

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. August 2006 (24.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/086979 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*H01M 4/88* (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2006/000326

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Februar 2006 (20.02.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 008 338.2  
20. Februar 2005 (20.02.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HAHN-MEITNER-INSTITUT BERLIN GMBH** [DE/DE]; Glienicker Strasse 100, 14109 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

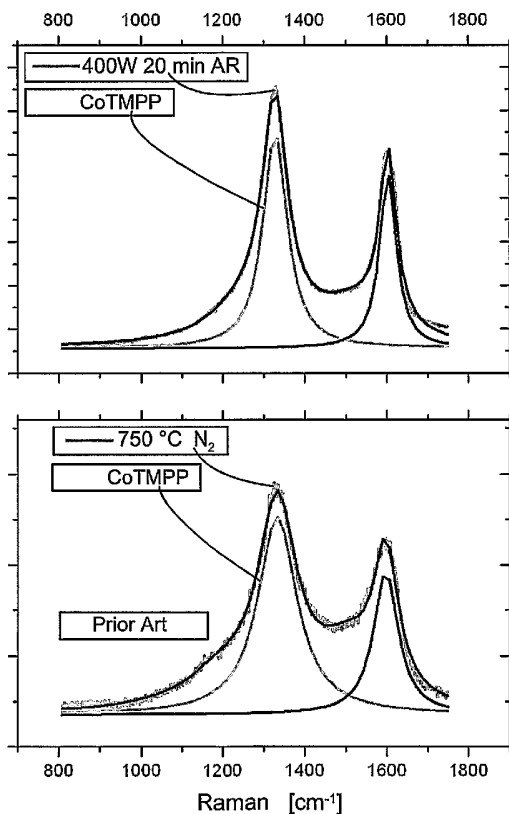
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOGDANOFF, Peter** [DE/DE]; Hubertusallee 31, 14193 Berlin (DE). **FIECHTER, Sebastian** [DE/DE]; Glienicker Str. 68, 14109 Berlin (DE). **HERRMANN, Iris** [DE/DE]; Rigaer Str. 58, 10247 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PRODUCTION OF A PLATINUM-FREE CHELATE CATALYST MATERIAL AS AN INTERMEDIATE PRODUCT, AND FURTHER PROCESSING THEREOF TO OBTAIN AN ELECTROCATALYTIC COATING AS A FINAL PRODUCT

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG EINES PLATINFREIEN CHELAT-KATALYSATORMATERIALS ALS ZWISCHENPRODUKT UND DESSEN WEITERVERARBEITUNG ZU EINER ELEKTROKATALYTISCHEN BESCHICHTUNG ALS ENDPRODUKT



(57) Abstract: Disclosed is a platinum-free chelate catalyst material which is used for a selective oxygen reduction in hydrogen fuel cells and methanol fuel cells, e.g. in the automobile industry. The porosity and the catalytic activity that can be obtained are not sufficient during the production for commercial purposes as a result of sintering effects occurring during a high-temperature treatment. The inventive method is therefore characterized by a low-temperature plasma treatment of the powdery transition metal chelate in a plasma reactor chamber with an inert plasma gas, the plasma performance, plasma gas pressure, plasma initialization, and treatment period being selected such that the molecules of the transition metal chelate are fragmented in the plasma and are crosslinked in a subsequent chemical reaction in such a way that the carbon matrix is embodied while the basic chelate structure remains intact in the surroundings of the transition metal. The obtained chelate catalyst particles are highly porous and have a size in the range of 0.06 μm. The obtained intermediate product can be further processed by means of a combined sputter-plasma treatment using two different low-temperature plasmas which feature different performances and are operated in parallel or alternatingly so as to obtain an electrocatalytic coating as a final product, especially for use on a gas diffusion electrode.

