

Charakterisierung von Katalysatormaterialien für Brennstoffzellen mittels Elektronentomographie

Roman Grothausmann, Ingo Manke, Gerald Zehl, Iris Dorbandt, Peter Bogdanoff, Sebastian Fiechter, Manfred P. Hentschel, Axel Lange, Andreas Kupsch, André Hilger, John Banhart, Berlin

tomographisch charakterisiert. Die Elektronentomographie ermöglicht einzigartige Einblicke in die Nanometer-Strukturen der metallischen Katalysatorpartikel, die auf einem elektrisch leitenden, inerten Kohlenstoffträger abgeschieden werden. Die dreidimensional bildgebende Methode ermöglicht über qualitative Untersuchungen hinaus detaillierte quantitative Form- und Strukturanalysen der Katalysatormaterialien. So werden beispielsweise die Positionen der Katalysatorpartikel relativ zum Trägermaterial analysiert. Ihre Form und Einbettung in den Träger, welche die für die katalytische Reaktion maßgebliche „freie Oberfläche“ definieren, werden bestimmt. Die Elektronentomographie ermöglicht somit quantitative Vergleiche zwischen verschiedenen Katalysatormaterialien und Herstellungsverfahren. Sie erweitert die Möglichkeiten der Korrelation gewünschter elektrochemischer Eigenschaften mit der Nanostruktur dieser Materialien und macht so weitere Optimierungen der Katalysatormaterialien möglich.

Zur Optimierung moderner Katalysatoren für Brennstoffzellen werden diese elektronen-

Die hohe Ortsauflösung im Bereich weniger Nanometer macht die Elektronentomographie zu einer exzellenten Technik, um Brennstoffzellen-Katalysator-Materialien zu untersuchen. Die dreidimensionale Abbildung ermöglicht neue Einblicke in Aufbau, Struktur und Beschaffenheit von Katalysatormaterialien, die weit über die gewöhnlichen zweidimensionalen Transmissionselektronenmikroskopie- (TEM-) Untersuchungen hinausgehen [1, 2]. Moderne nanoskalige Katalysatormaterialien eignen sich besonders für diese Methode, da ihre Bestandteile so klein sind, dass sie für Elektronen hinreichend

transparent, ihre katalytisch bedeutsamen Strukturen aber hinreichend groß sind, dass sie dargestellt und analysiert werden können. Mittels Elektronentomographie sind geometrische Untersuchungen möglich, die verallgemeinert eine Korrelation zwischen Materialstruktur und einer effektiven Katalyse erlauben. Dabei ist zum Beispiel die Lage der Katalysatorpartikel relativ zum inerten Trägermaterial von Bedeutung. Befinden sich die Katalysatorpartikel vornehmlich auf der Oberfläche des Trägerpartikels, so können die Reaktanden, die an der zu katalysierenden chemischen Umsetzung beteiligt sind, den Katalysator direkt erreichen. Sind dagegen die Katalysatorpartikel hauptsächlich im Innern des Trägerpartikels verteilt, so ist zu erwarten, dass die katalytische Reaktion verlangsamt abläuft oder gar nicht stattfindet.

Neben der Frage der Zugänglichkeit der Katalysatorpartikel kann die 3D-Darstellung weitere Fragen zur Morphologie der Katalysatormaterialien beantworten. So lassen sich die Oberflächen und Volumina der Katalysatorpartikel bestimmen und darüber hinaus Aussagen über ihre Form und räumliche Ausrichtung machen.

Theorie

In der Projektion eines transparenten Objekts geht die Information entlang der Projektionsrichtung aufgrund integraler Schwächung (Additivität des Schwächungskoeffizienten im Lambert-Beerschen Gesetz) verloren. Aus mehreren Projektionen (unter verschiedenen Richtungen) kann jedoch rechnerisch auf die dreidimensionale Struktur des Objekts zurückgeschlossen werden. Je mehr solcher Projektionen zur Verfügung stehen, desto höher ist die Auflösung der rekonstruierten Struktur. Die entsprechende mathematische Formulierung für kontinuierliche Funktionen wurde 1917 von Radon gegeben [3].

