

MAX-BUCHNER-FORSCHUNGSSTIFTUNG

Jahresbericht zur 2. Förderperiode 2011/2012

Kennziffer 2877

**Katalysatorherstellung und Beschichtung zur Anwendung
für die elektrochemische Aktivierung von CO₂ im
Mikroreaktor**

Dipl.-Chem. Andrea Inan, Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm

Institut für Technische Chemie

Universität Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	1
2	Zusammenfassung	1
3	Katalysatoren im elektrochemischen Mikroreaktor	2
3.1	Geträgerte Metallkatalysatoren	2
3.2	Katalysatorsynthese	4
3.3	Katalysatoren zur elektrochemischen CO ₂ -Reduktion	4
4	Elektrodenherstellung	6
5	Katalysatorsynthese und Charakterisierung	9
5.1	Vorbehandlung.....	9
5.2	Herstellung der geträgerten Metallkatalysatoren	9
5.3	Charakterisierungsmethoden der hergestellten Katalysatoren	10
6	Verfahren zum Beschichten	11
6.1	Trocksprüh-Beschichtungsverfahren am DLR	12
6.2	Nassverfahren.....	13
7	Auswertung	14
8	Anwendung	27
9	Literaturverzeichnis	29

Katalysatorherstellung und Beschichtung zur Anwendung für die elektrochemische Aktivierung von CO₂ im Mikroreaktor

1 Abstract

Die elektrochemische Aktivierung des thermodynamisch „wertlosen“ CO₂ und die Nutzung des Kohlenstoffs als C1-Baustein ist Gegenstand der Untersuchungen. Dabei gelten für die stoffliche Nutzung von CO₂ die Kriterien der Energie- und CO₂-Bilanz des Prozesses, der generierten Wertschöpfung, der Prozessalternativen und Produkteigenschaften. Insbesondere die Entwicklung eines selektiv arbeitenden Katalysators ist für den technischen Einsatz unerlässlich. Mit Hilfe eines entsprechend angelegten Potentials und je nach Katalysator, wird das CO₂ an der Kathodenseite des kontinuierlich betriebenen elektrochemischen Mikroreaktors reduziert und in Anwesenheit von Protonen zu möglichen Produkten wie HCOOH, CO, CH₄, CH₂H₆, etc. reagieren. Die Produktpalette der elektrochemischen CO₂-Reduktion ist groß und die Selektivität hängt von verschiedenen Faktoren wie Katalysator, Elektrolyt, pH, Potential, etc. ab, deren Einflüsse noch nicht vollständig aufgeklärt sind. In diesem Projekt sollen unterschiedliche Reaktortypen und Katalysatoren zur elektrokatalytische CO₂-Umsetzung untersucht werden. Das langfristige Ziel der Arbeit soll die großtechnische Umsetzung des Verfahrens zur Herstellung von Ameisensäure (Methansäure) sein.

2 Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieses Berichts liegt auf der Herstellung der Katalysatoren und deren Kontaktierung im Reaktionssystem zur elektrochemischen Reduktion von CO₂. Die Untersuchungen an den hergestellten Katalysatoren finden an unterschiedlichen Reaktordesigns statt. Reaktordesign 1 entspricht dabei der Anordnung einer Polyelektrolytmembran (PEM) – Brennstoffzelle mit festem Elektrolyten, befeuchtete Reaktionsgas CO₂ / H₂ und Reaktionstemperatur von 80 °C. In Reaktordesign 2 wird eine Gasdiffusionselektrode eingesetzt. Diese wird von der hydrophoben Seite mit CO₂-Gas umspült und von der Katalysatorseite mit flüssigem Elektrolyten durchflossen. Gas,

Flüssigkeit und Katalysator steht im Inneren dieser Elektrode ein größerer Reaktionsraum zur Verfügung, welches eine höhere Produkt- und Stromausbeute verspricht. Reaktordesign 3 entspricht einer Modifizierung von Design 2. Der Vorteil besteht darin, dass sowohl der flüssige Elektrolyt als auch Temperatur variiert werden können. Die Einbringung des Katalysators in Reaktor 1 kann über die Membran erfolgen. Dies wurde bereits in der ersten Förderperiode untersucht. Kommerziell erhältliche kohlegeträgerte Katalysatoren wie Gold oder Kupfer wurden zur elektrochemischen CO₂-Reduktion eingesetzt. Es konnten nur sehr geringe Ausbeuten und Selektivitäten erreicht werden, das Hauptprodukt war H₂. Optimierungen bezüglich des Katalysators, der Prozessführung und Katalysatorbeschichtung mussten erfolgen. Der folgende Bericht beschreibt die Arbeiten der zweiten Förderperiode (Juli 2011 - Juni 2012). Die Herausforderung in dieser Arbeit bestand darin, geeignete Katalysatoren für die kathodische CO₂-Umsetzung zu synthetisieren und zu kontaktieren. Dabei musste auf die Wahl eines geeigneten Trägers und CO₂-reduzierendes Metalls zur Herstellung von Ameisensäure geachtet werden. Unterschiedliche Syntheserouten wurden erprobt, mit dem Ziel einer feinen Verteilung des Metalls auf dem Träger. In diesem Bericht werden nur die erfolgreichen Syntheserouten beschrieben. Die Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren erfolgte über ICP/OES, N₂-Physisorption, XRD und REM. Beim Katalysatorsprühen auf das jeweilige Substrat musste auf eine gleichmäßige Beladung geachtet werden. Die Wahl des richtigen Additivs spielte eine wichtige Rolle bezüglich der Haftung des Pulvers auf dem Substrat. Ziel war es, homogene dünne und auch poröse Schichten herzustellen. Die hier durchgeführten Herstellungsverfahren erfolgten in Zusammenarbeit mit dem Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt¹.

3 Katalysatoren im elektrochemischen Mikroreaktor

3.1 Geträgerte Metallkatalysatoren

Geträgerte Katalysatoren erlauben eine feine Verteilung und Stabilisierung von kleinen Metallpartikeln. Im Vergleich zu entsprechenden Vollelektroden, bietet das Aufbringen von Katalysatoren auf ein elektronisch leitfähiges Substrat einen größeren Zugang zu katalytisch aktiven Atomen an. Dies sorgt für eine Verbesserung der katalytischen

Aktivität und Stabilität. Kohlenstoffbasierende Materialien erweisen sich in der elektrokatalytischen Anwendung als geeignete Trägermaterialien, da sie den nötigen Anforderungen entsprechend. Diese wären^{2 3}:

- große spezifische Oberfläche
- gute elektrische Leitfähigkeit
- hohe Korrosionsbeständigkeit

An der Oberfläche der Kohlenstoffelektroden laufen die elektrochemische Reaktionen in ähnlicher Weise ab wie an den Vollelektroden, weshalb sie in elektrochemischen Synthesen eingesetzt werden^{Fehler! Textmarke nicht definiert.}. Der derzeit marktführende Träger ist das Vulcan XC72R und wird in 80% der Elektrokatalysatoren in der Brennstoffzelle eingesetzt. Hierbei handelt es sich um eine Art von Schwarzkohle, hergestellt von Cabot Corporation in den USA. Die BET-Oberfläche beträgt 250 m²/g, die Leitfähigkeit liegt bei 2,77 S/cm und der Anteil von Meso-und Makroporen beträgt 54%⁴. Letzte ist entscheiden für die Aktivität des Trägers. Mikroporöse Materialien schränken die Nutzung des Drei-Phasen-Grenzgebiets ein und zu viele Makroporen sorgen für eine kleinere spezifische Oberfläche.

Obwohl die Struktur der eingesetzten Kohle durchaus die Dispersität des Metalls verbessern kann, sind die meisten Anwendungen auf wenige Kohlematerialien beschränkt. Zur Verbesserung der elektrochemischen Aktivität und Stabilität der der Katalysatoren wurden in den letzten Jahren neue Kohlenstoffmaterialien wie Nanoröhrchen und Fullerene⁴ als Träger für die elektrochemische Anwendung getestet. Diese Materialien bieten eine Vielseitigkeit im Bilden von Porengrößen und –verteilung. Es erfolgen jedoch noch Grundlagenforschungen, weshalb sie großtechnisch noch nicht eingesetzt werden^{3,4}.

3.2 Katalysatorsynthese

Wichtig für die Abscheidung des Katalysatormaterials auf dem Träger ist eine einheitliche Dispersion der aktiven Phase auf dem Trägermaterial. Dabei können unterschiedliche Herstellungstechniken durchgeführt werden. Viele Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffgeträgerten Metallkatalysatoren beruhen auf der Reduktion von anorganischen Metallverbindungen (Precursor). Die (Nano)metallpartikel werden dabei entweder direkt bei der Synthese auf einem Trägersubstrat abgeschieden oder aus einer Lösung gefällt. Zur Erreichung eines guten Katalysator – Benetzungsgrades wird eine homologe Beladung des Trägermaterials angestrebt. Wichtig für die Abscheidung des Katalysatormaterials auf dem Träger ist eine einheitliche Dispersion der aktiven Phase auf dem Trägermaterial. Dabei können unterschiedliche Herstellungstechniken durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde die *Diffusionsimprägnierung* gewählt, welches die Adsorption einer Flüssigphase (Metallsalzlösung) durch eine feste Phase (Kohleträger) beschreibt.

Daher wird im ersten Schritt der Ruß in Wasser suspendiert und anschließend mit der wässrigen Metallsatzlösung versetzt.

