

Abschlussbericht zum Projekt

Nanostrukturierte hocheffiziente Katalysatoren für die elektrokatalytische Umsetzung von Protonen und Wasserstoff

Im Rahmen eines Max-Buchner Forschungsstipendiums (MBFST-Kennziffer 2825)

Projektbearbeiter: Tine Brülle
Projektbetreuer: Prof. Dr. Ulrich Stimming
Berichtszeitraum: 01.07.2009 – 30.07.2011

Zusammenfassung

Elektrochemische Geräte, wie z.B. Brennstoffzellen, Batterien und Elektrolyseure nutzen katalytisch unterstützte chemische Reaktionen zur Umwandlung von chemischer und elektrischer Energie. Die Effizienz dieser Umwandlung hängt häufig vom Katalysator ab, welcher üblicherweise aus Metall-Nanopartikeln, geträgert auf einem porösen Kohlenstoffmaterial, besteht. Diese Strukturen ermöglichen eine maximale Ausnutzung der Katalysatoroberfläche sowie einen schnellen Massentransport. Die Eigenschaften von Nanopartikeln unterscheiden sich allerdings zum Teil beträchtlich von den Eigenschaften der gut charakterisierten ausgedehnten Metalloberflächen. Das Verständnis dieser veränderten Eigenschaften mit Größe und Form ist daher wichtig für das Design von effektiven Katalysatoren zur Anwendung z. B. in Brennstoffzellen und Batterien.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Eigenschaften von Platin- und Gold-Nanopartikeln untersucht. Platin ist ein katalytisch aktives Material, sowohl in Form von massivem Metall als auch in Form von Nanopartikeln. Platin-Nanopartikel geträgert auf Goldoberflächen zeigten allerdings noch eine deutlich größere Aktivität bzgl. der Wasserstoffoxidation und –reduktion [1]. Die oberflächenspezifische Aktivität stieg mit kleiner werdenden Bedeckungen und damit kleineren Partikelgrößen an und war für sehr kleine Bedeckungen bis zu 3 Größenordnungen größer als die Aktivität einer ausgedehnten Platinoberfläche.

Ausgedehnte Goldoberflächen sind in sauren Lösungen dagegen katalytisch nur sehr wenig aktiv, sie werden als inert bezeichnet. Es hat sich allerdings herausgestellt, dass Gold-Nanopartikel eine erhöhte katalytische Aktivität bei kleinen Partikelgrößen zeigen. Dies wurde in der Gasphase zum Beispiel bzgl. der CO- und der Wasserstoffoxidation gezeigt [2], und im Bereich der Elektrochemie zum Beispiel für die Sauerstoffreduktion [3, 4].

Um den Einfluss von Trägermaterialien und Größe der Nanopartikeln zu untersuchen, haben wir Gold- und Platin-Nanopartikeln auf planaren (zweidimensionalen) Kohlenstoffsubstraten hergestellt und dann systematisch die Größe der Partikel variiert. Als Substratmaterialien diente dabei zum einen hochorientierter pyrolytischen Graphit (HOPG). Im Gegensatz zu Platin auf Metalloberflächen sind Metallteilchen auf HOPG nur sehr schwach gebunden. Durch die sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome in der (0001)-Basisebene sind alle Bindungselektronen in der Ebene gebunden und können keine Bindungen mit Metallteilchen auf der Oberfläche eingehen. Deswegen ist zu erwarten, dass die katalytische Aktivität der Pt-Nanopartikel hauptsächlich durch morphologische Parameter (wie Partikelgröße und –

dichte) beeinflusst wird. Substrateffekte, wie sie sehr wahrscheinlich in dem oben erwähnten System Pt/Au vorhanden sind, sollten für dieses System nur minimalen Einfluss haben. Als zweites kohlenstoffbasiertes Substrat wurde monokristalliner, Bor-dotierter Diamant genutzt. Auch hier erwartet man wegen der unterschiedlichen Strukturen von Substrat und Metall nur sehr geringe Substrateffekte.

Die Ergebnisse für Pt/HOPG und Pt/Diamant zeigen keine Abhängigkeit der spezifischen Aktivität für die Wasserstoffentwicklung und die Wasserstoffoxidation von der Partikelgröße. Dadurch unterscheiden sich die Ergebnisse deutlich von den oben beschriebenen Ergebnissen für das System Pt/Au, die eine deutliche Erhöhung der Aktivität für niedrige Bedeckungen gezeigt hatten. Dies bestätigt die Vermutung, dass im letzteren Fall Substrateffekte die Ursache für die erhöhte Aktivität sind.

Mit denselben Methoden wie bei der Platinabscheidung wurden auch Au/HOPG- und Au/Diamant-Oberflächen hergestellt. Auf HOPG wurden gleichmäßig verteilte Partikel zwischen 4nm und 30 nm präpariert. Erste Ergebnisse zu Au/Diamant zeigen, dass hier auch kleinere Partikelgrößen bis zu 1nm stabil sind. Die Aktivität dieser Gold-Nanopartikel wurde bzgl. der Wasserstoffentwicklung, der Sauerstoffreduktion und der CO-Oxidation untersucht. Während sich für die Wasserstoffentwicklung und die CO-Oxidation keine Größeneffekte zeigten, erhöht sich die Aktivität bzgl. der Sauerstoffreduktion für kleinere Gold-Nanopartikel.