Für eine rechnerbasierte Rekonstruktion sollte das dreidimensionale Objekt eine Rotation von 180° um eine stabile Achse durchlaufen, um die Vollständigkeit eines tomographischen Datensatzes in Parallelstrahlgeometrie zu erreichen. Die entstehende Serie von Bildern bei verschiedenen Rotationswinkeln (eine Kippserie) sollte auch hinreichend viele Einzelprojektionen umfassen, so dass eine ausreichend hohe Auflösung in der Rekonstruktion erreicht wird.

Der von den Objektivpolschuhen begrenzte Raum schränkt den Kippbereich des Probenhalters im TEM jedoch stark ein, so dass eine Rotation nur in einem Winkelbereich von $\pm 75^\circ$ möglich ist. Aufgrund der typischerweise verwendeten Vergrößerungen im TEM (mehr als 10000-fache Vergrößerung) ist die mechanische Instabilität der Position der

Rotationsachse des Goniometers nicht mehr vernachlässigbar. Die Standard-Rekonstruktionsalgorithmen setzen jedoch Kippserien mit konstanter Lage der Rotationsachse voraus. Um dieser Bedingung zu genügen, muss die Probe während der Aufnahme der Kippserie verfolgt, beziehungsweise ihre Abbildung nachzentriert und fokussiert werden. Anhand von Markern im Bereich der Probe werden anschließend die Bilder der Kippserie so zueinander ausgerichtet, dass die Achse subpixelgenau feststeht.

Die bekannten Rekonstruktionsalgorithmen wie WBP (Weighted Back Projection), ART (Algebraic Reconstruction Technique), SIRT (Simultaneous Iterative Reconstruction Technique), DART (Discrete Algebraic Reconstruction Technique) und DIRECTT (Direct Iterative Reconstruction of Computed Tomography Trajectories) [4, 5] verfolgen unterschiedliche Ansätze, führen im Ergebnis jedoch alle zu einem dreidimensionalen Datensatz, dem so genannten Tomogramm. Die Rechnung wird jedoch in Einzelebenen (senkrecht zur Drehachse) ausgeführt, welche nach der Rekonstruktion zu 3D-Daten zusammengesetzt werden. Die rekonstruierte Information eines Voxels entspricht den lokalen Schwächungskoeffizienten in der Probe, die zur Materialidentifizierung verwendet werden. Durch Segmentieren des Tomogramms können Bereiche extrahiert und gesondert analysiert oder dargestellt werden.

Experimentelles

Die Transparenz der Probe muss im gesamten Kippbereich garantiert sein, um eine verwendbare Kippserie zu erhalten. Dem entsprechend wird die Probe mit geringer Dicke (meist weniger als 500 nm) präpariert. Da die Aufnahme von Kippserien mit stabiler (ortsinvarianter) Rotationsachse im TEM nicht möglich ist, werden auf die Probe Goldmarker von 2 nm bis 10 nm Größe aufgebracht, um in der folgenden Datenaufbereitung die Ausrichtung der Einzelprojektionen zu ermöglichen.

Die vorgestellten elektronentomographischen Messungen wurden an einem LIBRA[®] 200 FE-EFTEM (Field Emitter - Energy Filtered Transmission Electron Microscope) der Firma Carl Zeiss SMT AG durchgeführt. Dabei können verschiedene bildgebende Verfahren gewählt werden wie der Bright Field-Modus (BF, siehe Bild 1) mit optionaler Energiefilterung (zum Beispiel Zero-Loss-Modus (ZL): nur elastisch gestreute Elektronen tragen zum Bild bei) oder der Scanning-TEM-Modus (STEM). Ein Dual-Axis Tomographie-Halter (E.A. Fischione Instruments, Inc.) gestattet ein Verkippen der Probe bis $\pm 75^\circ$. Während der Messung wird das TEM durch die Software DigitalMicrograph[™]

(Gatan, Inc.) gesteuert, um das Abbild der Probe zu zentrieren und zu fokussieren. Die Bilder der resultierenden Kippserie werden mit dem Programm IMOD [6] einer groben Ausrichtung (durch Kreuzkorrelation) und Verfeinerung der Ausrichtung (durch Verfolgung ausgewählter Marker) unterzogen. Erst nach dieser Vorverarbeitung kann mit den oben erwähnten Algorithmen aus der modifizierten Kippserie das Tomogramm der Probe rekonstruiert werden.