Die Abscheidung wird durch zwei Phänomene bestimmt⁵:

- Diffusion der Metallmetallsalzlösung in die Poren des Kohleträgers und
- Adsorptionskapazität der Supportoberfläche,

Zur Reduktion der Metallkationen gibt man zum Schluss eine wässrige Lösung des entsprechenden Reduktionsmittels (z.B. Natriumborhydrid-Lösung) hinzu. Nach der Reduktion wird das überschüssige Lösungsmittel durch Filtration bzw. Zentrifugation vom festen Kohlenstoffträger getrennt und im Ofen bei 120 °C getrocknet.

3.3 Katalysatoren zur elektrochemischen CO₂-Reduktion

Die Produktselektivität der elektrochemische CO₂ Reduktion hängt vom Katalysatormaterial, von der Reaktandenkonzentration, dem Elektrodenpotential und

dem Elektrolyten ab. Der Reaktionsmechanismus ist sehr komplex und z.T. auch noch nicht vollständig aufgeklärt⁶.

Vorausgehende Arbeiten vieler Forscher untersuchten den Einfluss des Katalysatormaterials auf die Produktselektivität^{6,7}. Verschiedene Metalle wurden unter denselben Versuchsbedingungen auf ihr elektrochemisches CO₂-Reduktionsvermögen untersucht und ausgewertet. Es konnte gezeigt werden, dass die Produktselektivität durch die Wahl des Katalysatormaterials gesteuert werden kann. Dabei lassen sich die Metalle in insgesamt vier Gruppen einteilen⁶.

1. Gruppe: Pb, Hg, In, Sn, Cd

Diese Metalle besitzen eine hohe Überspannung für die H₂-Bildung. Die CO-Adsorptionseigenschaften sind sehr gering, weshalb die Stabilisierung des CO₂⁻ Radikalanions sehr schwach ist. Das bei diesen Metallen gebildete Hauptprodukt ist Ameisensäure bzw. Formiat.

2. Gruppe: Au, Ag, Zn

Diese Metalle besitzen eine mittlere Überspannung für die H₂-Bildung. Sie haben ein schwaches CO-Adsorptionsvermögen, wodurch ein CO-Bindungsbruch bei diesen Metallen möglich ist. Jedoch desorbiert das CO-Molekül von der Metalloberfläche, was dazu führt, dass hierbei hauptsächlich CO als Hauptprodukt gebildet wird.

3. Gruppe: Ni, Fe, Ti, Pt

Die Metalle der dritten Gruppe haben eine geringe H₂-Überspannung, weshalb H₂ auch als Hauptprodukt entsteht. Die Metalle haben aber auch eine starke CO-Adsorptionsaffinität. Bei erhöhtem CO₂-Druck können Produkte wie CO und HCOOH entstehen.

4. Gruppe: Cu

Kupfer ist einzigartig unter allen bis heute untersuchten Metallen. Über das gebildete CO als Zwischenprodukt können signifikante Mengen von Methan, Ethen, etc. erzeugt werden. Da Methan und Ethen unterschiedliche Potentiale besitzen und zudem mit dem

pH – Wert variieren, werden in der Literatur unterschiedliche Reaktionsmechanismen für das adsorbierte CO vorgeschlagen^{6,8}.

Die Arbeiten von Azuma et. al⁹ zur elektrochemischen CO₂-Reduktion an insgesamt 32 Metallen unter gleiche Bedingungen (-2,2 V SHE, 0,05 M KHCO₃, RT) können als Roadmap für die elektrokatalytische CO₂-Reduktion betrachtet werden.

4 Elektrodenherstellung

Die Elektroden bilden die aktiven Bestandteile des elektrochemischen Reaktors. Sie weisen unterschiedliche Bauweisen auf, je nachdem welche Reaktion, welcher Reaktortyp und/oder welcher Elektrolyt verwendet werden

In dieser Arbeit werden zwei Art von Elektrodendesigns verwendet: die Elektroden-Membran-Einheit und Gasdiffusionselektroden.

Elektroden-Membran-Einheit (MEA)

Die Einheit aus Membran und Katalysatorschichten wird als Membran-Elektroden-Einheit (engl.: *Membrane-Electrode-Assembly (MEA)*) bezeichnet, einem Verbund aus Elektrode und protonenleitender Membran, welches in Abb. 1 gezeigt ist¹⁰.

Die Nafion-Membran erfüllt zwei Funktionen: Sie dient in Form eines Festelektrolyts der Protonenleitfähigkeit und gleichzeitig als elektronisch nichtleitend Separator zwischen Anode und Kathode. Dadurch wird der direkte Durchtritt von Elektronen durch die Membran verhindert und ein elektrischer Kurzschluss vermieden werden.

Die Katalysatorschicht (CL) muss relativ dünn aufgebracht werden, damit folgende Verluste minimiert werden:

- a) Diffusionsrate der Protonen innerhalb der Katalysatorschicht
- b) Massentransferrate der Reaktanden und gebildeten Produkten zu und aus den aktiven Zentren hinaus.

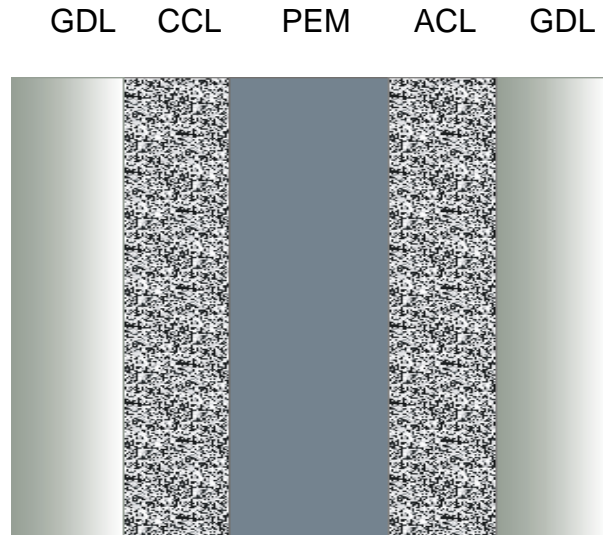


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Katalysatorschicht. GDL: gas diffusions layer, CCL: cathode catalyst layer, PEM: proton exchange membrane, ACL: anode catalyst layer¹⁰.

PTFE und ionisch leitfähige Polymere wie z.B. Nafion werden in den meisten Fällen als Bindermaterial in der Katalysatorschicht verwendet. Neben der mechanischen Stabilisierung der Katalysatorschicht erfüllt dieses Polymer auch die Funktion des Protonentransports aus der Katalysatorschicht zur Membran bzw. umgekehrt. Der Anteil von Bindermaterialien betrifft gleichzeitig die Gasdurchlässigkeit, katalytische Aktivität und die Ionenleitfähigkeit. Aus diesem Grund ist es wichtig, den geeigneten Binderanteil zu finden, um eine bessere Funktion zu erhalten.

Die Gasdiffusionslage (GDL) wird durch ein hydrophobes Kohlenstoffpapier dargestellt. Sie dient neben der elektrischen Kontaktierung der Elektroden (Katalysatorschicht) auch der Gasverteilung der Reaktionsgase und dem Abtransport von Reaktionsprodukten. Die erste Schicht der Gasdiffusionslage liegt flächig am Gasverteiler an, der aus feinen Kanälen besteht. Die können entweder auf einer Platte oder am Gehäuse der Zelle eingefräst sein. Über die Gaskanäle werden die Reaktionsgase zugeführt und die entstehenden Reaktionsprodukte abgeführt. Des Weiteren dient diese poröse Elektrode dazu, die Katalysatorschicht zu schützen und zu positionieren.

Gasdiffusionselektroden

Das charakteristische an Gasdiffusionselektroden ist die Tatsache, dass hier flüssige, feste und gasförmige Phase vorliegen. Demnach ist ein besonderer Aufbau notwendig, welcher in Abb. 3 dargestellt ist.

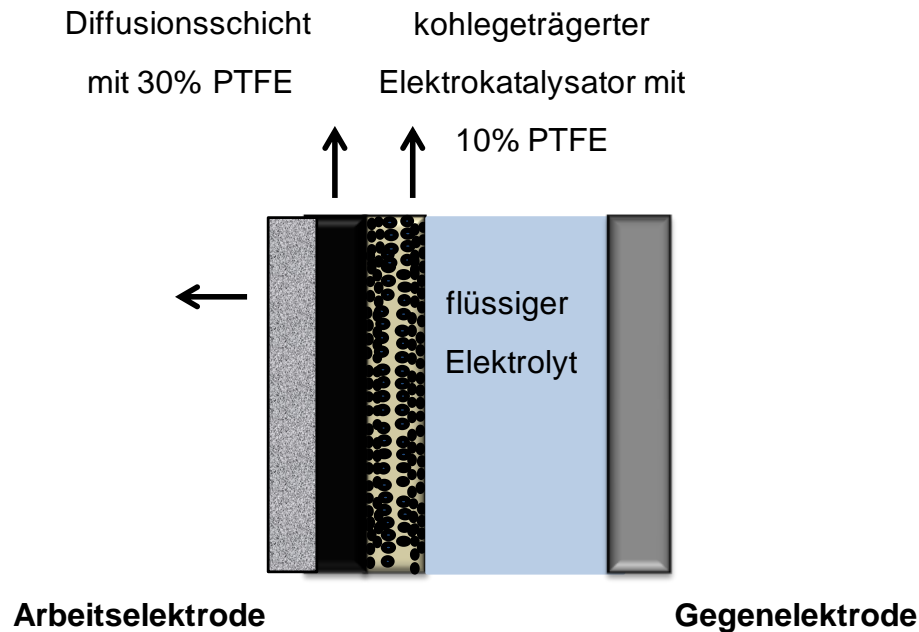


Abbildung 2: Prinzipieller Aufbau einer Gasdiffusionselektrode als Arbeitselektrode.