(57) Zusammenfassung: Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial wird für die selektive Sauerstoffreduktion bei Wasserstoff- und Methanol-Brennstoffzellen, beispielsweise in der Autoindustrie, eingesetzt. Die erreichbare Porosität und die katalytische Aktivität sind aufgrund von

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/086979 A2



SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

Sintereffekten während der Hochtemperaturbehandlung bei der Herstellung für kommerzielle Anwendungen nicht ausreichend. Das erfindungsgemäße Verfahren ist deshalb gekennzeichnet gekennzeichnet durch eine Niedertemperatur-Plasmabehandlung des pulverförmigen Übergangsmetallchelats in einem Plasmareaktorraum mit einem inerten Plasmagas mit einer solchen Wahl von Plasmaleistung, Plasmagasdruck, Plasmainitialisierung und Behandlungszeit, dass die Moleküle des Übergangsmetallchelats im Plasma fragmentiert werden und in einer chemischen Folgereaktion so vernetzen, dass sich einerseits die Kohlenstoffmatrix ausbildet, andererseits aber die Chelat-Grundstruktur in der Umgebung des Übergangsmetalls erhalten bleibt. Die erzeugten Chelat-Katalysatorpartikel sind hochporös und weisen eine Größe im Bereich von 0,06 µm auf. Das so erzeugte Zwischenprodukt kann durch eine kombinierte Sputter-Plasma-Behandlung mit zwei verschiedenen Niedertemperaturplasmen unterschiedlicher Leistungen, die parallel oder alternierend betrieben werden, zu einer elektrokatalytischen Beschichtung als Endprodukt, insbesondere in der Anwendung auf einer Gasdiffusionselektrode, weiterverarbeitet werden.

**Herstellung eines platinfreien Chelat-Katalysatormaterials als Zwischenprodukt und dessen Weiterverarbeitung zu einer elektrokatalytischen Beschichtung als Endprodukt.**

5

**Beschreibung**

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines platinfreien Chelat-Katalysatormaterials als Zwischenprodukt für die selektive, elektrokatalytische Sauerstoffreduktion mit einer porösen, leitfähigen Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten elektrochemisch aktiven Zentren aus einem Übergangsmetallchelate sowie auf ein Verfahren zur Weiterverarbeitung des Zwischenprodukts zu einer elektrokatalytischen Beschichtung als Endprodukt auf einem Substrat und auf eine Anwendung des Endprodukts.

15

Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial für die elektrokatalytische Reduktion von Sauerstoff kann in elektrochemischen Zellen, so genannten Brennstoffzellen, als Kathodenmaterial (alkalische und saure Brennstoffzelle, Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle mit Wasserstoff- oder Methanolbetrieb) verwendet werden. Wenn Methanol als Treibstoff für den Brennstoffzellenbetrieb eingesetzt wird (im Fall einer Direkt-Methanol Brennstoffzelle), tritt bei der Verwendung von Platin als Katalysator auf der Kathode eine Vergiftung auf. Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial verhält sich dagegen selektiv und ist gegenüber Methanol tolerant. Weiterhin kann das derartige Katalysatormaterial zur Detektion von Sauerstoff in Gasen als Gassensor genutzt werden. Das Ausgangsmaterial des platinfreien Chelat-Katalysatormaterials bildet metallorganische Komplexe, so genannte Übergangsmetallchelate-Moleküle (z.B. Phtalocyanine, Porphyrine, Tetraazaannulene). Bei einem Übergangsmetallchelate-Molekül handelt es sich um eine Komplexverbindung, bei der ein zentrales Metallion eines Übergangsmetalls unter Ausbildung mehrerer kovalenter Bindungen von einem oder mehreren Atomen oder Ionen ringartig umgeben ist.