Neben den experimentellen Arbeiten wird der Einfluss des Massentransportes im Elektrolyten mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen untersucht. Dieser beschränkt für schnelle Prozesse an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt die gemessenen Stromdichten. Der Massentransport ist von Natur aus ist der Massentransport abhängig von der Geometrie der Elektrode, das zeigt sich besonders im Falle von sehr kleinen (Nano-) Strukturen.

1. Einleitung

Die Situation der Niedertemperatur-Brennstoffzellen ist durch das noch nicht gelöste Problem eines zu geringen elektrischen Wirkungsgrades (~50% für PEMFCs) gekennzeichnet. Zu den Konsequenzen zählen relativ hohe Materialkosten durch die z.Z. noch übliche Verwendung von Pt und Pt-Legierungen als Katalysatoren und die damit verbundenen hohe Kosten pro elektrischer Leistung (EUR/kW_{el}), die bisher einer breiteren Markteinführung von Brennstoffzellen noch entgegenstehen.

Das hier vorgestellte Forschungs-Projekt „*Nanostrukturierte hocheffiziente Katalysatoren für die elektrokatalytische Umsetzung von Protonen und Wasserstoff*“ zielt auf ein fundamentales Verständnis der wesentlichen Parameter ab, welche die Reaktivität nanokristalliner Katalysatormaterialien beeinflussen. Dadurch soll der elektrische Wirkungsgrad von Brennstoffzellen in der Praxis deutlich erhöht werden. Ein wichtiges Ziel ist es, bei hohen Betriebsspannungen (>0,8 V für PEMFCs), d.h. hohen elektrischen Spannungswirkungsgraden, eine hinreichende Stromdichte zu erzielen. Für solch hohe Betriebsspannungen wird die elektrische Leistungsdichte im Wesentlichen durch die elektrokatalytischen Eigenschaften der Katalysatoren auf der Anoden- und Kathodenseite bestimmt.

Um die Elektrokatalyse zu optimieren, sollen die wesentlichen Parameter inkl. der festkörperphysikalischen Eigenschaften grundlegend untersucht werden. Die üblicherweise in technischen Katalysatoren verwendeten Nanopartikel weisen oft Eigenschaften auf, die von denen des Bulk-Materials stark abweichen. Diese können von Partikelgröße, -form oder auch von Wechselwirkungen mit dem Substratmaterial abhängen. Die Untersuchung der

katalytischen Aktivität wird außerdem häufig durch die komplexe (dreidimensionale) Form technischer Katalysatoren behindert. Diese bestehen üblicherweise aus ungleichmäßig angeordneten und zum Teil agglomerierten Nanopartikeln auf porösen Kohlenstoffsubstraten. Die vereinfachte, definierte Struktur von Modellsystemen kann daher das Verständnis von Einflüssen wie Partikelgröße und Substratmaterial verbessern.

Die bereits in unserer Arbeitsgruppe erzielten Ergebnisse am System Palladium/Gold und Platin/Gold, welche u.a. für die Aktivität der Wasserstoffentwicklung (HER) und Wasserstoffoxidation (HOR) [1, 5-7], sowie Sauerstoffreduktion (ORR) [1] untersucht wurden, dienen als Grundlage für weiterführende Arbeiten. Besonders die bisher wenig beachteten Wechselwirkungen der Katalysatoren mit dem Trägermaterial und Oberflächendiffusionsprozesse sollen in diesem Projekt untersucht werden.

Voraussetzung für ein besseres Verständnis der strukturellen Parameter und Katalysator-Substrat-Wechselwirkung ist eine gezielte geometrische Variation der Katalysatorstrukturen auf unterschiedlichen Trägermaterialien, basierend auf elektrochemischen Methoden.

2. Ergebnisse

2.1 Verschiedene Substrat-Materialien

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Arten kristallinen Kohlenstoffs mit Platin- und Gold-Nanostrukturen hergestellt und als Modelloberflächen für technische Katalysatoren verwendet. Die verwendeten kristallinen Formen von Kohlenstoff HOPG und Diamant liefern wohldefinierte Oberflächen bzgl. der geometrische und elektronische Struktur. Mit Edelmetall-Partikeln nanostrukturierte Oberflächen dienen dann als Modelloberflächen zur Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften bzgl. der Wasserstoffreaktionen HER und HOR sowie der Sauerstoffreduktion.

Im Fall von hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) sind die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert und bilden planare Ebenen, die untereinander nur über van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Durch diese abgeschlossene Struktur ist das Material chemisch stabil und inert gegenüber den zu untersuchenden Reaktionen.

Eine zweite kristalline Form von Kohlenstoff ist Diamant. Hier sind die Atome sp^3 -hybridisiert und bilden ein tetragonales Gitter, welchem der Diamant seine außerordentliche Stabilität verdankt. Die verwendeten Diamant-Substrate sind einkristallin und (001)-orientiert. Um eine quasimetallische Leitfähigkeit zu erreichen wird mittels eines CVD-Verfahrens auf der Oberfläche eine dünne Bor-dotierte Schicht (ca. 10^{20} cm^{-3}) epitaktisch gewachsen. Die Oberfläche ist sauerstoffterminiert und damit elektrochemisch stabil. Außerdem ist die Oberfläche sehr glatt (Rauigkeit $< 1 \text{ nm}$) und damit geeignet um die Platinpartikel mittels Rastersondenmikroskopie abzubilden. Die Untersuchungen wurden an zwei unterschiedlich behandelten Proben durchgeführt: Die Oberfläche der Probe #W-Ch wurde ausschließlich chemisch oxidiert mit Hilfe von Caro'scher Säure. Die Oberfläche der Probe #O-Pl dagegen wurde einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, was eine leicht erhöhte Rauigkeit der Probe bewirkt (immer noch Rauigkeit $< 1 \text{ nm}$), sowie eine geringfügig veränderte chemische Struktur an der Oberfläche.