Der Stromkollektor besteht aus einem Stahlnetz und dient neben der mechanischen Stabilisierung zur Kontaktierung mit dem äußeren Leiterkreis. Die Diffusionsschicht dient der Gasverteilung und muss damit eine hohe Gasdurchlässigkeit gewährleisten⁴. Damit diese Schicht nicht durch den wässrigen Elektrolyten geflutet wird, wird die erforderliche Hydrophobizität durch die Zugabe von PTFE geregelt.

Am Elektrokatalysator findet die elektrochemische Reaktion statt. Dieser wird ebenfalls mit einem geringen Anteil PTFE versetzt. Dies dient dazu, dass der Transport der Reaktanden aus dem Gasraum zu den Katalysatorpartikeln erleichtert wird. Das Optimum an PTFE wurde durch Messungen der Reaktionsrate von CO_2 durch Ikeda et al.¹¹ bestimmt. Die maximale CO_2 -Reduktionsrate erhielten sie bei 30% PTFE

in der Gasschicht und 10% PTFE in der Reaktionsschicht. Demnach wurden diese Anteile in den eigens hergestellten GDEs verwendet.

5 Katalysatorsynthese und Charakterisierung

5.1 Vorbehandlung

Durch die Vorbehandlung des Trägermaterials mit 10 M HNO₃ wurden Säurezentren wie Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen geschaffen, welche die Adsorptionseigenschaften des Trägers verbessern sollen⁵. Des Weiteren können etwaige Verunreinigungen im Ruß-Material durch die Säurebehandlung herausgelöst werden.

Die Vorbehandlung des leitfähigen Rußes Vulcan CX-72 mit HNO₃ als oxidierende Säure wurde nach der Vorschrift von X. Yu et al¹² durchgeführt. Hierzu wurden 30 g Vulcan CX-72 in einem Mörser pulverisiert und über Nacht bei 60°C in 500 ml 10 M Salpetersäure gerührt. Anschließend wurde der Feststoff durch Zentrifugieren vom Filtrat getrennt. Der Rückstand wurde mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknung der Zentrifugenbecher bei 80 °C, wurde der zusammengeballte Feststoff im Mörser pulverisiert und über Nacht bei 120 °C im Offen getrocknet.

5.2 Herstellung der geträgerten Metallkatalysatoren

Die Herstellung der metallgeträgerten Katalysatoren erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Neto et al.¹³. Als Beladung des Kohleträgers wurden 20 Gew. % Metallanteil gewählt.

Zu einer Metallsalzlösung in 250 ml bidestilliertem Wasser und 250 ml 2- Propanol wurden unter starkem Rühren 10 g Vulcan CX-72 zugegeben und 2 h gerührt. Danach wurde das Gemisch für 20 Minuten ins Ultraschallbad gestellt. Die Reduktion des Metalls erfolgte über eine kalte Natriumborhydrid-Lösung, die tropfenweise unter Rühren zugegeben wurde. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und anschließend in einer entsprechenden Vakuum-Filtervorrichtung mit 0,2 µm Filtermembran filtriert und neutral gewaschen. Das erhaltene Pulver wurde für 24 h bei 120°C getrocknet.

5.3 Charakterisierungsmethoden der hergestellten Katalysatoren

Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der Proben wurde mit Hilfe der Mehrpunkt-Methode nach Brauner-Emmett-Teller (BET) berechnet. Dafür wurden 50 mg des zu analysierenden Trägers für 16 h bei 180 °C im Vakuum vorbehandelt. Für die N₂-Physisorption wurde eine Autosorb-3B der Firma Quantachrome verwendet. Die Porengrößenverteilung wurde über die Barrett-Joyner-Halenda-Methode (BJH) aus dem Desorptionszweig bestimmt. Die Multipoint-Methode (Mehrpunkt-Methode) wurde für die Berechnung der Brunauer-Emmett-Teller-Oberfläche (BET) verwendet. Der p/p_0 -Bereich betrug dabei 0,99.

Bestimmung des Metall-Gehalts

Zur Bestimmung des Metall-Gehalts wurden die hergestellten Katalysatoren mittels optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP/OES) charakterisiert. Dafür wurden ca. 40 mg der jeweiligen Probe mit 2 cm³ 10 %iger Flusssäure in 2 cm³ H₂O und 4 cm³ Königswasser versetzt und in einer Berghof Speedwave Mikrowelle für 30 min bei 200 °C aufgeschlossen. Nach Abkühlen wurde die Probe mit 250 ml bidestilliertem Wasser verdünnt und mit einem Vista MPX CCD Simultaneous ICP OES-Gerät der Firma *Agilent Technologies* auf den Metallgehalt untersucht.

Bestimmung der Kristallinität

Zur Bestimmung der Kristallinität der Metallpartikel wurde die Probe mittels Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Die Charakterisierung wurde an einem Diffraktometer D8Advance der Firma Bruker. Der für die Aufnahme der Diffraktogramme gewählte Beugungswinkel lag im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 74^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,016^\circ$ und einer Schrittdauer von 147,4 s. Die Spektren wurden anschließend mit den in der Literatur dargestellten Diffraktogramme verglichen

Bestimmung der Oberflächenstruktur und Partikelgröße

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Raster-Elektronenmikroskopie zur Veranschaulichung der Schichtstruktur des Katalysatorpulvers verwendet. Dabei wird die Topografie der zu untersuchenden Oberfläche abgebildet. Ein fein ausgerichteter Elektronenstrahl wird über eine elektrisch leitfähige Probenoberfläche gerastert, bis diese vollkommen aufgezeichnet ist. Die maximal erreichbare Bildvergrößerung ist abhängig von der Zusammensetzung der Probe und der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls. Mit Hilfe eines Rückstredetektors ist es möglich, schwere Elemente innerhalb der Probe aufzuzeigen. Das Prinzip beruht darauf, dass die Rückstreuintensität mit der Kernladungszahl korreliert: Bereiche mit einer höheren mittleren Kernladungszahl erscheinen im Rückstredetektor heller, als Bereiche mit leichteren Elementen, sodass sich die Orientierung der Kristallite unterschiedlicher Zusammensetzung räumlich darstellen lässt. Die Messungen erfolgten am Gerät verwendete Gerät der Firma Zeiss ULTRA plus.

6 Verfahren zum Beschichten

Generell kann zwischen zwei Verfahren unterschieden werden. Bei der nasschemischen Beschichtung wird das Elektrodenmaterial zunächst mit einer flüssigen, meist wasserbasierten Phase gemischt und auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wird das Lösungsmittel z.B. durch eine thermische Behandlung entfernt. Bei dem Trockenverfahren wird das Elektrodenmaterial als Pulver in trockener Form aufgebracht. Da in dieser Arbeit unterschiedliche Zelldesigns verwendet werden, muss die Kontaktierung des Katalysatorpulvers mit dem aktiven Zentrum der elektrokatalytischen Reduktion entsprechend angepasst werden. Dabei wird das Katalysatormaterial auf unterschiedliche Substraten beschichtet.

Zur Herstellung des MEA wird die Membran beschichtet. Dabei bewährt sich das Trockensprühverfahren, welches am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) entwickelt wurde¹⁴. Das nasschemische Verfahren ist nicht empfehlenswert, da die Membran in Kontakt mit Lösemitteln und Wasser stark quellen und so ihre Formstabilität verlieren kann.

Wenn das Aktivmaterial auf ein Kohlesubstrat, wie z.B. einem Kohlevlies, aufgebracht werden soll, dann ist dies über den nasschemischen Weg möglich. Es muss darauf geachtet werden, dass das verwendete Elektrodenmaterial gut im verwendeten Lösungsmittel dispergierbar ist. Letzter wurde in dieser Arbeit zwar erprobt, aber aufgrund der mangelnden Anwendung nicht weiter verfolgt.

Um die unterschiedlichen Beschichtungsverfahren beurteilen zu können und daraus die beste Methode für die eigenen Arbeiten zu finden, wurden verschiedene Verfahren erprobt und beurteilt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Beschichtungen erfolgten in enger Zusammenarbeit mit dem DLR Stuttgart.

6.1 Trocksprüh-Beschichtungsverfahren am DLR

Das Katalysatorpulver wurde zunächst in einer speziellen Messermühle homogenisiert. PTFE und/oder das ionisch leitfähige Polymer Nafion® wurden als Bindermaterial dem Katalysatorpulver beigemischt und ebenfalls in der Mühle für 20 s vermengt. Das PTFE erhöht die physikalische Stabilität und schafft ein hydrophobes Porensystem. Die direkte Zugabe von Nafionpulver sorgt für die nötige Ionenleitfähigkeit in den Elektroden. Der Anteil von Bindermaterialien betrifft gleichzeitig die Gasdurchlässigkeit, katalytische Aktivität und die Ionenleitfähigkeit. Aus diesem Grund ist es wichtig, den geeigneten Binderanteil für die entsprechende Anwendung zu wählen. Zur Herstellung der MEA wurde ein Bindeanteil von 20% PTFE bzw. Nafionpulver gewählt, die Katalysatorbeladung der Anode betrug $0,2 \text{ mg/cm}^2$ Platin und die der Kathode $2,0 \text{ mg/cm}^2$ Katalysatorpulver und Bindemittel.

Zur Herstellung der Gasdiffusionselektrode wurde auf eine bereits gefertigte Kohle-30% PTFE Elektrode der Firma Gaskatell gesprüht. Der Bindeanteil von PTFE betrug 10%, die Katalysatorbeladung betrug $5,0 \text{ mg/cm}^2$ Katalysatorpulver.