30

## Stand der Technik

Die elektrochemische Aktivität von Chelat-Katalysatormaterialien in der selektiven Sauerstoffreduktion ist bereits seit 1964 bekannt. Es wurde  
5 festgestellt, dass eine Wärmebehandlung in inerter Atmosphäre bis zu Temperaturen von 600°C eine Verbesserung der Aktivität und Stabilität zur Folge hat. Daraus entwickelte sich einerseits die Technik, das unbehandelte Chelat-Molekül zunächst auf einen leitfähigen hochporösen Rußträger zu adsorbieren und anschließend in einer Hochtemperaturreaktion in das stabilisierte Produkt zu überführen. Andererseits werden auch Techniken mit einer  
10 In-situ-Herstellung ohne einen Rußträger praktiziert, bei der sich ein Metallsalz-Additiv in der Wärmebehandlung zu einem Metall bzw. dessen Oxid zersetzt. Allerdings wird der Reaktionsansatz wieder in einem Hochtemperaturprozess behandelt. Dieses Verfahren ist aus der **WO 03/004156 A2** bekannt, von der  
15 die vorliegende Erfindung als nächstliegendem Stand der Technik ausgeht. Das dort offenbarte Chelat-Katalysatormaterial mit einer porösen, leitfähigen Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten elektrochemisch aktiven Zentren aus einem Übergangsmetallchelate weist neben einem ersten Übergangsmetall einen stickstoffhaltigen organometallischen Übergangskomplex mit einem zu  
20 dem Übergangsmetall verschiedenen zweiten Übergangsmetall sowie eine Chalkogenkomponente auf. Die Vorteile verschiedener Übergangsmetalle und der Chalkogene als elektrisch leitende Verbindungen können so kombiniert werden. Weiterhin dient das erste Übergangsmetall in Form eines Salzes als Füllstoff während der Kohlenstoffmatrixbildung, sodass diese durch eine  
25 aufschäumende Wirkung bei der thermischen Zersetzung des Salzes ultrahochporös ausgebildet wird.

In zahlreichen Veröffentlichungen wird die Struktur des in einem Hochtemperaturprozess behandelten Chelat-Katalysators untersucht und diskutiert. Im  
30 Falle der Präparation mit einem Metallsalz wird die Quelle der elektrochemischen Aktivität, dem Übergangsmetallion, verbunden mit zwei Stickstoffatomen, die an vier Kohlenstoffatomen gekoppelt sind, zugewiesen. Es konnte

gezeigt werden, dass bei höheren Temperaturen (über 800°C) die Stickstoffumgebung zerstört wird und das Übergangsmetall zu elementarem Metall reduziert wird. Bei dieser Umbildung konnte beobachtet werden, dass die elektrochemische Aktivität parallel dazu sinkt. Der Chelat-Katalysator unterscheidet sich von einem kommerziellen Katalysator, wie z.B. dem Platin-Katalysator, dadurch, dass er nicht aus feinen Metallteilchen, sondern aus Molekül-integrierten Katalysatorzentren in einer Kohlenstoffmatrix besteht.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich gemäß der **WO 03/004156 A2** aus der organischen Ringstruktur des Chelat-Moleküls eine leitfähige Kohlenstoffmatrix (Graphit) während der Hochtemperaturreaktion bildet, in der die beschriebenen Katalysatorzentren eingebettet sind. Die Leitfähigkeit der Kohlenstoffmatrix sorgt einerseits für den schnellen Elektronentransport vom Rückkontakt der Elektrode zu den Katalysatorzentren. Andererseits bildet die Kohlenstoffmatrix durch delokalisierte  $\pi$ -Elektronen einen schnellen Elektronengeber für einen Elektronen-Transfer am Katalysatorzentrum. Dadurch werden die Katalysatorzentren stabilisiert und erhalten eine hohe Reaktivität, weil vier Elektronen ausreichend schnell zum Zentrum transferiert werden können. Diese bessere Ankopplung der Katalysatorzentren zum Elektronentransport begünstigt eine effiziente Sauerstoffreduktion, so dass höhere Stromdichten erzielt werden.