Zyklische Voltammogramme der Substratoberflächen sind in Abbildung 1 zu sehen. Beide Materialien haben einen verhältnismäßig breiten Potenzialbereich zwischen dem Ansatz der Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung, in dem nur kleine Ströme fließen, das sogenannte „Potenzialfenster“. Durch diese Eigenschaft sind sie gut geeignet als Substratmaterialien: die

in diesem Potenzialbereich für Nanopartikel/HOPG oder Nanopartikel/Diamant beobachteten Ströme lassen sich eindeutig der Wirkung der Nanopartikel zuordnen.

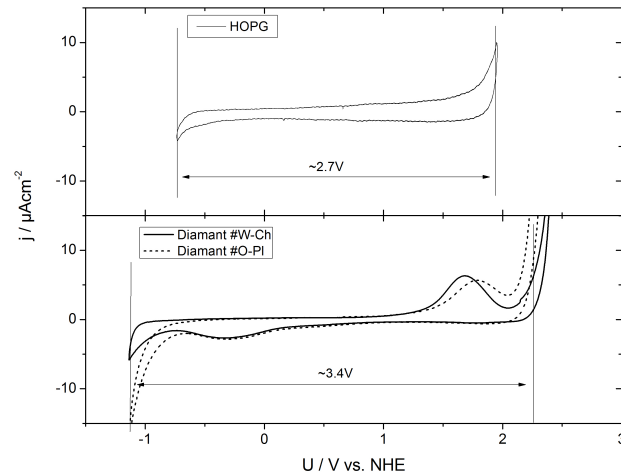


Abbildung 1: Zyklische Voltammogramme von HOPG (oben) und sauerstoffterminiertem Diamant (unten).

2.2 Präparation von Platin-Nanopartikeln

HOPG

Die Platin-Nanopartikel auf den Substrat-Oberflächen wurden mittels elektrochemischer Abscheidung selbst hergestellt. Dabei wird in einer elektrochemischen Zelle das in dem Salz K_2PtCl_6 enthaltene Platin mit Hilfe eines potentiostatischen Pulses gezielt reduziert. Je nach Länge und Überpotenzial des Pulses kann die Menge an abgeschiedenem Metall beliebig variiert werden. Diese Variation ist über große Bereiche von Edelmetallmengen und Partikelgrößen möglich, Partikel mit Radien von wenigen Nanometern bis zu Mikrometern können hergestellt werden.

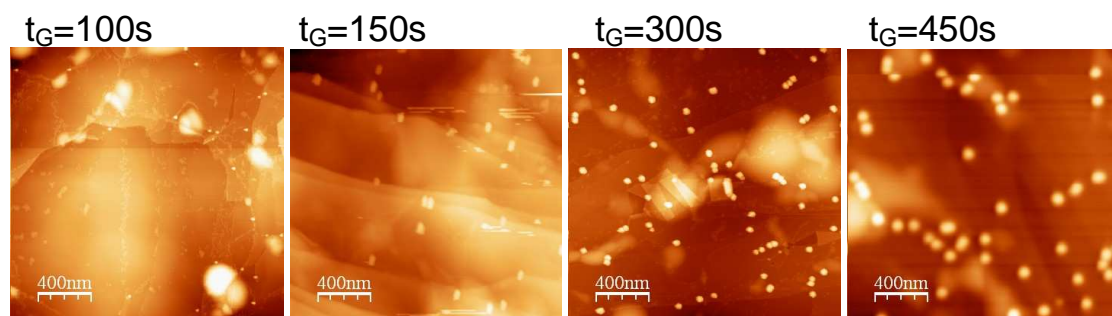


Abbildung 2: Abbildungen von Platinpartikel auf Graphit, aufgenommen mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie im tapping Modus. Die Abscheidebedingungen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Mit Hilfe der Doppelpulstechnik kann die Größe und Dichte der Nanopartikel noch gezielter gesteuert werden. Dabei geschieht die Abscheidung in zwei Schritten: während eines kurzen, tiefen Nukleationspulses bilden sich Nukleationskeime auf der Oberfläche, die während eines längeren Wachstumspulses mit niedrigerem Überpotenzial zu ihrer finalen Größe anwachsen. Partikelgröße und Partikeldichte lassen sich also getrennt voneinander direkt steuern. Durch

das langsame Wachstum der Nukleationskeime wird außerdem eine sehr gleichmäßige Größenverteilung der Partikel erreicht, wie in Abbildung 2 zu sehen ist.

Diamant

Für die Präparation der Platinpartikel auf Diamant wurde ebenfalls die potentiostatische Doppelpulsmethode benutzt, welche im vorigen Absatz beschrieben wurde. Allerdings mussten Abscheidepotenziale und -zeiten modifiziert werden, da die Diamantsubstrate trotz der hohen Dotierung noch die Eigenschaften eines Halbleiters aufweisen. Das Flachbandpotenzial des p-Halbleiters liegt bei etwa 2.5V vs. NHE, das heißt bei den Potenzialen der Abscheidung ist die Raumladungszone relativ groß (Abbildung 3). Der daraus resultierende Potenzialabfall muss mit einem größeren Abscheidepotenzial kompensiert werden.