Das Pulvergemisch wurde in einen Scheidetrichter überführt, in dem das Pulver mit N_2 -Gas aufgewirbelt wurde. Die Düse am Scheidetrichter sprühte gleichmäßig auf die Membran/Gasdiffusionselektrode, welche in einer entsprechenden Halterung in einem Schlitten fixiert. Um unterschiedliche Schichtdicken bzw. Beladungen zu ermöglichen, wird der Schlitten mehrmals über die Düse geführt. Zur Regelung und Kontrolle der Schichtdicke wurde parallel zum Substrat ein Kontrollstreifen mitbeschichtet und

abgewogen. Nach analoger Herstellung der zweiten Elektrode wurde die Membranen/GDE zwischen zwei Walzen fixiert bei 160°C gewalzt.

6.2 Nassverfahren

Das Nassverfahren ist ein gängiges Verfahren zum feinverteilten Auftragen von Pulvern auf einer festen Oberfläche. Es ermöglicht homogene Schichten und weiche Übergänge. Zur Anwendung in der Elektrokatalyse werden kohleartige Substrate verwendet. In dieser Arbeit wurde ein kommerzielles Kohlenstoffvlies mit Cu_2O -Partikeln imprägniert¹⁵. Im ersten Schritt wurde Katalysatorpulver zusammen mit einer wässrigen Elektrolytlösung zu einer Emulsion angerührt. Dabei ist je nach Weiterverarbeitung eine entsprechende Viskosität notwendig, die die Suspensionseigenschaften bestimmen. Die Auftragung kann mit Hilfe einer Sprühpistole erfolgen. Dabei wird komprimiertes Gas (z.B. Druckluft oder Stickstoff) durch eine enge Düse geleitet, welches die Suspension in feine Sprühtröpfchen zerlegt und diese sich ausgehend von der Düse kegelförmig ausbreiten. Diese werden vom Gasstrom auf die zu beschichtende Oberfläche geführt. In dieser Arbeit stand solch eine Sprühpistole nicht zur Verfügung. Stattdessen wurde eine kommerzielle Sprühflasche verwendet. Zum Vergleich dazu wurde ein Kohlevlies in die Katalysatorsuspension eingetaucht. Nach Abdampfen der Lösemittel und Trocknung bei 80°C können die imprägnierten Kohlevliese auf eine Membran verpresst werden. Die imprägnierten Kohlenstoffvliese wurden mittels REM charakterisiert.

7 Auswertung

Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Tabelle 1 vergleicht die spezifische Oberflächen und Porenvolumina der jeweiligen Materialien.

Tabelle 1: BET-Messungen am Vulcan CX 72 Träger und an den hergestellten Metallkatalysatoren.

Katalysator	BET/m² g⁻¹	V_{Total} /cm³*g⁻¹
Vulcan CX 72 vorbehandelt	262	0,56
Pb/Vulc 20%	188	0,33
Sn/Vulc 10%	253	0,44

Die BET-Oberfläche des Trägers nimmt bei der Metallimprägnierung mit Blei ab. Die großen Metallpartikel setzen sich an der Oberfläche ab (vgl. Abb.9) und verringern sie. Sie blockieren den Zugang zu den Poren, welches die Abnahme des Porenvolumens von 0,56 cm³/g auf 0,33 cm³/g erklärt. Anders verhält es sich bei dem hergestellten Sn-Katalysators. Die spezifische Oberfläche des Materials ändert sich nur gering, welches darauf hindeutet, dass die Partikel sich hauptsächlich innerhalb der Poren befinden. Das Gesamtporenvolumen nimmt bei dieser Beladungsmenge von 0,56 cm³/g auf 0,44 cm³/g ab. Sowohl durch die Vorbehandlung als auch durch die Metallimprägnierung blieb die Struktureigenschaft des Trägers erhalten.

Bestimmung des Metall-Gehalts

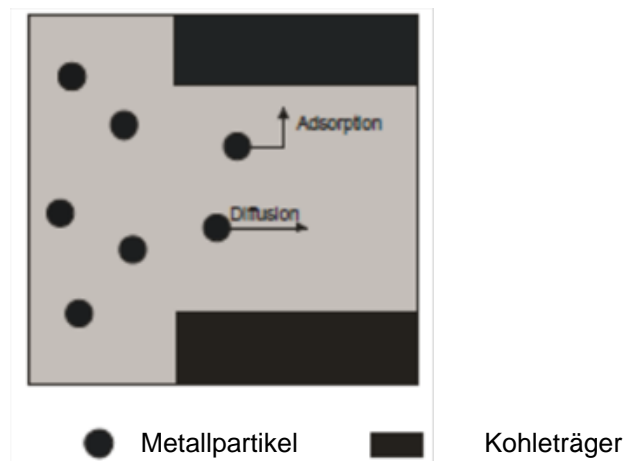
Die Bestimmung der Gewichtsprozent des Metalls auf dem Kohleträger wurde mittels ICP/OES bestimmt. Tabelle 2 zeigt die erhaltenen Gewichtsprozent. Die eingesetzte Metallsalzlösung entsprach einer Beladung des Kohleträgers von 20 Gew. %. Die Ergebnisse der ICP/OES-Analyse geben jedoch einen geringeren Metallanteil wieder.

Tabelle 2: Ergebnisse der ICP-Messungen zur Metallgehaltsbestimmung.

Katalysator	Gew.-%
Pb/Vulc 20%	11,4
Sn/Vulc 20%	14,6
Cu/Vulc 20%	8,8

Dies kann zum einen daran liegen, dass das Katalysatormaterial durch die gewählte Aufschlussmethode nicht vollständig aufzuschließen war. Das ungelöste Substrat setzte sich nach mehreren Stunden in der Lösung ab. Die überstehende wurde Lösung analysiert. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Metallpartikel noch im ungelösten Substrat in den Poren sitzen, welches den geringeren Metallgehalt erklären würde.

Eine andere Erklärung für die geringere Metallbeladung gibt Abb.3 durch die Beschreibung der Transportphänomene während der Diffusionsimprägnierung⁵.

Abbildung 3: Transportvorgänge bei der Diffusionsimprägnierung⁵.

Je mehr Metallpartikel von der Trägeroberfläche adsorbiert werden, desto geringer wird deren Konzentration in der Lösung. Dies hat eine Abnahme der Diffusion zur Folge. Die durchgeführte Synthesedauer von zwei Stunden kann für eine vollständige Beladung nicht ausreicht gewesen sein, welches die geringer Beladungsmenge der hergestellten Katalysatoren erklären kann.

Bestimmung der Kristallinität

Abbildung 5 zeigt das charakteristische Diffraktogramm des amorphen Vulcan XC 72 Trägers. Es sind die Reflexe bei $2\theta = 25^\circ$ und $2\theta \approx 43^\circ$ zu erkennen. Ersterer ist der Netzebene (002) des Graphits zuzuordnen. Der zweitgenannten Reflex kann der Netzebene (100/101) zugeordnet werden ¹⁶.

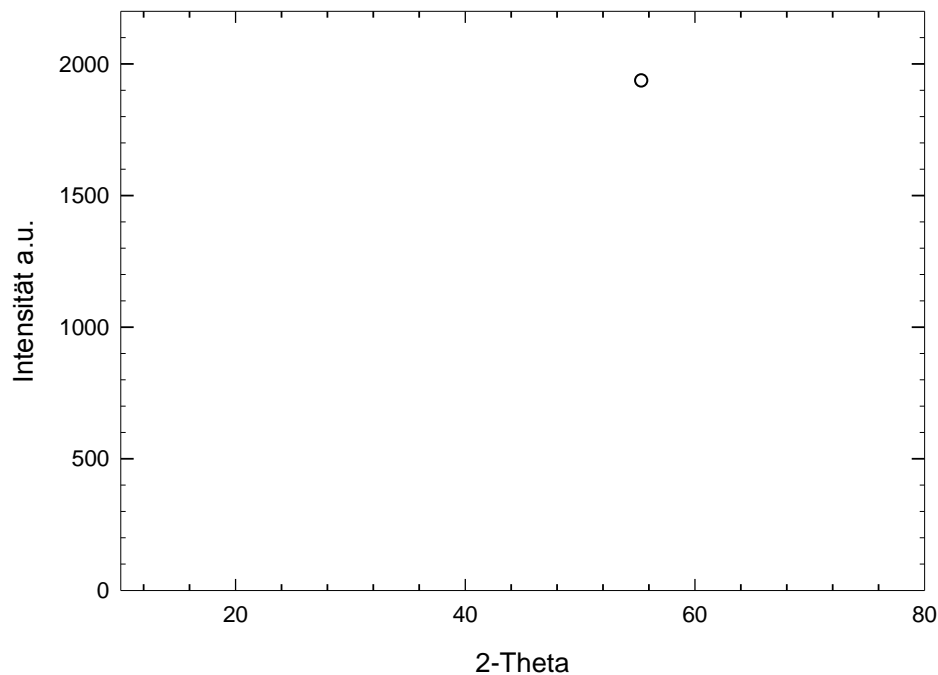


Abbildung 4: XRD-Aufnahme des vorbehandelten Vulcan CX72-Trägers.

