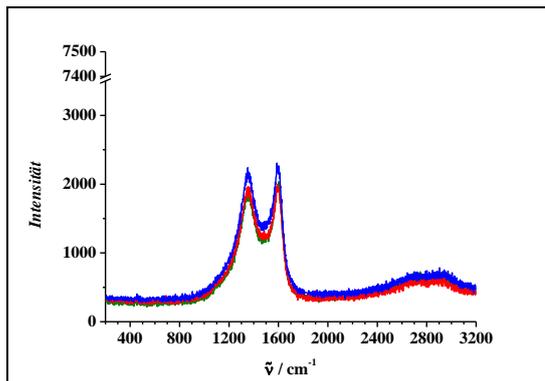


Abbildung 9-53: Raman-Spektren des Referenz-elektrokatalysators Pt/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

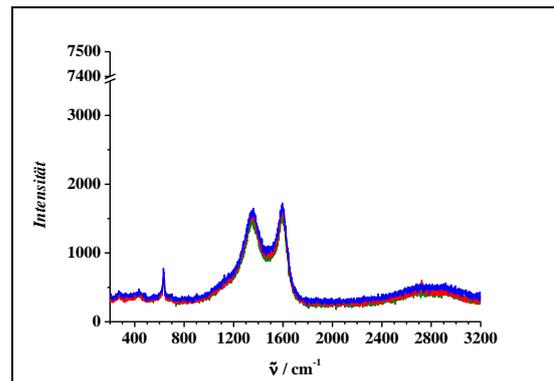


Abbildung 9-54: Raman-Spektren des Referenz-elektrokatalysators Pd/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

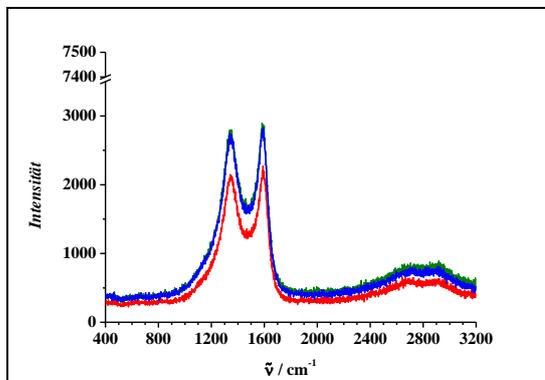


Abbildung 9-55: Raman-Spektren des Trägermaterials C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

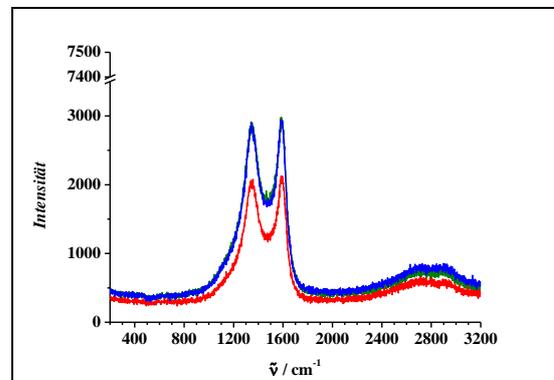


Abbildung 9-56: Raman-Spektren des Trägermaterials OC (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

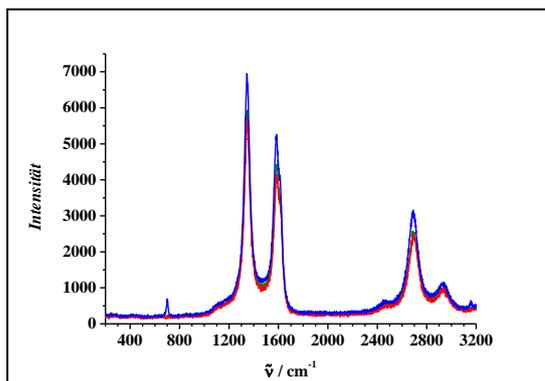


Abbildung 9-57: Raman-Spektren des Trägermaterials CNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

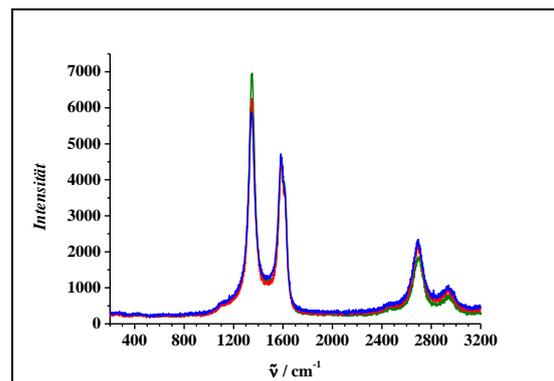


Abbildung 9-58: Raman-Spektren des Trägermaterials OCNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

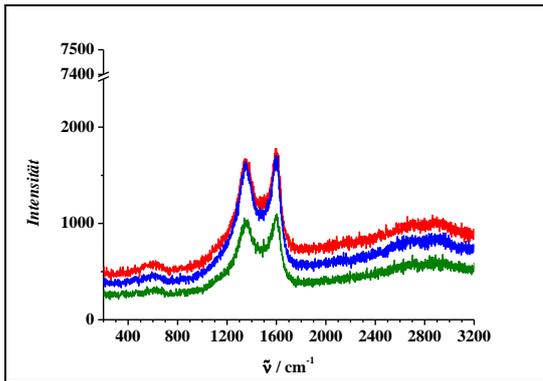


Abbildung 9-59: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

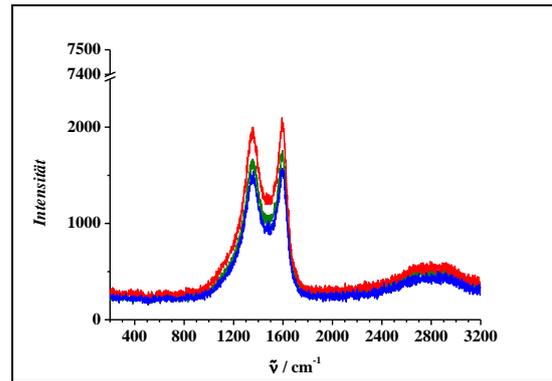


Abbildung 9-60: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

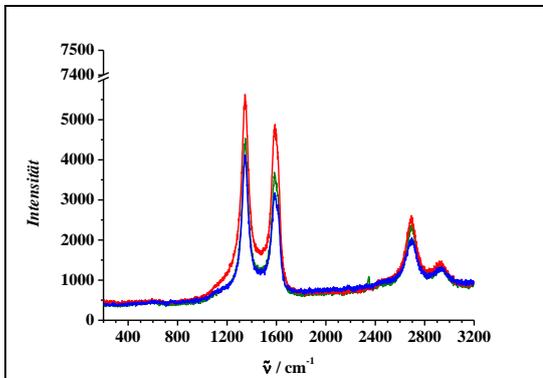


Abbildung 9-61: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

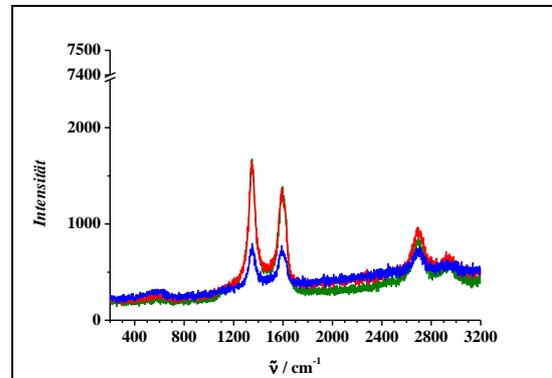


Abbildung 9-62: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

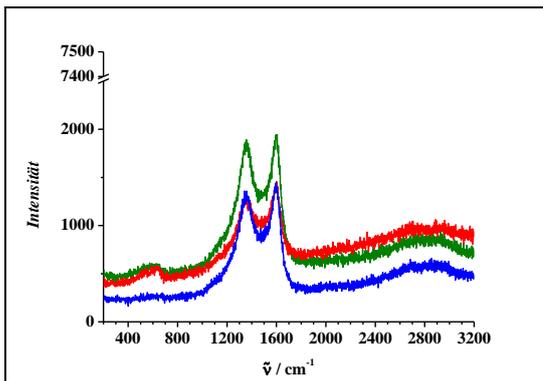


Abbildung 9-63: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

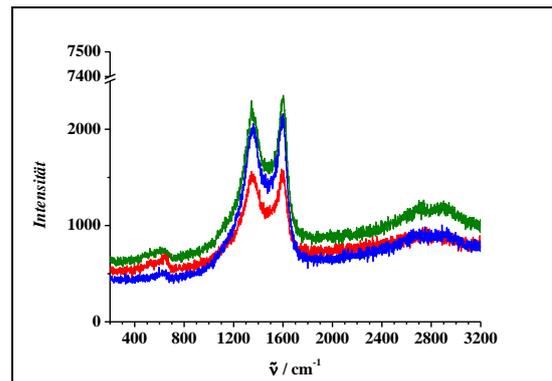


Abbildung 9-64: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

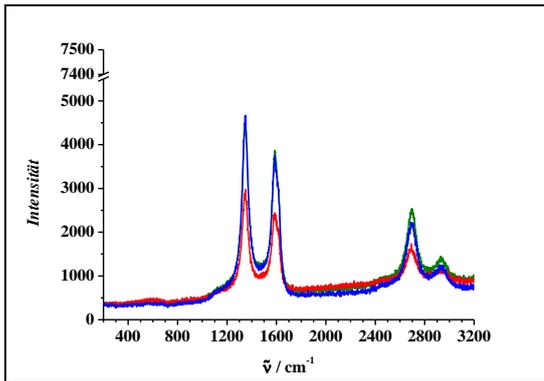


Abbildung 9-65: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

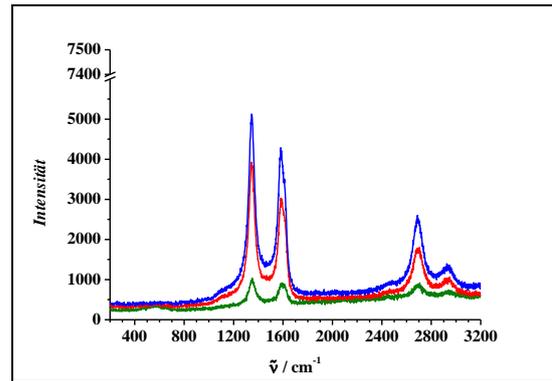


Abbildung 9-66: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/OCNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

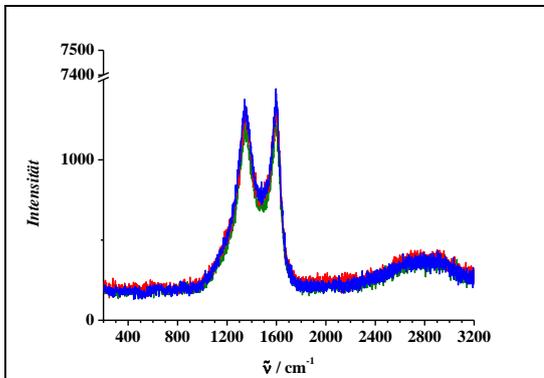


Abbildung 9-67: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

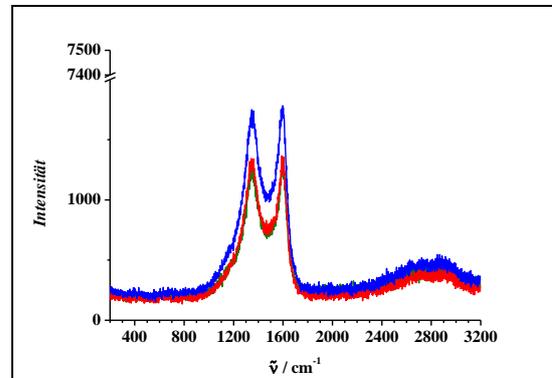


Abbildung 9-68: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

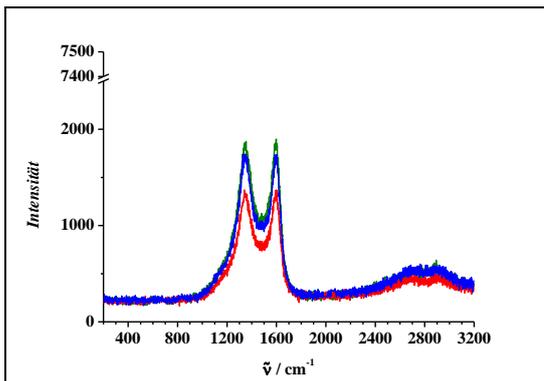


Abbildung 9-69: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

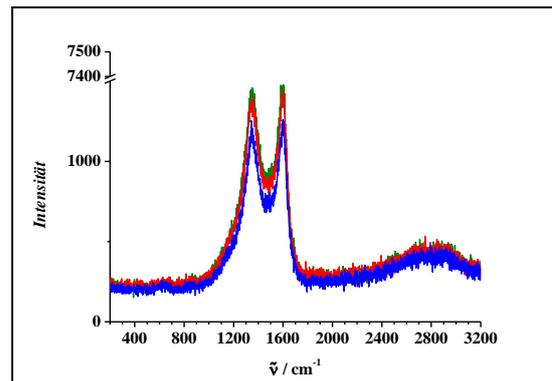


Abbildung 9-70: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

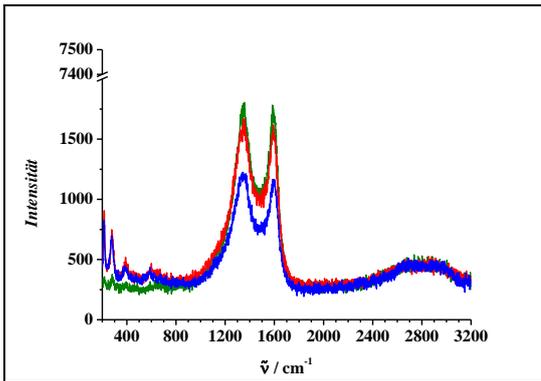


Abbildung 9-71: Raman-Spektren der Eisenvorstufe Fe/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

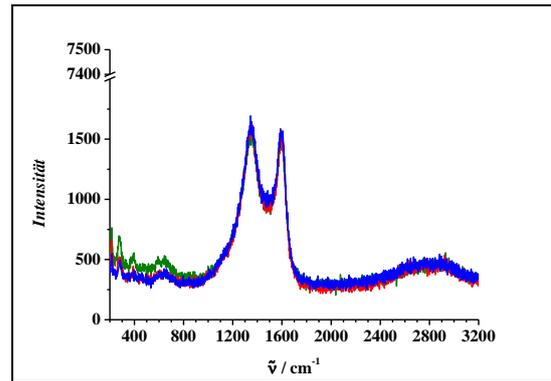


Abbildung 9-72: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

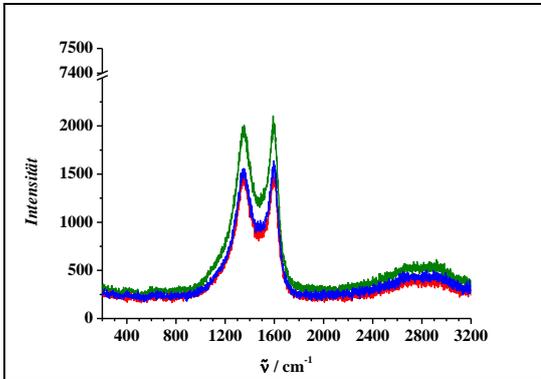


Abbildung 9-73: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

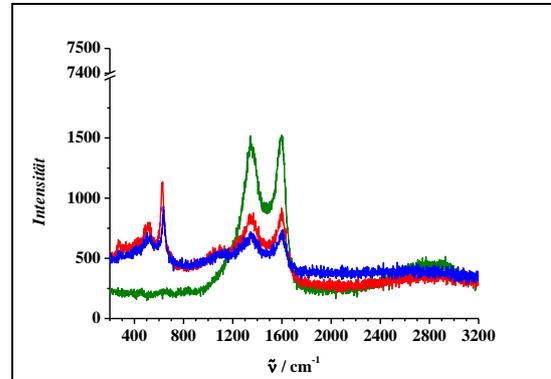


Abbildung 9-74: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P7-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

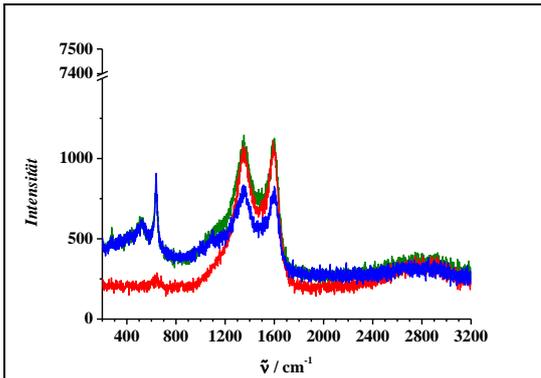


Abbildung 9-75: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

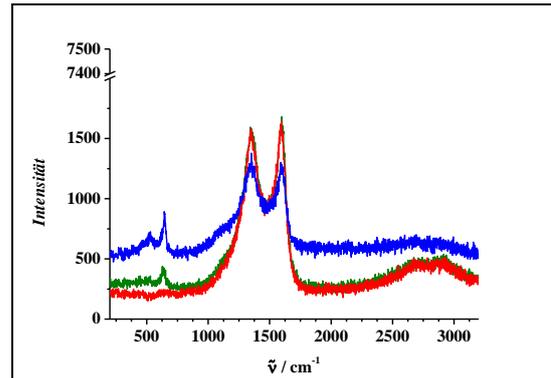


Abbildung 9-76: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P9-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

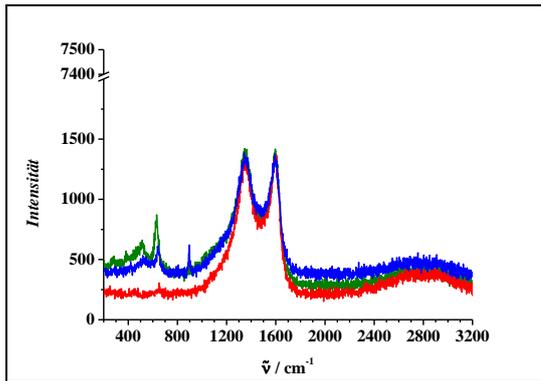


Abbildung 9-77: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün))

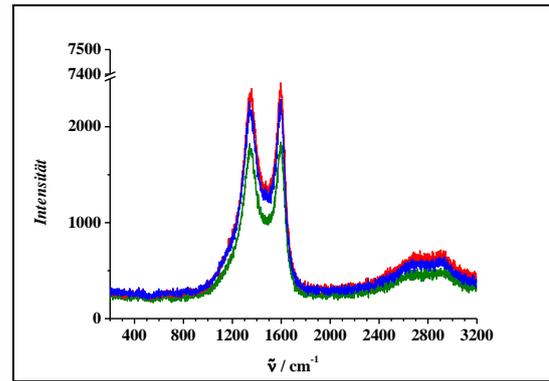


Abbildung 9-78: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

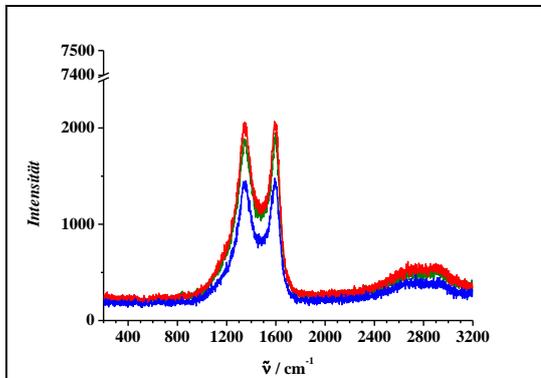


Abbildung 9-79: Raman-Spektren des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

9.5 Zyklovoltogramme

Alle im Nachfolgenden aufgeführten ZV wurden in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure mit $v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgezeichnet. Dabei sind bei den Kupfervorstufen sowie der Eisenvorstufe jeweils die ersten drei ZV gezeigt, während für die Referenzelektrokatalysatoren sowie die Trägermaterialien jeweils die drei ZV nach den Aktivierungszyklen (jeweils 100 ZV mit $v = 1,000 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, nicht abgebildet) dargestellt sind. Dahingegen sind für die Kern-Schale-Elektrokatalysatoren sowohl die jeweils ersten drei ZV vor sowie die drei ZV nach den Aktivierungszyklen (jeweils 100 ZV mit $v = 1,000 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, nicht gezeigt) abgebildet und entsprechend gekennzeichnet.

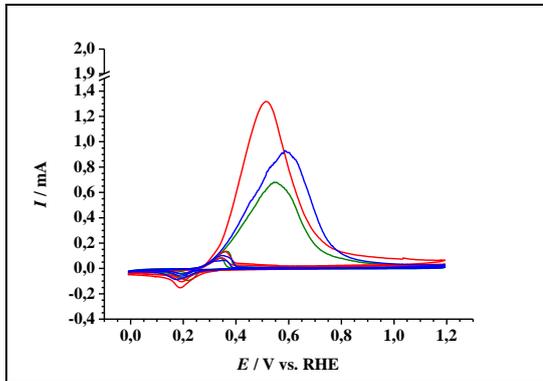


Abbildung 9-80: ZV der Kupfervorstufe Cu/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

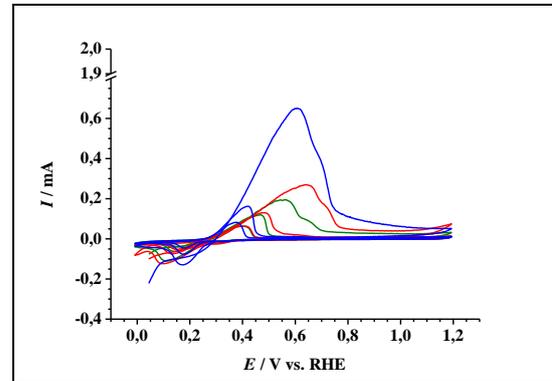


Abbildung 9-81: ZV der Kupfervorstufe Cu/C_A (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

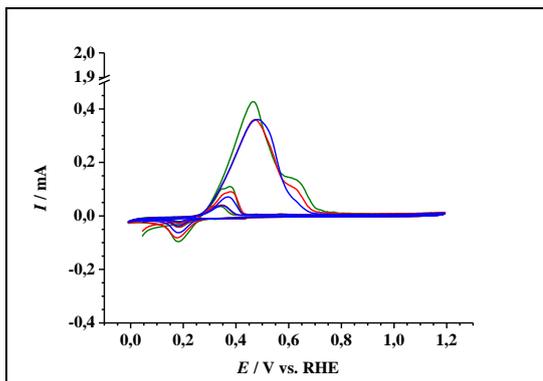


Abbildung 9-82: ZV der Kupfervorstufe Cu/C_{Ap} (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

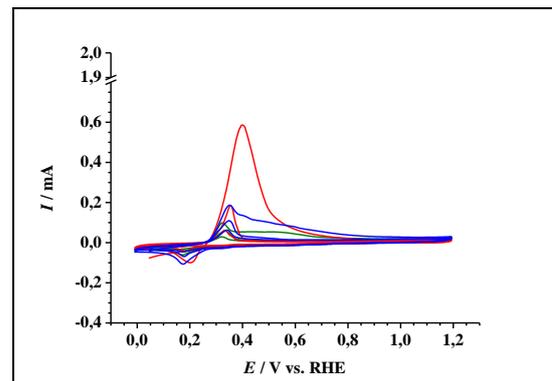


Abbildung 9-83: ZV der Kupfervorstufe Cu/OC (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

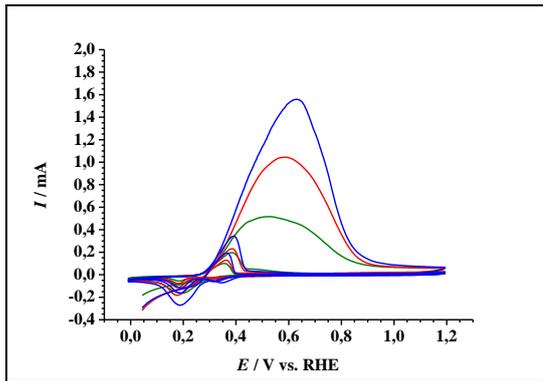


Abbildung 9-84: ZV der Kupfervorstufe Cu/CNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

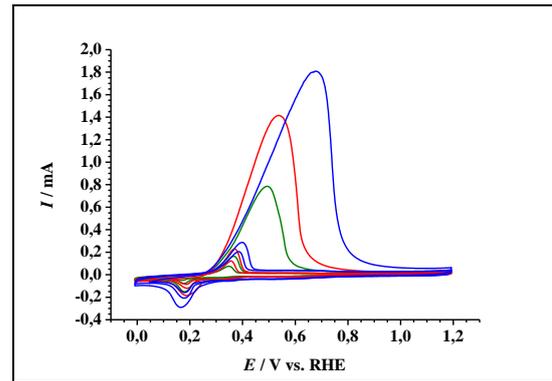


Abbildung 9-85: ZV der Kupfervorstufe Cu/OCNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

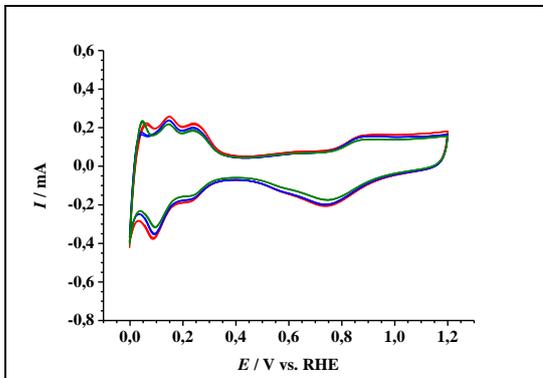


Abbildung 9-86: ZV des Referenzelektrokatalysators Pt/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

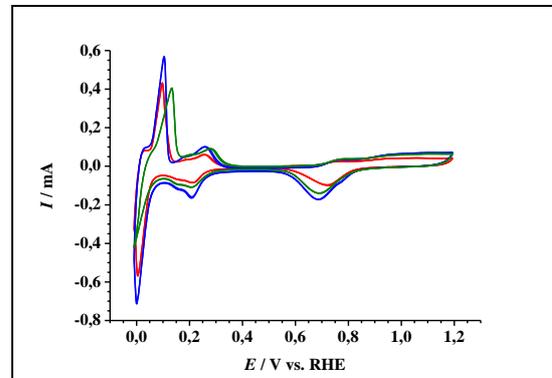


Abbildung 9-87: ZV des Referenzelektrokatalysators Pd/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

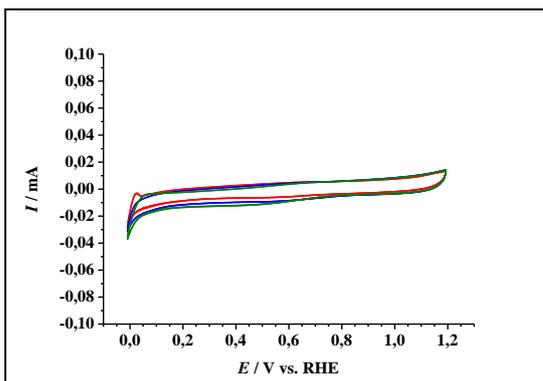


Abbildung 9-88: ZV des Trägermaterials C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

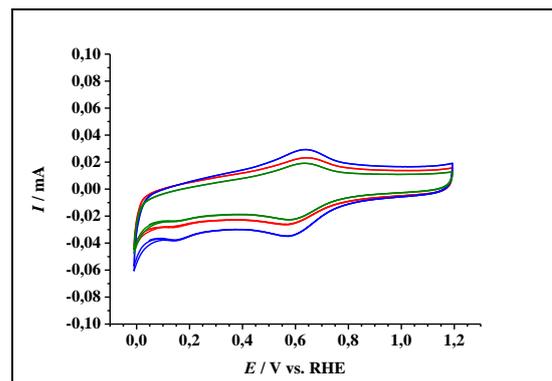


Abbildung 9-89: ZV des Trägermaterials OC (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

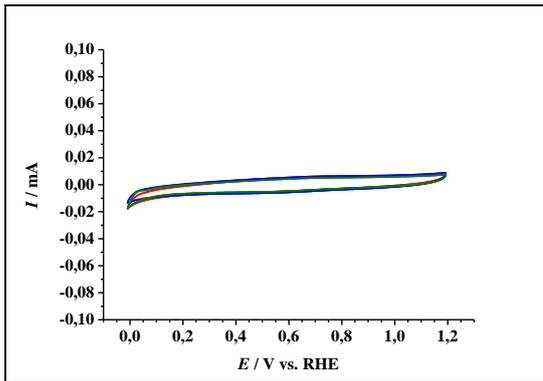


Abbildung 9-90: ZV des Trägermaterials CNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

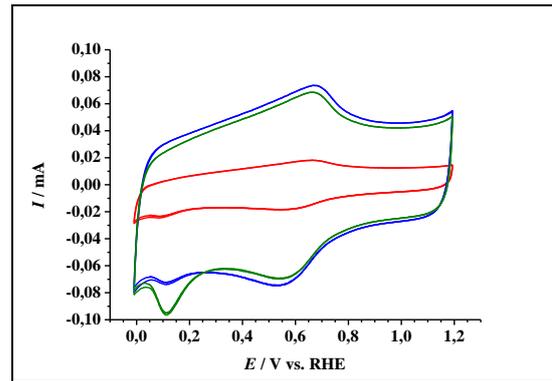


Abbildung 9-91: ZV des Trägermaterials OCNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

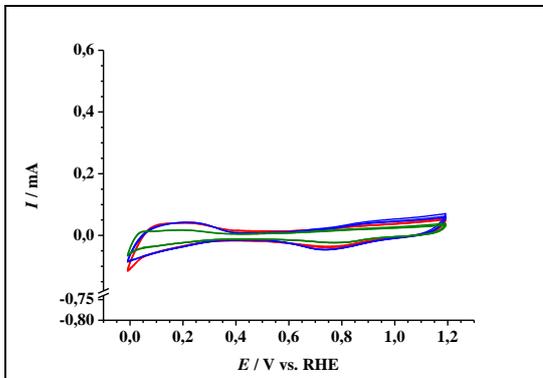


Abbildung 9-92: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P1-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

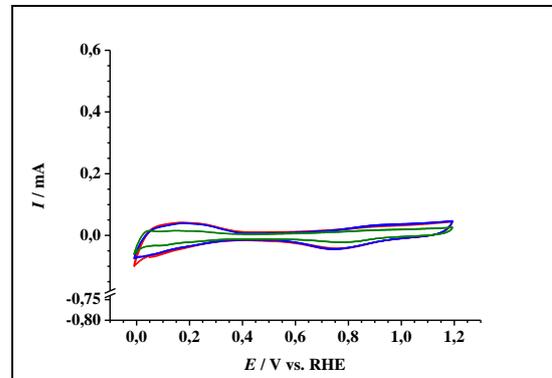


Abbildung 9-93: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P1-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

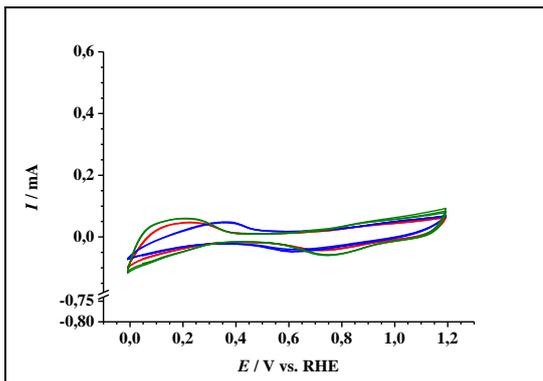


Abbildung 9-94: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P2-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

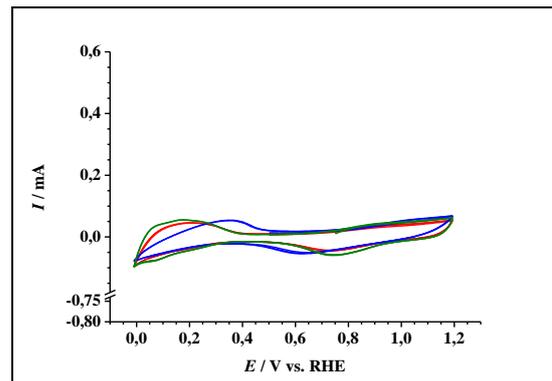


Abbildung 9-95: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P2-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