Das aus dem Stand der Technik bekannte Chelat-Katalysatormaterial mit auf einen Rußträger adsorbierten und in einem Hochtemperatur-Prozess behandelten Chelat-Moleküle zeigt jedoch eine ungenügende katalytische Leistung. Die Gründe liegen in der nachteiligen Oberflächen-Beschaffenheit des Materials. Es konnte gezeigt werden (**Veröffentlichung I** von Bogdanoff et. al., J. New Materials and Electrochemical Systems, 7, 85-92 (2004)), dass mit der Erhöhung der Konzentration des Chelat-Moleküls auf dem Rußträger (und einer nachfolgenden Behandlung in dem Hochtemperatur-Prozess) eine Erniedrigung der spezifischen Oberfläche mit geringer Porosität zu beobachten ist. Die organischen Moleküle schmelzen vor ihrer Zersetzung zusammen,

sodass sich ein kompaktes Produkt bildet. Katalytische Zentren befinden sich im Inneren der Produktschicht und können somit nicht an der Sauerstoffreduktion teilnehmen. Wird das Chelat-Molekül ohne einen Rußträger zur Erzielung einer höheren Zentrendichte in der Hochtemperaturreaktion  
5 behandelt, so ist der Nachteil dieses Prozesses noch deutlicher sichtbar. Es bilden sich durch Versinterung 20 µm große Teilchen, die eine massive, glasartige Oberfläche haben.

Erkennbar ist somit, dass Bedarf an neuen Herstellungsverfahren für platin-  
10 freies Chelat-Katalysatormaterial besteht, die eine solche Versinterung und damit Verringerung der katalytischen Aktivität vermeiden. Prinzipiell geht deshalb der Trend in der Katalysatorherstellung im Stand der Technik weg von traditionellen Präparationsmethoden. Innovative Methoden, wie z.B. photochemische Prozesse, Plasma- und Ultraschallbehandlung, erhalten einen  
15 neuen Stellenwert und rücken in die Aufmerksamkeit der Wissenschaft, weil eine gezielte Umwandlung von Precursormaterial in nm-skalgiges Katalysatormaterial erreicht werden kann. Deshalb gibt es bereits eine Vielzahl von Veröffentlichungen, in denen eine Plasmabehandlung genutzt wird, um Katalysatorpartikel (Metalle und/oder deren Oxide) fein verteilt auf einen Träger  
20 zu bringen. Beispielsweise kann die **Veröffentlichung II** von Dittmar (Dissertation „Präparation von CrOx-Trägerkatalysatoren durch ein Mikrowellenplasma-gestütztes Verfahren und deren Charakterisierung“, Berlin 2002, insbesondere Kapitel 3.1) angeführt werden. Dabei wird ein organischer Cr-Komplex auf der Oberfläche eines Trägers abgeschieden. Durch die Plasma-  
25 behandlung im sauerstoffhaltigen Plasma wird der organische Komplex abgebaut, sodass sich das Metalloxid-Partikel bildet. Diese Katalysatoren werden in der Dehydrozyklisierung von n-Oktan zu Alkylaromaten verwendet.

Ein weiteres Beispiel ist der **DE 199 53 110 A1** zu entnehmen, in dem  
30 ebenfalls metallorganische Komplexe (und/oder wenigstens ein solches Metall enthaltendes Alkoholat) in einen Plasmareaktor zugesetzt werden. In der anschließenden Plasmabehandlung mit einem sauerstoffhaltigen Plasma

reagieren diese Komplexe zu ihren Metalloxid-Partikeln oder bei einer Zugabe von Schwefel zu ihren Metallsulfiden. Diese Halbleiter sind photokatalytisch aktiv. Parallel zur Entstehung des Photokatalysators werden giftige Schadstoffe in den Reaktor zugegeben, die durch die ablaufende Plasmabehandlung in Zwischenprodukte umgewandelt werden. Der entstandene Photokatalysator beschleunigt den Abbau dieser Zwischenprodukte, sodass eine vollständige Zersetzung der Schadstoffe in mindergiftige Stoffe erfolgen kann. Weiterhin ist aus der **DE 41 07 595 C2** ein Verfahren bekannt, in dem die Herstellung eines Platin, Palladium bzw. deren Legierungen aufweisenden Katalysators mittels Plasma- und/oder Flamm-spritzen beschrieben wird.