Einige der erwähnten Messungenauigkeiten (instabile Rotationsachse, veränderliche Probenposition) können durch speziell entwickelte Rekonstruktionsalgorithmen berücksichtigt und teilweise korrigiert werden. Der an der BAM entwickelte DIRECTT-Algorithmus zeigt deutlich bessere Ergebnisse als die oben erwähnten Verfahren. Bild 2 stellt zwei Querschnittsbilder gegenüber: eine WBP-Rekonstruktion und eine DIRECTT-Rekonstruktion. Die WBP-Rekonstruktion ist von Strahlartefakten dominiert und kann (wenn überhaupt) erst nach erheblicher Nachbearbeitung des Datensatzes einer quantitativen Untersuchung unterzogen werden. Die DIRECTT-Rekonstruktion führt zu deutlich weniger Artefakten, da der Algorithmus die Kombination mehrerer Restriktionen wie Limited View, Few Angles, ROI, Nichtdurchstrahlbarkeit sowie nicht-äquidistante Projektionsrichtungen aufgrund seines iterativen Ansatzes besser verarbeitet [11]. Die Bewältigung dieser Restriktionen durch DIRECTT wurde auch durch Modellrechnungen nachgewiesen [4, 12].

Das resultierende Tomogramm kann dreidimensional oder entlang beliebig orientierter Schnitte (zweidimensional) ausgewertet werden. Geeignete Programme (zum Beispiel Paraview und IMOD [6]) erlauben unter anderem Segmentierungen anhand festgesetzter Schwellwerte des Schwächungskoeffizienten oder bezüglich geometrisch definierter Teilvolumina und ermöglichen Abbildungen in beliebigen Ausrichtungen des Tomogramms. Eine andere Möglichkeit der Darstellung besteht darin, einen segmentierten Bereich im Tomogramm mit einem Oberflächennetz zu versehen.

Einfache quantitative Analysen des Volumens werden durch das Zählen der Voxel, die einen segmentierten Bereich des Tomogramms ausmachen, realisiert. Zum Vermessen einer Oberfläche können die Dreiecksflächen eines erzeugten Netzes aufsummiert werden.

Anwendung

Eine Möglichkeit, die Effizienz von Brennstoffzellen zu verbessern, ist die Optimierung der Katalysatoren, die für die elektrochemische Oxidation des Brennstoffes und für die

Reduktion des Luftsauerstoffs verwendet werden [7, 8]. Um einen Zusammenhang zwischen dem jeweiligen Katalysatormaterial und der erreichten Stromdichte (bzw. der Rate der elektrochemischen Oxidation des verwendeten Brennstoffes) herzustellen, ist eine dreidimensionale Darstellung hilfreich. Zugleich bietet sie einen direkten Zugang zum besseren Verständnis der Vorgänge sowohl bei der Herstellung der Katalysatormaterialien als auch beim Ablauf der elektrochemischen Reaktion.

Da die Katalyse stets an der Oberfläche des Katalysators stattfindet, ist die Effektivität eines Katalysatormaterials direkt von seiner freien Oberfläche abhängig. Um Katalysatormaterialien kostengünstiger herzustellen, aber dennoch ihre elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten (um Elektronen aus dem äußeren Stromkreis direkt an die elektrokatalytisch aktiven Metallpartikel zu leiten), werden die Katalysatoren als Partikel auf ein elektrisch leitendes Trägermaterial aufgebracht. Ziel der Herstellung ist es, möglichst kleine (einige Nanometer große) Katalysatorpartikel zu erzeugen, um den Bedarf an kostenintensivem Katalysatormetall zu minimieren, seine Oberfläche und deren Zugänglichkeit jedoch zu maximieren.

Im vorliegenden Fall wurden Ruthenium Partikel [9, 10] von wenigen Nanometern Durchmesser und Rußpartikel (Kohlenstoff) als leitendes und günstiges Trägermaterial verwendet (Bild 1). Nach einer Oberflächenmodifizierung der Rutheniumpartikel mit Selen, können diese als Katalysator sowohl in PEM-Brennstoffzellen, die auf Wasserstoff basieren, als auch bei Brennstoffzellen, die auf Methanol basieren, eingesetzt werden.