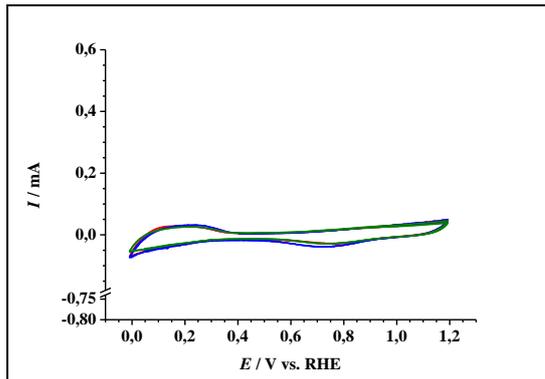


Abbildung 9-96: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

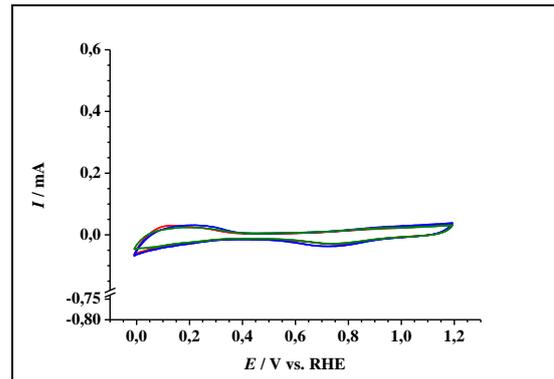


Abbildung 9-97: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

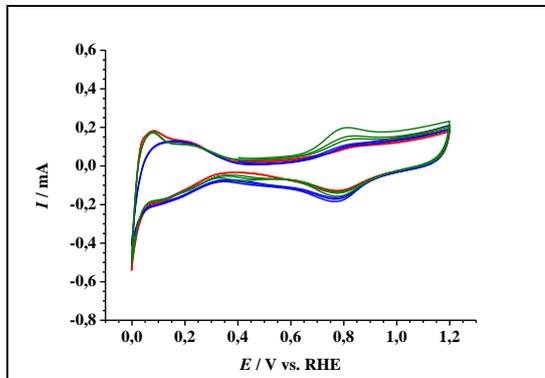


Abbildung 9-98: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

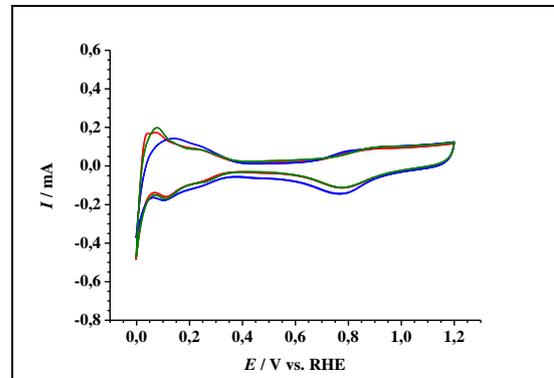


Abbildung 9-99: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

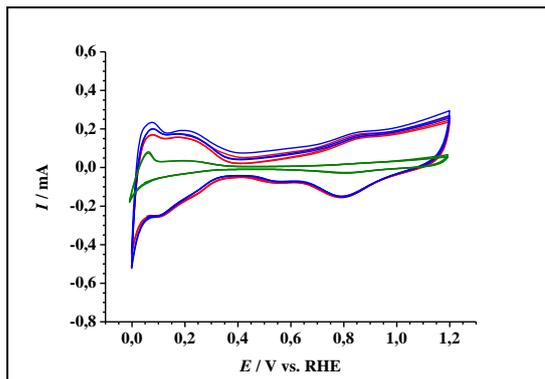


Abbildung 9-100: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P5-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

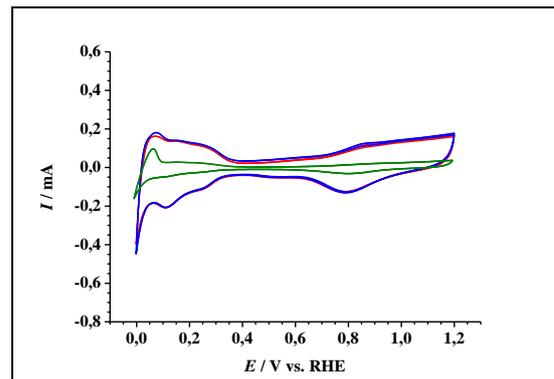


Abbildung 9-101: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P5-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

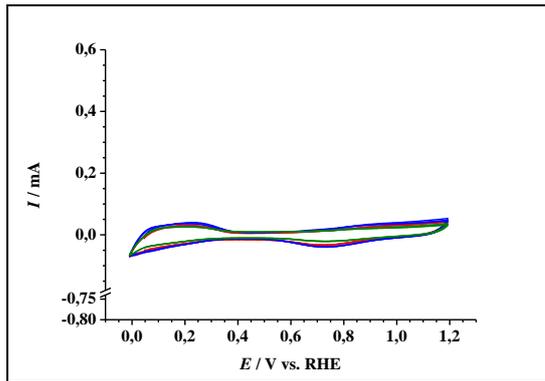


Abbildung 9-102: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P6-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

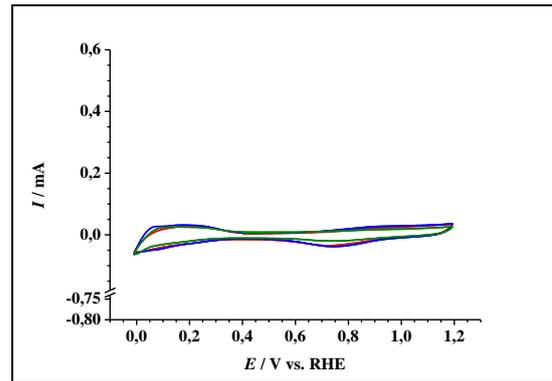


Abbildung 9-103: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P6-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

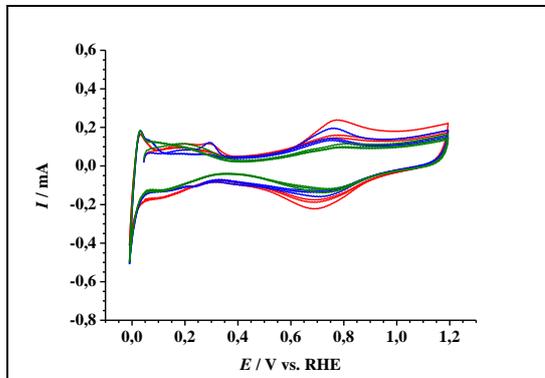


Abbildung 9-104: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

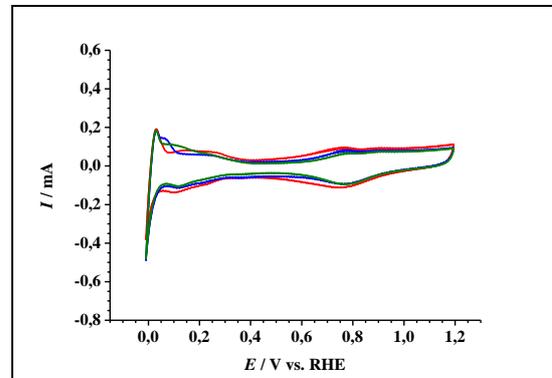


Abbildung 9-105: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

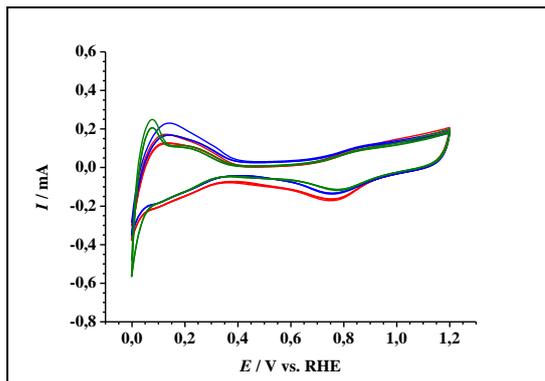


Abbildung 9-106: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

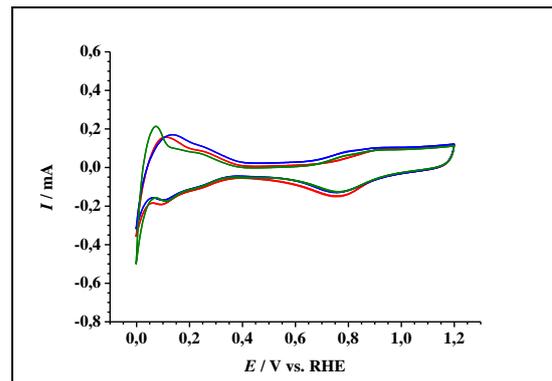


Abbildung 9-107: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

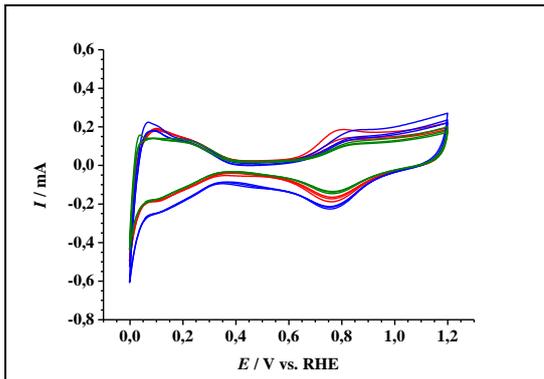


Abbildung 9-108: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

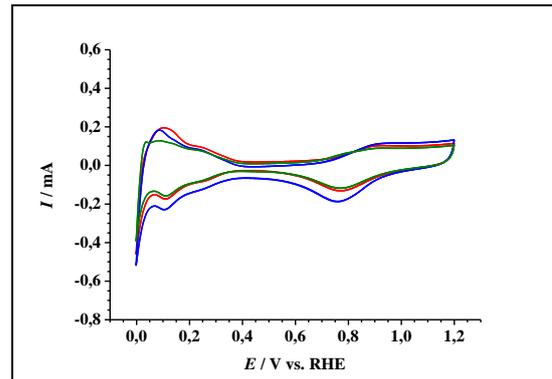


Abbildung 9-109: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

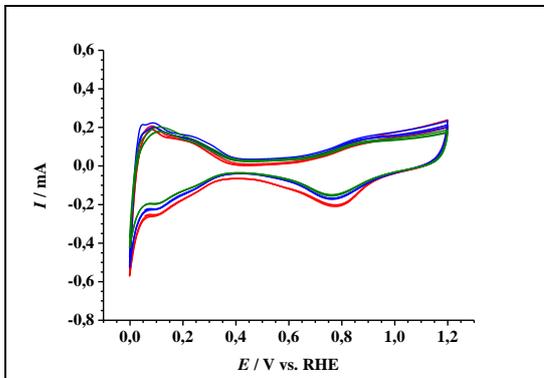


Abbildung 9-110: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

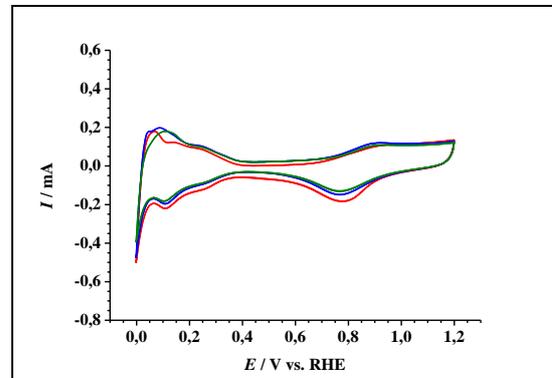


Abbildung 9-111: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

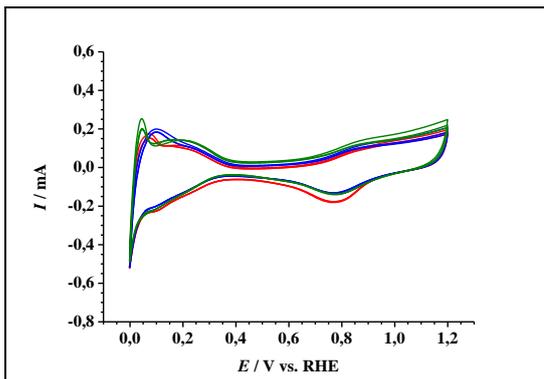


Abbildung 9-112: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

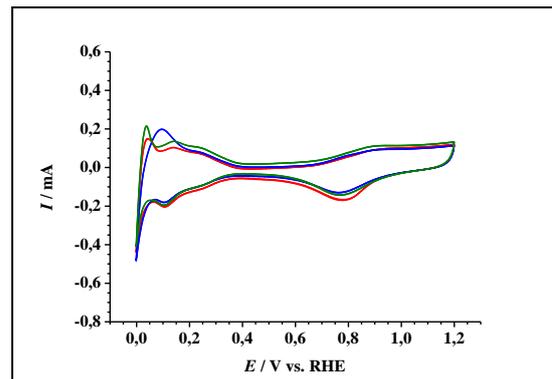


Abbildung 9-113: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

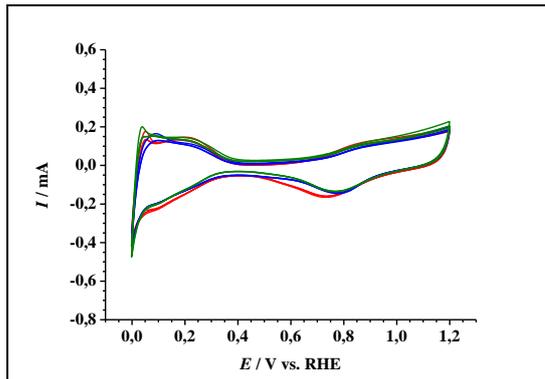


Abbildung 9-114: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

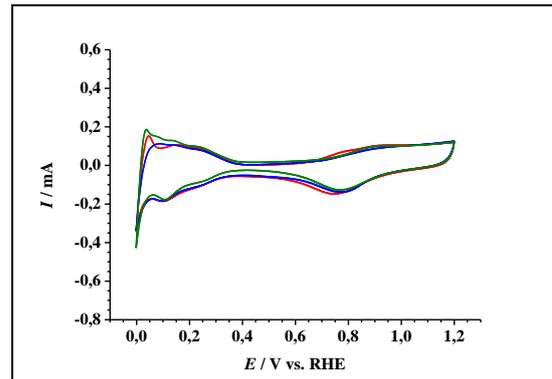


Abbildung 9-115: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

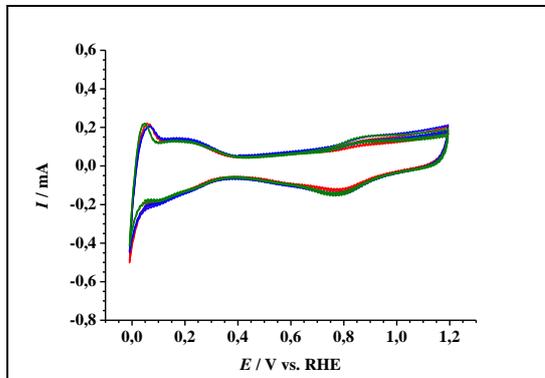


Abbildung 9-116: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

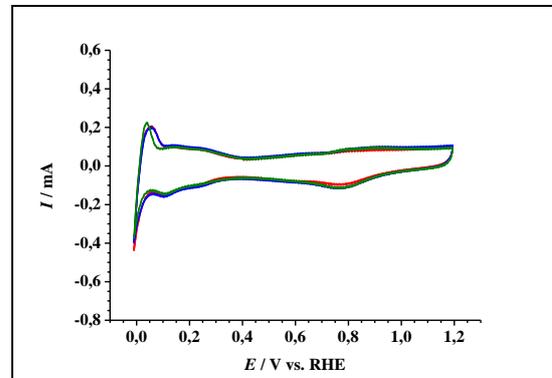


Abbildung 9-117: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

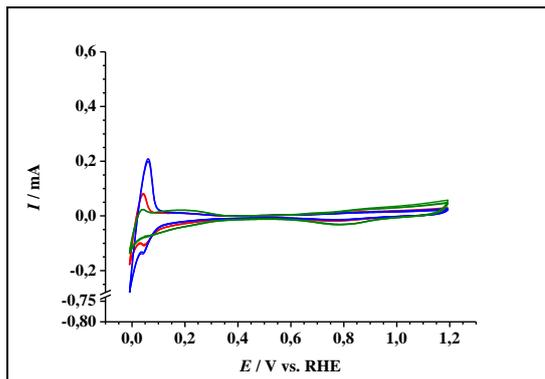


Abbildung 9-118: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

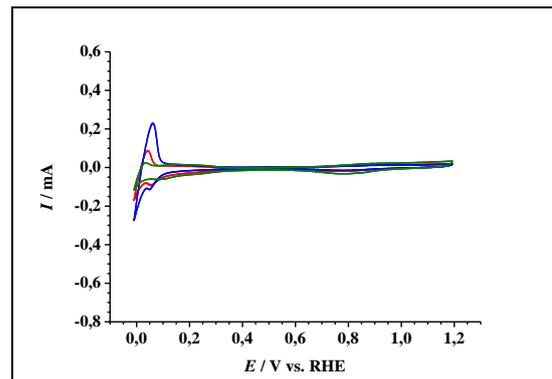


Abbildung 9-119: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

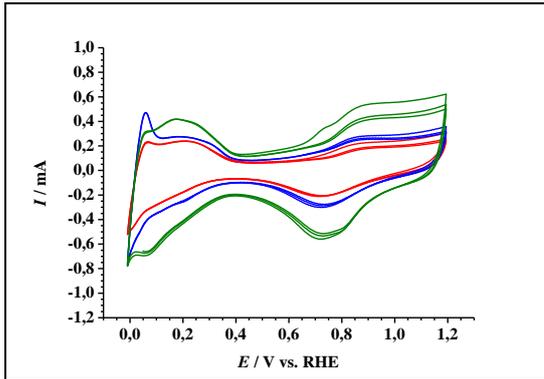


Abbildung 9-120: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

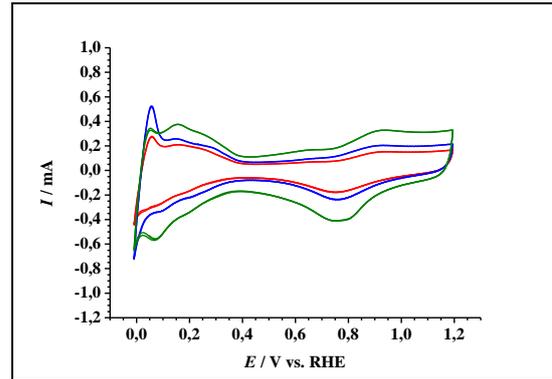


Abbildung 9-121: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

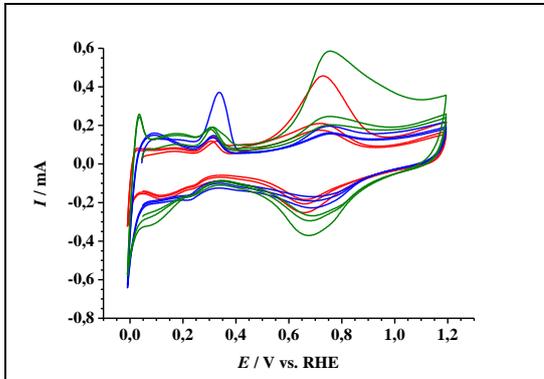


Abbildung 9-122: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

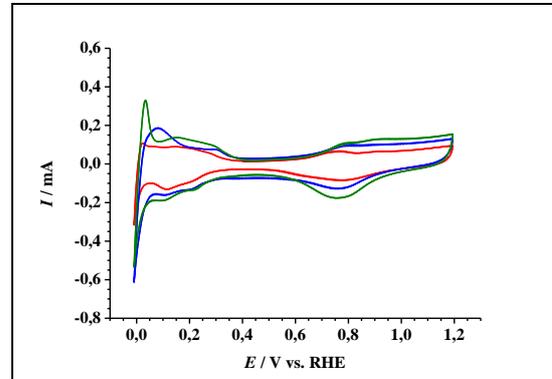


Abbildung 9-123: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

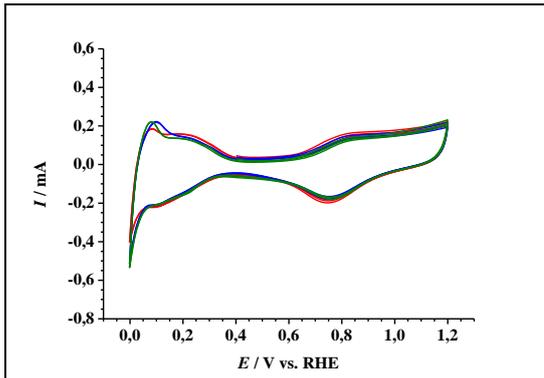


Abbildung 9-124: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

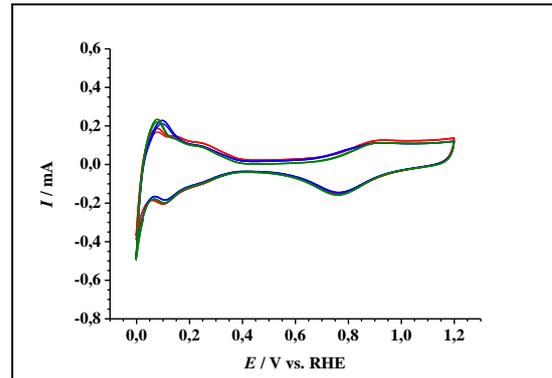


Abbildung 9-125: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

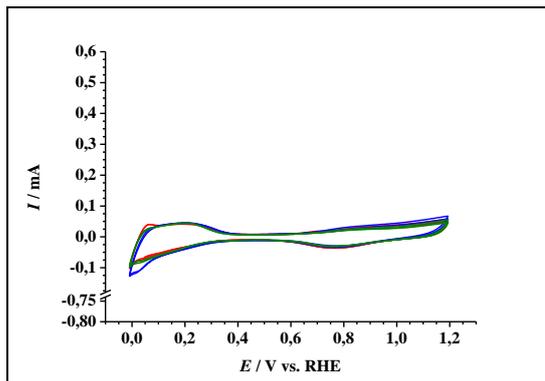


Abbildung 9-126: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

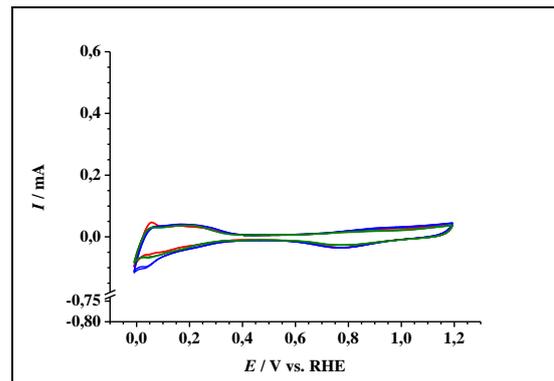


Abbildung 9-127: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

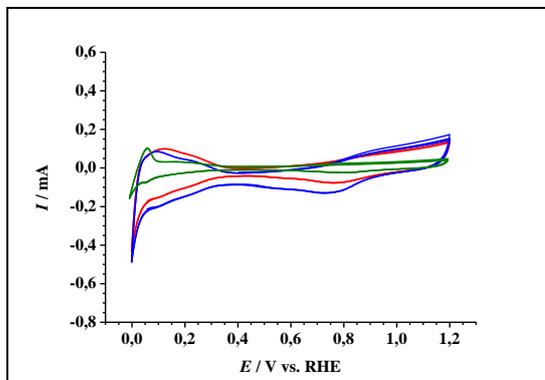


Abbildung 9-128: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

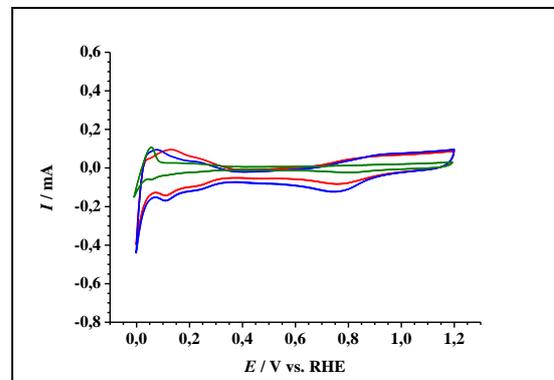


Abbildung 9-129: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

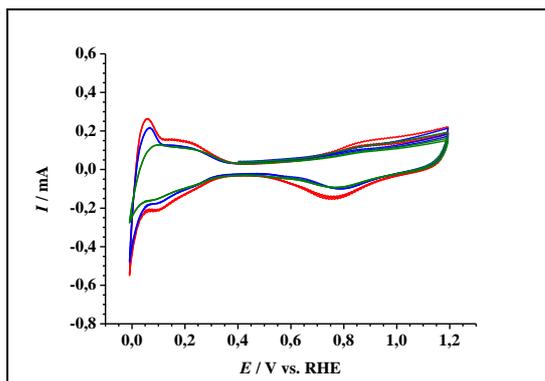


Abbildung 9-130: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

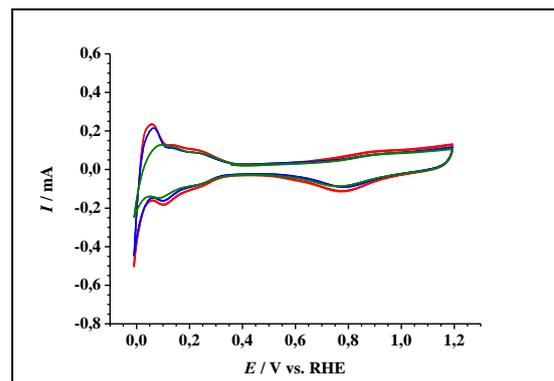


Abbildung 9-131: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

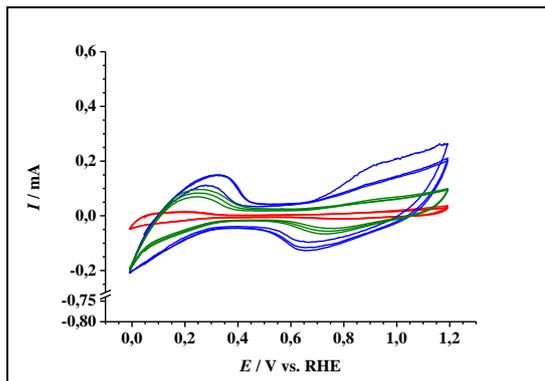


Abbildung 9-132: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

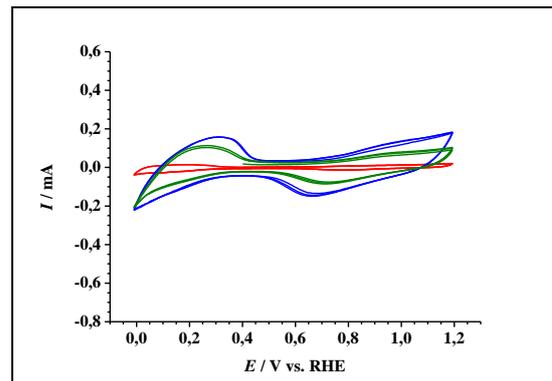


Abbildung 9-133: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

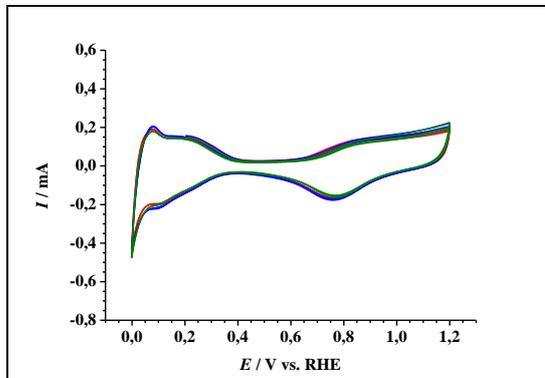


Abbildung 9-134: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

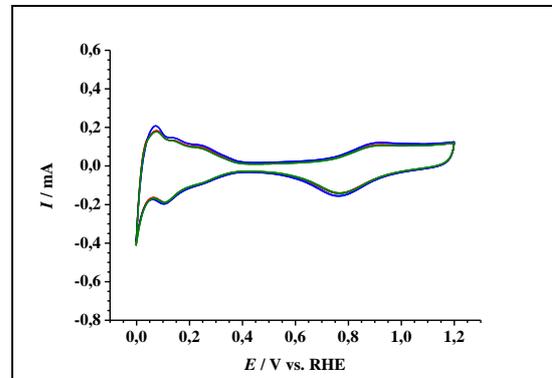


Abbildung 9-135: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

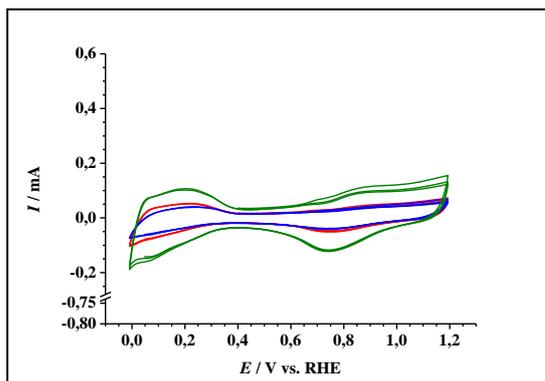


Abbildung 9-136: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

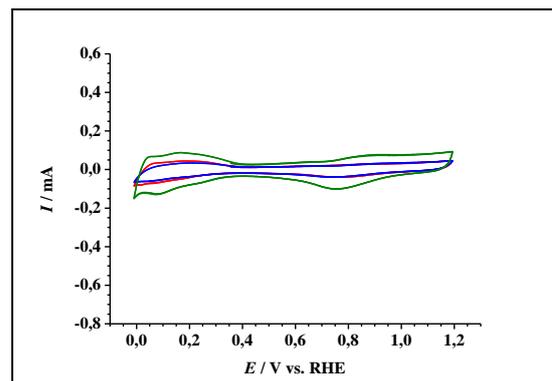


Abbildung 9-137: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

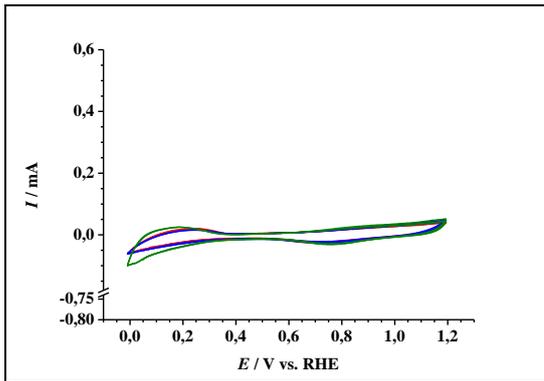


Abbildung 9-138: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

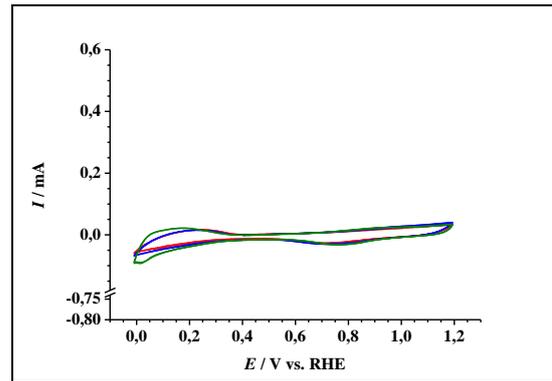


Abbildung 9-139: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

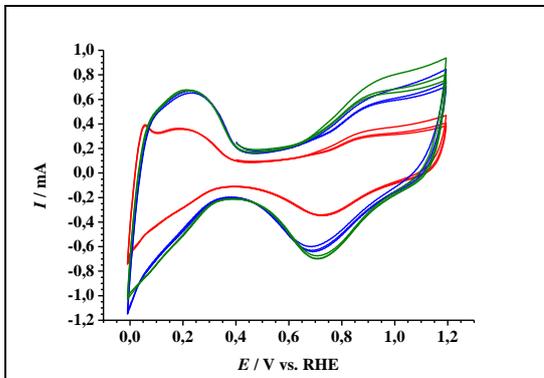


Abbildung 9-140: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/OCNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