In zahlreichen Veröffentlichungen wird außerdem die Behandlung von organischen Molekülen im Plasma diskutiert. Aus der **Veröffentlichung III** von Osada et al. („Preparation and electrical properties of polymeric copper phthalocyanine thin films by plasma polymerization“, J. Appl. Phys., 59 (5), p. 1776 – 1779 [1986]) ist es erstmals bekannt, die Plasmabehandlung an Kupfer-Phtalocyaninen einzusetzen, um diese zu einem dünnen Polymerfilm zu vernetzen. Es wurden geringe Plasmaleistungen verwendet (max. 100 W 60 s), um eine Zerstörung der Ringstruktur zu verhindern. Weiterhin wurden die Monomere erhitzt, damit die gasförmigen Phtalocyanin-Moleküle aufsteigen und im Plasma reagieren können. Weiterhin ist es aus der **Veröffentlichung IV** von Inagaki et. al. („Plasma polymer thin films of zinc phtalocyaninies for NO<sub>2</sub> gas sensor device“, Polymer Bulletin, 36, p. 601 – 607 [1996]) bekannt, wiederum bei einer geringen Plasmaleistung (25 W 15 min im Argon-Plasma) einen dünnen halbleitenden Polymerfilm aus bei 330°C verdampften Zink-Phtalocyaninen herzustellen. Wenn zu detektierende Gasmoleküle am Polymerfilm adsorbieren, ändert sich die Leitfähigkeit des Films. Allerdings sind diese Filme nicht selektiv und gering elektrisch leitfähig.

In der **Veröffentlichung V** von Nakamura et al. („Plasma polymerisation of cobalt tetraphenylporphyrin and the functionalities of the thin film produced“, Thin Solid Films, 345, 99-103, [1999]) wird das bekannte Verfahren der

Plasmapolymerisation angewendet, um aus einem Kobalt-Tetraphenylporphyrin (CoTPP) Polymerfilme herzustellen. Dabei wird CoTPP auf 390 °C erhitzt, so dass es verdampft. Das gebildete CoTPP-Gas wird anschließend in einem inerten Argon-Plasma (10 bis 100 W, 10 Pa Ar, 150s) behandelt. Durch die Plasmaeinwirkung kommt es zur Fragmentierung des Monomergases. Diese gebildeten Radikale können miteinander reagieren. Dabei kondensieren größere Agglomerate auf der Substratoberfläche, diese polymerisieren und vernetzen unter dem Bombardement weiterer Teilchen aus dem Plasma.

Schließlich wird in der **Veröffentlichung VI** (Expertise „Wissenschaftlich-technische Analyse von neuartigen Brennstoffzellen für maritime Anwendungen, vorrangig für den Unterwassereinsatz“, Bearbeitungszeitraum Oktober – Dezember 2002, AMT Analysetechnik GmbH, im Internet abrufbar unter [www.wti-mv.de/expertisen/exp\\_amt.pdf](http://www.wti-mv.de/expertisen/exp_amt.pdf), Stand 09.02.2005) unter Punkt 6 im Zusammenhang mit einer Untersuchung von verschiedenen Katalysatortypen eine plasmagestützte Fixierung von metallorganischen Katalysatoren erwähnt. Weitere Einzelheiten sind der Expertise jedoch nicht zu entnehmen.

Aus dem Stand der Technik sind auch Veröffentlichungen zur Herstellung von Beschichtungen mit Katalysatormaterial bekannt. In der Regel werden einfache oder strukturierte Substrate beschichtet, sodass unterschiedliche elektrokatalytisch wirksame Elektroden entstehen. Eine typische Methode zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden ist das Drucken bzw. Aufstreichen. Hierbei wird ein vorher präpariertes Katalysatorpulver in Suspension mit einem protonenleitenden Polymer gebracht und anschließend auf die Membran bzw. das Kohlenstoffpapier aufgebracht. Aus der einst herkömmlichen Herstellungsmethode einer Gasdiffusionselektrode mittels Heiß- oder Kaltpressen wurde eine erste maschinelle Präparationstechnik entwickelt. Hierbei wird Katalysatorpulver auf die Membran versprayt, die anschließend mit einem Kohlenstoffpapier heiß verpresst wird. Es finden zahlreiche ähnlich funktionierende Verfahren ihre Anwendung, die eine hohe Dispersion der Katalysatorpartikel während der Gasdiffusionselektroden-Präparation ermöglichen. Dazu gehört

zum Beispiel die Elektrospray-Technik. Dabei wird die Katalysator-Tinte einem elektrischen Feld ausgesetzt, so dass ein Nebel von geladenen Katalysator-Tropfen entsteht. Das Lösungsmittel verdampft während der Flugphase. Schließlich scheiden sich fein verteilte Katalysatorteilchen auf dem

5 vorgegebenen Kohlenstoffpapier ab.