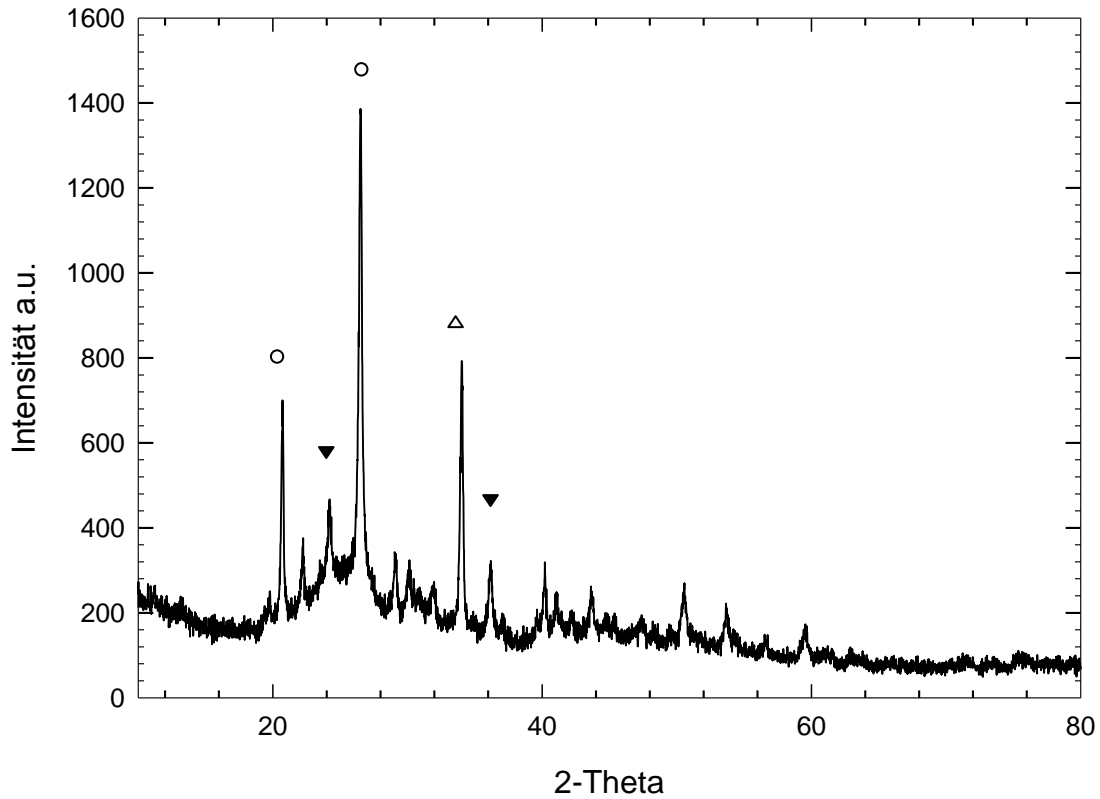
Pb-Vulcan 20%

Abbildung 5: XRD-Aufnahme des Pb-Vulcan CX72-Trägers.

○ α -PbO₂ ▼ : β -PbO₂ △ Pb

Das Diffraktogramm wurde mit der Literatur verglichen¹⁷¹⁸. Die Reflexe lassen sich den entsprechenden der vorliegenden Blei-Modifikation zuordnen. Tabelle 1 fasst zusammen:

Spezies	2-Theta
α -PbO ₂	23, 28
β -PbO ₂	25
Pb	33-36
β -PbO ₂	36-38

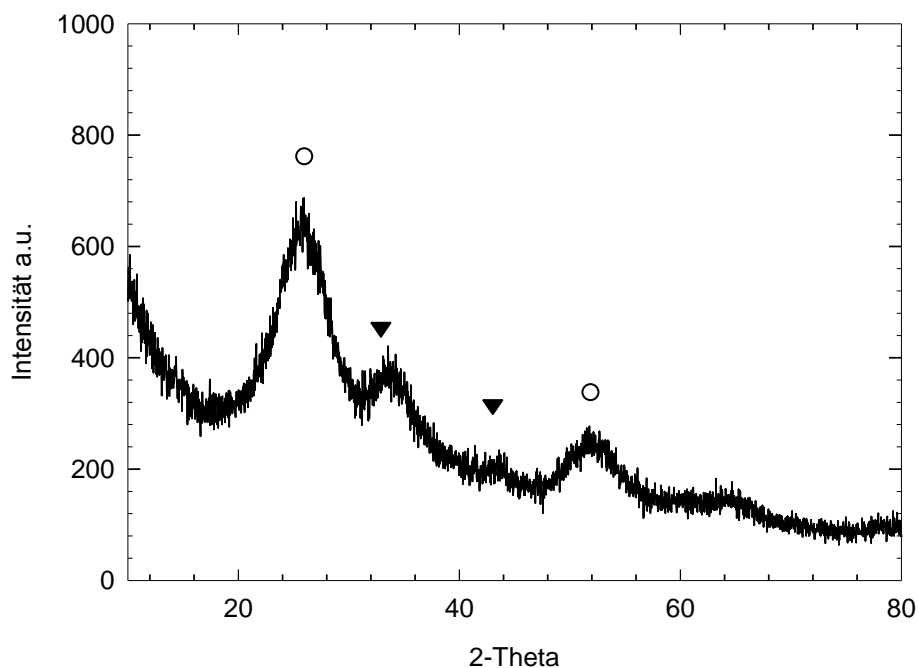
Sn-Vulcan 10%

Abbildung 6 ○ Träger ▼ Sn

In diesem Diffraktogramm sind die Zinn-Kristallite nur gering erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die Sn-Partikel klein und fein auf dem Katalysatorträger verteilt sind. Die Reflexe bei $2\theta = 25^\circ$ und $2\theta \approx 43^\circ$ sind dem Kohleträger zuzuordnen (vgl. Abb.4). Bei den kleinen Reflex bei $2\theta = 33^\circ$ und 42° handelt es sich um elementares Zinn^{19,20}.

Cu/Vulcan 10 Gew.-%

Abbildung 7 zeigt das Diffraktogramm des Cu-Vulcan XC 72. Die Kupfer-Kristallite sind kaum zu erkennen. Lediglich kleine Reflexionen sind ersichtlich, jedoch ist eine klare Aussage nicht möglich. Es müssen noch REM-EDX Aufnahmen erfolgen, um beurteilen zu können, ob die Partikel in den inneren Poren zu Agglomeraten verweilen oder ob die Partikel zu klein zu Detektieren sind.

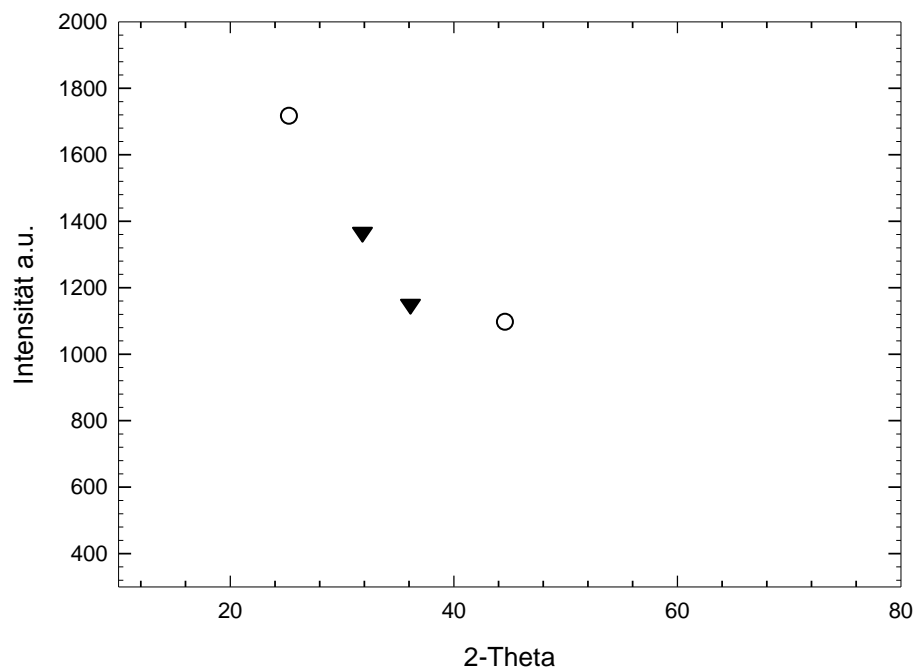


Abbildung 7: XRD-Aufnahme des Cu/Vulcan-Katalysators.

○ Träger ▼ Cu bzw. Cu/CuO

Bestimmung der Oberflächenstruktur und Partikelgröße

Die im Folgenden gezeigten REM-Aufnahmen wurden am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Technische Thermodynamik, in Stuttgart angefertigt.

Vulcan XC 72 als Träger

Abb. 7 zeigt REM-Aufnahmen vom eingesetzten Kohleträger. Die Rußpartikel liegen in kugelförmigen Agglomeraten von ~ 200 nm vor. Durch die Bildung größeren Einheiten von einigen Mikrometern wird ein umfangreiches poröses Netzwerk geschaffen, sodass Metallteilchen adsorbiert werden können.

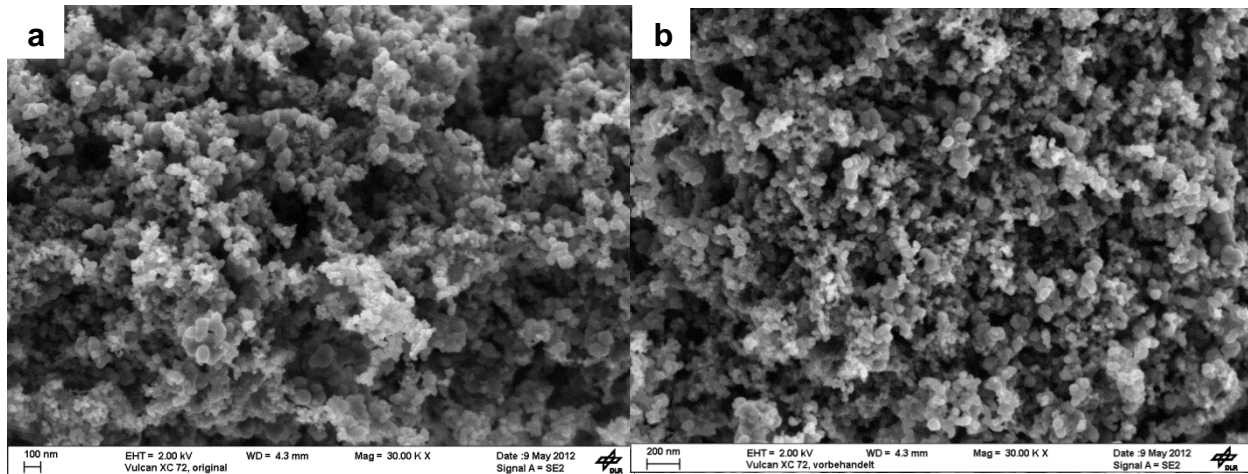


Abbildung 8: REM-Aufnahme vom Träger Vulcan XC 72: a) unvorbehandelt b) vorbehandelt mit 10 M HNO_3 bei 60°C .