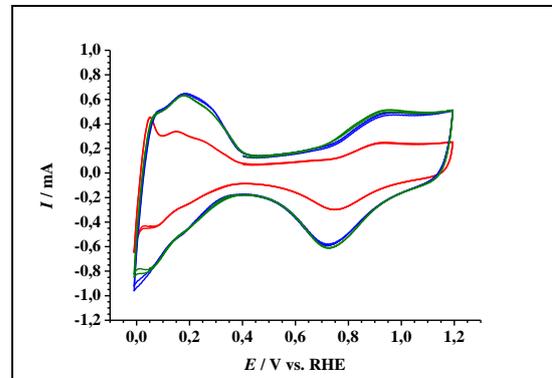


Abbildung 9-141: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/OCNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

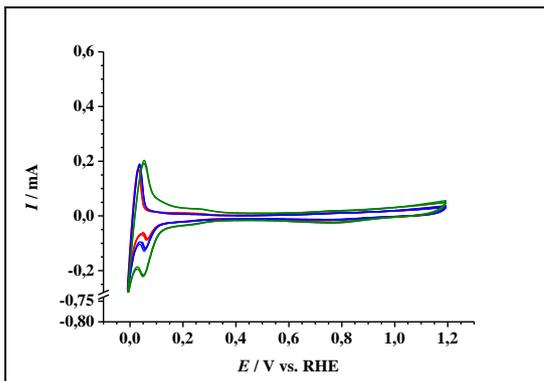


Abbildung 9-142: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

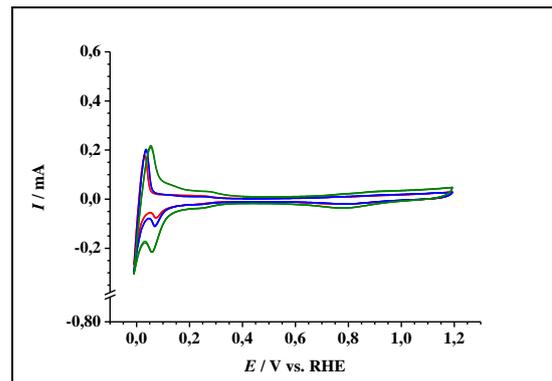


Abbildung 9-143: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

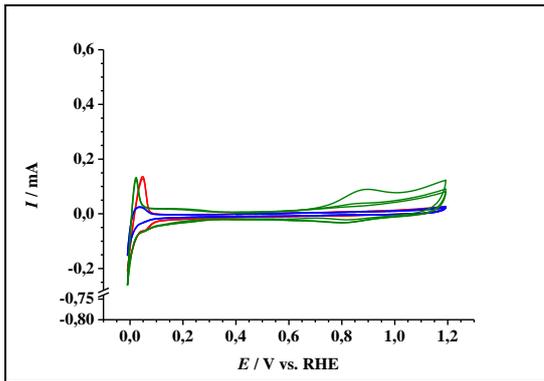


Abbildung 9-144: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

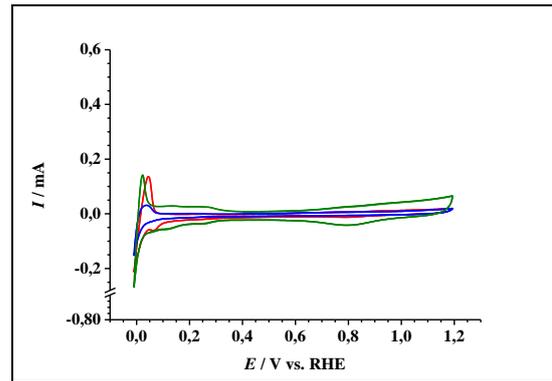


Abbildung 9-145: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

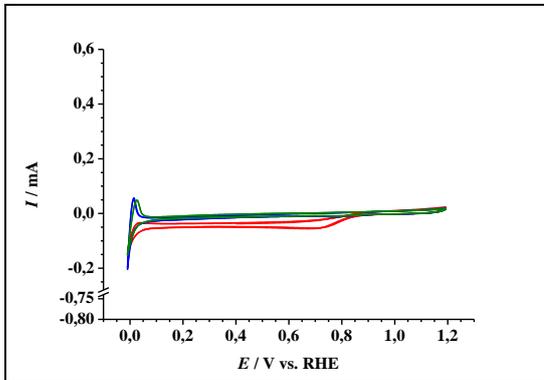


Abbildung 9-146: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

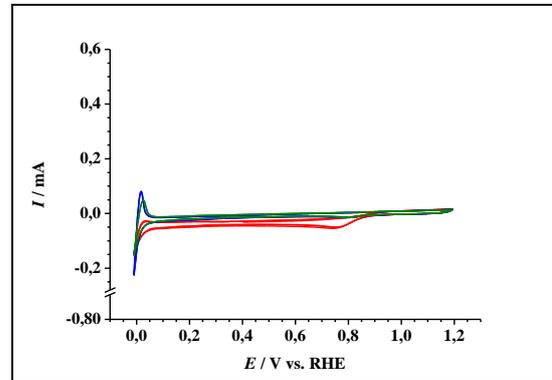


Abbildung 9-147: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

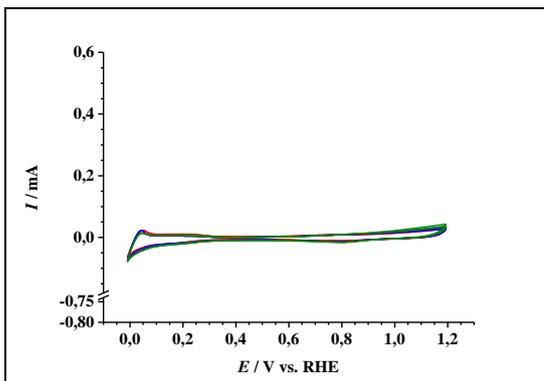


Abbildung 9-148: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

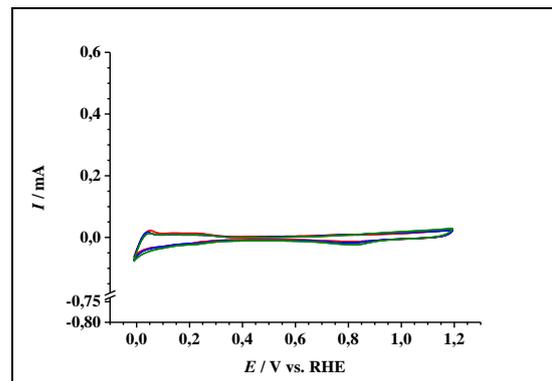


Abbildung 9-149: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

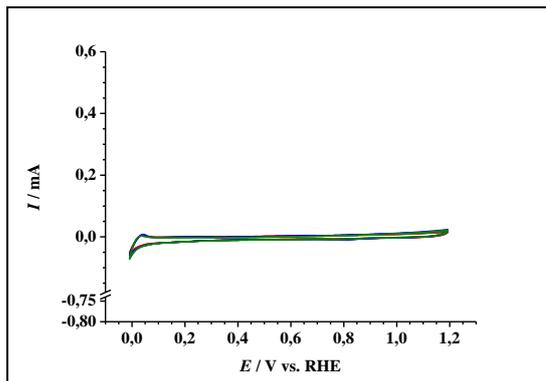


Abbildung 9-150: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

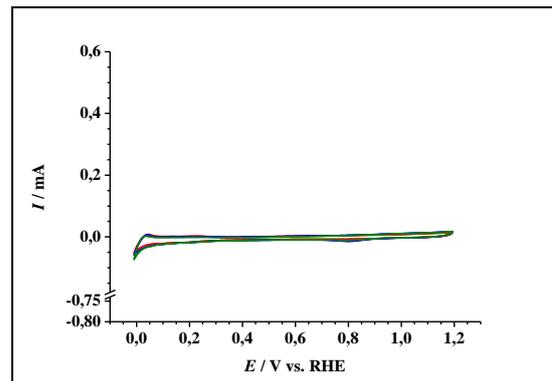


Abbildung 9-151: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

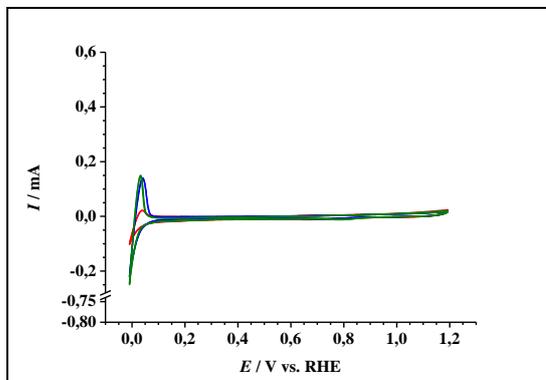


Abbildung 9-152: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

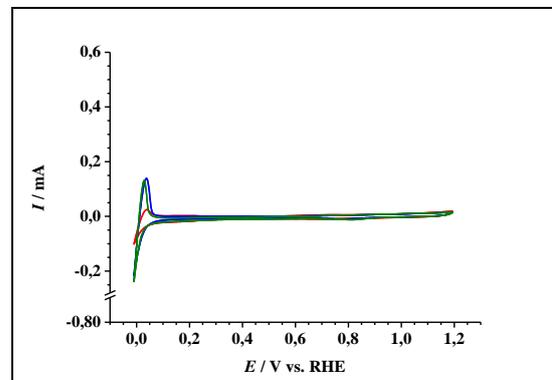


Abbildung 9-153: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

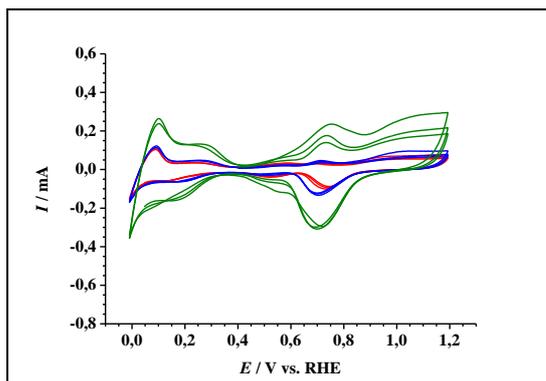


Abbildung 9-154: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P7-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

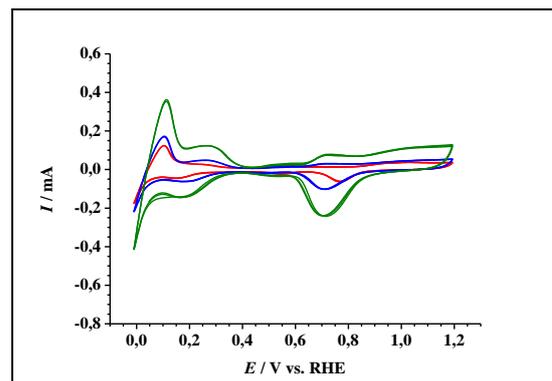


Abbildung 9-155: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P7-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

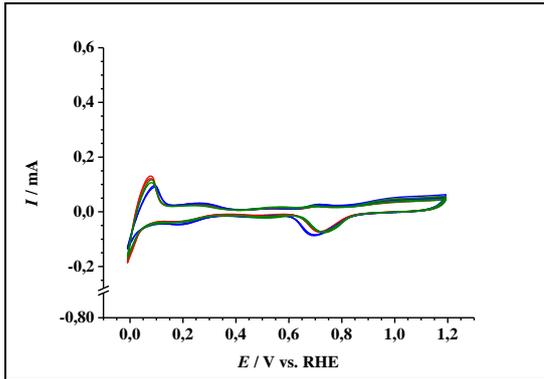


Abbildung 9-156: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

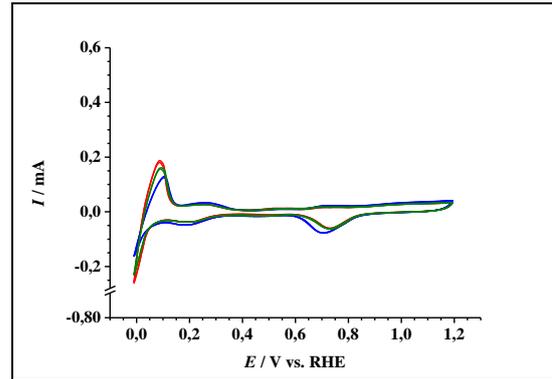


Abbildung 9-157: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

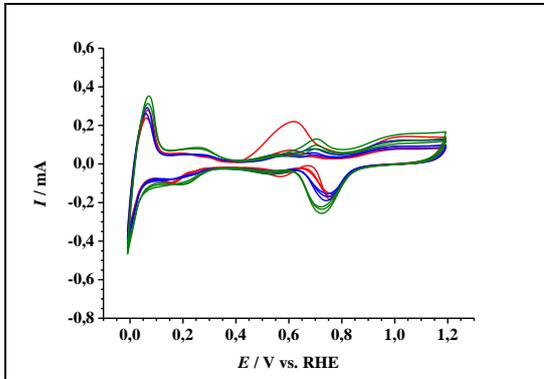


Abbildung 9-158: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P9-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

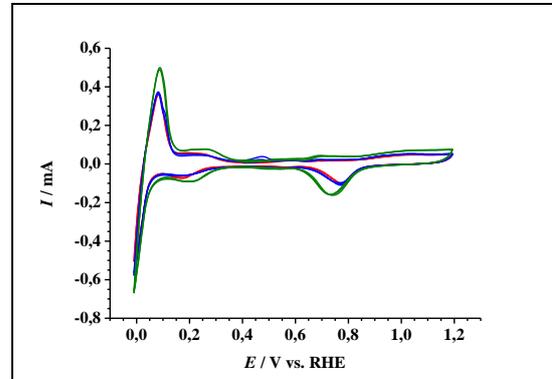


Abbildung 9-159: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P9-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

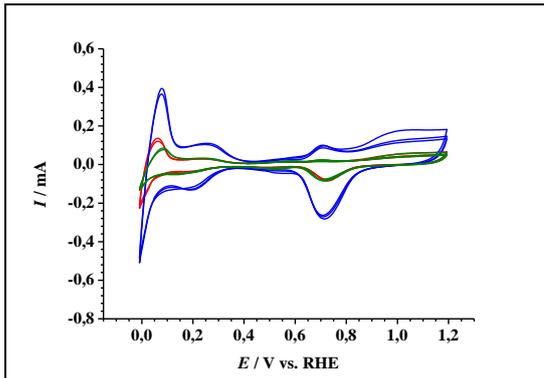


Abbildung 9-160: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

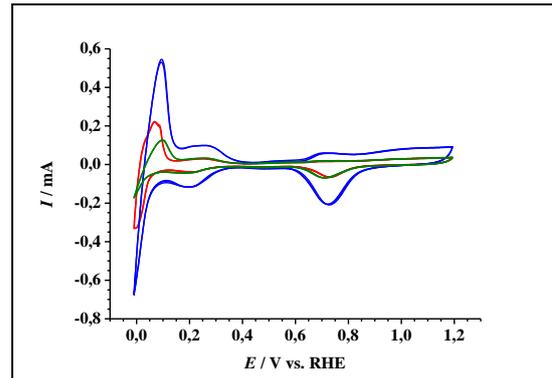


Abbildung 9-161: ZV des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

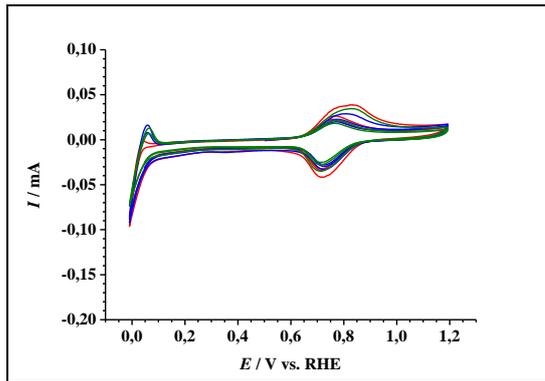


Abbildung 9-162: ZV des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

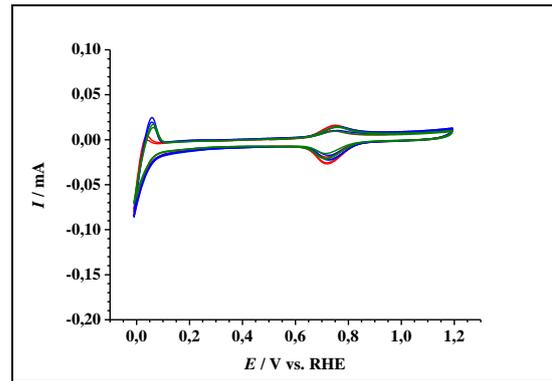


Abbildung 9-163: ZV des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

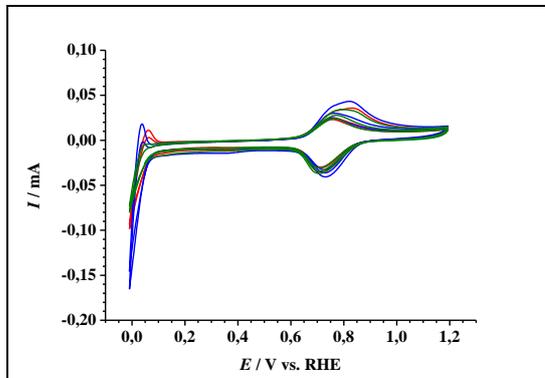


Abbildung 9-164: ZV des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) vor der Aktivierung.

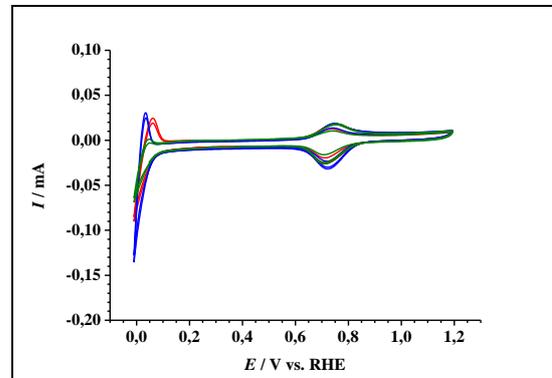


Abbildung 9-165: ZV des Elektrokatalysators Fe@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)) nach der Aktivierung.

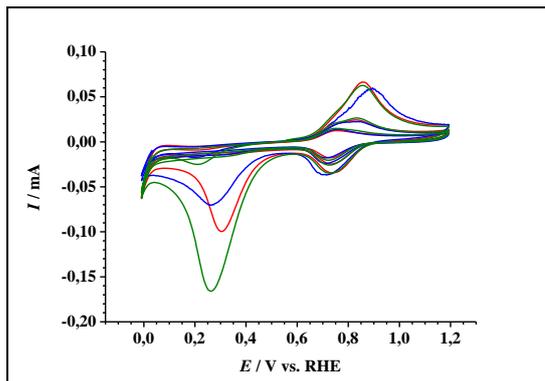


Abbildung 9-166: ZV der Eisenvorstufe Fe/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

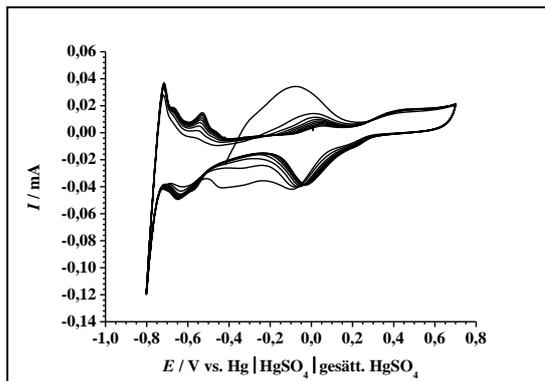


Abbildung 9-167: Zehn ZV von Cu/C in N_2 gesättigter 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt-Salzlösung zur Bestimmung des möglichen PR-Bereichs und Potentials E_k ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

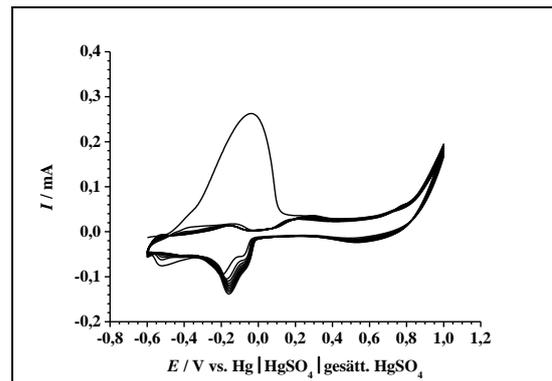


Abbildung 9-168: Zehn ZV von Cu/C in N_2 gesättigter 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pd-Salzlösung zur Bestimmung des möglichen PR-Bereichs und Potentials E_k ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

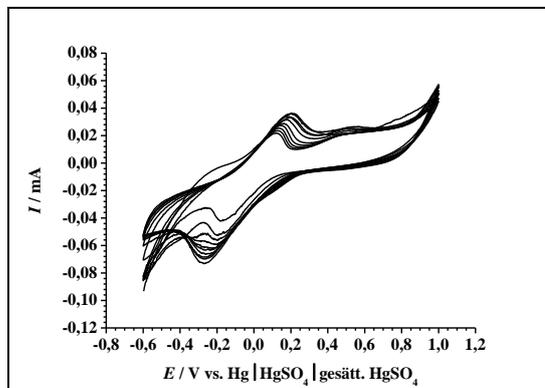


Abbildung 9-169: Zehn ZV von Fe/C in N_2 gesättigter 0,01 M perchlorsaurer 1 mM Pt-Salzlösung zur Bestimmung des möglichen PR-Bereichs und Potentials E_k ($v = 0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

9.6 Zyklovoltagramme der elektrochemischen Kohlenstoffmonoxidoxida- tionen

Alle im Nachfolgenden aufgeführten ZV der elektrochemischen Kohlenstoffmonoxidoxida-
tionen wurden in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure mit $v = 0,020 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet.

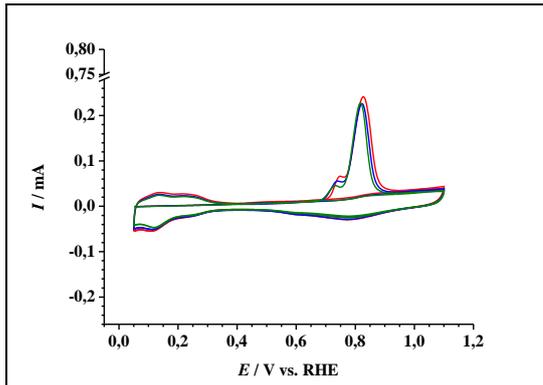


Abbildung 9-170: ZV der CO-Oxidationen an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

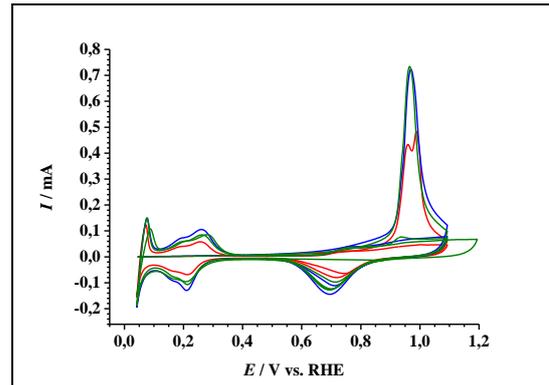


Abbildung 9-171: ZV der CO-Oxidationen an dem Referenzelektrokatalysator Pd/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

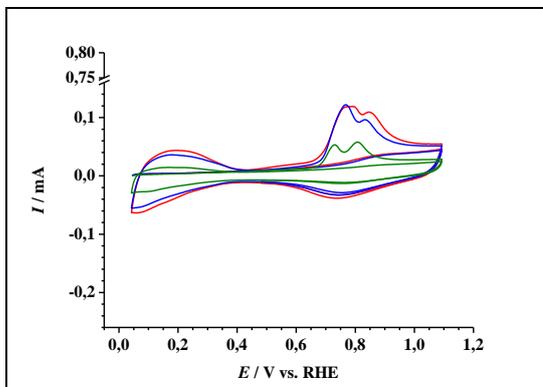


Abbildung 9-172: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P1-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

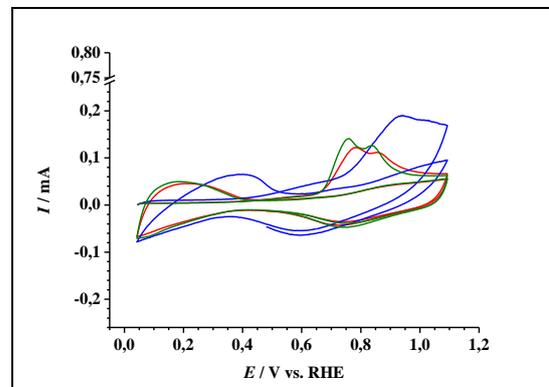


Abbildung 9-173: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P2-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

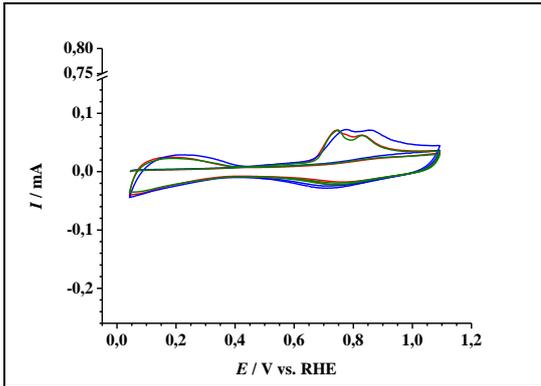


Abbildung 9-174: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

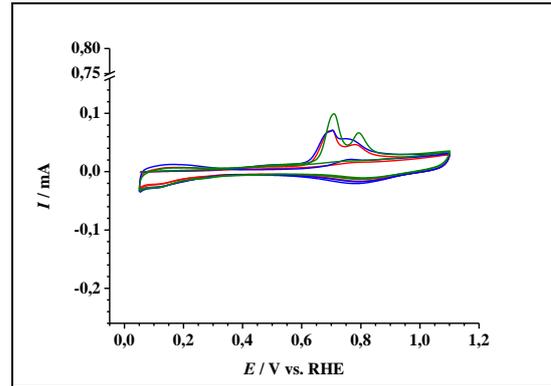


Abbildung 9-175: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

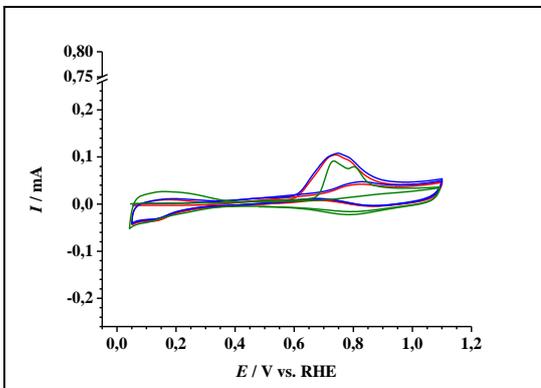


Abbildung 9-176: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P5-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

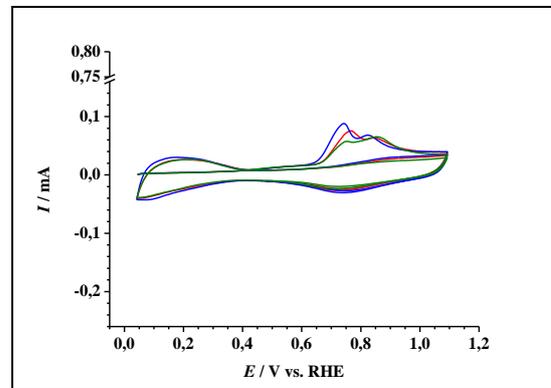


Abbildung 9-177: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P6-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