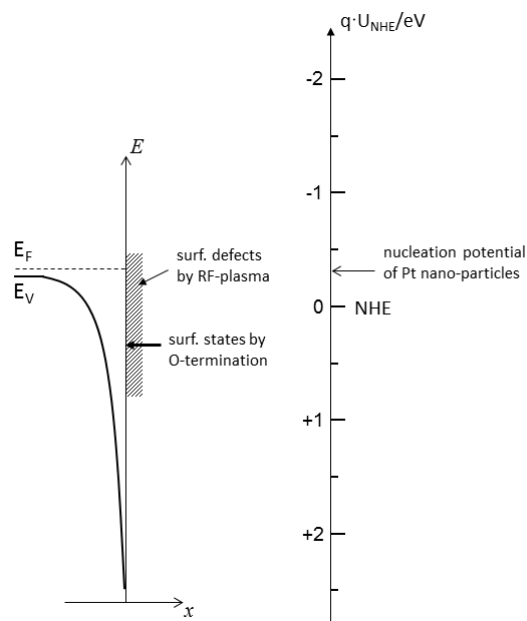


Abbildung 3: Energiediagramm der Diamantoberfläche beim Nukleationspotenzial der Platinabscheidung (aus [8]).

Die Potenziale und Zeiten zu den Abscheidungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Überpotenzial und Pulsdauer der Doppelpulse zur Abscheidung von Pt auf HOPG und Diamant

	Nukleationspuls		Wachstumspuls	
	Überpotenzial η_N	Pulsdauer t_N	Überpotenzial η_G	Pulsdauer t_G
HOPG	-730mV	500 μ s	-200mV	50s – 600s
Diamant	-1.1V	10ms	-500mV	25s - 250s

Einige Pt/Diamant-Oberflächen sind in Abbildung 4 gezeigt. Wie in Tabelle 1 zu sehen ist, wurden auch hier die Potenziale von Nukleationspuls und Wachstumspuls sowie die Nukleationszeit konstant gelassen, nur die Wachstumszeit wurde variiert. Daraus resultiert eine in etwa konstante Teilchenzahl bei mit der Wachstumszeit zunehmender Partikelgröße. Zwischen den unterschiedlich behandelten Proben sind leichte Unterschiede zu erkennen: während die mittlere Partikelgröße gleich bleibt, ist die Partikeldichte auf der Plasma-behandelten Oberfläche #O-PI bei sonst gleichen Abscheidebedingungen etwas größer. Wir

vermuten, dass das mit der veränderten elektronischen Struktur der Probe zusammenhängt. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, verursacht die Plasmabehandlung zusätzliche Zustände in der Bandlücke, welche eine höhere Tunnelrate von Elektronen durch die Bandlücke bei der Nukleation bewirken. Diese vergrößerte Tunnelrate bewirkt dann die vermehrte Entstehung von Nukleationskeimen [8].

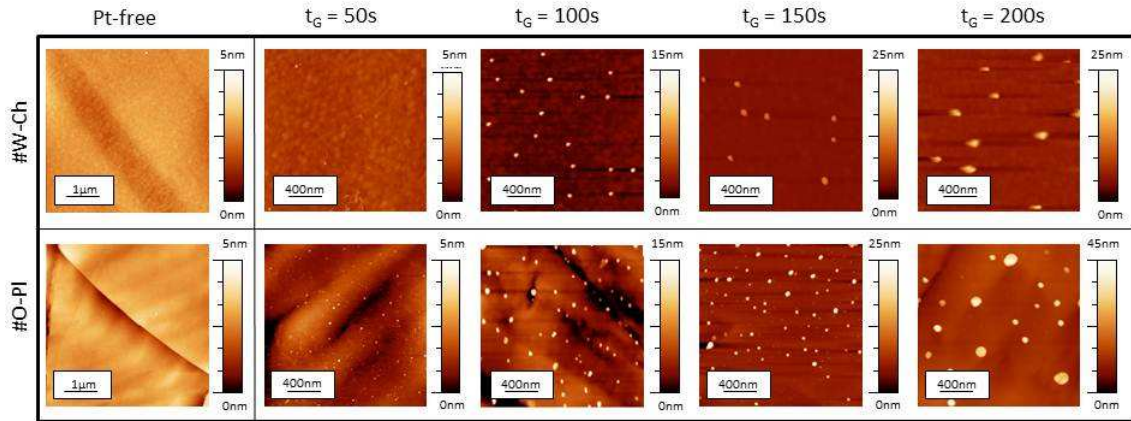


Abbildung 4: TM-AFM-Aufnahmen von Platin-Nanopartikeln auf Diamant bei verschiedenen Wachstumszeiten t_G zwischen 50s und 200s. Die übrigen Parameter sind in Tabelle 1 aufgelistet (aus [8]).

2.3 Reaktivität von Platin-Nanopartikeln auf Kohlenstoff-basierten Oberflächen

Pt/HOPG

Die mit Platin nanostrukturierten Kohlenstoff-Oberflächen wurden elektrochemisch auf ihre elektrokatalytische Aktivität bzgl. der Wasserstoffentwicklung untersucht. Dies geschah in Form von Polarisationskurven im Fall von Pt/HOPG (weitere Details siehe Zwischenbericht dieses Projektes). Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse im Vergleich mit Pt/Au(111) (Daten aus [1]).