Je nach Typ des Trägermaterials und Herstellungsvariante variiert die Zugänglichkeit der Rutheniumpartikel für die beteiligten Stoffe der zu katalysierenden Reaktion (hier der elektrochemischen Reduktion von Sauerstoff) sehr stark. Dies kann durch dreidimensionale Darstellung direkt nachgewiesen werden. In den Bildern 2 und 3 sind die Auswirkungen unterschiedlicher Rekonstruktions-Algorithmen anhand von 2D-Tomogrammen der gleichen Schnittebene exemplarisch aufgezeigt. Die Rutheniumpartikel (schwarz) befinden sich überwiegend auf der Oberfläche des Trägerpartikels (grau) umgeben vom Vakuum (hellgrau).

Die hohe Qualität der DIRECTT-Rekonstruktion ermöglicht weitergehende quantitative Analysen des Materials. Die Rutheniumpartikel sind keineswegs kugelförmig, sondern weisen eine teils stark abweichende Form auf. In einem analytischen Ansatz werden die einzelnen Partikel durch Ellipsoide approximiert. Bild 4 zeigt drei Ansichten eines untersuchten Partikels. In 4a) ist eines der gemessenen Transmissionsbilder gezeigt, in 4b) das Tomogramm mit farblicher Trennung von Kohleträger und Ruthenium. In Bild 4c)

wurden die Partikel durch ihre angenäherten Ellipsoide ersetzt. Damit ist erstmals ein direkter experimenteller Nachweis der Abweichung der nanometergroßen Katalysatorpartikel von der Kugelsymmetrie erbracht. Da sich dadurch die Oberfläche pro Partikel erhöht, wird die katalytische Reaktionsfähigkeit verbessert. Weiterhin gibt dies Hinweise darauf, dass die Partikel in bestimmten Vorzugsrichtungen wachsen, und womöglich für die Katalyse günstige Grenzflächen erzeugt werden.

Ein weiterer Aspekt betrifft die teilweise Einbettung der Partikel in die Oberfläche des Trägers, wie in Bild 3 und 4b ersichtlich. Nach dem Erzeugen von Oberflächennetzen für die jeweiligen Materialien (Bild 4b) ist es möglich, nicht nur die gesamte Oberfläche der Rutheniumpartikel zu bestimmen, sondern auch den Anteil der Oberfläche, der vom Kohlenstoff unbedeckt ist; die so genannte „freie Oberfläche“ der katalytisch aktiven Metallpartikel. Da bei unterschiedlichen Herstellungsvarianten die Rutheniumpartikel verschieden stark in die Kohlenstoffmatrix eingebettet sind, ermöglicht ein Vergleich der Tomogramme und der daraus gewonnenen „freien Oberflächen“ Aussagen über die Vorgänge bei der Herstellung und über die Effizienz des Katalysatormaterials während der Katalyse.

Zusammenfassung

Elektronentomographie ermöglicht eine dreidimensionale Charakterisierung von Katalysatorpartikeln auf der Skala von Nanometern. Dies wurde hier zur systematischen Untersuchung von Ruthenium-basierten Katalysatormaterialien für PEM-Brennstoffzellen genutzt. Über die Bestimmung von Oberflächen und Formen der Rutheniumpartikel hinaus gestattet die dreidimensionale Analyse auch die Analyse der Position der Rutheniumpartikel relativ zum Trägermaterial sowie eine Abschätzung der nicht vom Kohlenstoff verdeckten Oberfläche des Rutheniums. Die so gewonnenen Erkenntnisse helfen nicht nur die Vorgänge während des Einsatzes in der Brennstoffzelle zu verstehen, sondern auch die Abläufe während des Herstellungsprozesses. Darüber hinaus können mit dieser Methode auch Alterungsvorgänge von Katalysatoren beim Langzeitbetrieb von Brennstoffzellen untersucht werden.

Danksagung

R.G. dankt den Mitgliedern der IMOD-, ITK- und VTK-Mailing-Listen für die hilfreichen Ratschläge und die Unterstützung bei der Verwendung der Software. I.M., M.P.H., A.L.

und A.K. danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für finanzielle Unterstützung unter den Förderkennzeichen 03SF0324B und 03SF0324F.