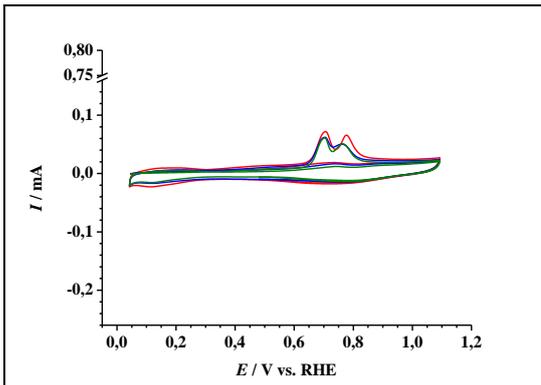


Abbildung 9-178: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

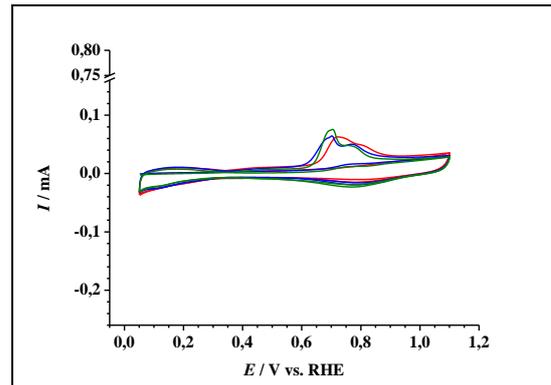


Abbildung 9-179: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

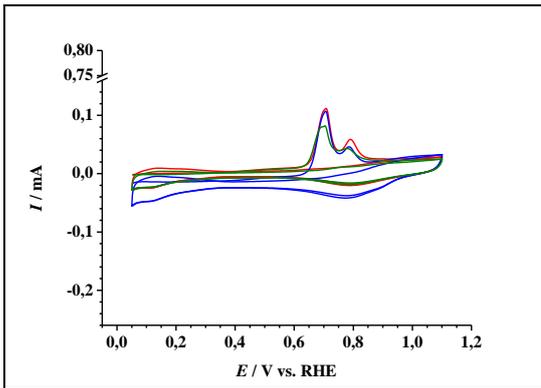


Abbildung 9-180: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

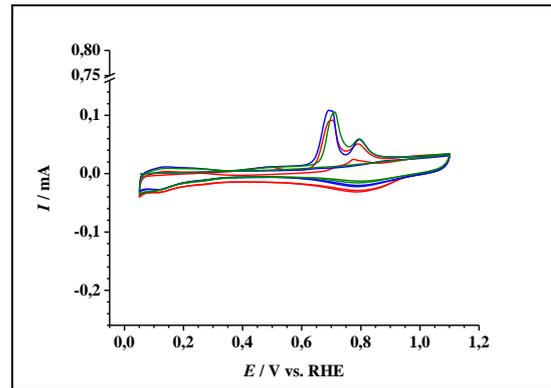


Abbildung 9-181: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

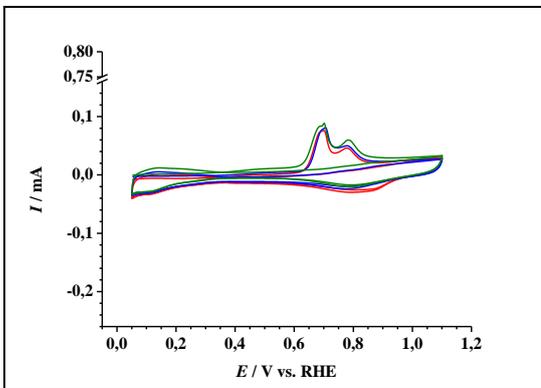


Abbildung 9-182: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

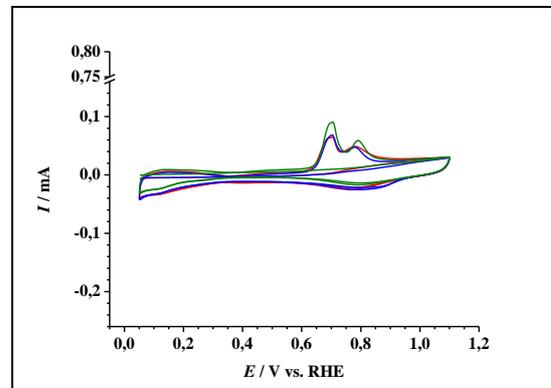


Abbildung 9-183: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

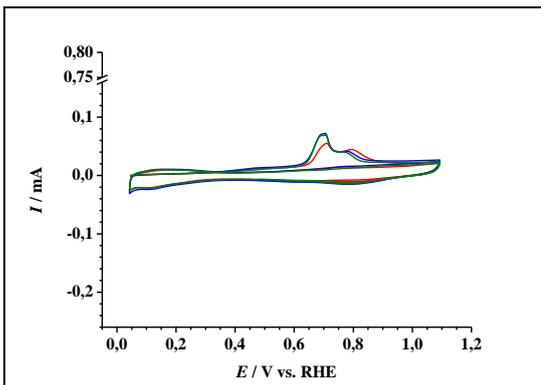


Abbildung 9-184: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

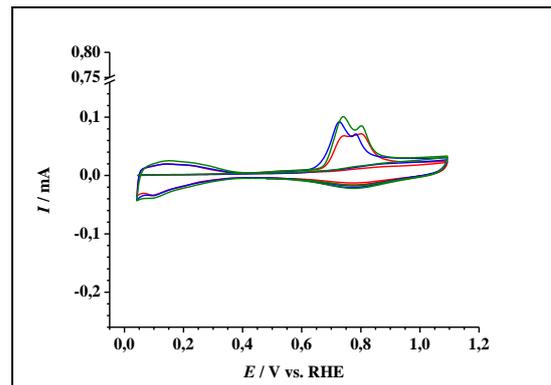


Abbildung 9-185: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

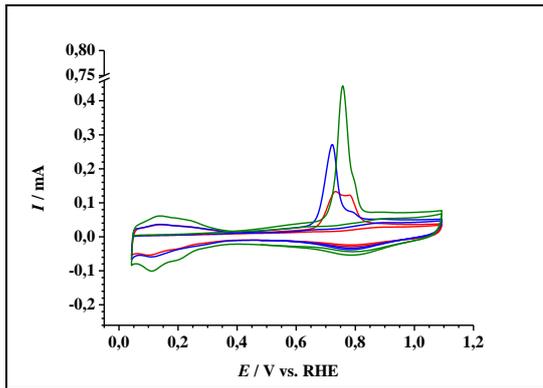


Abbildung 9-186: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

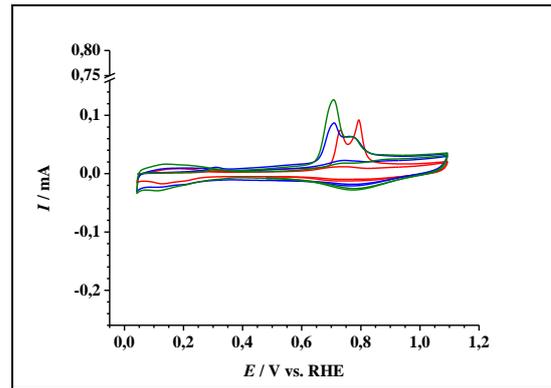


Abbildung 9-187: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

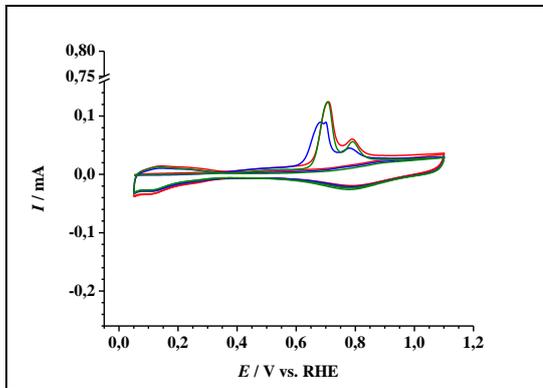


Abbildung 9-188: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

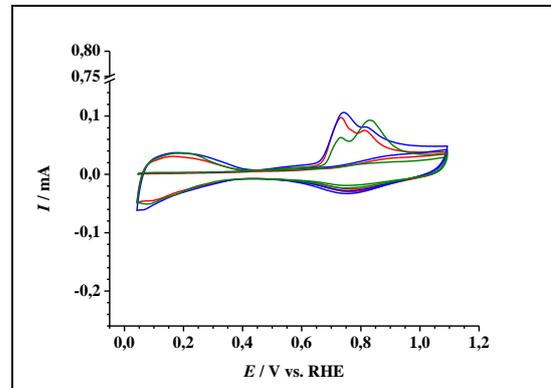


Abbildung 9-189: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

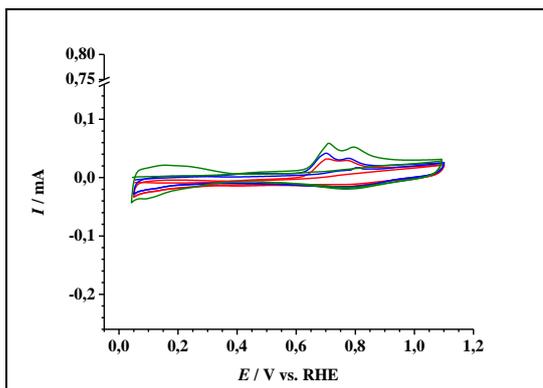


Abbildung 9-190: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

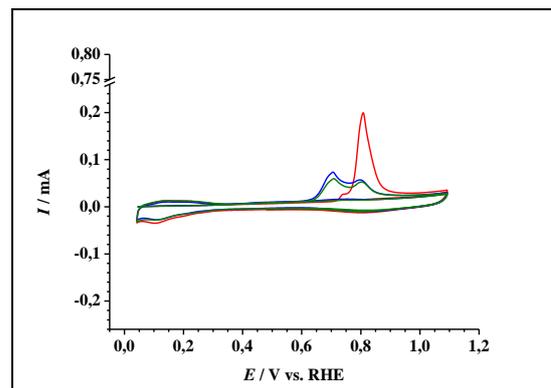


Abbildung 9-191: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

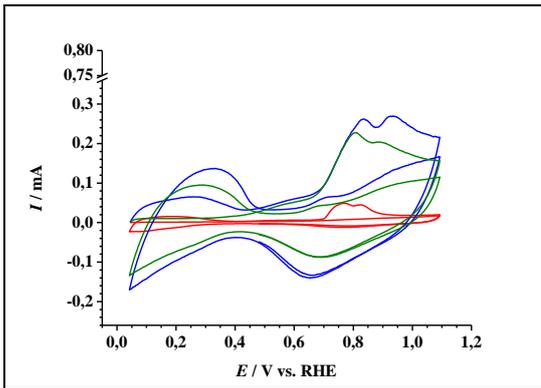


Abbildung 9-192: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

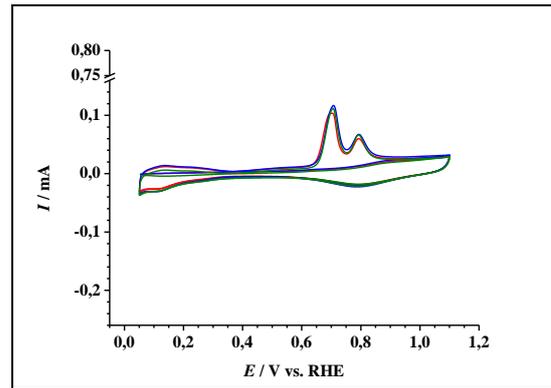


Abbildung 9-193: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

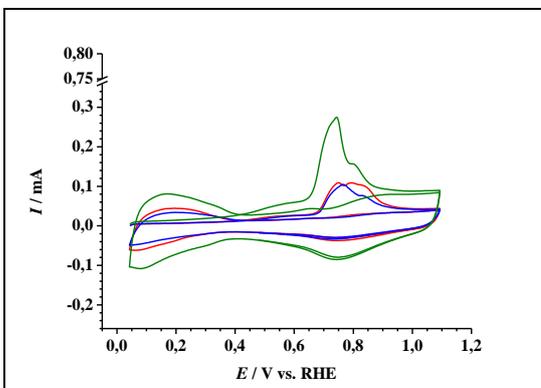


Abbildung 9-194: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

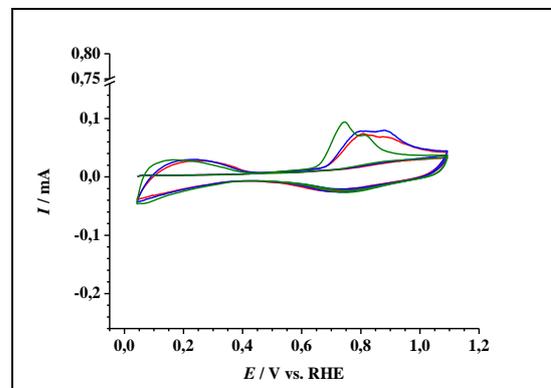


Abbildung 9-195: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

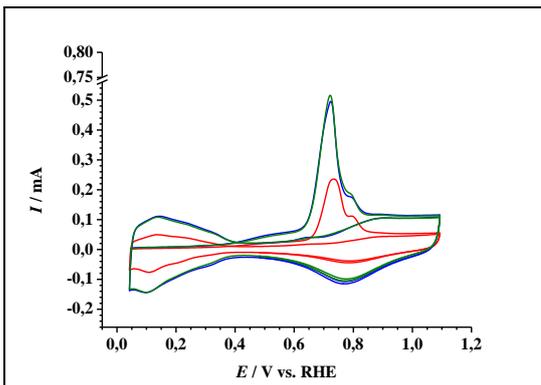


Abbildung 9-196: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

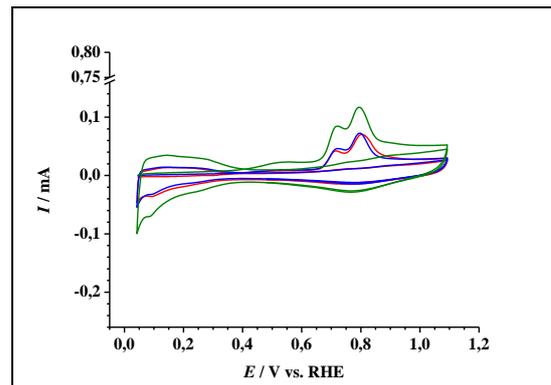


Abbildung 9-197: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

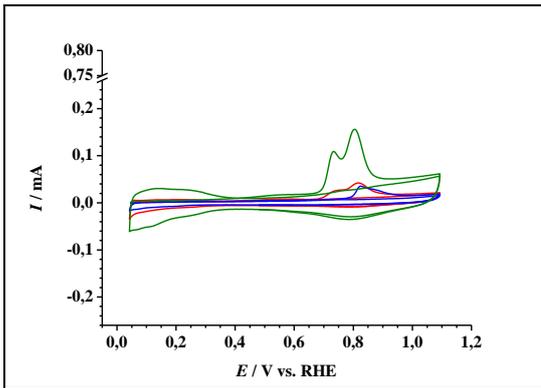


Abbildung 9-198: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator $\text{Cu@Pt/C-P4-20-T800}$ (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

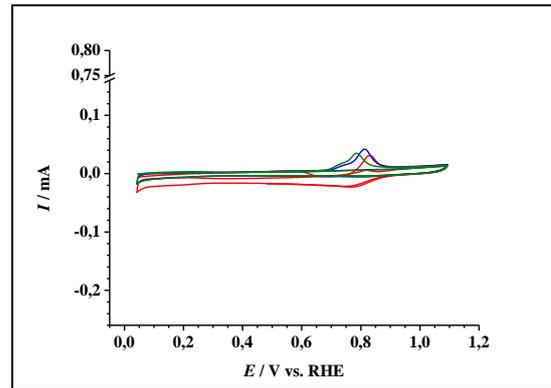


Abbildung 9-199: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator $\text{Cu@Pt/C-P4-20-T950}$ (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

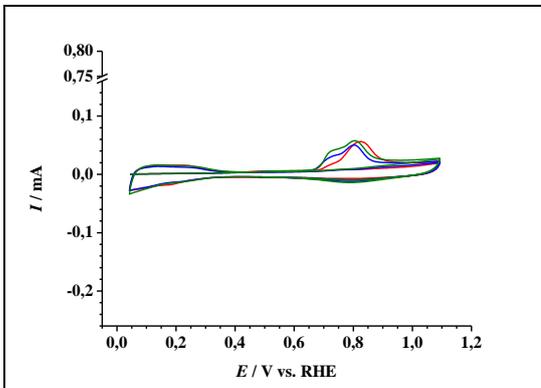


Abbildung 9-200: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

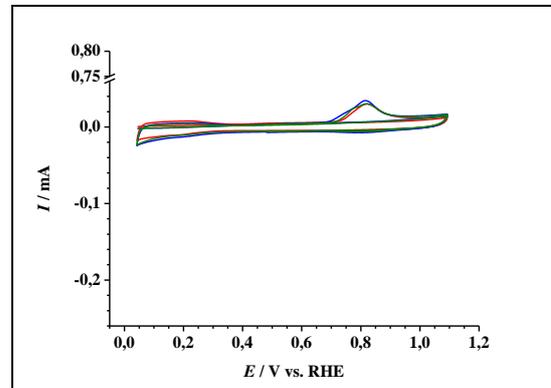


Abbildung 9-201: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

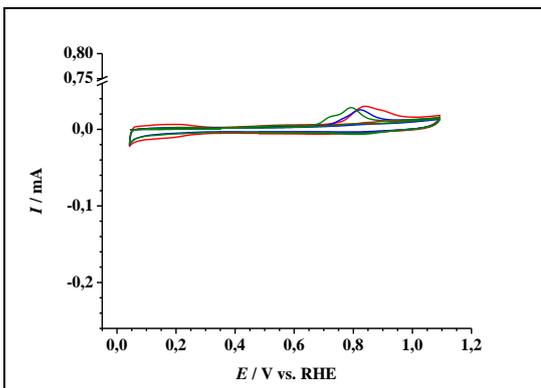


Abbildung 9-202: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

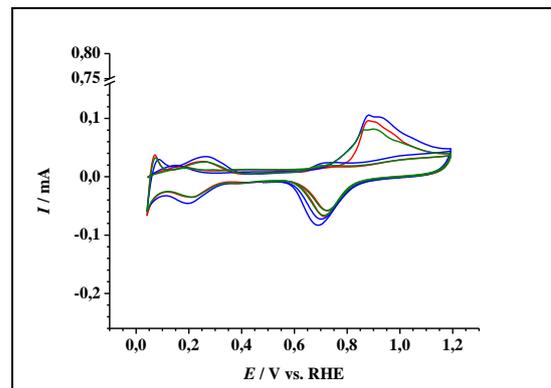


Abbildung 9-203: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

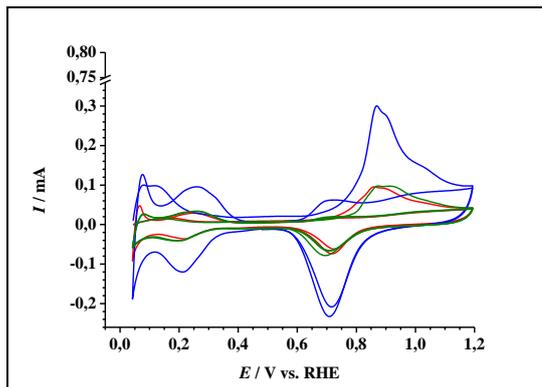


Abbildung 9-204: ZV der CO-Oxidationen an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

9.7 Polarisationskurven

Alle im Nachfolgenden aufgeführten Polarisationskurven wurden in O₂ gesättigter 0,10 M Perchlorsäure mit $v = 0,005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet und Doppelschicht korrigiert. Dabei sind diese in Richtung kleiner werdender Stromdichten, je durchgeführter Messung, bei 400, 900, und 1600 U·min⁻¹ bestimmt worden.

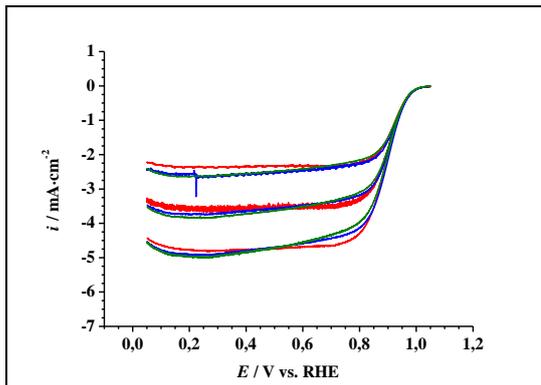


Abbildung 9-205: Polarisationskurven des Referenzelektrokatalysators Pt/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

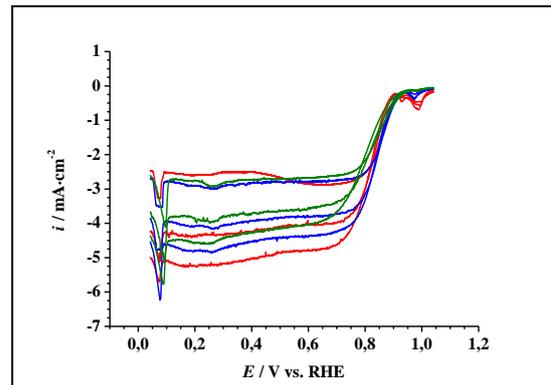


Abbildung 9-206: Polarisationskurven des Referenzelektrokatalysators Pd/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

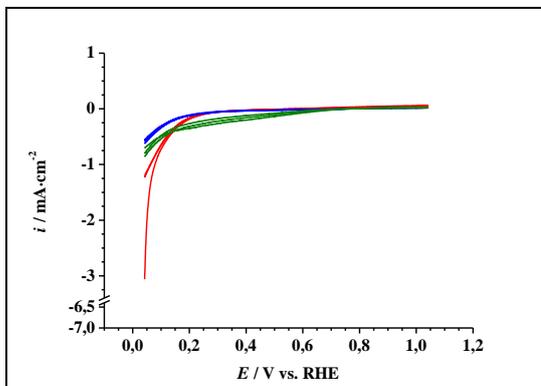


Abbildung 9-207: Polarisationskurven des Trägermaterials C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

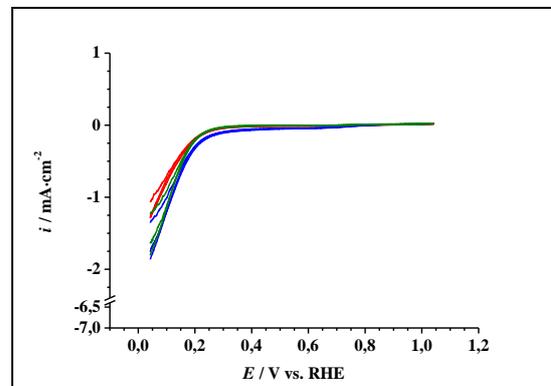


Abbildung 9-208: Polarisationskurven des Trägermaterials OC (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

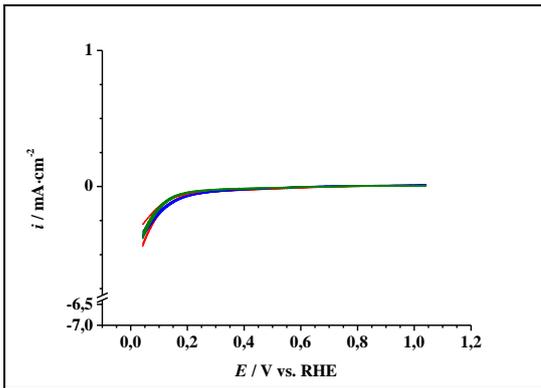


Abbildung 9-209: Polarisationkurven des Trägermaterials CNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

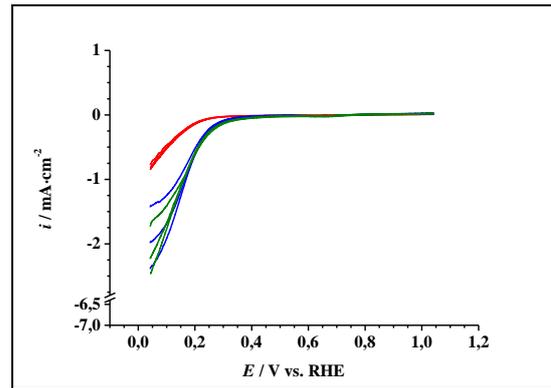


Abbildung 9-210: Polarisationkurven des Trägermaterials OCNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

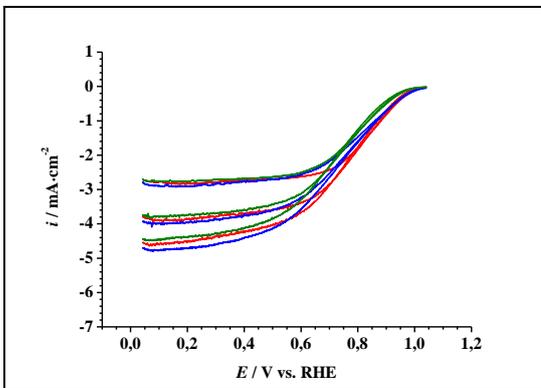


Abbildung 9-211: Polarisationkurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P1-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

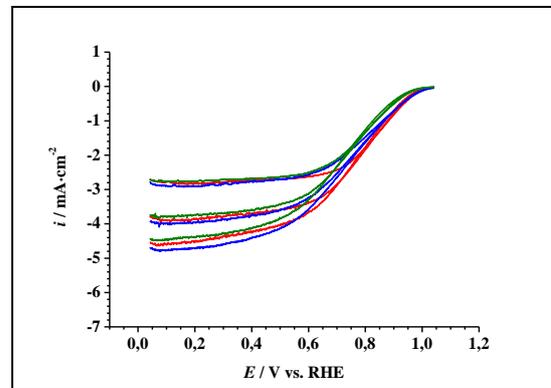


Abbildung 9-212: Polarisationkurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P2-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

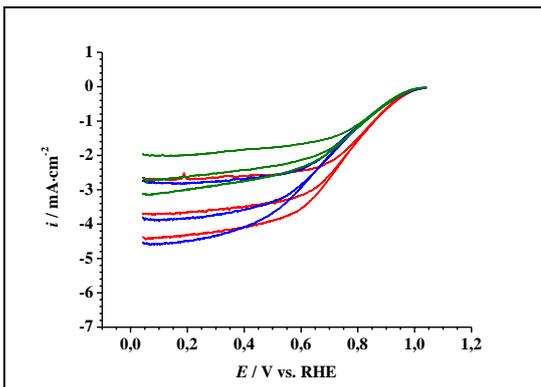


Abbildung 9-213: Polarisationkurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P3-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

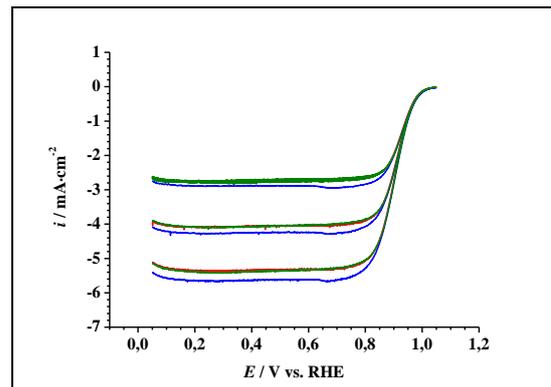


Abbildung 9-214: Polarisationkurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

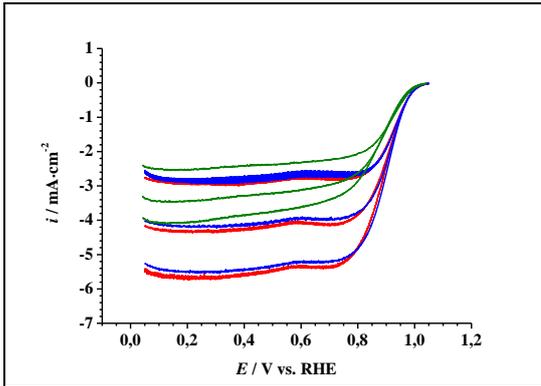


Abbildung 9-215: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P5-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

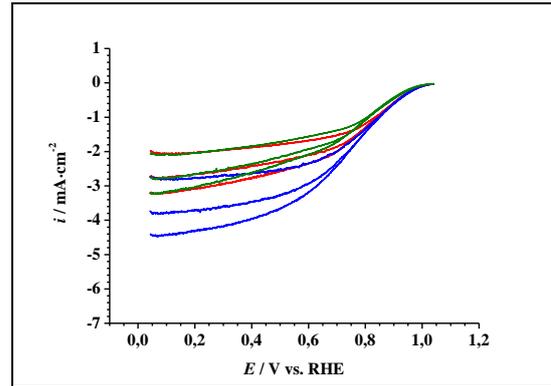


Abbildung 9-216: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P6-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

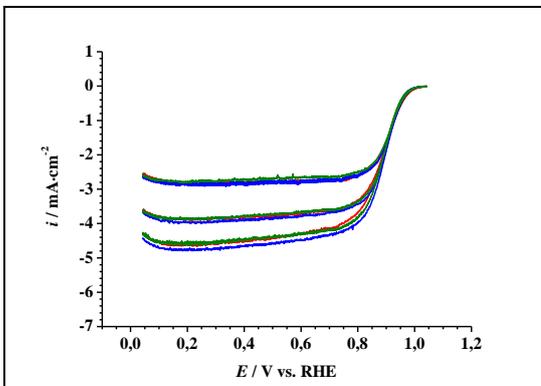


Abbildung 9-217: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

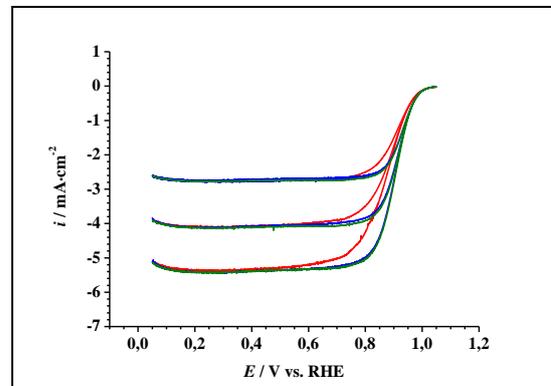


Abbildung 9-218: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

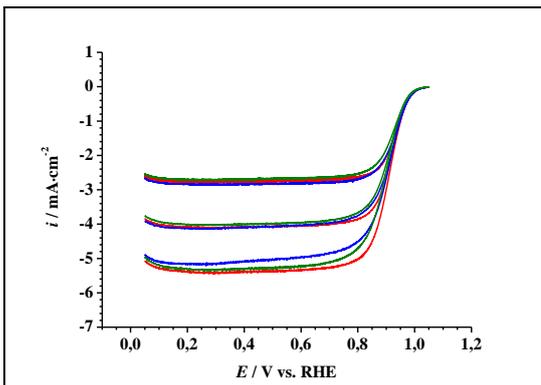


Abbildung 9-219: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

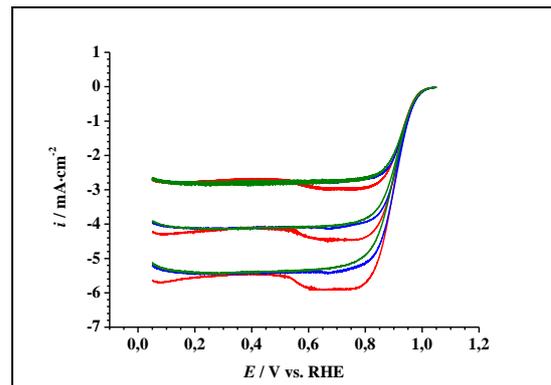


Abbildung 9-220: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

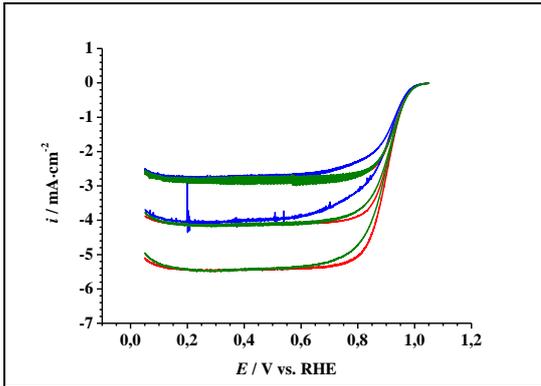


Abbildung 9-221: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

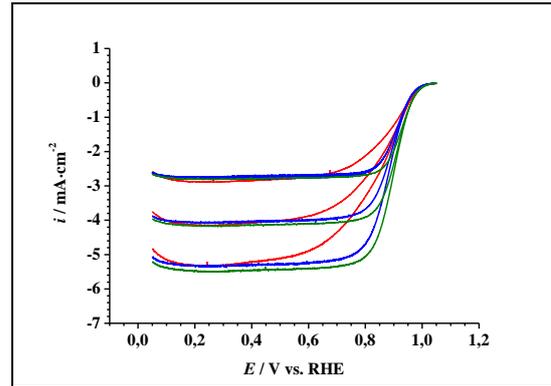


Abbildung 9-222: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

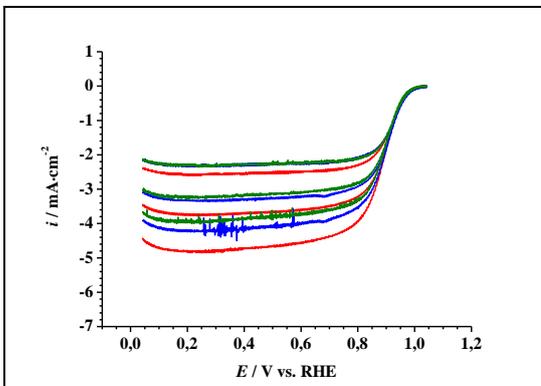


Abbildung 9-223: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

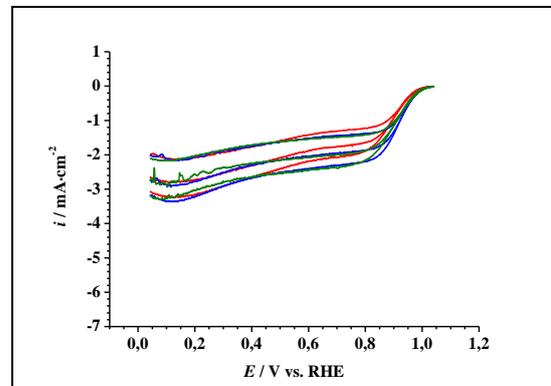


Abbildung 9-224: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

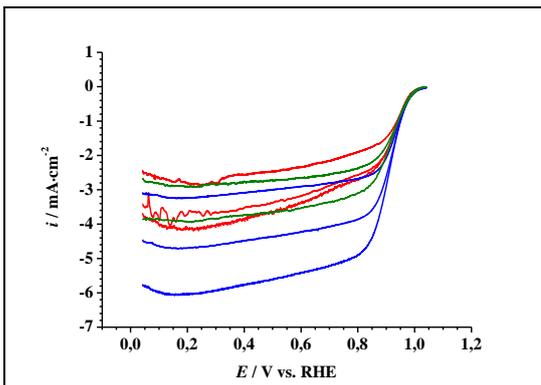


Abbildung 9-225: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

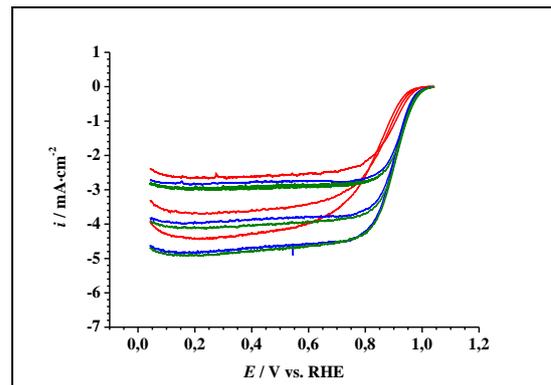


Abbildung 9-226: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C10 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

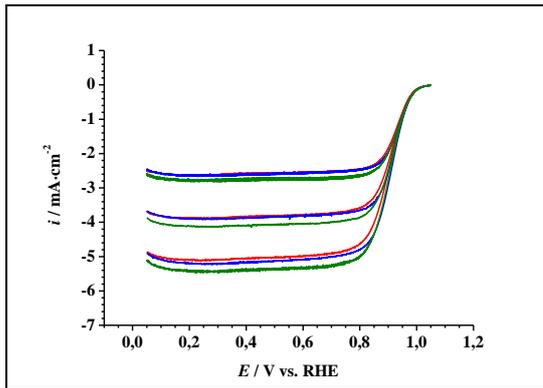


Abbildung 9-227: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

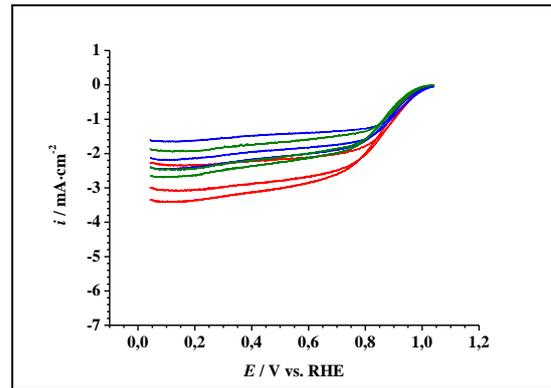


Abbildung 9-228: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C40 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