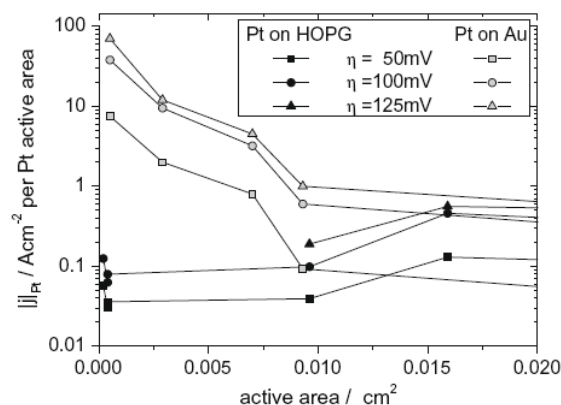


Abbildung 5: Stromdichten für die Wasserstoffentwicklung normiert auf die Platinoberflächen aufgetragen über der Bedeckung der Substrate (aus [9]).

Im Gegensatz zu den Pt-Partikeln auf Gold zeigen die Pt-Partikel auf HOPG keine erhöhte Aktivität für kleine Bedeckungen. Mit den Reaktivitätsmessungen der Platinpartikel auf

HOPG konnten wir damit zeigen, dass die erhöhte Aktivität im Falle von Platin und Palladium auf Gold-Oberflächen rein substratbedingt ist.

Pt/Diamant

Die Pt/Diamant-Proben wurden mit unterschiedlichen Methoden auf ihre Aktivität bzgl. Wasserstoffentwicklung und Wasserstoffoxidation untersucht. Unter anderem wurden potentiostatische Pulse angewandt, um den kinetischen Strom bei einem bestimmten Potenzial zu ermitteln. Bei dieser Methode wird der Strom zum Anfangspunkt des Pulses extrapoliert, um den rein kinetischen Strom (ohne kapazitive Beiträge oder Diffusionslimitierungen) zu ermitteln. Dies ist besonders wichtig im Falle der Wasserstoffoxidation, die langsame Diffusion und niedrige Konzentration der gelösten Wasserstoffmoleküle im Elektrolyten bewirkt bei den meisten Messmethoden sehr schnell eine Limitierung der gemessenen Ströme.

Die Ergebnisse der Pulsmessungen sind in Abbildung 6 dargestellt. Hier zeigt sich für beide Reaktionen eine deutliche Abhängigkeit der geometrischen Stromdichte von der Platinbedeckung (Abbildung 6, links). Für die auf die aktive Platinoberfläche normierten Stromdichten (Abbildung 6, rechts) zeigt sich dagegen wieder keine Abhängigkeit von der Bedeckung. Damit ergibt sich dasselbe Ergebnis wie für die Wasserstoffentwicklung an den Pt/HOPG-Substraten: die Platinpartikel verhalten sich wie ausgedehnte Platinoberflächen, es liegen also keine Größeneffekte vor.

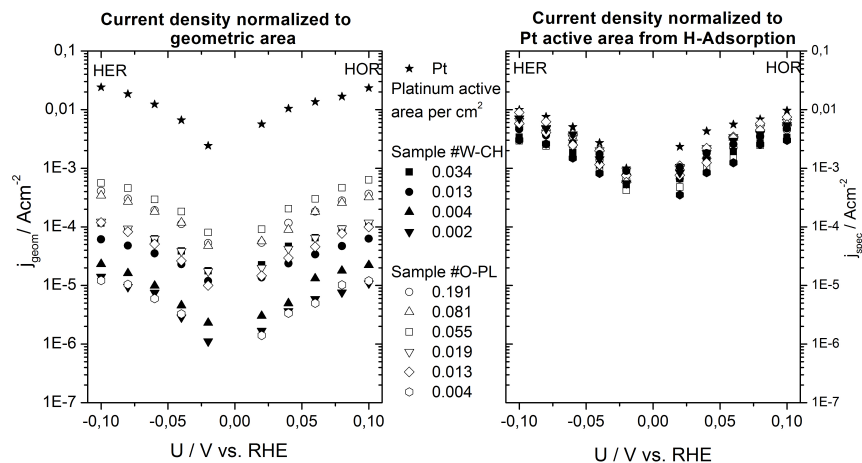


Abbildung 6: Stromdichten für verschiedene Bedeckungen von Platin auf Diamant, normiert auf die Substratoberfläche (links), bzw. auf die Platinoberfläche (rechts).

Im Vergleich der unterschiedlich behandelten Oberflächen #W-Ch und #O-Pl zeigt sich ebenfalls kein Unterschied in der Aktivität. Dies ist noch einmal deutlicher in Abbildung 7 zu sehen, wo die spezifischen Stromdichten bei den Überpotenzialen $\eta=100\text{mV}$ und $\eta=-100\text{mV}$ aufgetragen sind.

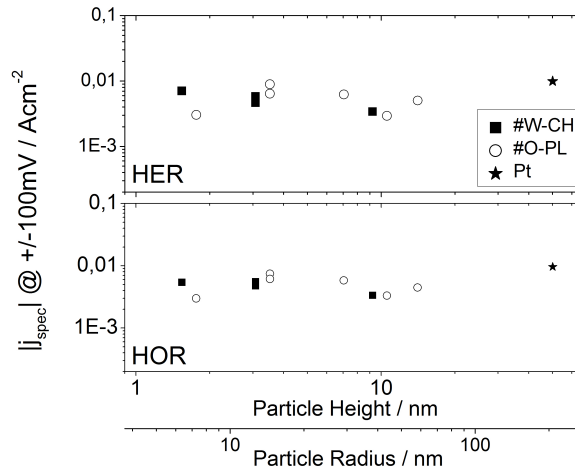


Abbildung 7: Stromdichten @ 100mV / -100mV über der Bedeckung von Platin auf Diamant, normiert auf die Substratoberfläche. Als zweite x-Achse ist der errechnete Partikelradius aus den AFM-Bildern hinzugefügt.