Die charakteristische Struktur des Trägers ist sowohl nach der Vorbehandlung mit 10 M HNO_3 also auch nach der Metallimprägnierung beibehalten worden.

Blei-Vulcan XC 72

Abbildung 8 zeigt Aufnahmen des Pb/Vulcan XC72 Katalysators. Die Bleipartikel sind auf der Trägeroberfläche mäßig verteilt. Wie der XRD-Messung bereits zu entnehmen war, handelt es sich hierbei um Blei- und Bleioxid-Verbindungen. Die Größe der einzelnen Partikel variiert von 100 und 500 nm. Diese können auch zu größeren Partikeln agglomerieren ($\sim 1\mu\text{m}$, Abb. 8 c). Durch die Rückstreu-Methode (Abb. 8 d) lässt sich dieses Blei-Agglomerat nochmal hervorheben. Die relativ großen Bleipartikel setzen sich hauptsächlich auf der Oberfläche des Trägers ab. In ungleichmäßiger Verteilung sind auch Blei-Partikel innerhalb der Trägers zu erkennen. Mögliche Optimierung zur Herstellung kleiner Bleipartikel kann für eine feine Verteilung und damit zu einer Erhöhung der spezifischen Reaktionsoberfläche führen.

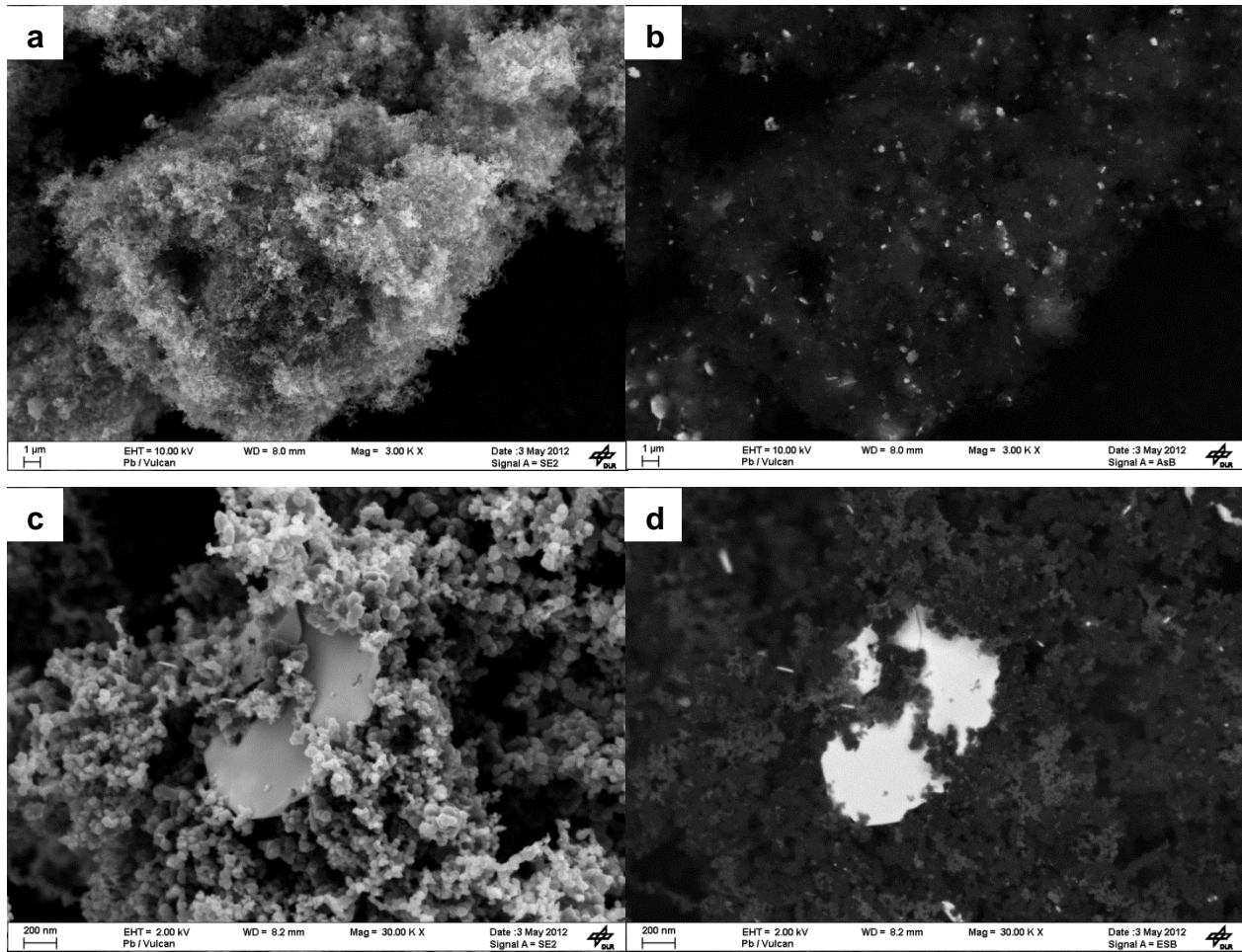


Abbildung 9. REM-Aufnahmen des hergestellten Pb-Katalysators

- Bleipartikel bei 3000-facher Vergrößerung
- Rückstreu-Aufnahme von a)
- Bleipartikel bei 30.000-facher Vergrößerung
- Rückstreu-Aufnahme von c)

Zinn-Vulcan XC 72

Abbildung 9 zeigt Aufnahmen des Sn/Vulcan CX72 Katalysators. Die Sn-Partikel sind sehr fein auf dem Träger verteilt. Nur mittels Rückstredetektion lassen sich die Partikel durch den Kontrast sichtbar machen. Es lässt sich jedoch keine genaue Aussage über die Partikelgröße treffen, da diese zum Teil auch als Agglomerate vorliegen

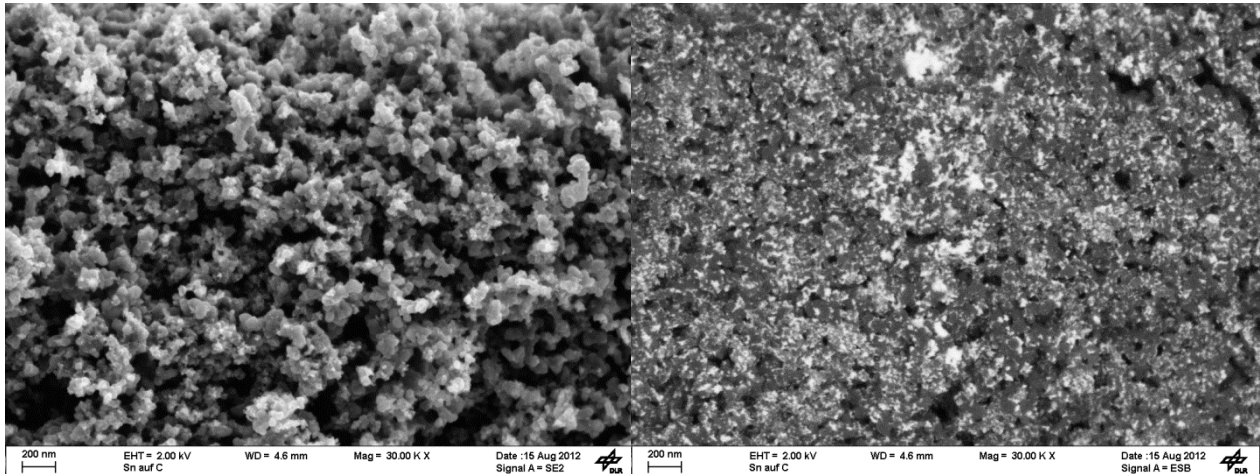


Abbildung 10: REM-Aufnahmen des hergestellten Sn-Katalysators

- a) Zinnpartikel bei 30.000-facher Vergrößerung
- b) Rückstreu-Aufnahme von a)

Cu-Vulcan XC 72

Abbildung 10 zeigt Aufnahmen des hergestellten Cu/Vulcan CX72 Katalysators. Die Verteilung der Partikel auf der Oberfläche ist gemäß der Aufnahmen a) und b) an der Oberfläche nicht homogen. Bei höherer Bildauflösung (c) und d)) sind nadelförmig, ineinander gewachsene Kupfer-Partikel zu erkennen, die zu einer Partikelgröße von bis zu 300 nm agglomerierten. Die Aufnahmen mittels Rückstreuung zeigt eine homogene Verteilung kleinerer Cu-Agglomerate innerhalb des Trägermaterials. Diese feine Verteilung stimmt mit den XRD-Messung (Abb.7) überein, weshalb auch die Bestimmung der exakten Partikelgröße nicht möglich ist.