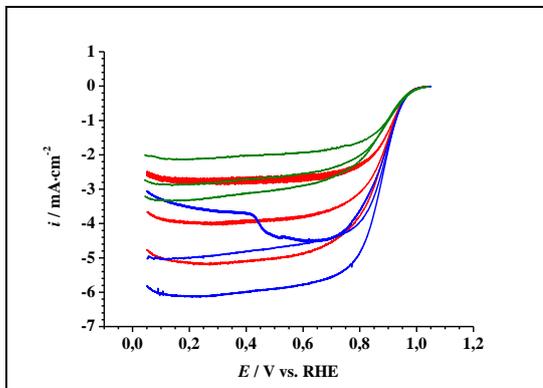


Abbildung 9-229: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C60 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

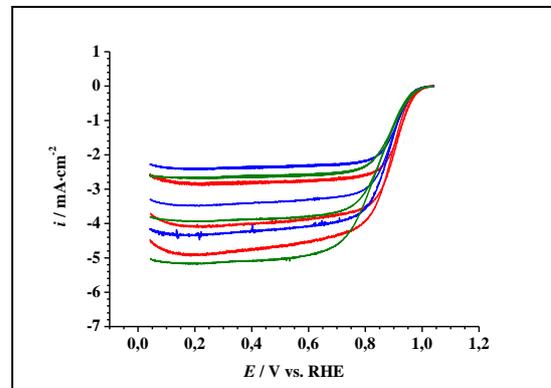


Abbildung 9-230: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C80 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

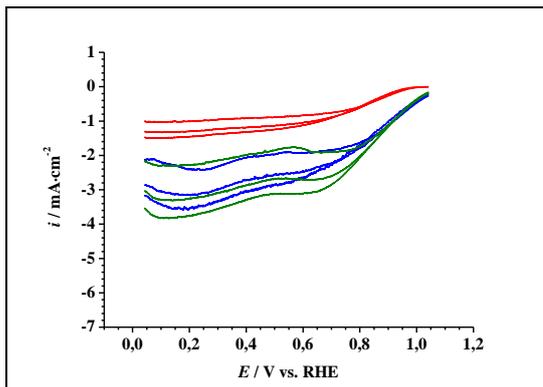


Abbildung 9-231: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C100 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

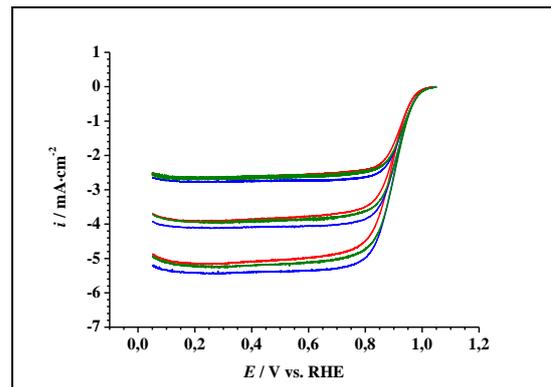


Abbildung 9-232: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C120 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

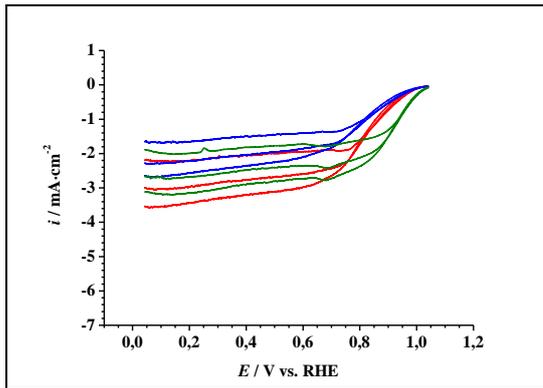


Abbildung 9-233: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/OC-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

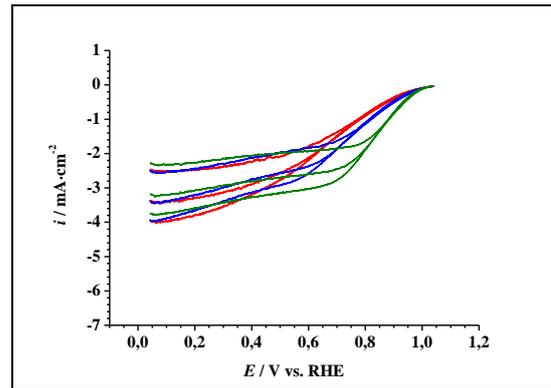


Abbildung 9-234: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/CNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

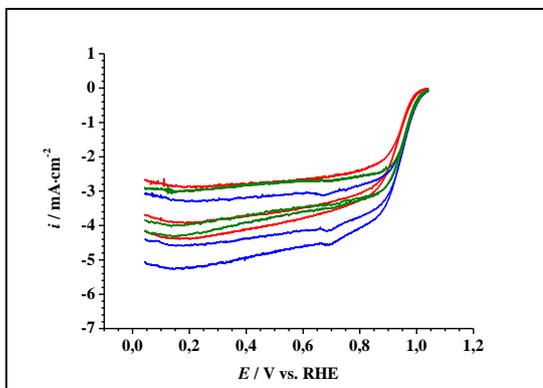


Abbildung 9-235: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/OCNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

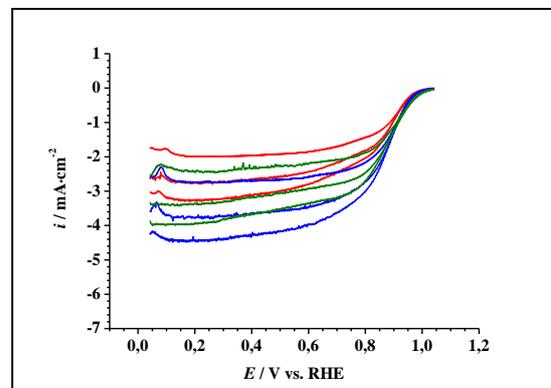


Abbildung 9-236: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

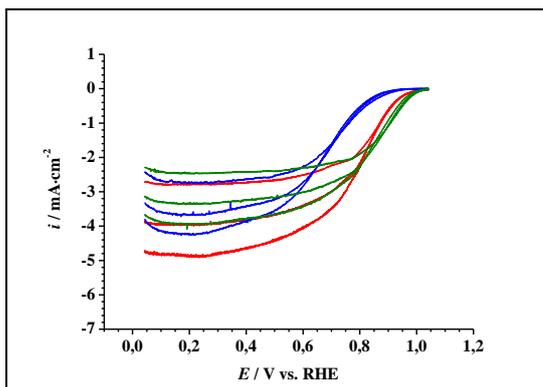


Abbildung 9-237: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

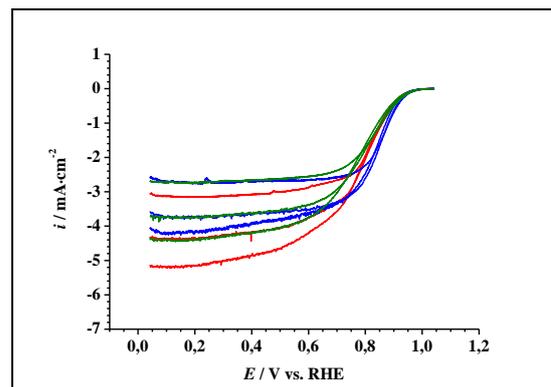


Abbildung 9-238: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

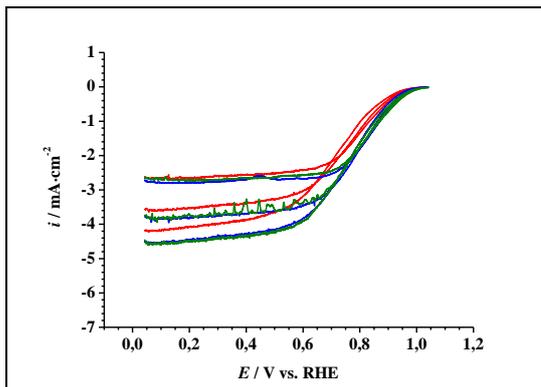


Abbildung 9-239: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

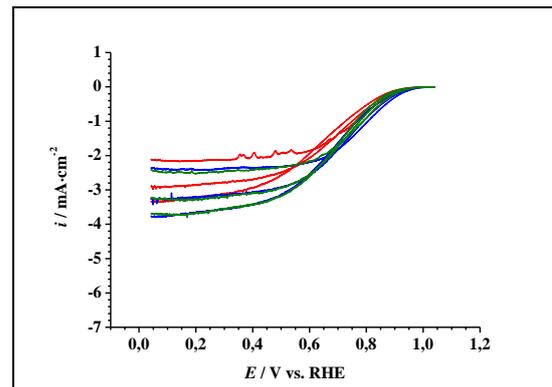


Abbildung 9-240: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

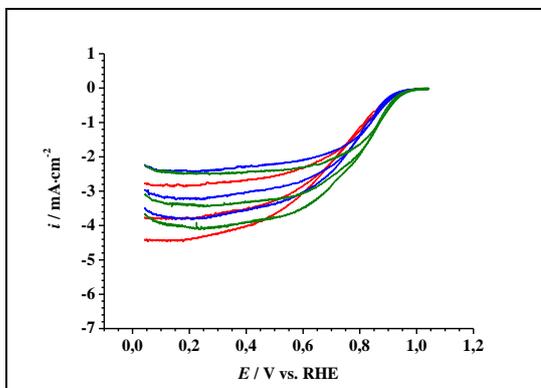


Abbildung 9-241: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pt/C-C20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

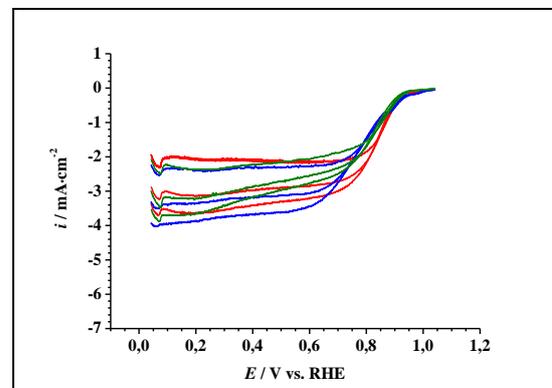


Abbildung 9-242: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-P8-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

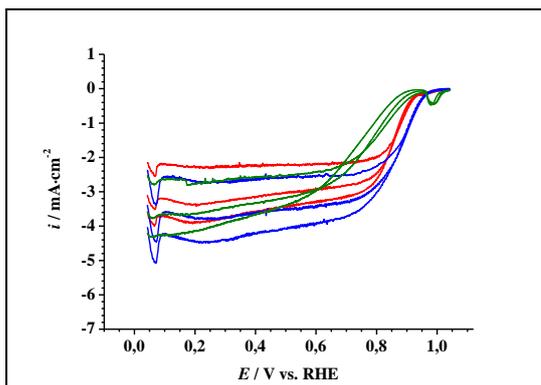


Abbildung 9-243: Polarisationskurven des Elektrokatalysators Cu@Pd/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

9.8 Linear sweeps der Sauerstoffentwicklungsreaktionen

Alle im Nachfolgenden aufgeführten Linear sweeps zur Untersuchung der OER wurden in N_2 gesättigter 0,10 M Perchlorsäure mit $v = 0,005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet.

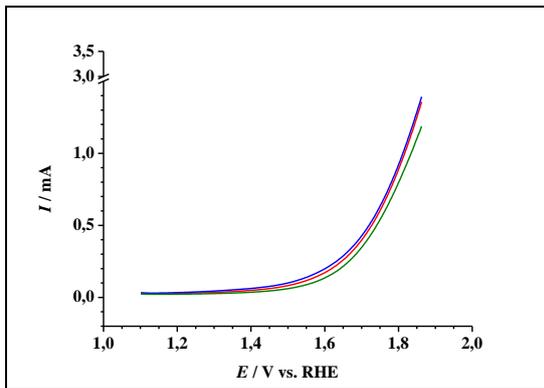


Abbildung 9-244: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Referenzelektrokatalysators Pt/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

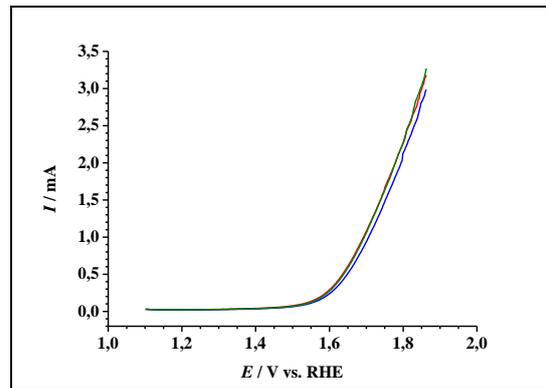


Abbildung 9-245: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Referenzelektrokatalysators Pd/C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

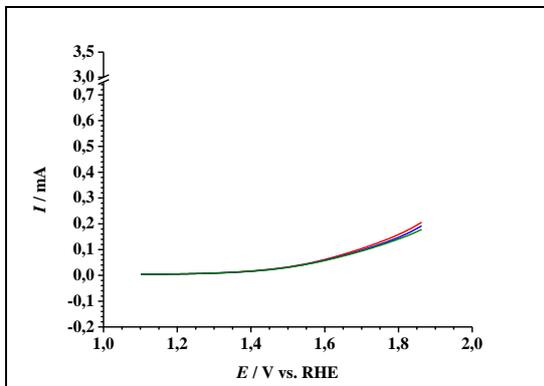


Abbildung 9-246: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Trägermaterial C (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

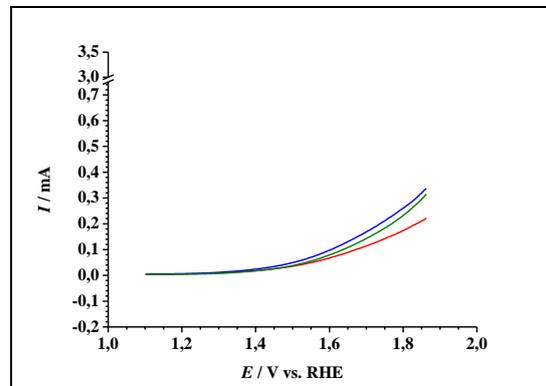


Abbildung 9-247: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Trägermaterial OC (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

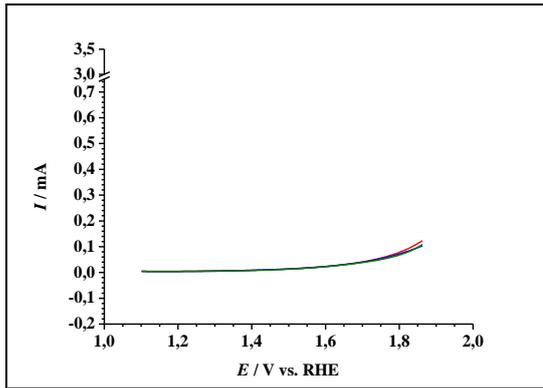


Abbildung 9-248.: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Trägermaterial CNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

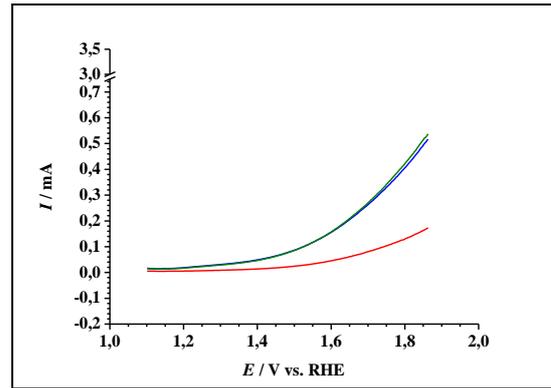


Abbildung 9-249: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Trägermaterial OCNT (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

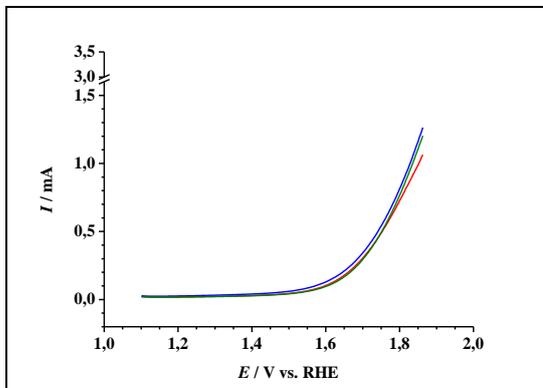


Abbildung 9-250: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

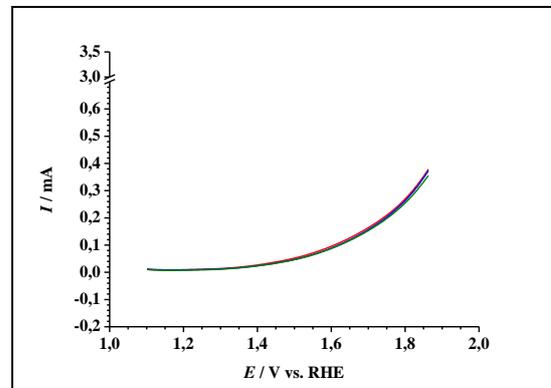


Abbildung 9-251: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

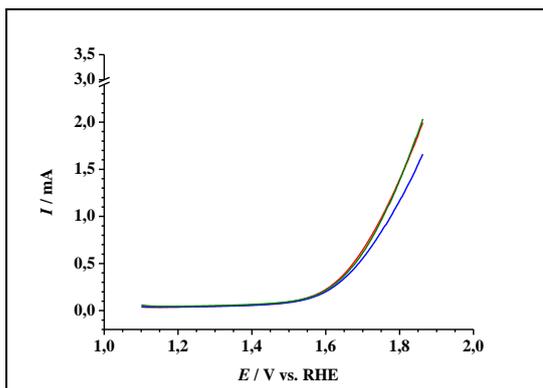


Abbildung 9-252: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

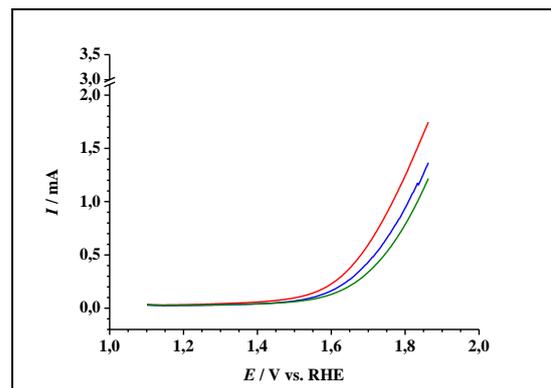


Abbildung 9-253: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

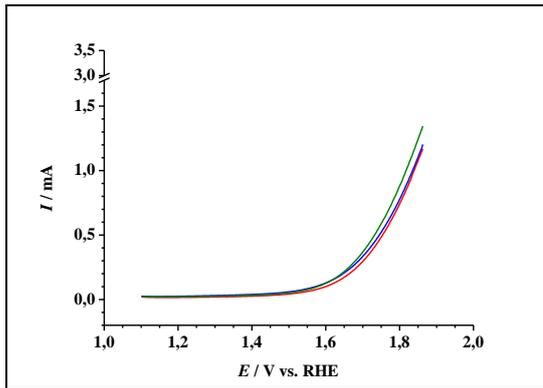


Abbildung 9-254: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

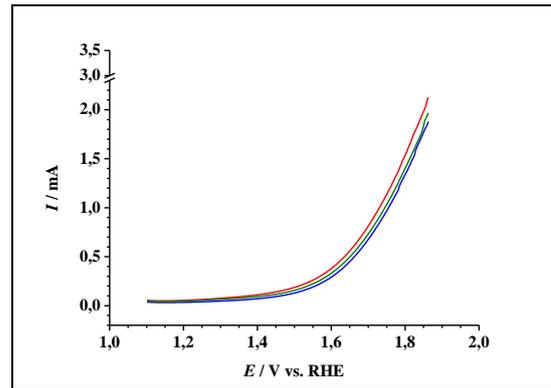


Abbildung 9-255: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

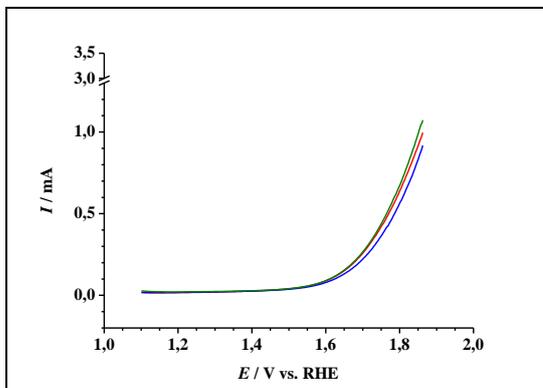


Abbildung 9-256: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

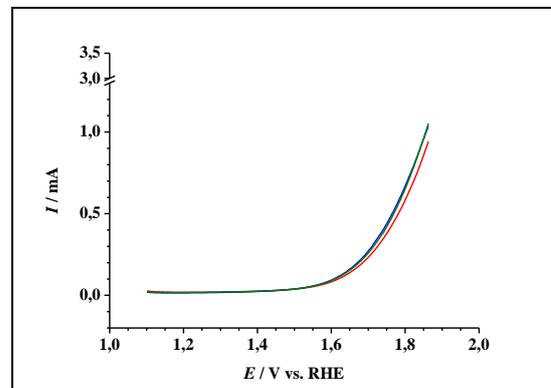


Abbildung 9-257: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

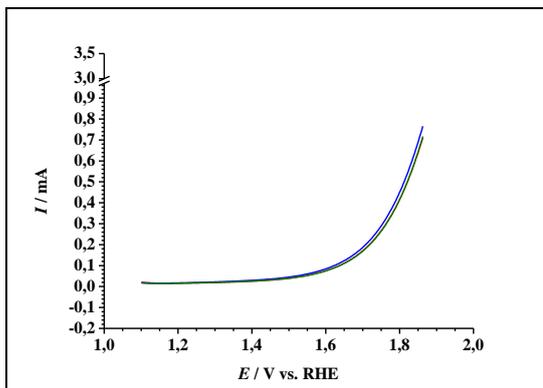


Abbildung 9-258: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

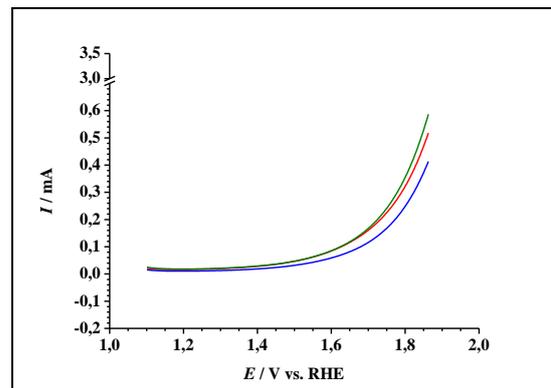


Abbildung 9-259: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

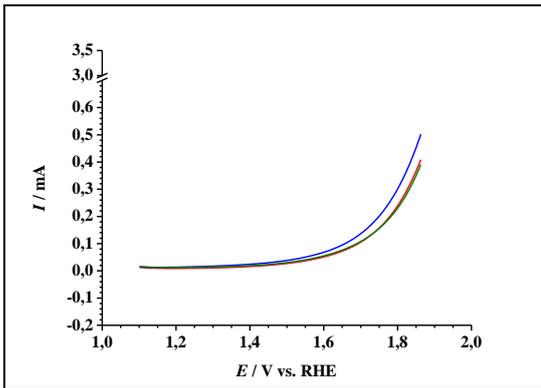


Abbildung 9-260: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

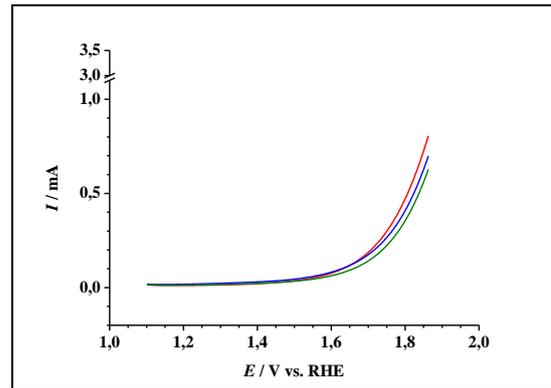


Abbildung 9-261: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T600 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

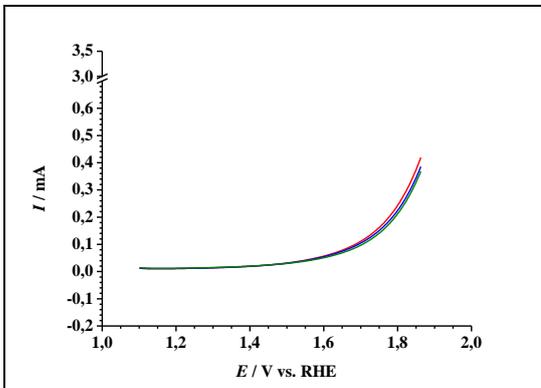


Abbildung 9-262: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T800 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

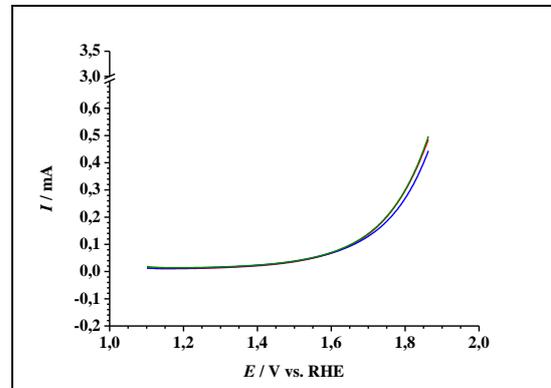


Abbildung 9-263: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T950 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

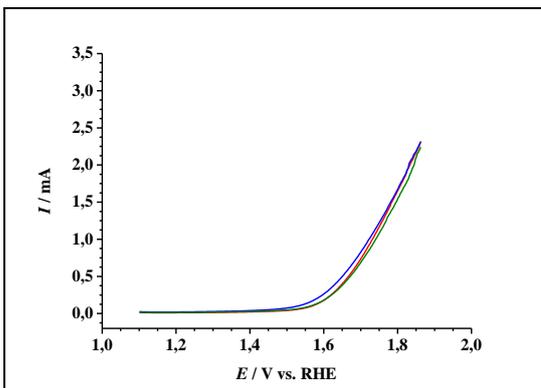


Abbildung 9-264: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

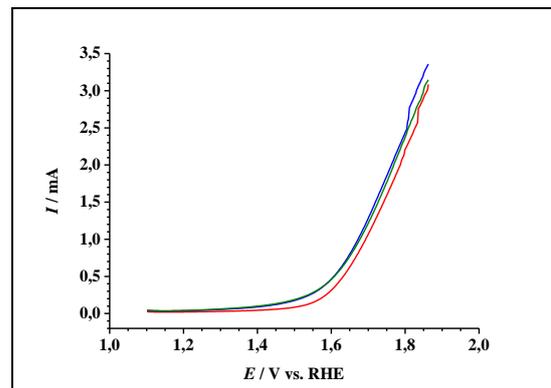


Abbildung 9-265: Linear sweeps zur OER-Untersuchung an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (1. Messung (rot); 2. Messung (blau); 3. Messung (grün)).

9.9 Zyklovoltogramme der elektrochemischen Methanoloxidationen

Alle im Nachfolgenden aufgeführten ZV zur Methanoloxidation wurden in N_2 gesättigter 0,50 M schwefelsaurer 1,00 M Methanol-Elektrolytlösung mit $v = 0,020 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet und sind in Abhängigkeit zur spezifischen Pt- sowie Pd-Oberfläche (ECSA, durch CO-Oxidation) bzw. in Abhängigkeit zur Pt- und Pd-Beladung (M_{Pt} und M_{Pd} , durch ICP-OES bestimmt bzw. bei den Referenzelektrokatalysatoren durch die Angaben des jeweiligen Herstellers gegeben (siehe Tabelle 9-1 bis Tabelle 9-5)) dargestellt.