Literatur

- 1 Friedrich, H.; de Jongh, P. E.; Verkleij, A. J. & de Jong, K. P.: Electron Tomography for Heterogeneous Catalysts and Related Nanostructured Materials, *Chemical Reviews*, Amer Chemical Soc 109 (2009) S. 1613-1629
- 2 J. Banhart (Ed.): *Advanced Tomographic Methods in Materials Research and Engineering*, Oxford University Press, Oxford, UK (2008).
- 3 Radon, J: Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten, *Berichte Sächsische Akademie der Wissenschaften* 69 (1917) S. 262-277
- 4 Lange, A.; Hentschel, M. P. & Kupsch, A.: Computed tomography reconstructions by DIRECTT-2D model calculations compared to filtered backprojection, *Materials Testing-materials and Components Technology and Application*, Carl Hanser Verlag, 50 (2008) S. 272-277
- 5 Kupsch, A.; Lange, A.; Hentschel, M. P. & Müller, B. R.: Improved Computed Tomography by Variable Desmearing, *MP Materials Testing*, (2010) S. 394-400
- 6 Kremer, J. R.; Mastrorarde, D. N. & McIntosh, J. R.: Computer Visualization of Three-Dimensional Image Data Using IMOD, *Journal of Structural Biology* 116 (1996) S. 71-76
- 7 Zehl, G.; Bogdanoff, P.; Dorbandt, I.; Fiechter, S.; Wippermann, K.; Hartnig, Ch.: Carbon supported Ru-Se as methanol tolerant catalysts for DMFC cathodes. Part I: Preparation and characterization of catalysts, *Journal of Applied Electrochemistry* 37 (2007), 1475-1484
- 8 Wippermann, K.; Richter, B.; Klafki, K.; Mergel, J.; Zehl, G.; Dorbandt, I.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S. & Kaytakoglu, S.: Carbon supported Ru-Se as methanol tolerant catalysts for DMFC cathodes. Part II: Preparation and characterization of MEAs, *Journal of Applied Electrochemistry* 37 (2007), 1399-1411
- 9 Zehl, G.; Schmithals, G.; Hoell, A.; Haas, S.; Hartnig, C.; Dorbandt, I.; Bogdanoff, P. & Fiechter, S. On the structure of carbon-supported selenium-modified ruthenium nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in fuel cells, *Angewandte Chemie-International Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH 46 (2007) S. 7311-7314
- 10 Fiechter, S.; Dorbandt, I.; Bogdanoff, P.; Zehl, G.; Schulenburg, H.; Tributsch, H.; Bron, M. & Radnik, J.; Fieber-Erdmann, M.: Surface modified ruthenium nanoparticles: structural investigation and surface analysis of a novel catalyst for oxygen reduction, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), 477-487
- 11 Kupsch, A.; Lange, A.; Hentschel, M. P.; Manke, I.; Kardjilov, N.; Arlt, T. & Grothausmann, R.: Rekonstruktion limitierter CT-Messdatensätze von Brennstoffzellen mit DIRECTT. *MP Materials Testing* (2010), diese Ausgabe.

12 Hentschel, M. P.; Lange, A. & Kupsch, A.: Modellrekonstruktionen unvollständiger computertomographischer Datensätze mit DIRECTT. MP Materials Testing (2010), diese Ausgabe.

Die Autoren dieses Beitrags

Dipl.-Phys. Roman Grothausmann, geb. 1981, studierte Physik an der Universität Regensburg und am Trinity College Dublin (2001-2007). Im Rahmen seiner Diplomarbeit arbeitete er im TEM-Labor von Prof. J. Zweck an der In-Situ Elektronenstrahldeposition von Leiterbahnen im Transmissionselektronenmikroskop. Seit 2008 promoviert er am Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) im Institut für angewandte Materialforschung im Bereich der Elektronentomographie.

Dr. rer. nat. Ingo Manke ist Leiter der Fachgruppe „Bildgebende Verfahren“ am HZB. Er promovierte 2002 in Experimentalphysik auf dem Gebiet der Bildgebung mit Rastersondenverfahren. Seine aktuellen Forschungsfelder sind Entwicklung von bildgebenden Verfahren basierend auf Röntgenstrahlen, Neutronen und Elektronen sowie deren Anwendungen in der grundlagenorientierten und angewandten Materialforschung.