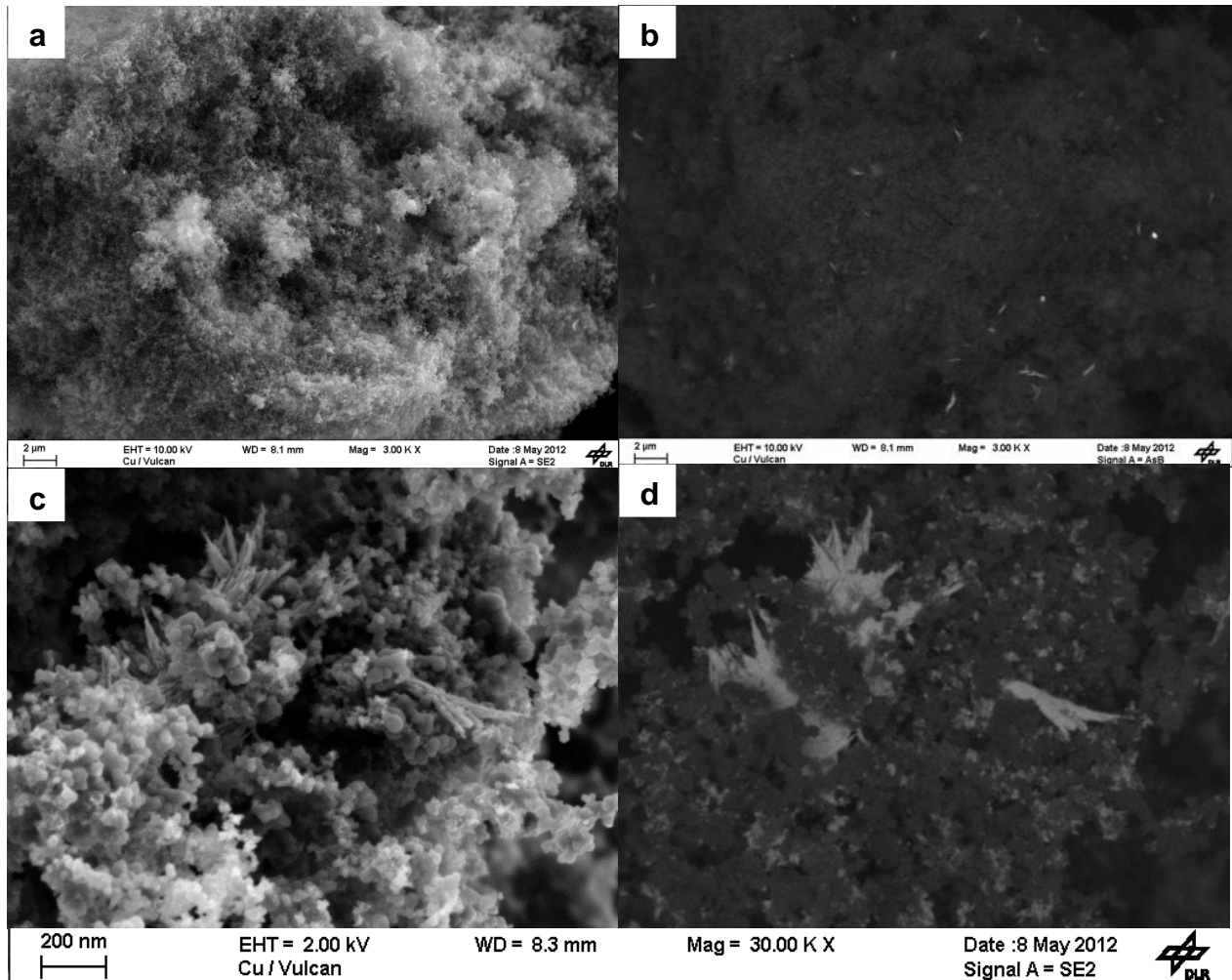


Abbildung 11: REM-Aufnahmen des hergestellten Cu-Katalysators

- a) Kupferpartikel bei 300-facher Vergrößerung
- b) Rückstreu-Aufnahme von a)
- c) Kupferpartikel bei 30000-facher Vergrößerung
- d) Rückstreu-Aufnahme von c)

Die Bildung solcher Agglomerate kann durch Syntheseoptimierung verhindert werden.

Trockensprühverfahrens am DLR

Das Verfahren wurde für die Realisierung dünner Reaktionsschichten entwickelt, die vor allem in Brennstoffzellen notwendig sind¹⁴. Bei diesem Arbeiten wurde eine Gesamtbeladung von 2 mg/cm² Katalysatorpulver + Additive gewählt. Die jeweilige Metallbeladung ist Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Beladungsmengen der hergestellten MEAs.

Katalysatoren	% PTFE	% Nafionpulver	Gesamtbeladung (mg/cm²)	Beladung Metall Gew.-%
Vulcan CX 72	20		1,5	-
Pb/Vulcan CX 72	20		2,1	0,19
Sn/Vulcan CX 72	20		2,2	0,27
Cu/Vulcan CX 72	20		2,1	0,15
Vulcan CX 72		20	1,5	-
Pb/Vulcan CX 72		20	2,0	0,19
Sn/Vulcan CX 72		20	2,1	0,26
Cu/Vulcan CX 72		20	2,1	0,15

Die ersten hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten enthielten 20% PTFE.

Abb. 11 zeigt die fadenartige Struktur des hydrophoben PTFEs exemplarisch am Kohleträger nach Durchmischen in der Doppelmessermühle. Die hergestellten MEAs wurden in den elektrochemischen Mikroreaktor eingebaut und mit Gas und Flüssigkeit umströmt. Dabei löste sich die Katalysatorschicht von der Membran, welche am

Reaktorausgang mitgeströmt wurde. Für den Betrieb der Versuchsanlage muss dies unterbunden werden. Ablösendes Katalysatormaterial sorgt für eine Abnahme der aktiven Oberfläche, Verstopfung des Flussfeldes und Erhöhung des Drucks im Reaktor. Nach Überlegungen wurde statt des PTFE Pulvers Nafionpulver hinzugegeben. Es kann auch beides hinzugegeben werden, je nach Anforderungen an das Reaktionssystem.

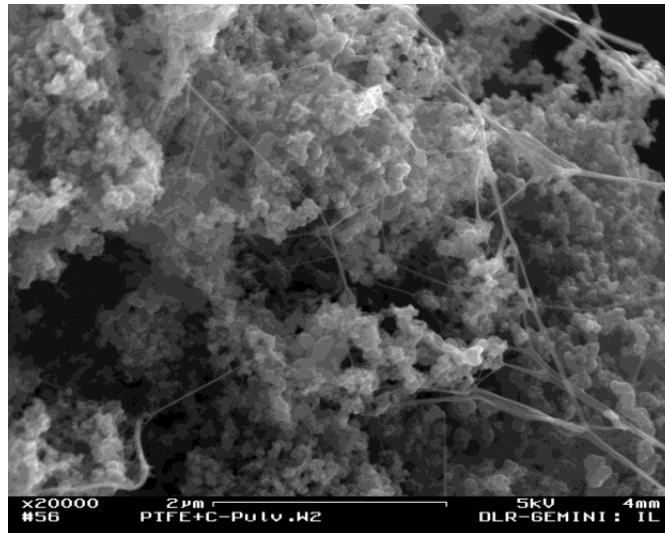


Abbildung 12: PTFE-gebundenes Trägermaterial.

Das Nafion-Polymer entwickelt bei höheren Temperaturen eine klebeartige Eigenschaft und sorgt für die Haftung des Pulvers an der Membran. Des Weiteren können Nafion-Ionome in die Poren des Katalysators eindringen und erhöhen damit die Kontaktfläche des 3-Phasen-Gebiets. Die nafionhaltigen Katalysatoren zeigten im Betrieb eine gute Haftbarkeit an der Membran, sodass dieses Additiv bei weiteren MEA-Herstellungen hinzugefügt wird.

Nassverfahren

Kommerziell erhältliche Kohlenstoffvliese wurden mit Kupfer(I)oxid auf zwei verschiedene Arten imprägniert. Über ein Sprühverfahren (vgl.4.2) wurde eine Cu₂O-Nafion-Suspension auf das Kohlevlies aufgetragen. Die zweite Probe wurde mit einer Cu₂O-Nafion-Suspension bepinselt. Das Kohlevlies wurde in der restlichen Lösung über

Nacht stehen gelassen. Die getrockneten Vliese wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abb. 13).