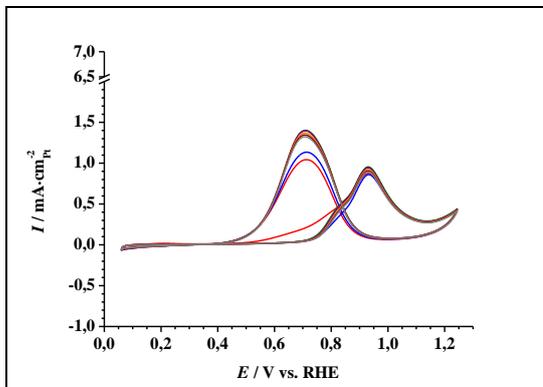


Abbildung 9-266: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

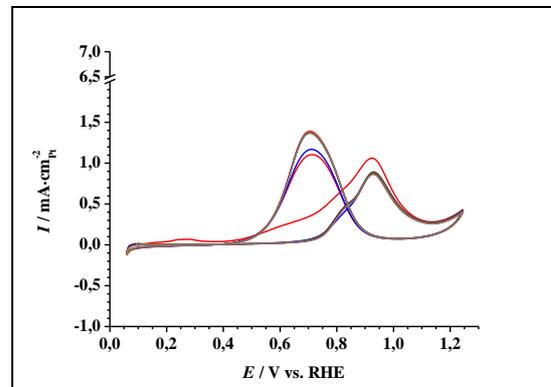


Abbildung 9-267: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

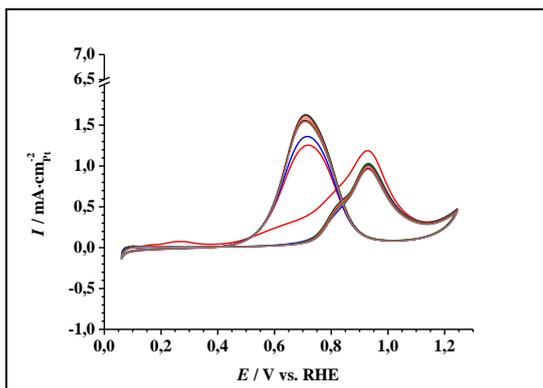


Abbildung 9-268: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

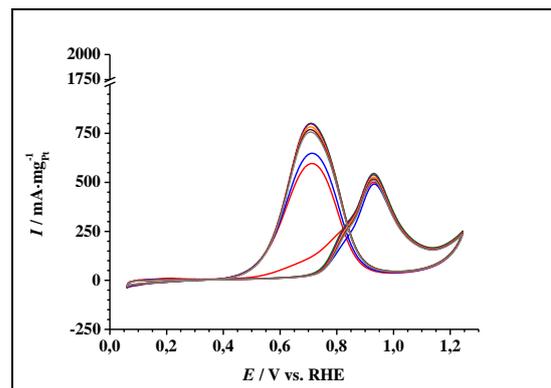


Abbildung 9-269: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

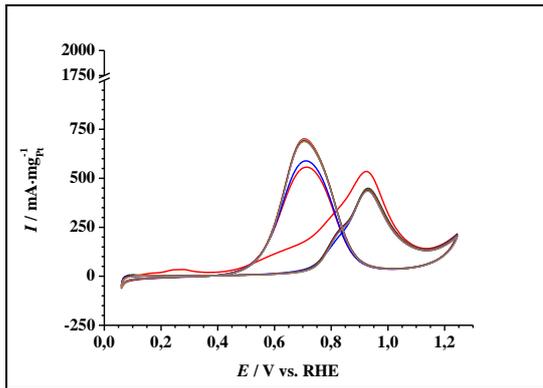


Abbildung 9-270: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

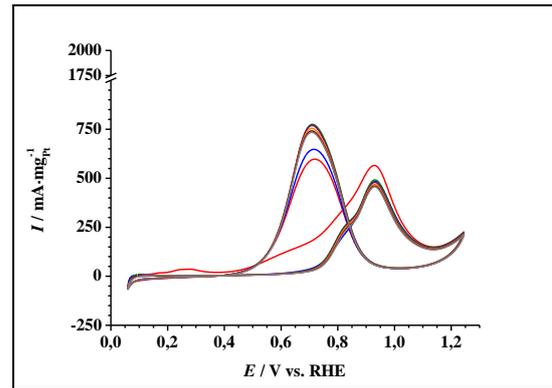


Abbildung 9-271: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pt/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

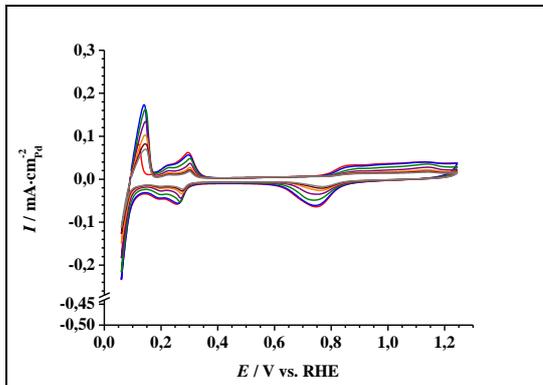


Abbildung 9-272: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pd/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

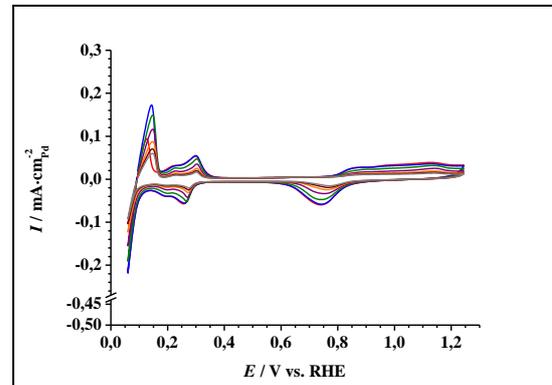


Abbildung 9-273: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pd/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

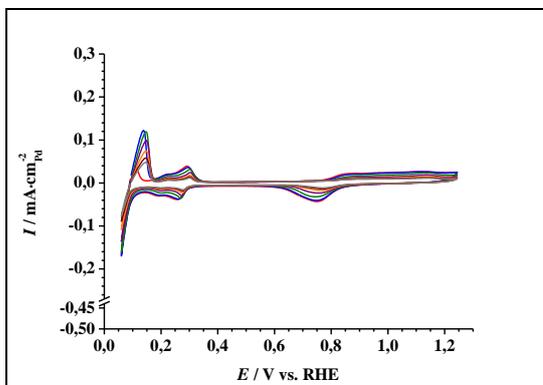


Abbildung 9-274: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pd/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

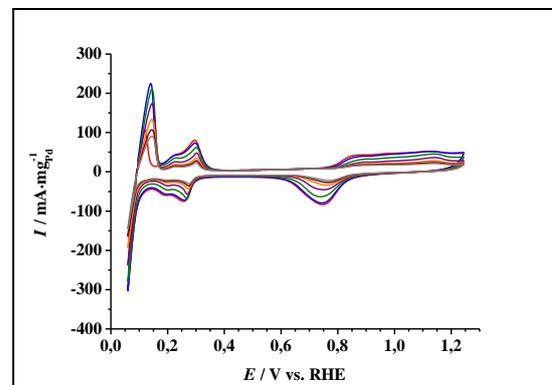


Abbildung 9-275: MOR (erste Messung; M_{Pd} bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pd/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

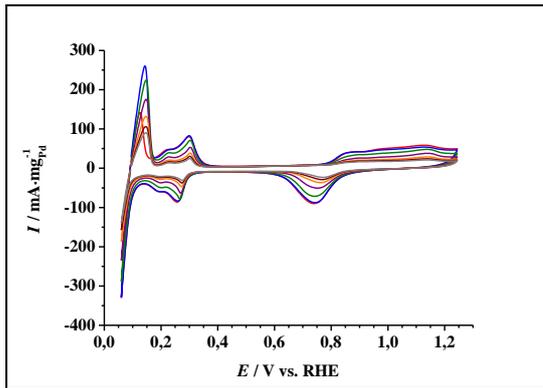


Abbildung 9-276: MOR (zweite Messung; M_{Pd} bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pd/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

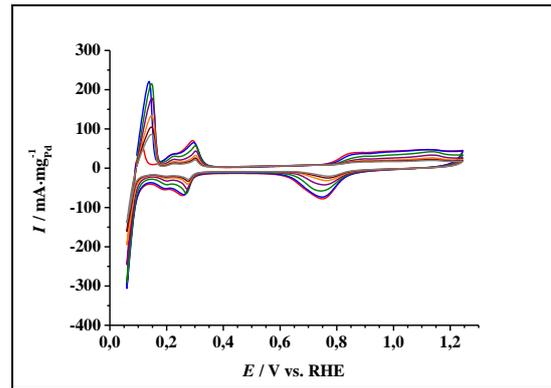


Abbildung 9-277: MOR (dritte Messung; M_{Pd} bezogen) an dem Referenzelektrokatalysator Pd/C (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

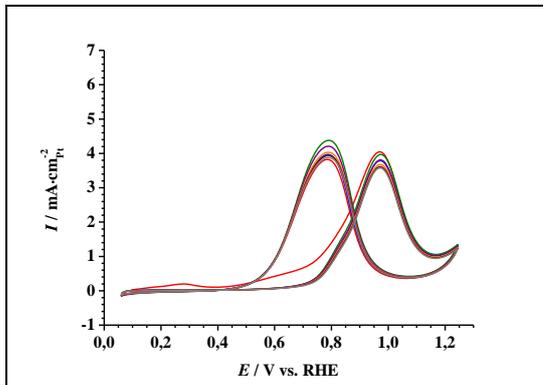


Abbildung 9-278: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

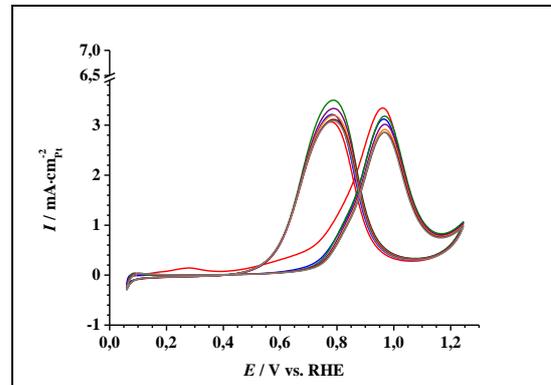


Abbildung 9-279: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

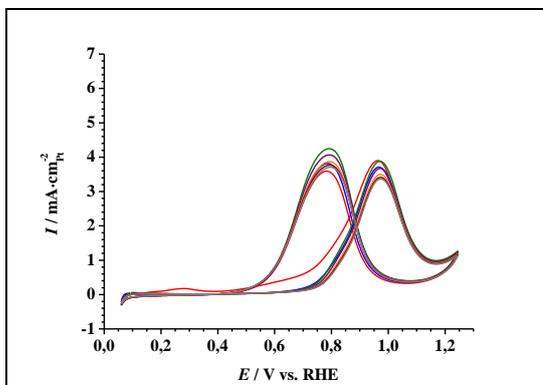


Abbildung 9-280: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

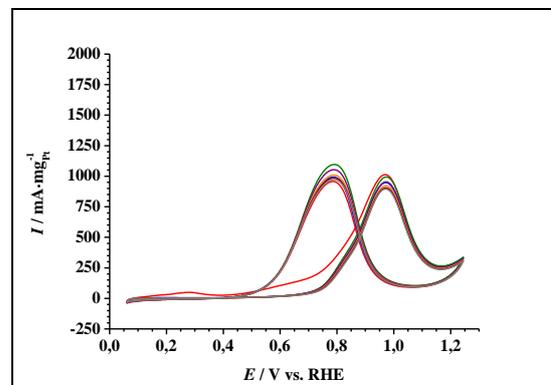


Abbildung 9-281: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

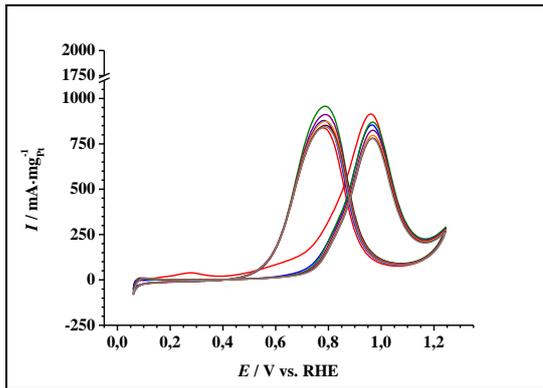


Abbildung 9-282: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator $Cu@Pt/C-P4-20$ (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

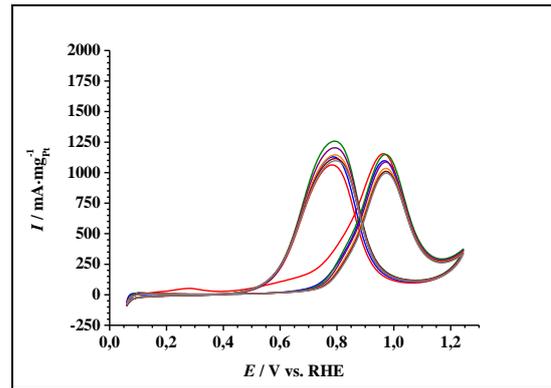


Abbildung 9-283: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator $Cu@Pt/C-P4-20$ (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

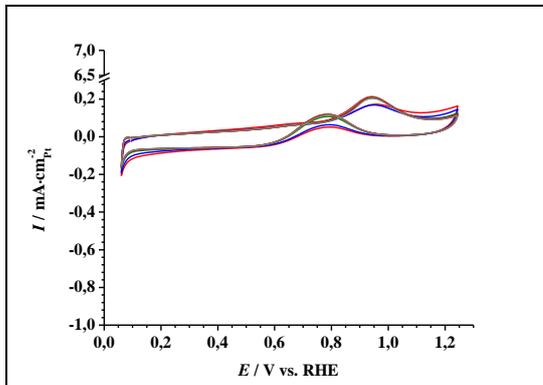


Abbildung 9-284: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator $Cu@Pt/OC-P4-20$ (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

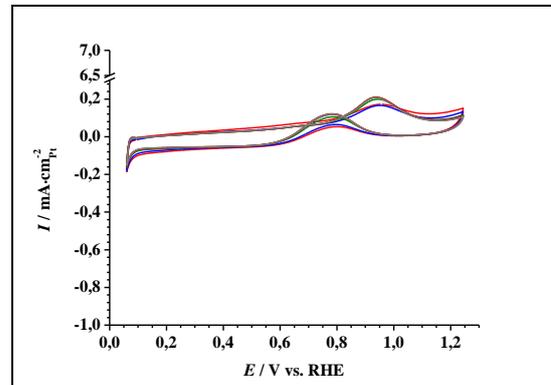


Abbildung 9-285: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator $Cu@Pt/OC-P4-20$ (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

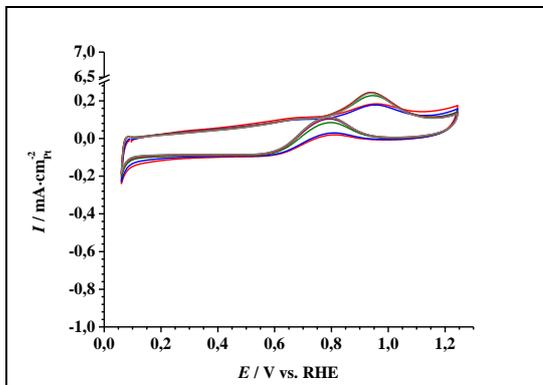


Abbildung 9-286: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator $Cu@Pt/OC-P4-20$ (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

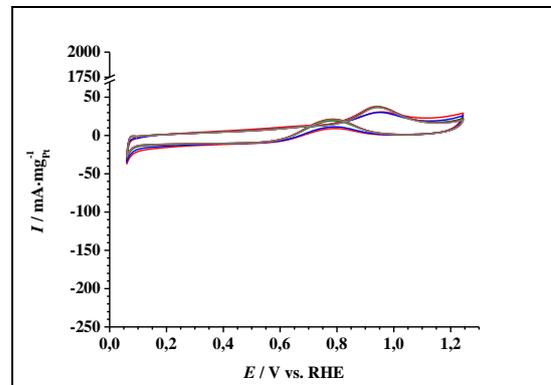


Abbildung 9-287: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator $Cu@Pt/OC-P4-20$ (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

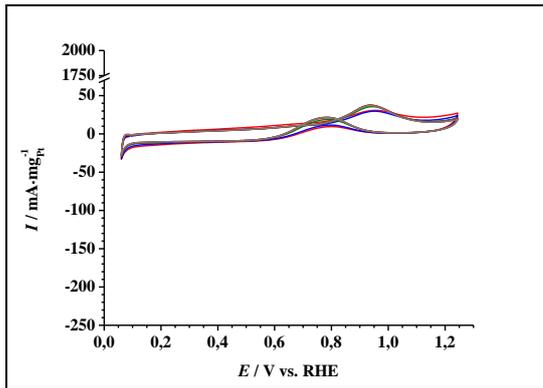


Abbildung 9-288: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

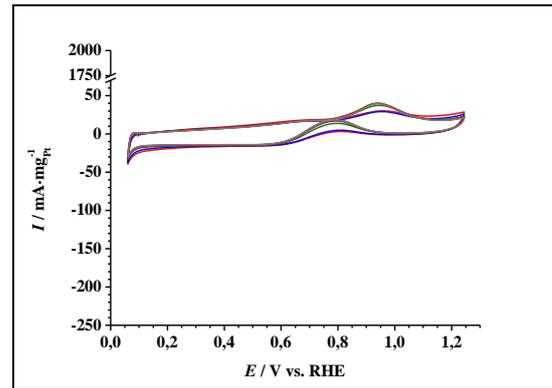


Abbildung 9-289: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

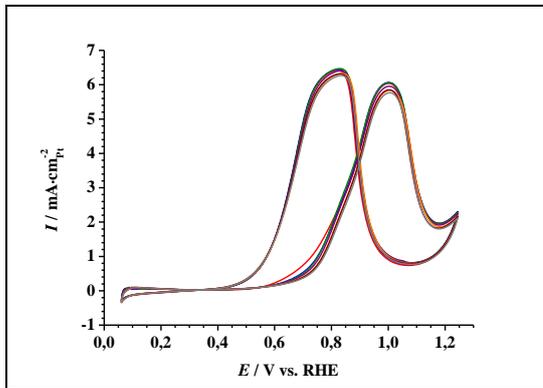


Abbildung 9-290: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

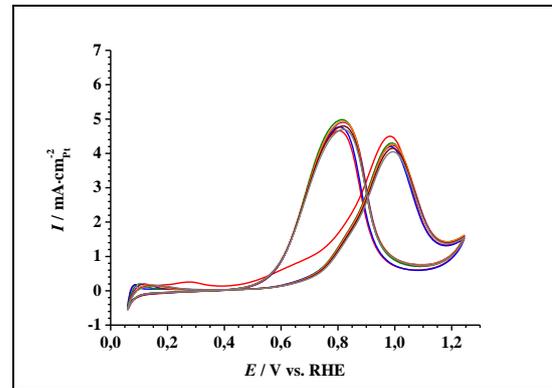


Abbildung 9-291: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

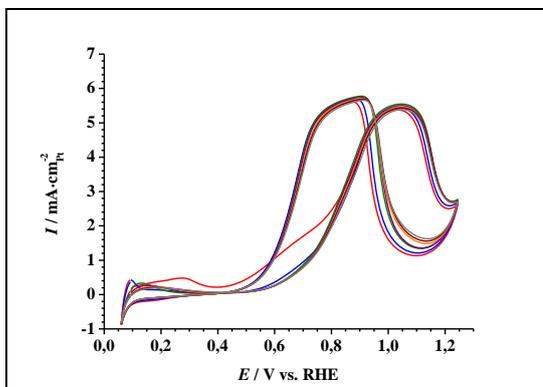


Abbildung 9-292: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

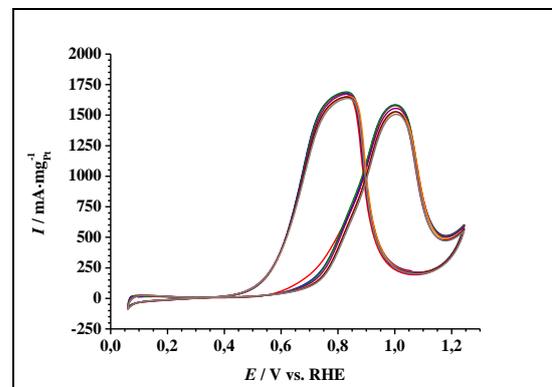


Abbildung 9-293: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

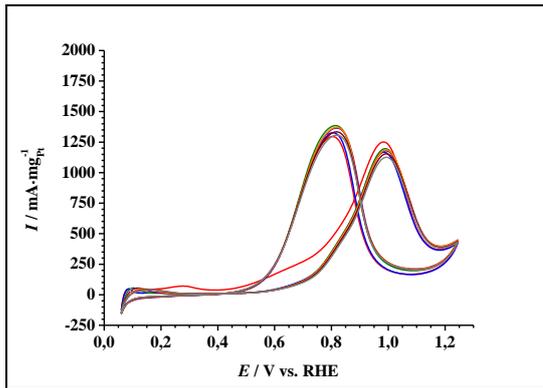


Abbildung 9-294: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

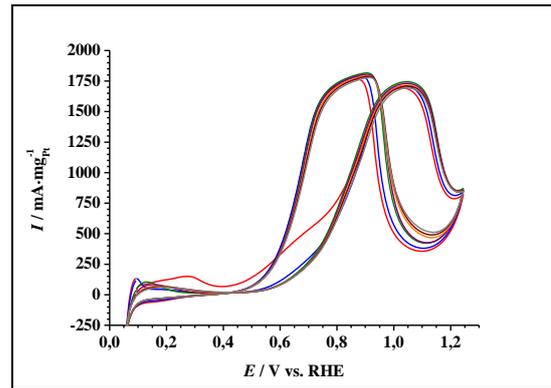


Abbildung 9-295: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

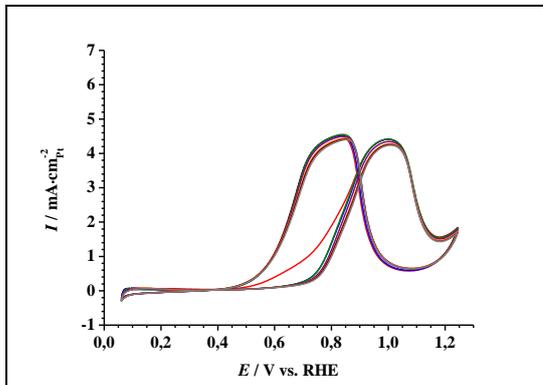


Abbildung 9-296: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

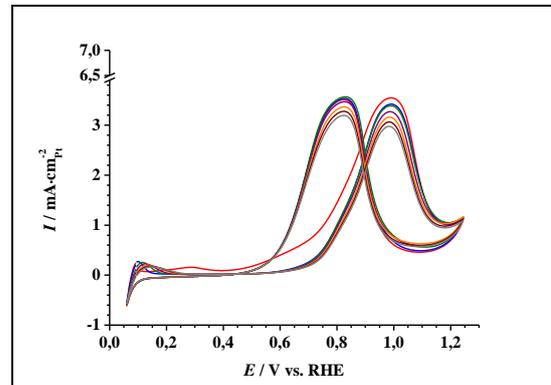


Abbildung 9-297: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

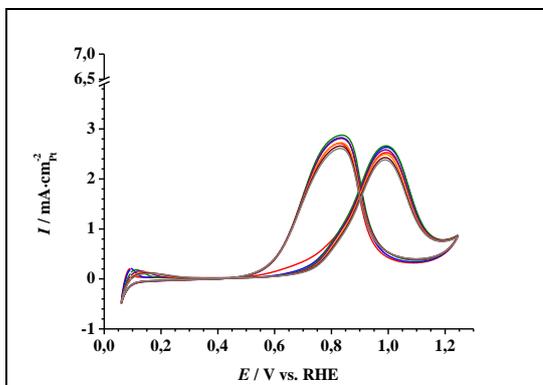


Abbildung 9-298: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

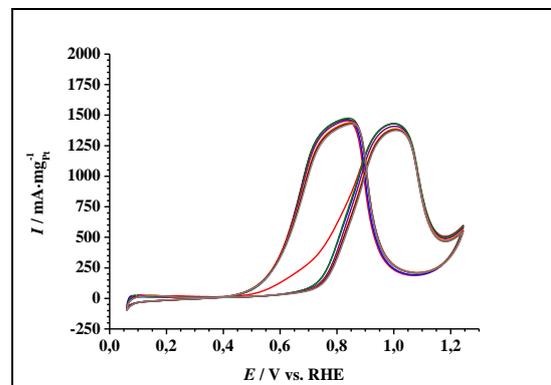


Abbildung 9-299: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

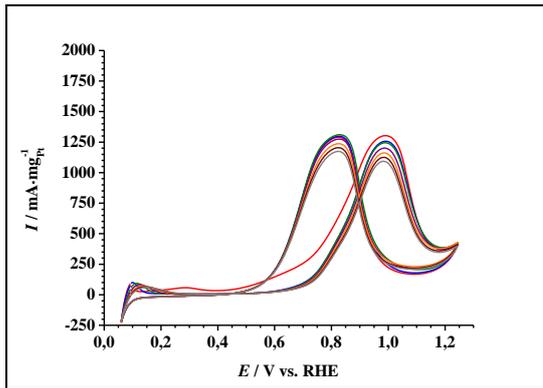


Abbildung 9-300: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

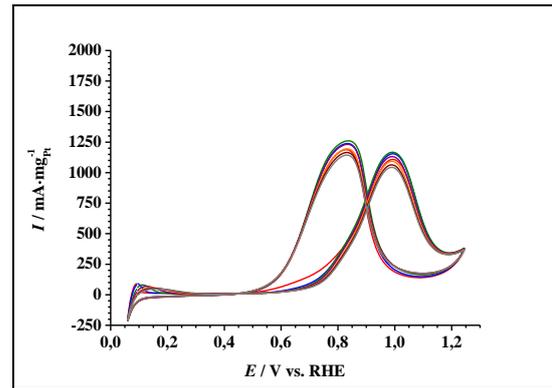


Abbildung 9-301: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-P4-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

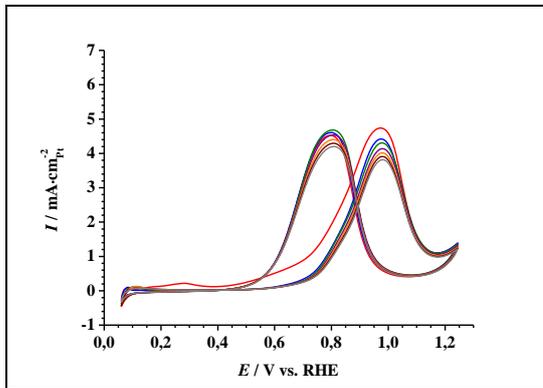


Abbildung 9-302: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

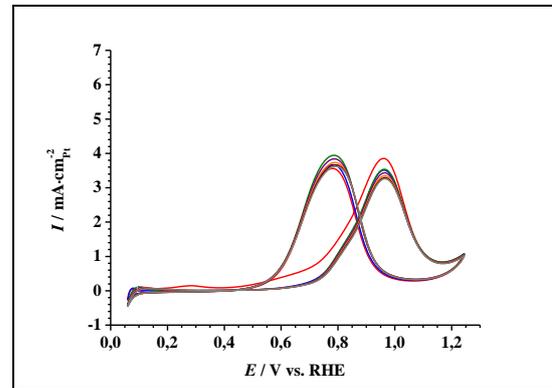


Abbildung 9-303: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

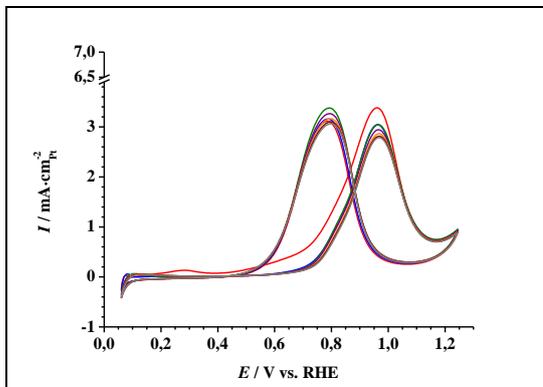


Abbildung 9-304: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

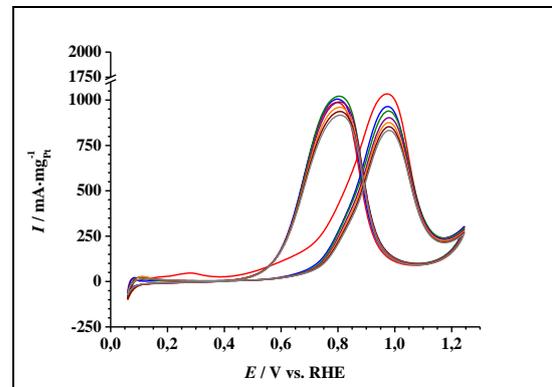


Abbildung 9-305: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

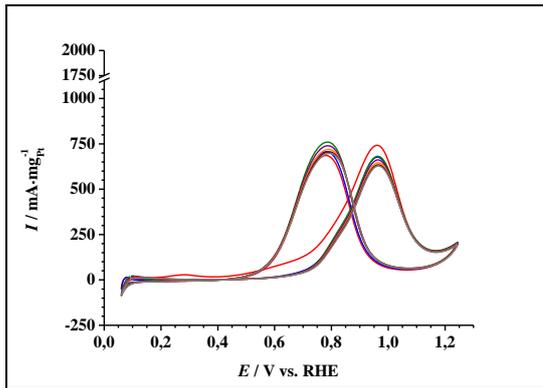


Abbildung 9-306: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

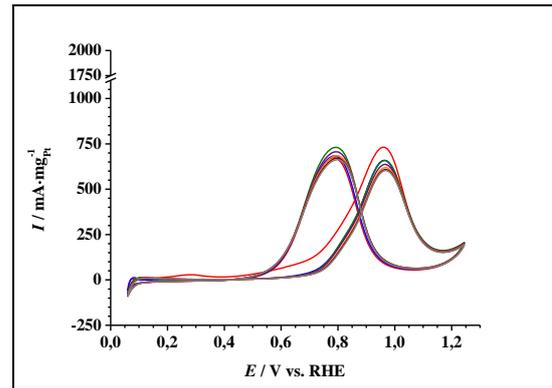


Abbildung 9-307: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

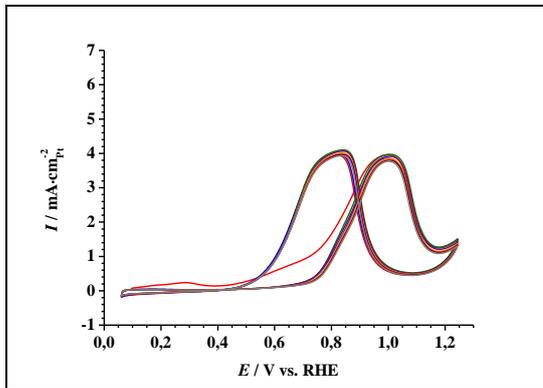


Abbildung 9-308: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

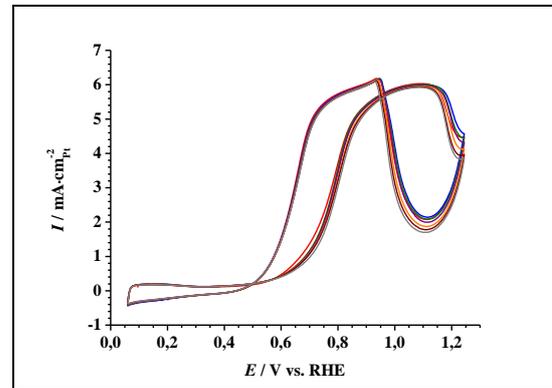


Abbildung 9-309: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

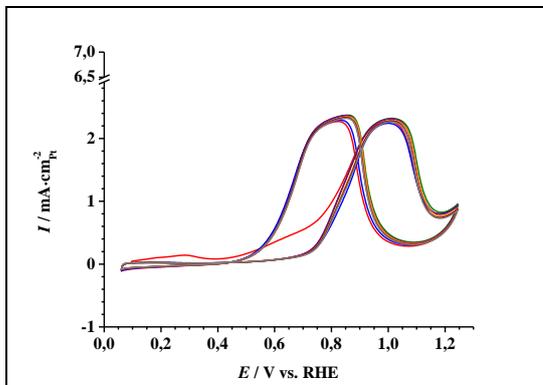


Abbildung 9-310: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

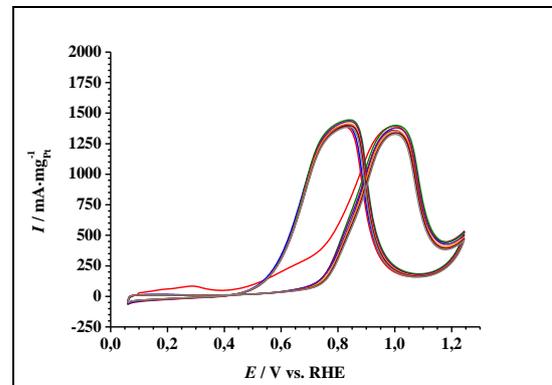


Abbildung 9-311: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

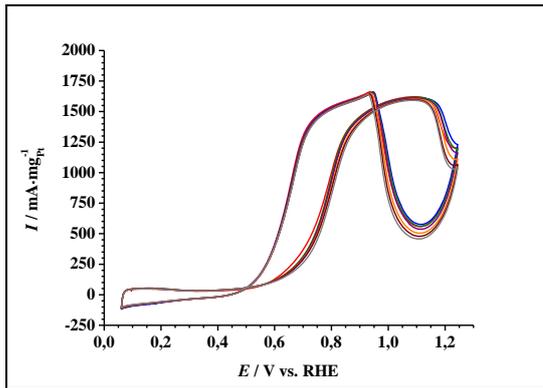


Abbildung 9-312: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

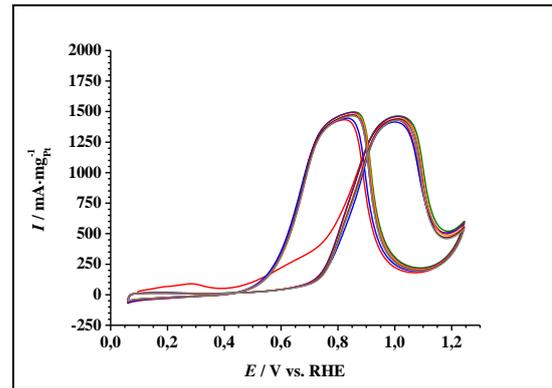


Abbildung 9-313: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OC-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