Dr. rer. nat. Gerald Zehl studierte Chemie an der Universität zu Woronesh und beschäftigte sich seitdem mit der Entwicklung und Charakterisierung von Übergangsmetall-Trägerkatalysatoren. Nach seiner Promotion an der HU Berlin entwickelte er ein katalytisches Verfahren für die Entsorgung von FCKW. Seit 2005 ist er am HZB mit der Entwicklung von Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellen und für die photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff befasst.

Dipl.-Ing Iris Dorbandt, geb. 1968, studierte nach ihrer Ausbildung zur Chemisch-technischen Assistentin in der Zeit von 1988-1992 Chemieingenieurwesen an der Beuth Hochschule für Technik Berlin. Seit 1998 ist sie als Ingenieurin am Institut für Solare Brennstoffe und Energiespeichermaterialien angestellt und mit der Entwicklung von Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion befasst.

Dr. rer. nat. Peter Bogdanoff studierte an der TU Berlin Chemie und promovierte 1990 am Max-Volmer-Institut auf dem Gebiet der biophysikalischen Chemie. Am HZB leitet er die Arbeitsgruppe (Photo)Elektrokatalyse am Institut „Solare Brennstoffe und Energiespeichermaterialien“ und befasst sich mit (Photo)Elektrokatalysatoren für die direkte Wandlung von Lichtenergie in chemische Energie sowie für die Sauerstoffreduktion in PEM-Brennstoffzellen.

PD Dr. rer. nat. Sebastian Fiechter, Jahrgang 1954, studierte Mineralogie und Kristallographie an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg. Er promovierte dort 1982 und leitete ein Labor zur Entwicklung neuer Materialien für Dünnschichtsolarzellen und Elektrokatalysatoren. 2004 habilitierte an der TU Berlin und ist seit 2008 kommissarischer Direktor des Instituts für Solare Brennstoffe und Energiespeichermaterialien des HZB.

Prof. Dr. rer. nat. Manfred P. Hentschel, Jahrgang 1943, studierte Physik an der Freien Universität Berlin, wo er 1981 promovierte. Seit 1987 ist er Mitarbeiter der BAM im Bereich Zerstörungsfreie Prüfung. Dort leitete er bis zu seiner Pensionierung 2008 die Arbeitsgruppe

„Röntgen-Streu-Topographie“, in der bildgebende Röntgenstreuverfahren für die Charakterisierung heterogener Werkstoffe entwickelt und eingesetzt werden. Er erhielt die Röntgen-Plakette des Jahres 2000 und ist Honorarprofessor der Technischen Universität Berlin.

Dipl.-Phys. Axel Lange, Jahrgang 1948, studierte Physik an der Technischen Universität Berlin. Nach mehrjähriger Tätigkeit in der Grundlagenforschung mit Röntgenstreuverfahren wurde er 1987 Mitarbeiter der BAM, wo er in der Arbeitsgruppe „Röntgen-Streu-Topographie“ wesentlich an der Entwicklung neuer rechnergestützter Röntgentopographie-Verfahren beteiligt ist. Er hat den neuen DIRECTT-Algorithmus in seinen Grundlagen selbständig entwickelt und in zahlreichen Programmierungen realisiert.

Dr. rer. nat. Andreas Kupsch, Jahrgang 1968, studierte Physik an der Technischen Universität Dresden, wo er 2004 promovierte. Seit 2004 ist er Mitarbeiter der AG „Röntgen-Streu-Topographie“ an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. Zu seinen Arbeitsgebieten zählen neben der Computer-Tomographie die Nutzung der Röntgenbeugung für Sicherheitstechnologien sowie die Anwendung der Terahertz-Technik in der ZfP.

Dipl.-Ing. André Hilger studierte physikalische Technik und war nach dem Diplom von 2001 bis 2006 technischer Angestellter am HZB sowie an der Technischen Fachhochschule Berlin. Seit seinem Master-Abschluss 2006 ist er für die technische Entwicklung der Neutronen-Tomographie am HZB verantwortlich und promoviert dort auf dem Gebiet der „Tomographie mit spinpolarisierten Neutronen“.