Trotz der rauen Oberfläche und der vergleichsweise hohen Stabilität werden die Platinpartikel also nicht vom Diamant-Substrat beeinflusst. Dies ist wahrscheinlich mit der sehr unterschiedlichen Struktur von Substrat und Metallpartikeln zu begründen: während die Platinpartikel ein flächenzentriert-kubisches (fcc) Gitter bilden, sind die Kohlenstoffatome im Diamant in einer engen Diamantstruktur angeordnet. Ein epitaktisches Wachstum ist daher sehr unwahrscheinlich.

2.4 Präparation von Gold-Nanopartikeln

Gold-Nanopartikel auf HOPG und Diamant wurden ähnlich wie die Platin-Nanopartikel hergestellt. Dabei wurde die potentiostatische Doppelpulsmethode angewandt und eine Lösung mit 0.5mM HAuCl_4 verwendet. Die Parameter der Abscheidung sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Überpotenzial und Pulsdauer der Doppelpulse zur Abscheidung von Pt auf HOPG und Diamant

	Nukleationspuls		Wachstumspuls	
	Überpotenzial η_N	Pulsdauer t_N	Überpotenzial η_G	Pulsdauer t_G
HOPG	-1.2V	1ms	-75mV	0.1s – 100s
Diamant	-1.3V	10ms	-260mV	2s -150s

Abbildung 8 zeigt Au/HOPG-Oberflächen mit unterschiedlichen Partikelgrößen. Auch hier sind die Partikel gleichmäßig verteilt und weisen eine homogene Größenverteilung auf. Die Partikelgrößen bewegen sich im Bereich zwischen 30nm und 4nm. Kleinere Partikel konnten wir auch mit kürzeren Wachstums- und Nukleationspulsen nicht erreichen. Wahrscheinlich sind kleinere Partikel auf der HOPG-Oberfläche nicht stabil: Gold ist bekannt für seine hohe Mobilität, so könnten kleine Partikel sich zum Beispiel über Ostwald-Reifung das Material an größere Partikel abgeben und sich so auflösen.

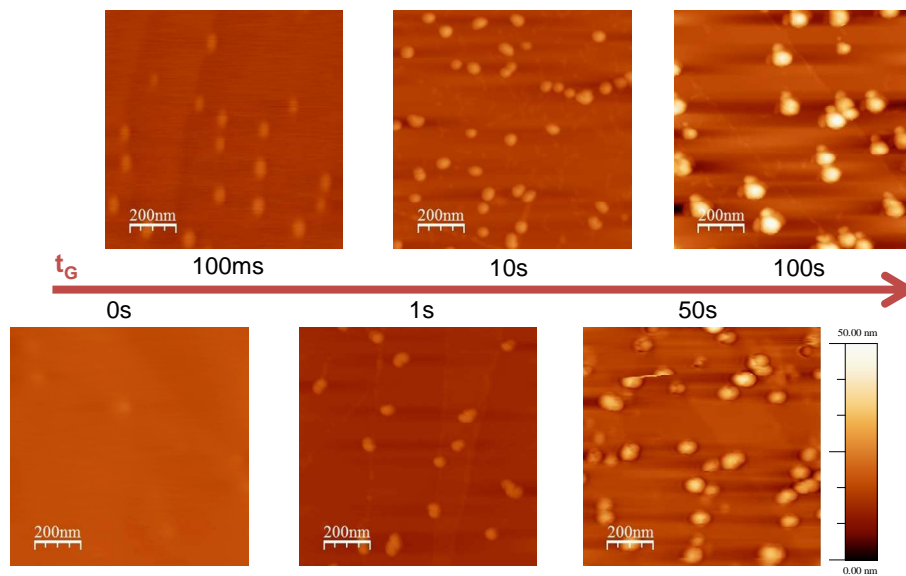


Abbildung 8: Au-Nanopartikel auf HOPG, aufgenommen mit AFM im tapping Modus. Die Parameter der Abscheidung sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Durch die höhere Stabilität von Metall-Partikeln auf der Diamant-Oberfläche könnten hier auch kleinere Partikel stabil sein. Erste Untersuchungen bestätigen dies und zeigen sehr kleine Partikel mit Größen bis zu 1nm.