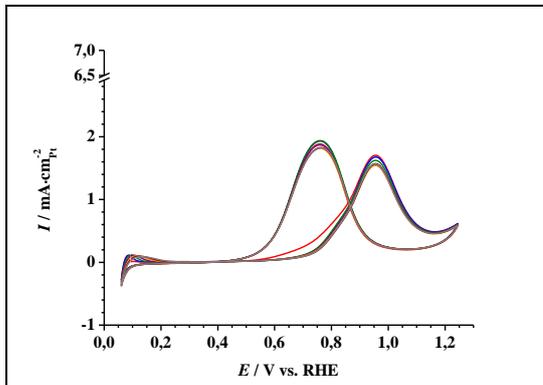


Abbildung 9-314: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

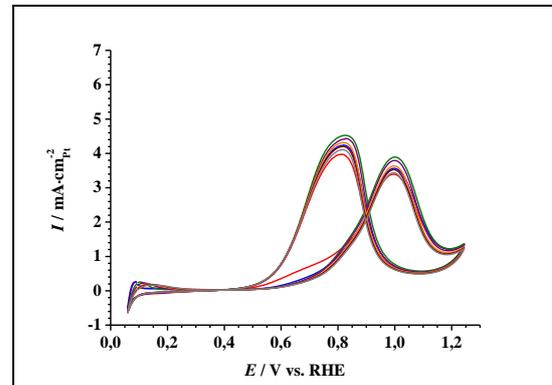


Abbildung 9-315: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

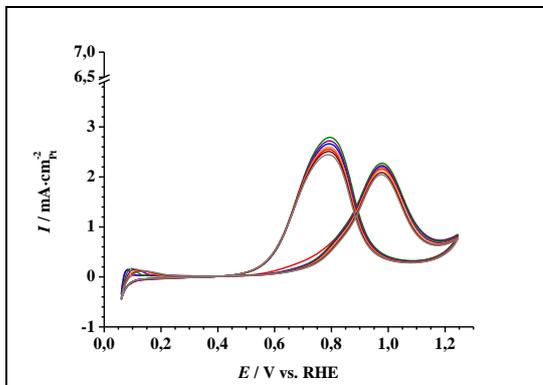


Abbildung 9-316: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

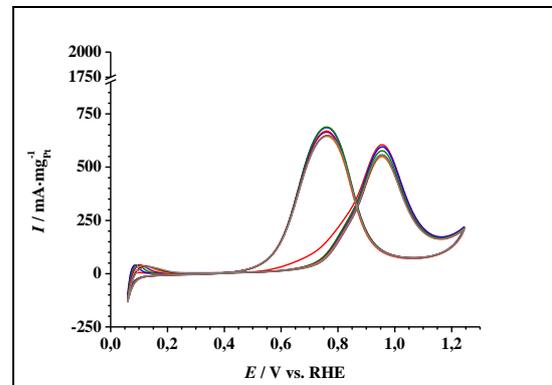


Abbildung 9-317: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

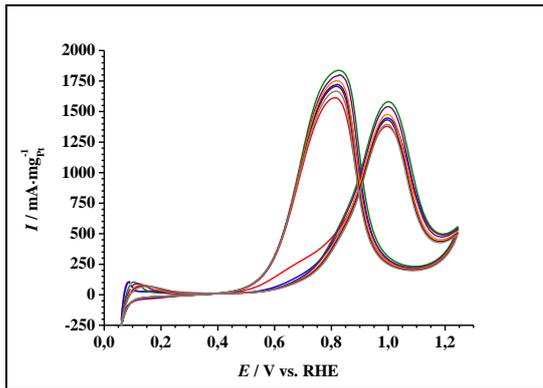


Abbildung 9-318: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

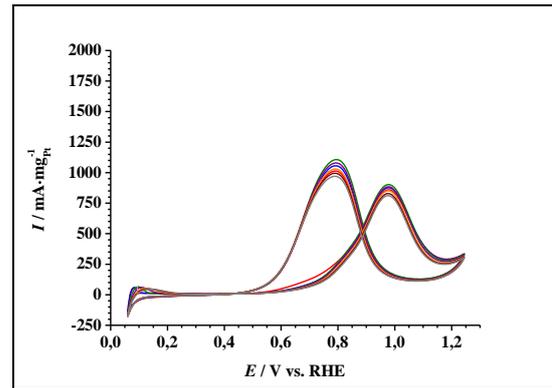


Abbildung 9-319: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/CNT-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

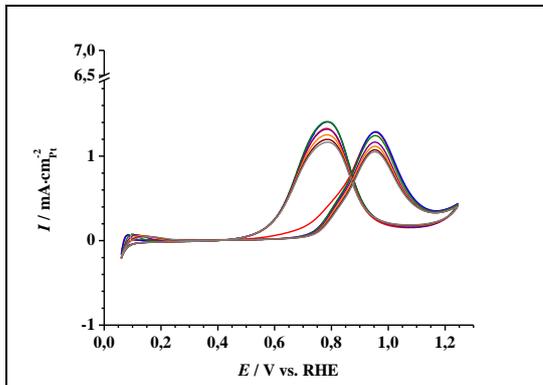


Abbildung 9-320: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

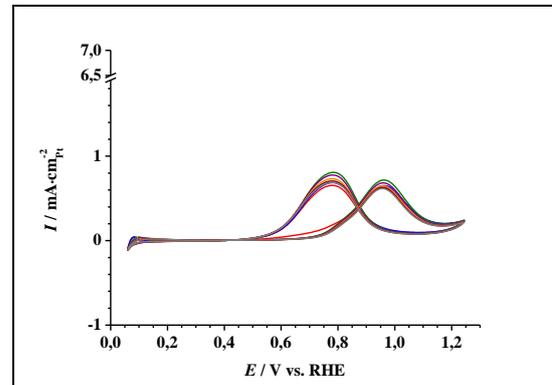


Abbildung 9-321: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

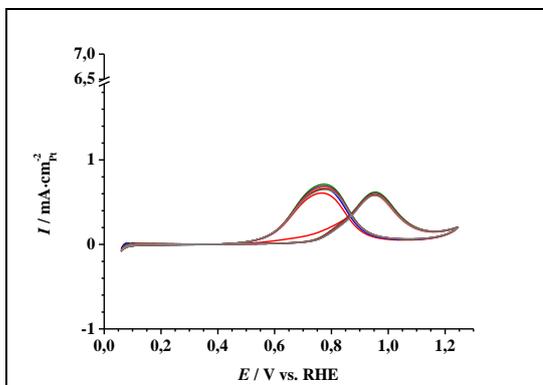


Abbildung 9-322: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

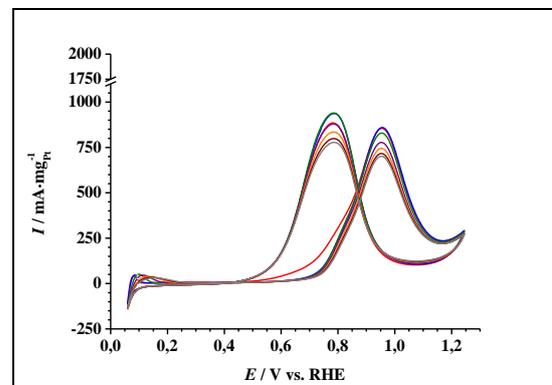


Abbildung 9-323: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

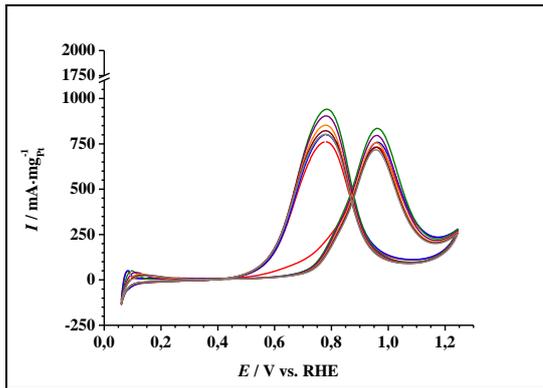


Abbildung 9-324: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

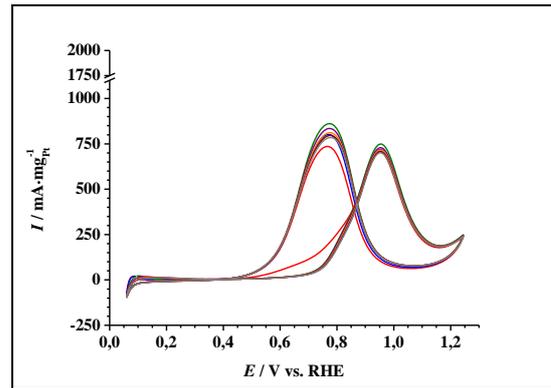


Abbildung 9-325: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/OCNT-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

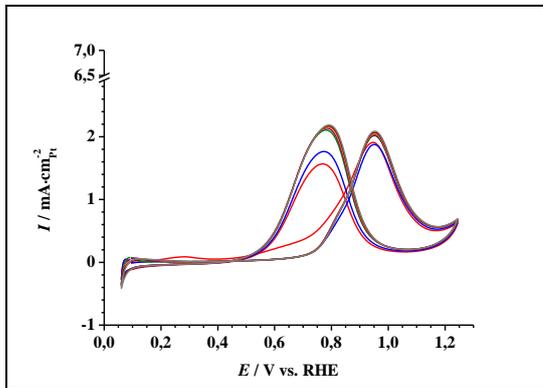


Abbildung 9-326: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

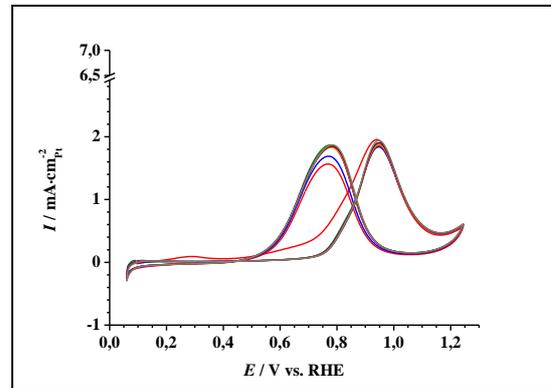


Abbildung 9-327: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

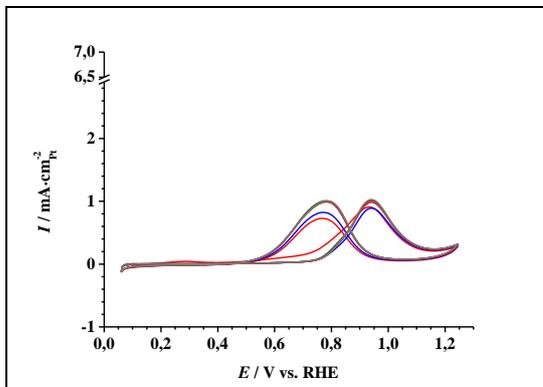


Abbildung 9-328: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

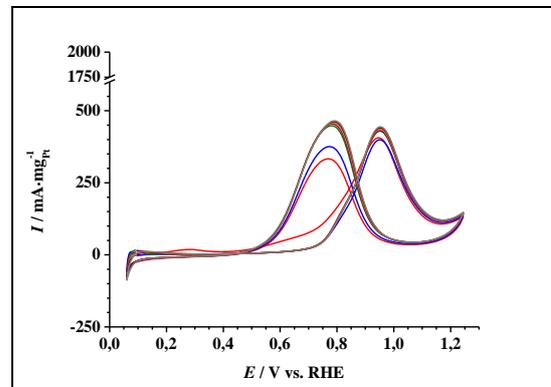


Abbildung 9-329: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

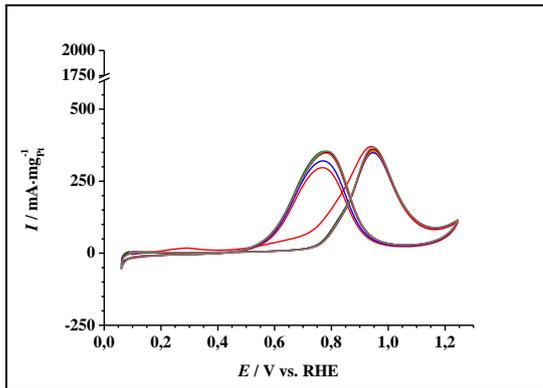


Abbildung 9-330: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

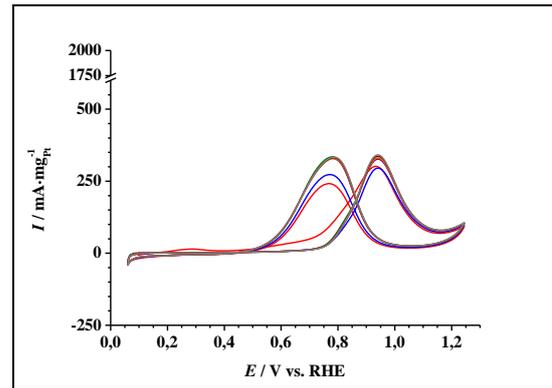


Abbildung 9-331: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

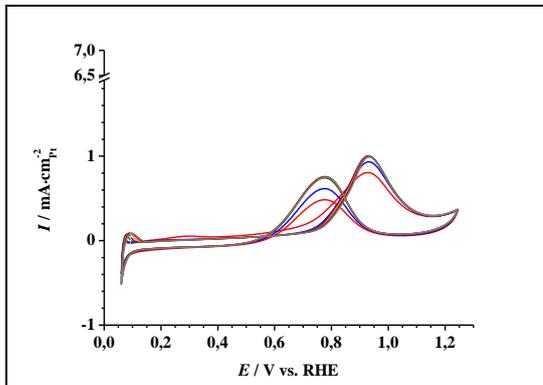


Abbildung 9-332: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

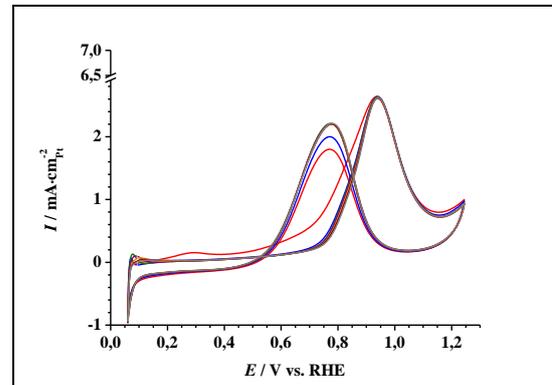


Abbildung 9-333: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

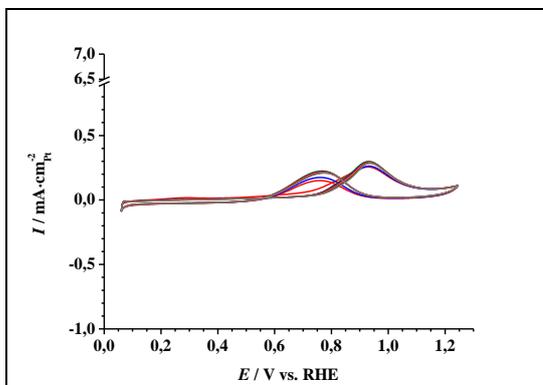


Abbildung 9-334: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

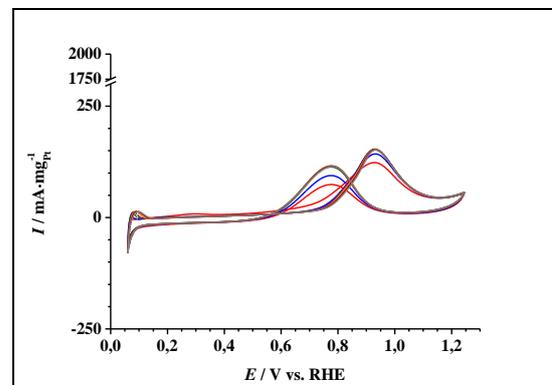


Abbildung 9-335: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

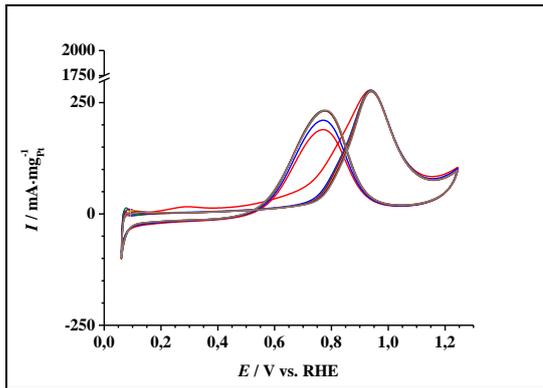


Abbildung 9-336: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

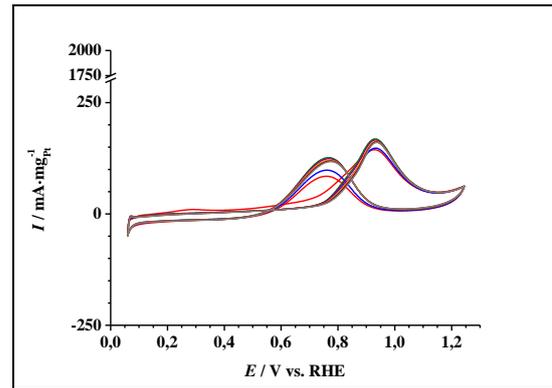


Abbildung 9-337: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T800 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

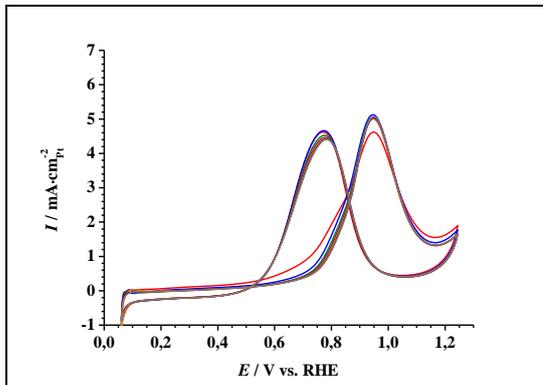


Abbildung 9-338: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

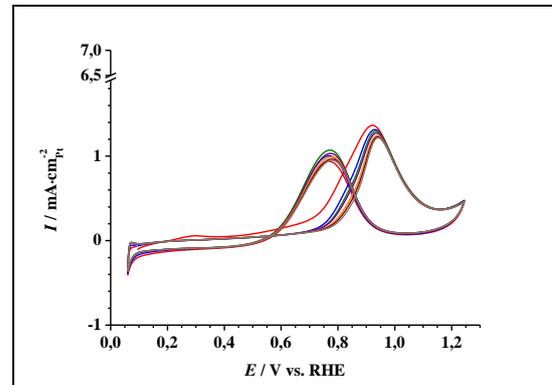


Abbildung 9-339: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

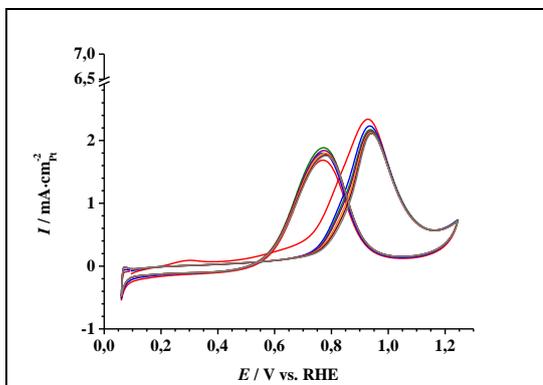


Abbildung 9-340: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

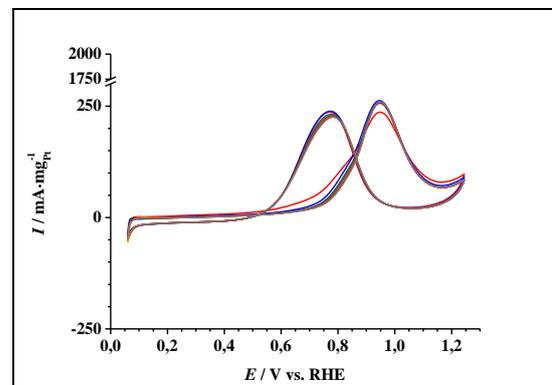


Abbildung 9-341: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

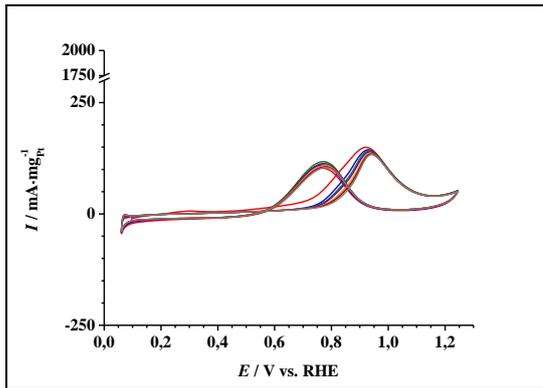


Abbildung 9-342: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

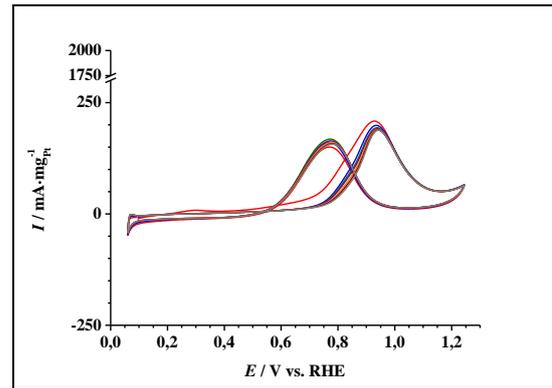


Abbildung 9-343: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-P4-20-T950 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

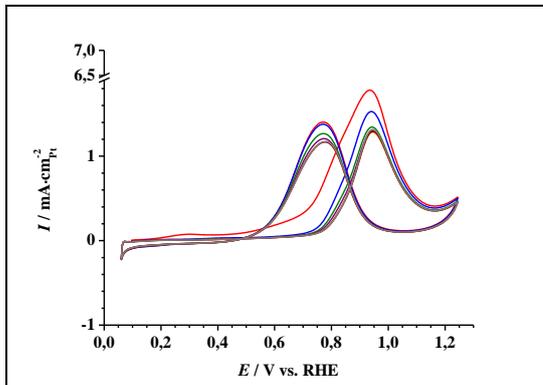


Abbildung 9-344: MOR (erste Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

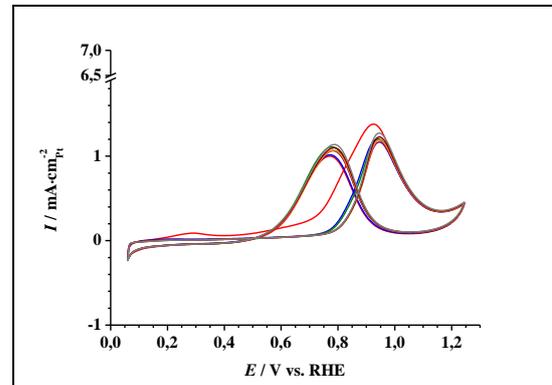


Abbildung 9-345: MOR (zweite Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

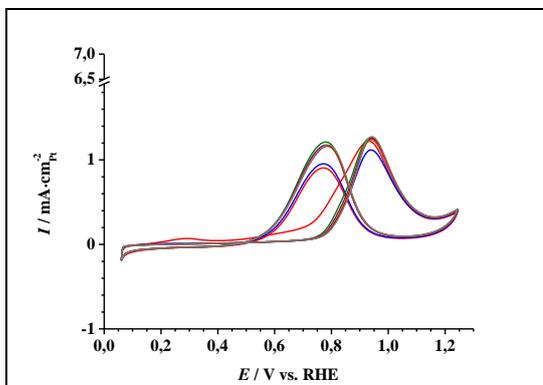


Abbildung 9-346: MOR (dritte Messung; ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

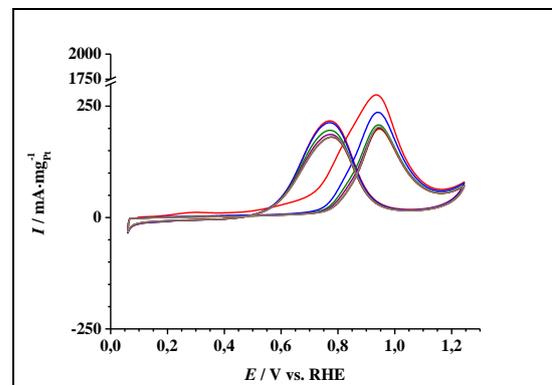


Abbildung 9-347: MOR (erste Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

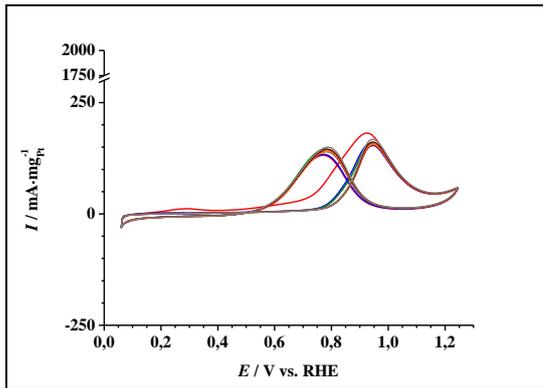


Abbildung 9-348: MOR (zweite Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

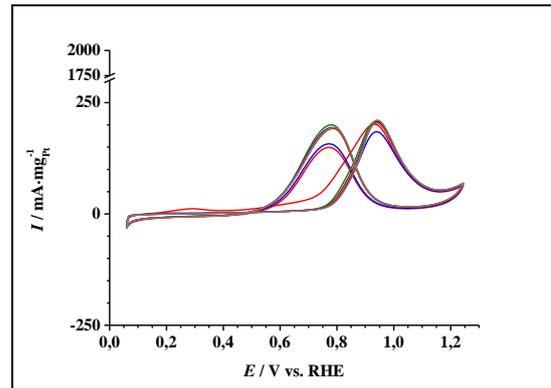


Abbildung 9-349: MOR (dritte Messung; M_{Pt} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pt/C-C20-T600 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

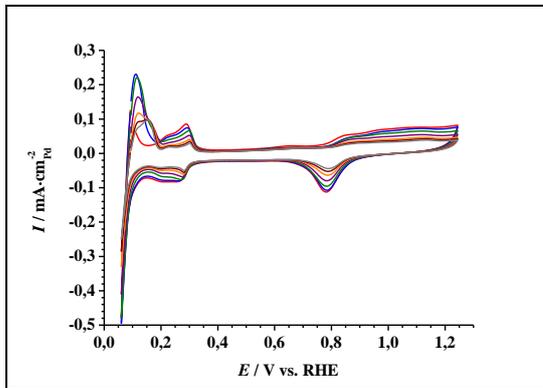


Abbildung 9-350: MOR (ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

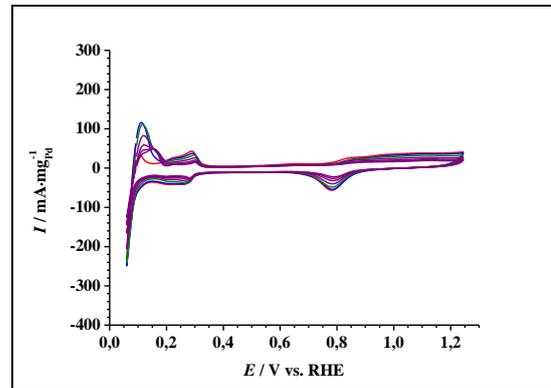


Abbildung 9-351: MOR (M_{Pd} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-P8-20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

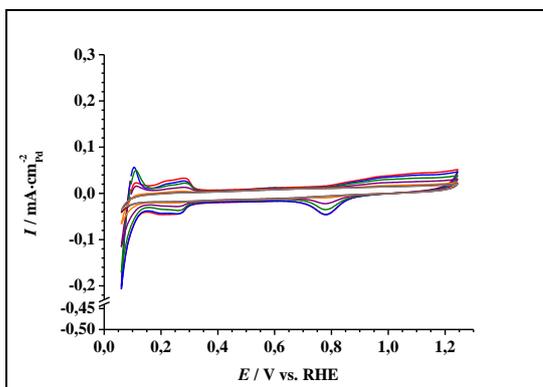


Abbildung 9-352: MOR (ECSA bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

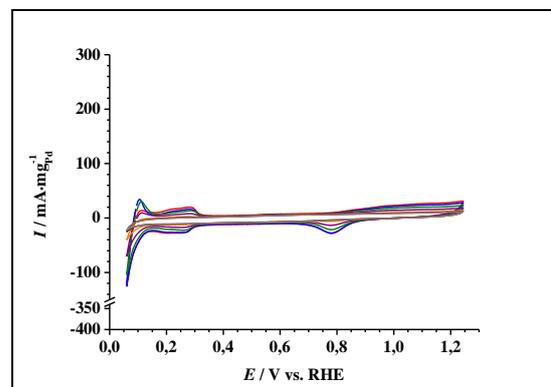


Abbildung 9-353: MOR (M_{Pd} bezogen) an dem Elektrokatalysator Cu@Pd/C-C20 (1. ZV (rot); 2. ZV (blau); 10 ZV (grün); 25. ZV (lila); 50. ZV (orange); 75. ZV (braun); 100. ZV (grau)).

9.10 Tabellen

Tabelle 9-1: Auflistung der durch ICP-OES bestimmten Masse an Kupfer (m_{Cu}) bzw. Pt (m_{Pt}) und der sich daraus ergebenden Massenanteile an Kupfer (G_{Cu}) bzw. Pt (G_{Pt}) sowie die dadurch ermittelte Beladung eines Tips mit Pt (M_{Pt}) der kohlenstoff-geträgerten $Cu_{Kern}Pt_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren.

Probenbezeichnung	m_{Cu} / mg	m_{Pt} / mg	G_{Cu} / wt%	G_{Pt} / wt%	M_{Pt} / mg _{Pt}
Cu@Pt/C-C10	0,7740	1,7665	5,82	13,28	0,0023
Cu@Pt/C-C20	0,2565	3,2945	1,94	24,96	0,0044
Cu@Pt/C-C60	0,0545	1,1070	0,60	12,16	0,0021
Cu@Pt/C-C80	0,0950	2,0030	0,83	17,57	0,0031
Cu@Pt/C-C120	0,2150	2,4035	1,82	20,37	0,0036
Cu@Pt/C-P4-10	0,4105	1,4700	4,28	15,31	0,0027
Cu@Pt/C-P4-20	0,1625	1,5990	1,79	17,57	0,0031
Cu@Pt/C-P4-40	0,2275	2,4000	2,03	21,43	0,0038
Cu@Pt/C-P4-60	0,2615	3,3505	2,22	28,39	0,0050
Cu@Pt/C-P4-80	0,1390	2,5805	1,29	23,89	0,0042
Cu@Pt/C-P4-100	0,2150	2,6635	1,78	22,01	0,0039
Cu@Pt/C-P4-120	0,2050	2,3210	1,54	17,45	0,0031
Cu@Pt/C-P5-20	0,1250	2,2085	1,37	24,27	0,0043
Cu@Pt/C-C20-T600	0,2730	2,5095	2,48	22,81	0,0040
Cu@Pt/C-C20-T800	0,1585	1,5180	2,26	21,69	0,0038
Cu@Pt/C-C20-T950	0,0880	0,9045	1,35	13,91	0,0024
Cu@Pt/C-P4-20-T600	0,1530	1,5730	2,10	21,55	0,0038
Cu@Pt/C-P4-20-T800	0,1125	1,0620	1,54	14,55	0,0026
Cu@Pt/C-P4-20-T950	0,1270	1,2500	1,59	15,63	0,0027
Cu@Pt/OC-C20	0,5465	4,7945	2,82	24,71	0,0043
Cu@Pt/OC-P4-20	0,3855	2,7355	2,83	20,11	0,0035
Cu@Pt/CNT-C20	0,3975	3,7390	1,86	17,47	0,0031
Cu@Pt/CNT-P4-20	0,2615	3,4375	1,59	20,96	0,0037
Cu@Pt/OCNT-C20	0,2950	3,0560	1,81	18,75	0,0033
Cu@Pt/OCNT-P4-20	0,4485	3,1055	2,99	20,70	0,0036

Anhang

Tabelle 9-2: Auflistung der durch ICP-OES bestimmten Masse an Kupfer (m_{Cu}) bzw. Pd (m_{Pd}) und der sich daraus ergebenden Massenanteile an Kupfer (G_{Cu}) bzw. Pd (G_{Pd}) sowie die dadurch ermittelte Beladung eines Tips mit Pd (M_{Pd}) der kohlenstoff-geträgerten $Cu_{Kern}Pd_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren.

Probenbezeichnung	m_{Cu} / mg	m_{Pd} / mg	G_{Cu} / wt%	G_{Pd} / wt%	M_{Pd} / mg _{Pd}
Cu@Pd/C-C20	2,1910	4,3980	7,00	14,05	0,0025
Cu@Pd/C-P7-20	1,2935	2,4475	7,15	13,52	0,0024
Cu@Pd/C-P8-20	1,7675	3,5295	6,99	13,95	0,0024
Cu@Pd/C-P9-20	1,9615	3,6375	7,43	13,78	0,0024

Tabelle 9-3: Auflistung der durch ICP-OES bestimmten Masse an Eisen (m_{Fe}) bzw. Pt (m_{Pt}) und der sich daraus ergebenden Massenanteile an Eisen (G_{Fe}) bzw. Pt (G_{Pt}) sowie die dadurch ermittelte Beladung eines Tips mit Pt (M_{Pt}) der kohlenstoff-geträgerten $Fe_{Kern}Pt_{Schale}$ -Elektrokatalysatoren.