In der **EP 0 830 464 B1** wird die Herstellung einer Elektrodenschicht über Hochgeschwindigkeits-Sauerstoffverbrennung, Plasmasprühen, Draht- oder Pulverflammsprühen, Lichtbogensprühen und Explosionssprühen beschrieben.

10 Hierbei wird ein kathodenaktiver Werkstoff (anorganische Oxide und Salze, z.B. Silber-Vanadiumoxid, CuS) durch einen hohen Wärmeeintrag (1650°C bis 2480°C) in den geschmolzenen und/oder plastifizierten Zustand gebracht, so dass der Werkstoff vereinzelt wird. Anschließend werden die vereinzelt Partikel auf einem Substrat abgelagert. Die entstandene Schicht besitzt eine

15 im µm-Bereich liegende Rauheit und eine Porosität von ca. 2 bis 17 Vol.-%.

Obwohl durch diese automatisierte Präparationsprozesse der Weg zur industriellen Fertigung weg von der Manufakturherstellung der Gasdiffusions-

20 Herstellung des Katalysators und einen hohen Verlust an Katalysatormaterial während des Prozesses nachteilig gekennzeichnet. Um diese Nachteile zu überwinden, wurden Verfahren entwickelt, bei denen Precursoren vereinzelt, in ein aktives Material umgewandelt und anschließend auf einer Struktur vorgehenden Substratschicht abgeschieden werden. Dazu gehören auch die

25 Vakuum-Depositionsmethoden. Beispielsweise zur Herstellung von Platin-Elektroden wird ein Platin-Precursor verdampft und in einem Reaktor unter oxidativen Bedingungen und hohem Druck zu Platin zersetzt. Es wird eine Abscheidetemperatur von ca. 350°C bis 400°C genutzt. Weiterhin werden auch Kohlenstoffelektroden durch Vakuum-Depositionsmethoden hergestellt. Dazu

30 wird beispielsweise reaktives Acetylgas (hergestellt aus einer H<sub>2</sub>-Plasmabehandlung) in einem Reaktionsraum an einer Substratschicht entlang geführt. Die reaktiven Moleküle scheiden sich auf einer Stahl-Substratschicht ab und

wachsen unter den vorgegebenen Synthesebedingungen (600°C bis 800°C, 1 – 10 Torr Acetylen Gas) zu Kohlenstoff-Nanoröhrchen heran. Bei den beschriebenen Verfahren kann die Herstellung des aktiven Materials aus dem Precursor während der Elektrodenpräparation jedoch nur über einen  
5 Wärmeeintrag stattfinden.

Weiterhin werden auch Elektro-Depositionsmethoden zur Herstellung von Elektroden genutzt. Das Substrat kann beispielsweise eine über chemische Vakuumdeposition hergestellte Kohlenstoff-Nanoröhrchen-Elektrode sein,  
10 welches in einer elektrochemischen Zelle als Kathode geschaltet wird. Als Elektrolyt wird eine saure Platinlösung genutzt. Die Platin-Ionen des Elektrolyten werden bei ca. -0,25 V(SCE) an der Kohlenstoff-Nanoröhrchen- Oberfläche zu metallischen Platinteilchen reduziert. Obwohl die aktiven Katalysator-  
15 teilchen sich ausschließlich an der elektrochemisch zugänglichen Oberfläche befinden und eine hohe Dispersion erreicht wird, wodurch eine geeignete Grenzfläche für die später ablaufenden elektrochemischen Prozesse geschaffen wird, werden für eine effektive Katalyse noch zu große  
Katalysatorpartikel in diesem Prozess hergestellt (150 nm).