2.5 Aktivität von Gold-Nanopartikeln

Die Au/HOPG- und Au/Diamant-Oberflächen wurden auf ihre Aktivität bzgl. der Wasserstoffentwicklung, der Sauerstoffreduktion und der CO-Oxidation (nur Au/HOPG) untersucht. Dafür wurde der Elektrolyt mit dem jeweiligen Gas gesättigt und dann der Strom bei verschiedenen Potenzialen gemessen. Die Ergebnisse für Pt/HOPG sind in Abbildung 9 zu sehen. Die spezifischen Stromdichten sind für verschiedene Potenziale über der Bedeckung aufgetragen. Da bei der Doppelpulsabscheidung die Anzahl der Partikel konstant bleibt, ist mit kleiner werdender Bedeckung auch die Partikelgröße kleiner. Der Einfluss der Partikelgröße ist für die verschiedenen Reaktionen unterschiedlich. Bei der Wasserstoffentwicklung ist die spezifische Stromdichte konstant, selbst für sehr kleine Partikel. Wir können also keinen Größeneffekt beobachten, die Nanopartikel sind genauso aktiv wie eine ausgedehnte Goldoberfläche. Bei der Sauerstoffreduktion dagegen sehen wir einen Effekt: für kleiner werdende Bedeckung wird die spezifische Stromdichte größer, das heißt kleinere Partikel sind katalytisch aktiver bzgl. dieser Reaktion. Dies ist in Übereinstimmung mit Literaturdaten, welche ebenfalls eine höhere Aktivität bzgl. der Sauerstoffreduktion für kleine Partikel-Größen zeigen [3, 4]. Bei der CO-Oxidation sehen wir keine Größeneffekt. Allerdings muss man bei allen drei Ergebnissen bedenken, dass signifikante elektronische Veränderungen durch die Partikelgröße oft erst bei Größen <4nm auftreten, also für kleinere Partikel als die von uns untersuchten.

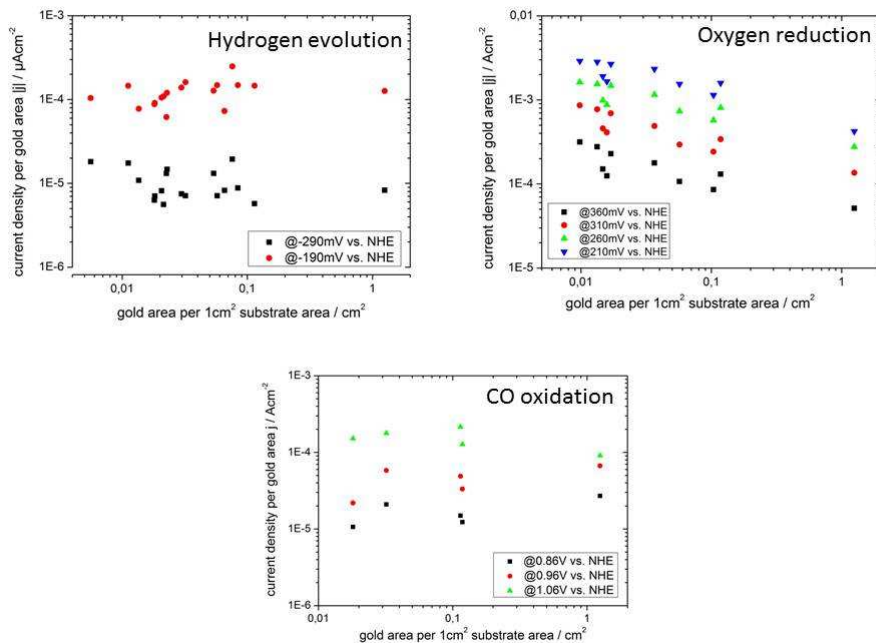


Abbildung 9: Spezifische Stromdichten für die Wasserstoffentwicklung, die Sauerstoffreduktion und die CO-Oxidation bei verschiedenen Potenzialen über der Bedeckung.

2.6 Monte-Carlo-Simulationen zur Diffusion

Das Problem der Diffusionslimitierungen der Ströme wurde in den vorherigen Absätzen wiederholt angesprochen: Für schnelle Prozesse beschränkt die Diffusion im Elektrolyt in vielen Fällen den Antransport der Edukte und damit die Umsetzung von Stoffen an den Elektroden. Eine Lösung der Diffusionsgleichung für den Grenzfall einer planaren, unendlich ausgedehnten Katalysatoroberfläche sowie für ein sehr kleines Teilchen zeigt, dass der Massentransport zu dem einzelnen Teilchen sehr viel effizienter abläuft als im Falle der planaren Oberfläche. Die theoretische, durch Diffusion limitierte Oberflächen-spezifische Stromdichte ist also für einzelne kleine Teilchen sehr viel größer als für massive Oberflächen. Dies wird zum Beispiel in technischen Katalysatoren genutzt: dort werden sehr kleine Katalysatorpartikel auf porösen Substraten geträgert.

Für mehrere Katalysatorpartikel auf einer Oberfläche liegt eine Situation zwischen den beiden Grenzfällen vor: je nach Abstand zwischen den Teilchen überlappen sich die Verarmungszonen um die Katalysatorpartikel und bilden in einem gewissen Abstand eine planare Verarmungsfront, was bedeutet, dass die Diffusion die Umsetzung der Edukte an den Katalysatorpartikel beschränkt. Mit den Monte-Carlo-Simulationen soll genau dieser Fall untersucht werden, mit dem Ziel, eine optimale Verteilung der Teilchen (Teilchengröße und mittlerer Teilchenabstand) auf der Oberfläche zu ermitteln. Als Test für die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 10 Daten aus der Simulation (Punkte) für ein einzelnes isoliertes Teilchen gezeigt. Die Ergebnisse stimmen qualitativ sowie quantitativ sehr gut mit der analytischen Lösung der Diffusionsgleichung (durchgezogene Linie) überein.