Probenbezeichnung	m_{Fe} / mg	m_{Pt} / mg	G_{Fe} / wt%	G_{Pt} / wt%	M_{Pt} / mg _{Pt}
Fe@Pt/C-C20	2,8180	0,2305	26,84	2,20	0,0004
Fe@Pt/C-P3-20	3,5750	0,3160	28,60	2,53	0,0004

Tabelle 9-4: Auflistung der durch ICP-OES bestimmten Masse an Kupfer (m_{Cu}) und der sich somit ergebenden Massenanteile an Kupfer (G_{Cu}) der Kupfervorstufen sowie die durch ICP-OES bestimmten Masse an Eisen (m_{Fe}) und des sich daraus ergebenden Massenanteils an Eisen (G_{Fe}) der Eisenvorstufe.

Probenbezeichnung	m_{Cu} / mg	G_{Cu} / wt%	m_{Fe} / mg	G_{Fe} / wt%
Cu/C_A	1,6010	13,45	-	-
Cu/C_{Ap}	1,6225	15,31	-	-
Cu/C	3,5760	31,93	-	-
Cu/OC	3,2325	29,66	-	-
Cu/CNT	4,0675	31,29	-	-
Cu/OCNT	3,4765	31,60	-	-
Fe/C	-	-	3,2005	28,07

Tabelle 9-5: Auflistung der durch die für die Referenzelektrokatalysatoren jeweiligen Hersteller gegebenen Massenanteile an Pt (G_{Pt}) bzw. Pd (G_{Pd}) und der daraus resultierenden Beladung eines Tips mit Pt (M_{Pt}) bzw. mit Pd (M_{Pd}).

Probenbezeichnung	G_{Pt} / wt%	M_{Pt} / mg _{Pt}	G_{Pd} / wt%	M_{Pd} / mg _{Pd}
Pt/C	20,00	0,0035	-	-
Pd/C	-	-	20,00	0,0035

Anhang

Tabelle 9-6: Auflistung der Raman-Intensitäten der D- und G-Banden (I_D , I_G) sowie deren Intensitätsverhältnis für die Referenzelektrokatalysatoren und die Trägermaterialien.

Probenbezeichnung	$I_{D,1347\text{cm}^{-1}}$	$I_{G,1598\text{cm}^{-1}}$	I_D / I_G
C	1973	2066	0,95
	1525	1598	0,95
	1926	2013	0,96
OC	2052	2103	0,98
	1448	1526	0,95
	2022	2117	0,95
CNT	4828	3723	1,30
	4555	3485	1,31
	5613	4395	1,28
OCNT	5758	3881	1,48
	5051	3743	1,35
	4604	3833	1,20
Pt/C	2094	2199	0,95
	1308	1407	0,93
	1512	1554	0,97
Pd/C	980	1009	0,97
	1059	1077	0,98
	1069	1098	0,97

Tabelle 9-7: Auflistung der Raman-Intensitäten der D- und G-Banden (I_D , I_G) sowie deren Intensitätsverhältnis für die Kupfervorstufen und die Eisenstufe.

Probenbezeichnung	$I_{D,1347\text{cm}^{-1}}$	$I_{G,1598\text{cm}^{-1}}$	I_D / I_G
Cu/C_A	1192	1215	0,98
	1323	1347	0,98
	1295	1340	0,97
Cu/C_{Ap}	1936	2034	0,95
	1705	1765	0,97
	1695	1737	0,98
Cu/C	1110	1148	0,97
	1040	1095	0,95
	1745	1811	0,96
Cu/OC	1030	1063	0,97
	1002	1022	0,98
	920	941	0,98
Cu/CNT	4073	3174	1,28
	4251	3322	1,28
	4982	3729	1,34

Anhang

Tabelle 9-8: Fortsetzung der Tabelle 9-7.

Probenbezeichnung	$I_{D,1347\text{cm}^{-1}}$	$I_{G,1598\text{cm}^{-1}}$	I_D / I_G
Cu/OCNT	4193	3273	1,28
	4278	3400	1,26
	3050	2514	1,21
Fe/C	1120	1046	1,07
	805	735	1,10
	1619	1470	1,10

Tabelle 9-9: Auflistung der Raman-Intensitäten der D- und G-Banden (I_D , I_G) sowie deren Intensitätsverhältnis für die durch PR bzw. CR hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ - und $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.

Probenbezeichnung	$I_{D,1347\text{cm}^{-1}}$	$I_{G,1598\text{cm}^{-1}}$	I_D / I_G
Cu@Pt/C-P4-20	582	619	0,94
	865	941	0,92
	936	997	0,94
Cu@Pt/OC-P4-20	1174	1234	0,95
	1405	1447	0,97
	1057	1104	0,96
Cu@Pt/CNT-P4-20	3249	2751	1,18
	3906	3762	1,04
	2916	2248	1,30
Cu@Pt/OCNT-P4-20	1157	958	1,21
	1086	907	1,20
	503	406	1,24
Cu@Pt/C-C20	1071	1117	0,96
	592	673	0,88
	869	936	0,92
Cu@Pt/OC-C20	1188	1281	0,93
	735	735	1,00
	1233	1279	0,96
Cu@Pt/CNT-C20	3260	2883	1,13
	1930	1588	1,22
	3427	2812	1,22
Cu@Pt/OCNT-C20	537	473	1,14
	2895	2303	1,26
	3758	3220	1,17
Cu@Pd/C-P8-20	610	575	1,06
	707	719	0,98
	375	327	1,15

Anhang

Tabelle 9-10: Fortsetzung der Tabelle 9-9.

Probenbezeichnung	$I_{D,1347\text{cm}^{-1}}$	$I_{G,1598\text{cm}^{-1}}$	I_D / I_G
Cu@Pd/C-C20	819	813	1,01
	913	943	0,97
	783	779	1,00

Tabelle 9-11: Auflistung der Raman-Intensitäten der D- und G-Banden (I_D , I_G) sowie deren Intensitätsverhältnis für die Temperatur behandelten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.

Probenbezeichnung	$I_{D,1347\text{cm}^{-1}}$	$I_{G,1598\text{cm}^{-1}}$	I_D / I_G
Cu@Pt/C-C20-T600	992	1017	0,98
	588	599	0,98
	919	966	0,95
Cu@Pt/C-C20-T800	1279	1329	0,96
	1716	1810	0,95
	1570	1627	0,97
Cu@Pt/C-C20-T950	1341	1378	0,97
	1475	1542	0,96
	1020	1077	0,95
Cu@Pt/C-P4-20-T600	825	859	0,96
	893	942	0,95
	936	973	0,96
Cu@Pt/C-P4-20-T800	843	866	0,97
	926	947	0,98
	1230	1286	0,96
Cu@Pt/C-P4-20-T950	1320	1385	0,95
	898	939	0,96
	1208	1250	0,97

Tabelle 9-12: Kristallitgrößen (L) der Kupfervorstufen sowie der Eisenstufe bestimmt aus den XRD mittels der Scherrer-Gleichung.

Probenbezeichnung	L / nm	$2\theta / ^\circ$
Cu/C_A	22,7	43,38
Cu/C_{Ap}	24,7	43,26
Cu/C	11,6	43,46
Cu/OC	11,5	43,26
Cu/CNT	5,8	43,09
Cu/OCNT	10,5	43,37
Fe/C	10,2	43,25

Anhang

Tabelle 9-13: Kristallitgrößen (L) der durch PR und CR hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -, $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ - und $\text{Fe}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren bestimmt aus den entsprechenden XRD mittels der Scherrer-Gleichung sowie ihre Reflexlagen für die Facetten (100), (200) und (220).

Probenbezeichnung	L / nm	$2\Theta_{(100)} / ^\circ$	$2\Theta_{(200)} / ^\circ$	$2\Theta_{(220)} / ^\circ$
Cu@Pt/C-P1-20	9,3	40,30	46,83	68,62
Cu@Pt/C-P2-20	10,5	40,37	46,91	68,78
Cu@Pt/C-P3-20	16,9	40,53	47,01	68,90
Cu@Pt/C-P4-20	15,3	40,52	47,37	69,25
Cu@Pt/C-P5-20	14,4	40,50	47,29	68,90
Cu@Pt/C-P6-20	14,4	40,49	46,92	68,80
Cu@Pt/C-P4-10	36,5	40,72	47,29	69,15
Cu@Pt/C-P4-40	15,9	40,51	47,09	69,07
Cu@Pt/C-P4-60	16,8	40,56	47,09	68,98
Cu@Pt/C-P4-80	14,0	40,49	47,01	68,80
Cu@Pt/C-P4-100	12,2	40,41	46,91	68,70
Cu@Pt/C-P4-120	16,3	40,52	46,83	68,52
Cu@Pt/OC-P4-20	29,5	40,60	47,19	-
Cu@Pt/CNT-P4-20	12,6	40,40	47,09	68,62
Cu@Pt/OCNT-P4-20	27,8	40,64	47,09	68,80
Cu@Pt/C-C10	12,6	40,48	47,01	68,80
Cu@Pt/C-C20	16,6	40,55	47,19	68,90
Cu@Pt/C-C40	12,0	40,43	47,11	68,80
Cu@Pt/C-C60	15,1	40,48	46,83	68,62
Cu@Pt/C-C80	13,5	40,46	46,91	68,90
Cu@Pt/C-C100	12,1	40,43	46,91	68,70
Cu@Pt/C-C120	13,5	40,49	46,91	68,80
Cu@Pt/OC-C20	13,5	40,44	47,01	68,98
Cu@Pt/CNT-C20	17,5	40,53	47,09	-
Cu@Pt/OCNT-C20	16,9	40,54	47,09	68,90
Cu@Pd/C-P7-20	11,9	41,22	47,82	-
Cu@Pd/C-P8-20	15,2	41,13	48,00	70,70
Cu@Pd/C-P9-20	12,1	41,20	47,92	-
Cu@Pd/C-C20	9,3	41,31	47,82	-
Fe@Pt/C-P3-20	-	-	-	-
Fe@Pt/C-C20	-	-	-	-

Anhang

Tabelle 9-14: Kristallitgrößen (L) der Temperatur behandelten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren bestimmt aus den XRD mittels der Scherrer-Gleichung.

Probenbezeichnung	L / nm	$2\Theta_{(100)} / ^\circ$	$2\Theta_{(200)} / ^\circ$	$2\Theta_{(220)} / ^\circ$
Cu@Pt/C-P4-20-T600	34,4	40,38	47,01	68,62
Cu@Pt/C-P4-20-T800	40,7	40,27	46,91	68,52
Cu@Pt/C-P4-20-T950	56,8	40,36	46,83	68,52
Cu@Pt/C-C20-T600	34,8	40,34	46,91	68,52
Cu@Pt/C-C20-T800	38,7	40,19	46,73	68,44
Cu@Pt/C-C20-T950	55,1	40,30	46,73	68,52

Tabelle 9-15: Kristallitgrößen (L) der Referenzelektrokatalysatoren Pt/C und Pd/C bestimmt aus den XRD mittels der Scherrer-Gleichung.

Probenbezeichnung	L / nm	$2\Theta_{(100)} / ^\circ$	$2\Theta_{(200)} / ^\circ$	$2\Theta_{(220)} / ^\circ$
Pt/C	4,1	39,92	46,15	67,56
Pd/C	4,7	40,22	46,51	67,99

Tabelle 9-16: Auflistung der elektrokatalytisch aktiven Pd-Fläche (ECSA), der massenspezifischen elektrochemisch aktiven Pd-Oberfläche (SECSA), der spezifischen Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität (i_s) und massenspezifischen Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität (i_m) sowie der Tafel-Anstiege der durch PR bzw. CR hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pd}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren und des Referenzelektrokatalysators Pd/C.

Probenbezeichnung	ECSA / cm^2_{Pd}	SECSA / $\text{m}^2_{\text{Pd}} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$	$i_s / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pd}}^{-2}$	$i_m / \text{A} \cdot \text{mg}_{\text{Pd}}^{-1}$	Tafel-Anstieg / $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$
Pd/C	4,54	129,70	0,011	0,015	73,6
	5,28	150,82	0,014	0,021	68,6
	6,32	180,55	0,010	0,018	89,1
Cu@Pd/C-P7-20	0,58	24,72	0,057	0,014	132,2
	2,07	87,38	0,023	0,020	120,7
	4,63	195,71	0,029	0,056	127,8
Cu@Pd/C-P8-20	1,23	50,32	0,058	0,029	70,0
	1,48	60,58	0,050	0,030	101,0
	0,99	40,40	0,055	0,022	84,7
Cu@Pd/C-P9-20	2,38	98,68	0,051	0,051	71,0
	2,04	84,45	0,055	0,046	71,6
	3,77	156,48	0,052	0,081	80,3
Cu@Pd/C-C20	1,49	60,58	0,059	0,036	71,1
	1,45	58,85	0,019	0,011	81,2
	1,39	56,32	0,027	0,015	112,5

Anhang

Tabelle 9-17: Auflistung der elektrokatalytisch aktiven Pt-Fläche (ECSA), der massenspezifischen elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche (SECSA), der spezifischen Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität (i_s) und massenspezifischen Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität (i_m) sowie der Tafel-Anstiege des Referenzelektrokatalysators Pt/C sowie der durch PR und CR hergestellten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.

Probenbezeichnung	ECSA / cm^2_{Pt}	SECSA / $\text{m}^2_{\text{Pt}} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$	i_s / $\text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	i_m / $\text{A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	Tafel-Anstieg / $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$
Pt/C	2,00	57,14	0,245	0,140	73,2
	1,76	50,34	0,256	0,130	97,2
	1,66	47,57	0,242	0,115	95,5
Cu@Pt/C-P1-20	1,71	-	0,067	-	156,1
	1,52	-	0,069	-	176,8
	0,63	-	0,104	-	143,2
Cu@Pt/C-P2-20	1,72	-	0,068	-	188,3
	1,41	-	0,065	-	300,2
	2,06	-	0,080	-	158,3
Cu@Pt/C-P3-20	0,95	-	0,100	-	164,7
	1,00	-	0,071	-	183,5
	0,89	-	0,081	-	169,7
Cu@Pt/C-P4-20	0,77	25,09	0,953	0,239	75,4
	0,84	27,39	0,880	0,241	77,2
	0,91	29,66	0,854	0,253	76,4
Cu@Pt/C-P5-20	1,64	38,51	0,346	0,133	99,0
	1,63	38,41	0,402	0,154	95,4
	1,11	26,21	0,218	0,057	136,2
Cu@Pt/C-P6-20	0,97	-	0,089	-	173,4
	1,12	-	0,077	-	177,5
	0,91	-	0,070	-	168,9
Cu@Pt/C-P4-10	0,72	26,97	0,449	0,121	101,0
	0,60	22,35	0,611	0,137	93,9
	0,60	22,08	0,554	0,122	92,8
Cu@Pt/C-P4-40	0,70	18,66	0,538	0,100	94,0
	0,76	20,32	0,995	0,202	76,8
	0,77	20,42	1,057	0,216	75,1
Cu@Pt/C-P4-60	0,90	18,21	0,972	0,177	77,9
	0,89	17,85	0,740	0,132	101,1
	0,74	14,93	0,845	0,126	80,5
Cu@Pt/C-P4-80	0,84	20,10	1,117	0,225	56,8
	0,91	21,84	0,966	0,211	74,4
	0,86	20,67	0,768	0,159	83,1

Anhang

Tabelle 9-18: Fortsetzung der Tabelle 9-17.

Probenbezeichnung	ECSA / cm^2_{Pt}	SECSA / $\text{m}^2_{\text{Pt}} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$	$i_s / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	$i_m / \text{A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	Tafel-Anstieg / $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$
Cu@Pt/C-P4-100	0,77	20,03	0,915	0,183	76,4
	0,80	20,89	0,377	0,079	123,1
	0,91	23,52	0,654	0,154	91,7
Cu@Pt/C-P4-120	0,76	24,87	0,362	0,090	139,0
	0,70	22,84	0,569	0,130	80,8
	0,87	28,38	0,805	0,229	75,9
Cu@Pt/OC-P4-20	0,63	17,89	0,613	0,110	88,8
	0,63	17,89	0,650	0,116	94,0
	0,58	16,40	0,602	0,099	96,6
Cu@Pt/CNT-P4-20	0,96	26,13	0,150	0,039	144,4
	1,02	27,81	0,227	0,063	166,7
	1,15	31,45	0,163	0,051	164,5
Cu@Pt/OCNT-P4-20	1,17	32,42	0,102	0,033	150,5
	1,33	36,74	0,238	0,087	249,3
	2,24	61,92	0,161	0,100	138,6
Cu@Pt/C-C10	0,73	31,19	0,216	0,067	97,4
	0,82	35,24	0,567	0,200	97,6
	1,11	47,58	0,455	0,216	113,5
Cu@Pt/C-C20	0,95	21,83	0,703	0,154	81,6
	0,84	19,27	1,042	0,201	78,6
	0,95	21,64	0,805	0,174	81,2
Cu@Pt/C-C40	1,27	-	0,117	-	163,0
	1,37	-	0,109	-	175,6
	1,28	-	0,080	-	151,1
Cu@Pt/C-C60	0,40	18,73	0,724	0,136	95,8
	0,40	18,96	0,804	0,152	88,8
	0,77	36,07	0,215	0,078	137,9
Cu@Pt/C-C80	1,27	41,22	0,322	0,133	94,7
	0,87	28,30	0,323	0,091	85,2
	0,70	22,84	0,301	0,069	96,8
Cu@Pt/C-C100	0,63	-	0,054	-	146,0
	2,85	-	0,0636	-	292,5
	2,64	-	0,078	-	214,0
Cu@Pt/C-C120	0,91	25,52	0,526	0,134	79,8
	0,97	27,15	0,700	0,190	77,8
	0,97	27,15	0,715	0,194	81,2

Anhang

Tabelle 9-19: Fortsetzung der Tabelle 9-17 bzw. der Tabelle 9-18.

Probenbezeichnung	ECSA / cm^2_{Pt}	SECSA / $\text{m}^2_{\text{Pt}} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$	$i_s / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	$i_m / \text{A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	Tafel-Anstieg / $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$
Cu@Pt/OC-C20	1,52	35,23	0,068	0,024	160,3
	1,16	26,89	0,065	0,018	175,9
	2,73	63,11	0,110	0,070	199,3
Cu@Pt/CNT-C20	1,09	35,51	0,050	0,018	202,6
	1,24	40,61	0,057	0,023	192,1
	1,21	39,67	0,108	0,043	159,2
Cu@Pt/OCNT-C20	2,19	66,65	0,210	0,140	199,6
	3,82	116,38	0,188	0,218	254,5
	3,97	120,94	0,137	0,165	429,1

Tabelle 9-20: Auflistung der spezifischen elektrokatalytisch aktiven Pt-Fläche (ECSA), der massenspezifischen elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche (SECSA), der spezifischen Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität (i_s) und massenspezifischen Sauerstoffreduktionsreaktions-Aktivität (i_m) sowie der Tafel-Anstiege der Temperatur behandelten $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysatoren.

Probenbezeichnung	ECSA / cm^2_{Pt}	SECSA / $\text{m}^2_{\text{Pt}} \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$	$i_s / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	$i_m / \text{A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	Tafel-Anstieg / $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$
Cu@Pt/C-C20-T600	0,62	15,45	0,083	0,013	126,8
	0,53	13,15	0,164	0,022	129,2
	0,66	16,50	0,148	0,024	149,9
Cu@Pt/C-C20-T800	0,28	7,28	0,068	0,005	102,9
	0,32	8,34	0,104	0,009	114,6
	0,29	7,71	0,071	0,005	100,7
Cu@Pt/C-C20-T950	0,28	11,65	0,164	0,019	107,4
	0,21	8,60	0,219	0,019	95,5
	0,24	10,04	0,188	0,019	95,5
Cu@Pt/C-P4-20-T600	0,80	21,28	0,200	0,043	116,7
	0,72	18,97	0,305	0,058	111,4
	1,25	33,18	0,171	0,057	139,3
Cu@Pt/C-P4-20-T800	0,39	15,30	0,243	0,037	111,1
	0,27	10,52	0,047	0,005	94,4
	1,43	56,35	0,121	0,068	141,6
Cu@Pt/C-P4-20-T950	0,14	5,12	0,437	0,022	92,6
	0,30	10,95	0,300	0,033	80,5
	0,24	8,92	0,261	0,023	101,9

Anhang

Tabelle 9-21: Auflistung der Strommaxima der Strompeaks in Richtung positiverer Potentiale bezogen auf die ECSA ($i_{s,VP}$) und der Strommaxima der Strompeaks in Richtung negativerer Potentiale bezogen auf die ECSA ($i_{s,RP}$) der Methanoloxidationsreaktionen sowie deren Verhältnis (i_{VP}/i_{RP}), bestimmt für jeweils drei Messungen pro $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysator sowie des Referenzelektrokatalysator Pt/C beim jeweils zehnten ZV.

Probenbezeichnung	$i_{s,VP} / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	$i_{s,RP} / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	i_{VP}/i_{RP}
Pt/C	1,91	2,80	0,68
	1,57	2,44	0,64
	1,72	2,71	0,63
Cu@Pt/C-P4-20	3,97	4,37	0,91
	3,18	3,50	0,91
	3,88	4,24	0,91
Cu@Pt/OC-P4-20	0,20	0,11	1,90
	0,20	0,10	1,89
	0,23	0,08	2,70
Cu@Pt/CNT-P4-20	6,05	6,47	0,94
	4,28	4,96	0,86
	5,45	5,61	0,97
Cu@Pt/OCNT-P4-20	4,40	4,55	0,97
	3,39	3,56	0,95
	2,66	2,88	0,93
Cu@Pt/C-C20	4,29	4,68	0,92
	3,52	3,91	0,90
	3,04	3,37	0,90
Cu@Pt/OC-C20	3,96	4,09	0,97
	5,91	5,86	1,00
	2,32	2,37	0,98
Cu@Pt/CNT-C20	1,54	1,85	0,83
	3,82	4,41	0,87
	2,27	2,79	0,82
Cu@Pt/OCNT-C20	1,24	1,41	0,88
	0,72	0,81	0,89
	0,62	0,71	0,87
Cu@Pt/C-P4-20-T600	2,01	2,10	0,96
	1,88	1,87	1,00
	0,99	1,00	0,98
Cu@Pt/C-P4-20-T800	1,00	0,74	1,35
	2,62	2,21	1,19
	0,30	0,22	1,33
Cu@Pt/C-P4-20-T950	5,02	4,52	1,11
	1,29	1,07	1,21
	2,17	1,88	1,15

Anhang

Tabelle 9-22: Fortsetzung der Tabelle 9-21.

Probenbezeichnung	$i_{s,VP} / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	$i_{s,RP} / \text{mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$	i_{VP}/i_{RP}
Cu@Pt/C-C20-T600	1,35	1,26	1,06
	1,20	1,11	1,08
	1,26	1,21	1,04
Cu@Pt/C-C20-T800	1,07	0,77	1,38
	1,45	1,19	1,22
	1,59	1,35	1,18
Cu@Pt/C-C20-T950	1,87	1,53	1,22
	1,59	1,13	1,41
	3,93	3,63	1,08

Tabelle 9-23: Auflistung der Strommaxima der Strompeaks in Richtung positiverer Potentiale bezogen auf die ECSA ($i_{s,VP}$) und der Strommaxima der Strompeaks in Richtung negativerer Potentiale bezogen auf die ECSA ($i_{s,RP}$) der Methanoloxidationsreaktionen sowie deren Verhältnis (i_{VP}/i_{RP}), bestimmt für jeweils drei Messungen pro $\text{Cu}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ -Elektrokatalysator sowie des Referenzelektrokatalysator Pt/C beim jeweils zehnten ZV.

Probenbezeichnung	$i_{m,VP} / \text{mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	$i_{m,RP} / \text{mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	j_{VP} / j_{RP}
Pt/C	545,57	801,22	0,68
	449,13	697,20	0,64
	491,42	774,45	0,63
Cu@Pt/C-P4-20	993,51	1095,16	0,91
	868,86	956,94	0,91
	1148,57	12,55,48	0,91
Cu@Pt/OC-P4-20	36,50	19,20	1,90
	35,57	18,78	1,89
	37,31	13,81	2,70
Cu@Pt/CNT-P4-20	1581,59	1689,42	0,94
	1191,23	1380,00	0,86
	1715,38	1763,22	0,97
Cu@Pt/OCNT-P4-20	1428,14	1475,14	0,97
	1244,60	1308,61	0,95
	1166,77	1260,43	0,93
Cu@Pt/C-C20	936,83	1020,70	0,92
	678,23	753,02	0,90
	656,79	728,72	0,90
Cu@Pt/OC-C20	1395,50	1439,32	0,97
	1589,34	1576,35	1,00
	1463,81	1496,55	0,98

Anhang

Tabelle 9-24: Fortsetzung der Tabelle 9-23.

Probenbezeichnung	$i_{m,VP} / \text{mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	$i_{m,RP} / \text{mA} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	j_{VP} / j_{RP}
Cu@Pt/CNT-C20	511,82	657,04	0,78
	1575,79	1789,88	0,88
	889,10	1106,08	0,80
Cu@Pt/OCNT-C20	828,94	939,62	0,88
	833,40	940,74	0,89
	748,67	858,05	0,87
Cu@Pt/C-P4-20-T600	428,28	447,78	0,96
	356,17	354,23	1,01
	328,98	334,56	0,98
Cu@Pt/C-P4-20-T800	153,34	113,44	1,35
	276,06	232,67	1,19
	168,31	126,16	1,33
Cu@Pt/C-P4-20-T950	257,25	231,70	1,11
	141,48	117,24	1,21
	193,53	168,01	1,15
Cu@Pt/C-C20-T600	207,84	195,38	1,06
	158,15	146,00	1,08
	207,84	199,97	1,04
Cu@Pt/C-C20-T800	77,76	56,32	1,38
	121,01	99,27	1,22
	122,39	104,15	1,18
Cu@Pt/C-C20-T950	217,43	177,93	1,22
	136,87	96,87	1,41
	394,38	364,18	1,08

10 Lebenslauf

Alexander Hartmann

Verlängerte Apoldaer Str. 15, 06116 Halle (Saale)

0176/41517401

alexander-hartmann@gmx.de

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Geb. am 02.07.1984 in Querfurt

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch



BISHERIGE ARBEITSSTELLEN

04.2017 - 04.2018 Mitarbeiter in der Abteilung F&E bei „Silicon Products Bitterfeld GmbH & Co.KG“

- Polysilizium für Photovoltaik- und Halbleiter-Anwendungen
- „Kerfless“-Technologien zur Herstellung von Si-Standardwafern
- Elektrochemische Poröszierung
- Chemische Gasphasenabscheidung epitaktischer Schichten
- Prozessintegration unter Berücksichtigung sicherheitsrelevanter Aspekte
- Koordinativ unterstützende Projektstätigkeiten

01.2013 - 02.2017 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Technische Chemie - Erneuerbarer Energien

- Erneuerbare Energien und Speichersysteme (Brennstoffzellen, Batterien, Halbleitersysteme)
- Elektrochemische und spektroskopische Charakterisierungsmethoden
- Vernetzung der Arbeitsgruppe mit potentiellen Kooperationspartnern
- Langjährige Zusammenarbeit mit Kollegen/innen aus Ägypten, Estland, China, Brasilien und Indien
- Projektkoordination
- Betreuung von Praktika, Bachelor- und Masterarbeiten

Alexander Hartmann

Verlängerte Apoldaer Str. 15, 06116 Halle (Saale)

0176/41517401

alexander-hartmann@gmx.de

AUSBILDUNG

01.2013 - 05.2018 Promotionsstudium Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Technische Chemie - Erneuerbarer Energien, Abschlussnote: „magna cum laude“, akademischen Grad: Dr. rer. nat. (doctor rerum naturalium)

Thema der Dissertation:

„Kern-Schale-Katalysatoren für die Elektrokatalyse“

Schwerpunkte / Methoden:

- Methodenentwicklung und -etablierung zur Kern-Schale-Nanopartikelherstellung in Kathodenkatalysatoren für Brennstoffzellen sowie möglicher „bottom-up“-Verfahren
- Elektrochemie
- Technische Chemie
- Potentio- und galvanostatische Messverfahren
- Infrarotspektroskopie (elektrochemisch gekoppelter in-situ Messstand, FT-IR, DRIFTS)
- Röntgenpulverdiffraktometrie und -photoelektronenspektroskopie
- Photoelektrokatalytische Wasserspaltung
- Grundlegende Qualitätssicherung

10.2010 - 11.2012 Masterstudium Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Abschlussnote: 2,2, akademischer Grad: M.Sc. (Master of Science)

Masterarbeit (Note: 1,5):

„Herstellung und Charakterisierung photoelektrokatalytisch aktiver TiO₂-Schichten“

Schwerpunkte / Methoden:

- Elektro- und Photoelektrokatalyse
- Physikalische, Anorganische und Organische Chemie
- Raman-Spektroskopie
- Herstellung von Photoelektrokatalysatoren
- Qualitative und quantitative Analyseverfahren
- Strukturanalyse

Lebenslauf

Alexander Hartmann

Verlängerte Apoldaer Str. 15, 06116 Halle (Saale)

0176/41517401

alexander-hartmann@gmx.de

10.2005 – 09.2010 Reformdiplomstudium Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Abschlussnote: 2,4

Schwerpunkte:

- Analytische Arbeits- und Vorgehensweisen
- Massenspektrometrie
- Kernspinresonanzspektroskopie
- Infrarotspektroskopie
- Organische und anorganische Synthesen
- Physikalische Chemie
- Polymerchemie

07.1995 – 07.2004 Allgemeine Hochschulreife, Adolf-Reichwein Gymnasium, Halle (Saale),
Abschlussnote: 2,3

GRUNDWEHRDIENST

10.2004 – 06.2005 4. / Panzergrenadierbataillone 352, Mellrichstadt

WEITERBILDUNGEN & QUALIFIKATIONEN

„Mitteldeutscher Katalyse-Lehrverbund“, GeCats, Universität Leipzig

Teilnahme an der „Electrochemistry 2014“ und „Electrochemistry 2016“

Sachkunde-Nachweis der „Chemikalien-Verbotsverordnung“

„Forschen mit Mitteln Dritter an der Martin-Luther-Universität“

„Easy Business - BWL“

„Interkulturelle Kompetenz“

„Gesprächstechnik“

„Kommunikation am Telefon“

„Zeit- und Selbstmanagement“

Lebenslauf

Alexander Hartmann

Verlängerte Apoldaer Str. 15, 06116 Halle (Saale)

0176/41517401

alexander-hartmann@gmx.de

KENNTNISSE & FÄHIGKEITEN

Sprachen	Englisch: fließend in Wort und Schrift Russisch: Grundkenntnisse
EDV	Fundierte Anwenderkenntnisse in: <ul style="list-style-type: none">- MS Word, MS Excel, MS PowerPoint- OpenOffice- Nova- Opus Versierter Umgang mit OriginPro Grundkenntnisse in: <ul style="list-style-type: none">- Server-, Netzwerk- und Datenbankverwaltung
Führerschein	Klasse: B, C1

Halle (Saale), 14.05.2017

Alexander Hartmann

11 Publikationen

A. Hartmann, A. Schätz, M. Bron, *Cu@Pt/C electrocatalysts prepared by redox exchange reaction*, **2017 (in Vorbereitung)**

A. Schätz, A. Hartmann, M. Bron, *Bifunctional electrocatalysts for reservible fuel cells characterized by DRIFTS*, Posterbeitrag auf der Electrochemistry 2016, Goslar, Deutschland, **26. - 28. September 2016**

A. Hartmann, M. Bron, *Cu@Pt/C electrocatalysts prepared by redox exchange*, Posterbeitrag auf der Electrochemistry 2014, Mainz, Deutschland, **22. - 24. September 2014**

A. Hartmann, S. Rümmler, T. Schilling, S. Schimpf, M. Bron, *Wasserstoffgewinnung durch photoelektrokatalytische Wasserspaltung*, Posterbeitrag auf dem 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Deutschland, **14. - 16. März 2012**