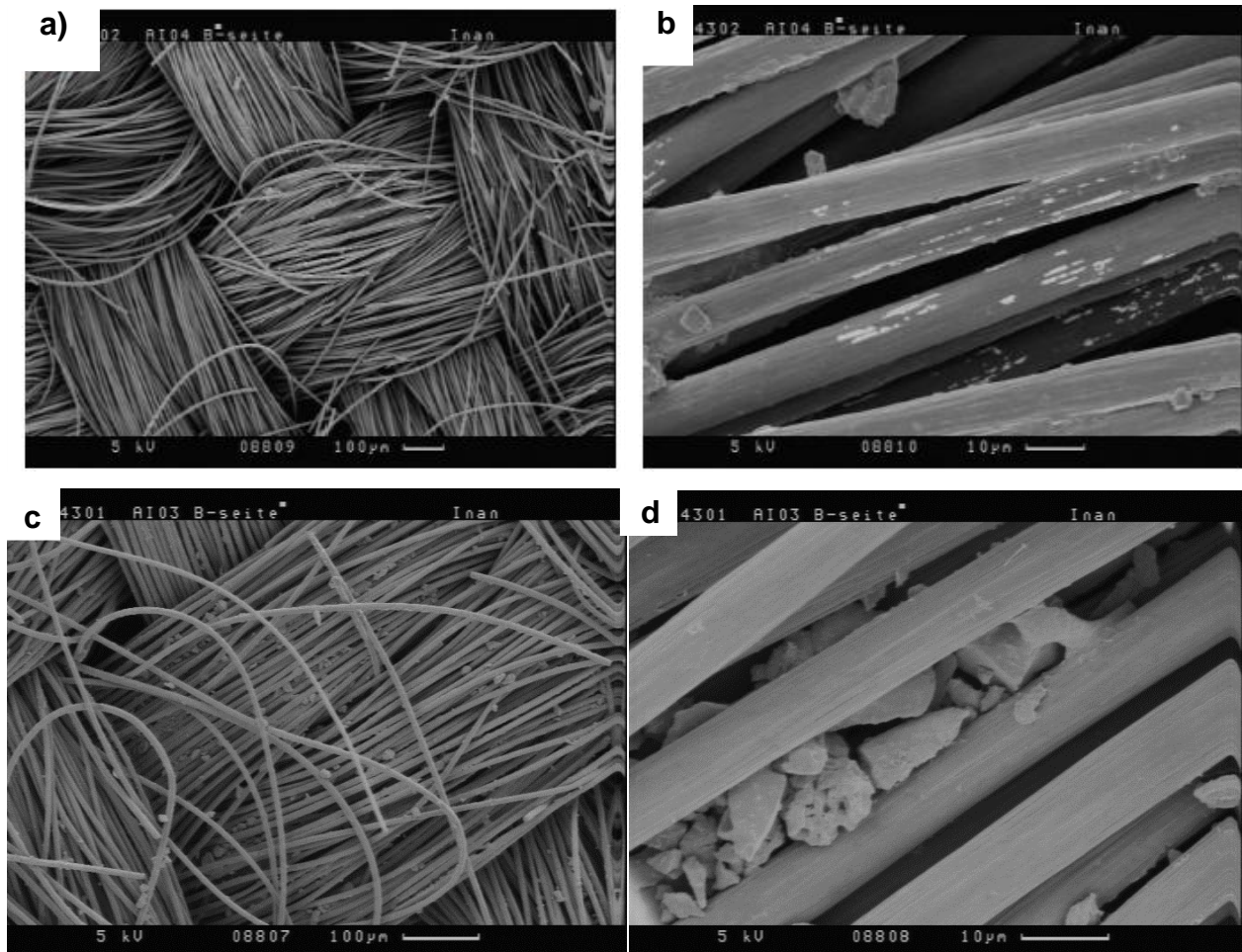


Abbildung 13: REM-Aufnahmen des mit Cu_2O imprägnierten Kohlevlieses.

a), b) mittels Besprühen imprägnierte Kohlenstoffvlies in REM-Aufnahmen
 c). d) mittels Bepinseln/Eintauchen

In Abb. 13 a und b) zeigen, das durch das Suspensions-Sprühen mittels einer Sprühflasche nur wenige Cu_2O -Partikeln abgeschieden worden sind. Die mögliche Ursache für die geringe Beladung des Vlieses ist die Anwendung der Sprühflasche, die mit ihrer Messingdüse möglicherweise für das Besprühen mit einer Suspension nicht geeignet ist. Vergleichsmessungen mit Hilfe eine Sprühpistole können Aufschluss darüber geben.

Abb. 13 c und d zeigen das behandelte Kohlevlies nach der Imprägnierung durch Bepinseln und Eintauchen in die Suspension. Nach Verdampfung des Lösungsmittels haben sich sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren des Vlieses Metallpartikel abgesetzt. Letzteres wurde als Katalysatoreinheit auf die Nafion-Membran gepresst (10 bar, 2 min, 160 °C) und im Reaktor erprobt. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass die Membran mit dem auf ihr gepressten Kohlenstoffvlies nicht geeignet für den Einsatz in der untersuchten Elektrolysezelle war. Wegen der Dicke und der fadenartigen Struktur des Kohlenstoffvlieses konnte keine Haftung auf der Membran erfolgen. Es entstand eine Undichtigkeit im System, welche dazu führte, dass Gas und Elektrolytlösung aus der Zelle hinausströmten.

Prinzipiell konnten durch das nasschemische Beschichtungsverfahren gute Ergebnisse erzielt werden können. Das Kohlevlies hat sich in dieser Anwendung als Substrat nicht geeignet. Alternativen wie Kohlepapier (z.B der Firma Torey oder SGL Carbon) können stattdessen als Substrat verwendet werden. In dieser Arbeit wurde jedoch dieser Ansatz nicht weiter verfolgt, da die Elektroden entweder über das Trockensprühverfahren oder das Walzverfahren hergestellt wurden.

8 Anwendung

Aufgrund der in der Literatur beschriebenen Faktoren, die für die elektrochemische CO₂-Reduktion zu beachten sind (pH, Temperatur, Löslichkeit, Additive,...) sollen in Zukunft insgesamt drei Konzepte zum Zelldesign ausgiebig untersucht und miteinander verglichen werden. Der Aufbau der Reaktorzelle unterscheidet sich hinsichtlich des Elektrolyten, der sich zwischen Anode und Kathode befindet.

Konzept A:

Hierbei handelt es sich um eine geteilte mikrostrukturierte Messzelle mit festem Elektrolyten, hier Nafion-Membran. Der Aufbau entspricht dabei der PEM-Brennstoffzelle (Vgl. Kap.3). Dabei wird das Katalysatormaterial direkt auf die Membran gesprüht. Zwischen Membran und Flowfield-Platte wird zur Gasverteilung noch eine Gasdiffusionsschicht eingebaut. Das Optimum der Betriebstemperatur liegt bei 80 °C,

eine vorausgehende Befeuchtung der Gases regelt das Wassermanagement der Membran.

Konzept B

Hierbei handelt es sich um eine Messzelle mit sowohl flüssigem Elektrolyten an der Kathodenseite und Festelektrolyt an der Anodenseite. Die Kathodenseite wird optimiert, indem zwischen protonleitender Membran und Katalysator zusätzlich die Zufuhr eines flüssigen Elektrolyten gegeben ist. Der Katalysator wird dafür auf einer Gasdiffusionselektrode aufgebracht. Auf der Gasseite (hydrophobe Seite der GDE) dringt das CO_2 in die Elektrode ein. Auf der Flüssigseite ist die Elektrode hydrophil, sodass der flüssige Elektrolyt zum Teil in die Elektrode einfließen kann. Die dort ausgebildete Drei-Phasen-Grenze stellt den Reaktionsraum dar. Die Anodenseite wird wie in Konzept A betrieben, indem der Katalysator (60 Gew.-% Pt auf Kohle) direkt auf die Membran gesprüht wird.

Konzept C:

Basierend auf Konzept B werden Anode und Kathode von einem flüssigen Elektrolyten voneinander getrennt. Der Katalysator wird auch hier auf einer Gasdiffusionselektrode aufgebracht. Durch Veränderung der Anodenreaktion soll das der Prozess kostengünstiger durch z.B. Minimierung des gesamten Zellpotentials, kein Platin als Anodenkatalysator, etc.

Die jeweiligen Reaktortypen sind z.T. noch in der Fertigung, sodass die Messungen zur Katalysatoraktivität und HCOOH -Ausbeute erst erfolgen und nicht Gegenstand dieses Berichtes sind.

9 Literaturverzeichnis

- ¹ Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) Stuttgart, Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart.
- ² T. Shuihua, S. Gongquan, Q. Jing, S. Shiguo, G. Junsong, X. Qin, G. Haarberg, *Chin. J. Catal.* **2010** 31 12–17.
- ³ E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, *Applied Catalysis A: General* **1998** 173 259-271.
- ⁴ V. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik* Wiley-VCH Weinheim **2003**.
- ⁵ E. Marceau, X. Carrier, M. Che, *Synthesis of Solid Catalysts*, K.P. de Jong (Hrsg), Wiley-VCH, Weinheim **2009** 59-73.
- ⁶ Y. Hori, *Mod. Aspects Electrochem.* **2008** 42, 89.
- ⁷ K. Xie, Y. Zhang, G. Mengb, J. T. S. Irvine, *J Mater. Chem.* **2011** 21 195.
- ⁸ J. J. Kim, D. P. Summers, K. W. Frese, *J. Electroanal. Chem.* **1988** 245 233.
- ⁹ M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, *Sakata J. Electrochem. Soc.* **1990** 137 1772.
- ¹⁰ PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamental and Applications, J. Zhang, ed., Springer, New York.
- ¹¹ S. Ikeda, T. Ito, K. Azuma, K. Ito, H. Noda, *Electrochemistry* **1995** 4 303.
- ¹² X. Yu, P. G. Pickup, *J. Pow. Sour.* **2009** 192 279.
- ¹³ A. O. Neto, M. M. Tusi, N. S. de Oliveira Polanco, S. G. da Silva, M.C. dos Santos, E. V. Spinacé, *Int. J. of Hydrogen Energy* **2011** 36 10522.
- ¹⁴ E. Gülzow, T. Kaz, *Journal of Power Sources* **2002** 106 122–125.
- ¹⁵ T.-Y Chang., R.-M Liang, P.-W Wu, J.-Y. Chen, Y.-C Hsieh, *Materials Letters* **2009** 63 1001-1003.
- ¹⁶ D. Borah, S. Satokawa, S. Kato, T. Kojima, *Applied Surface Science* **2008** 254 3049–3056.
- ¹⁷ Y. Lai, Y. Li, L. Jiang, W. Xu, X. Lv, J. Li, Y. Liu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012** 671 16-23.

¹⁸ I Mukhopadhyay, S. Ghosh, M. Sharon *Solar Energy Material and Solar Cells* **1998** 5383-94.

¹⁹ Y. Kim, Y. Yoon, D. Shin, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009** 85 557–560.

²⁰ P. Wu, N. Du, H. Zhang, J. Yu, Y. Qi, D. Yang *Nanoscale* **2011** 3 746-750.