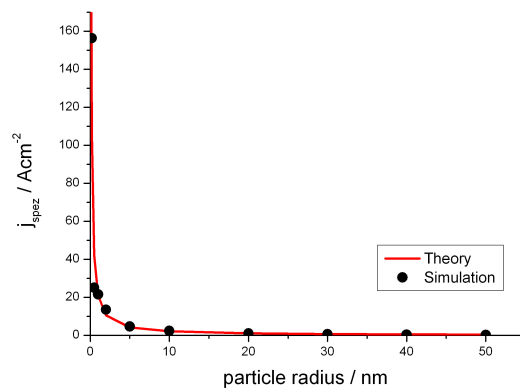


Abbildung 10: Diffusionslimitierte Stromdichte für isoliertes halbkugelförmiges Teilchen in Abhängigkeit vom Radius, Vergleich Theorie und Ergebnisse der Simulation

Abbildung 11 zeigt Ergebnisse für die diffusionslimitierte Stromdichte bei verschiedenen Verteilungen von Teilchen auf inerten Oberflächen. Die unterschiedlichen Verteilungen (kubisches Gitter, hexagonales Gitter, zufällig verteilte Teilchen) zeigen dabei ein sehr ähnliches Verhalten: die spezifische diffusionslimitierte Stromdichte (unten rechts) verringert sich sehr stark schon bei einer Bedeckung von wenigen Prozent. Ein Vergleich der Daten durch analytische Lösung der Diffusionsgleichung ist in diesem Fall nicht möglich.

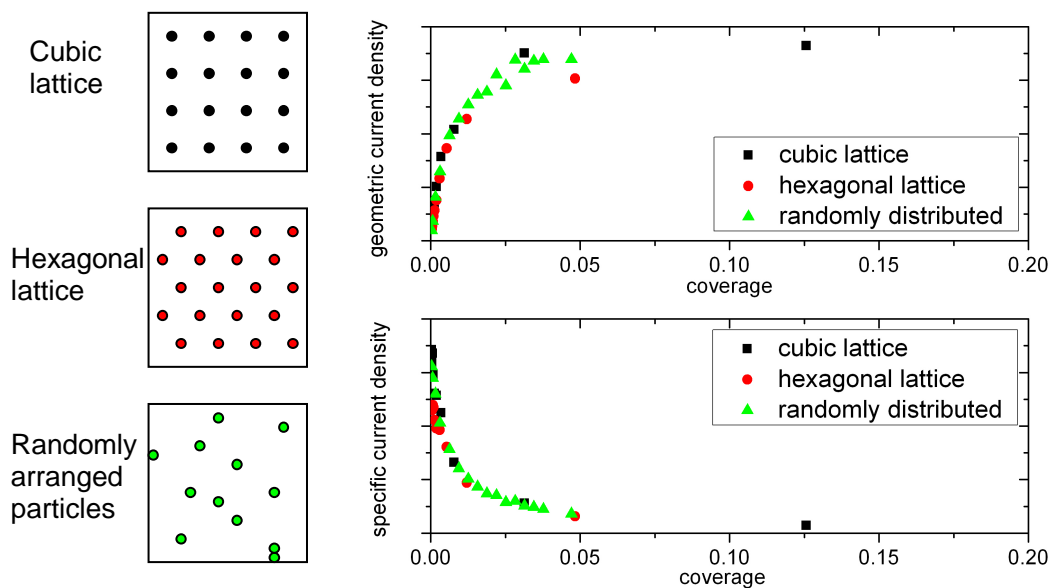


Abbildung 11: Diffusionslimitierte Stromdichte für verschiedene Bedeckungen jeweils für hexagonal und kubisch angeordnete, sowie zufällig verteilte Teilchen.

Referenzen

1. Wolfschmidt, H., R. Bussar, and U. Stimming, *Charge transfer reactions at nanostructured Au(111) surfaces: influence of the substrate material on electrocatalytic activity*. J. Phys. Condens. Matter, 2008. **20**(37): p. 374127.
2. Haruta, M., *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*. Catalysis Today, 1997. **36**(1): p. 153-166.
3. El-Deab, M.S. and T. Ohsaka, *An extraordinary electrocatalytic reduction of oxygen on gold nanoparticles-electrodeposited gold electrodes*. Electrochemistry Communications, 2002. **4**(4): p. 288-292.
4. El-Deab, M.S., T. Okajima, and T. Ohsaka, *Electrochemical reduction of oxygen on gold nanoparticle-electrodeposited glassy carbon electrodes*. Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150**(7): p. A851-A857.
5. Pandelov, S. and U. Stimming, *Reactivity of monolayers and nano-islands of palladium on Au(111) with respect to proton reduction*. Electrochim. Acta, 2007. **52**(18): p. 5548-5555.
6. Meier, J., H. Kleine, and U. Stimming, *Investigations of the stability of palladium clusters supported on gold*. Surf. Sci., 2005. **597**(1-3): p. 127-132.
7. Meier, J., et al., *Nano-scale effects in electrochemistry*. Chem. Phys. Lett., 2004. **390**(4-6): p. 440-444.
8. Brülle, T., et al., *Catalytic activity of platinum nanoparticles on highly boron-doped and 100-oriented epitaxial diamond towards HER and HOR*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(28): p. 12883-12891.
9. Brülle, T. and U. Stimming, *Platinum nanostructured HOPG - Preparation, characterization and reactivity*. J. Electroanal. Chem., 2009. **636**(1-2): p. 10-17.

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit diesem Projekt

Tine Brülle, Andrej Denisenko, Hadwig Sternschulte, Ulrich Stimming: Catalytic activity of platinum nanoparticles on highly boron-doped and 100-oriented epitaxial diamond towards HER und HOR, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, **13**, 12883-12891