Prof. Dr. rer. nat. John Banhart ist seit 2002 Leiter der Abteilung „Werkstoffe“ und Professor am Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien an der TU Berlin und war von 2005 bis 2009 Leiter des Bereichs Strukturforschung am HZB. 1991 bis 2001 arbeitete er am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Materialforschung Bremen und habilitierte 1998 in Festkörperphysik an der Universität Bremen.

Abstract

Characterisation of fuel cell catalyst materials using electron tomography. In order to optimize catalysts for fuel cells they are characterized by electron tomography. This method provides unique insights into the nanometre structures of the metallic catalyst particles deposited on an electrically conducting inert carbon support. The three-dimensional imaging method does not only allow for qualitative investigations, but also for detailed quantitative shape and structure analysis of the catalyst. For example the positions of the catalytic particles are analysed with respect to the support material. Their shape and embedding into the support are evaluated which substantially define the technologically important “free surface” of the catalytic particles. Electron tomography therefore enables

quantitative comparison between catalytic materials from different preparation processes or production lines. It contributes to decipher the relationship between electrocatalytic properties and structural features of the nano scaled materials and is therefore a base for further optimization of the catalyst materials.

Bild 1. ZL-TEM-Bild (Zero-Loss) eines Ruthenium-basierten Katalysatormaterials: Trägerpartikel aus Kohlenstoff und die darauf (möglicherweise auch darin) befindlichen Rutheniumpartikel (dunkler, ca. 5 nm groß). Das Kohlepartikel haftet auf einer Kohlefolie (hell grauer Hintergrund) mit Goldmarkern (schwarze Punkte).

Figure 1. A ZL-TEM image (Zero-Loss) of ruthenium based catalyst material: large carbon support particle and on its surface (possibly also inside) the ruthenium particles (darker, about 5 nm in size). The carbon particle sticks to a carbon foil (light grey background) with gold markers (black spots).

Bild 2. WBP-Rekonstruktion (links) und DIRECTT-Rekonstruktion (rechts): das linke Querschnittsbild zeigt deutlich mehr Streak-Artefakte als das rechte, in dem die Rutheniumpartikel deutlicher sind.

Figure 2. WBP reconstruction (left) and DIRECTT reconstruction (right): the left cross section image exhibits more streak artefacts than the right one in which the ruthenium particles are therefore much more distinct.

Bild 3. Tomogrammschnittbild eines Ruthenium-basierten Katalysatormaterials: Rutheniumpartikel (schwarz) auf der Oberfläche des Trägerpartikels (grau) umgeben von Vakuum (hellgrau, Grauwertschwankungen im Bereich des Vakuums durch Rekonstruktionsartefakte)

Figure 3. Tomographic cross section image of ruthenium based catalyst material: Ruthenium particles (black) on the surface of the support particle (grey) surrounded by vacuum (light grey, brightness fluctuations in the vacuum region caused by reconstruction artefacts)

Bild 4. Rutheniumpartikel auf Kohlenstoffträger (aus ähnlichen Blickwinkeln): a) das ursprüngliche BF-Bild (Radiogramm), in dem die dunkleren Rutheniumpartikel kaum vom helleren Kohleträgerpartikel unterscheidbar sind; b) dreidimensionale Darstellung der DIRECTT-

Rekonstruktion; der Kohleträger ist intransparent grau, so dass nur die „freie Oberfläche“ des Rutheniums (rot) sichtbar ist; die Rutheniumpartikel sind teilweise in den Kohlenstoff eingebettet; c) Rutheniumpartikel ersetzt durch approximierte Ellipsoide (grün: abgeplattet, rot: gestreckt, blau: sphärisch (innerhalb der Fehlergrenzen), gelb: nicht klassifizierbar (innerhalb der Fehlergrenzen)) auf transparentem Kohlenstoffträger

Figure 4. Ruthenium particles on carbon support (from similar viewing angles): a) original BF-image (radiograph) in which the darker ruthenium particles slightly stand out from the lighter carbon support; b) three-dimensional representation of the DIRECTT reconstruction with the carbon support rendered opaque such that only the “free surface” of the ruthenium particles (red) is visible; c) Ru particles replaced by fitted ellipsoids (green: oblate, red prolate, blue: spherical (within the error limits), yellow: not classifiable (within the error limits)) on transparent carbon support