20 Eine neuere Methode zur Herstellung von Beschichtungen ist das Sputter-Verfahren, in der die Herstellung von nanoskalierten Teilchen ermöglicht wird. Hierbei werden energiereiche Ionen aus einem niederenergetischen Plasma erzeugt. Durch den Beschuss eines Sputtertargets mit hoher kinetischer  
Energie mit diesen energiereichen Ionen können einzelne Atome bzw.  
25 Moleküle aus dem Sputtertarget gelöst und anschließend als dünne Schicht auf einem Substrat wieder abgeschieden werden. Die Sputtertechnologie findet auch in der Katalysatorherstellung ihre Anwendung. Mit Hilfe des Sputterverfahrens kann eine in-situ-Katalysatorherstellung und feine verteilte  
Deposition der entstandenen wenigen nm-großen Katalysatorpartikel erzielt  
30 werden. In der **Veröffentlichung VII** von Hirano et. al. („High Performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes“, *Electrochimica Acta*, Vol. 42, No. 10, pp. 1587-1593, 1997) wird

beispielsweise die Herstellung von Platinkatalysator-Gasdiffusionselektroden für die Brennstoffzelle beschrieben. Durch Anlegen eines Plasmas werden Platinatome aus einem Platin-Target herausgeschlagen. Diese Platinatome bewegen sich zur Gasdiffusionselektrode, sodass fein verteilte Katalysator-

5 zentren in Form von nm-skalierten Platin-Metallteilchen auf der Elektrode entstehen.

Die zuvor beschriebenen Methoden basieren alle auf den Prozessschritten der Vereinzelung der Partikel und deren anschließender Ablagerung auf einem

10 Substrat. Auf diese Weise kann eine Feinverteilung bis hin in den Nanometer-Bereich erzielt werden. Eine gleichzeitige chemische Reaktion und Bildung eines neuen Stoffes, der Partikel im nanoskalierten Bereich aufweist, wird jedoch nicht beschrieben.

15 Die Sputterabscheidung wird auch zur Herstellung von dünnen Ytterium-stabilisierten Zirkonoxid-Elektroden für die Fest-Oxid-Brennstoffzelle genutzt. Hierbei werden ein Target aus einem Ytterium-Zirkon-Komposit und ein reaktives sauerstoffhaltiges Plasma genutzt, das in die abgeschiedene Ytterium-Zirkon-Schicht Sauerstoffatome einbaut. Bei diesem so genannten

20 reaktiven Sputtern findet aber nur eine Radikalbildung an der abgeschiedenen Schicht statt, so dass Fremdatome in die Schicht eingelagert und angebunden werden können.

## 25 **Aufgabenstellung und Lösung**

Die **Aufgabe** für die vorliegende Erfindung ist daher – ausgehend von dem der Erfindung nächstliegenden Stand der Technik - darin zu sehen, das gattungsgemäße Herstellungsverfahren der zuvor beschriebenen Art zur

30 Verbesserung der Katalysefähigkeit so weiterzubilden, dass ein Zusammensintern der Teilchen während der Reaktion verhindert wird. Vielmehr soll ein Produkt zur Verfügung gestellt werden, dass aus nm-skalierten Teilchen mit

einer hohen, katalytisch wirksamen Oberfläche besteht. Weiterhin soll aus diesem Produkt als Zwischenprodukt in einfacher, effizienter und kostengünstiger Weise ein Endprodukt in Form einer elektrokatalytischen Beschichtung, die insbesondere zur Verwendung für Gasdiffusionselektroden geeignet ist, herstellbar sein.

Die erfindungsgemäße **Lösung** für diese Aufgabe ist dem Hauptanspruch zu entnehmen. Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen aufgezeigt. Die Lösung für die Herstellung eines Endprodukts in Form einer elektrokatalytisch wirksamen Beschichtung aus dem hergestellten Zwischenprodukt ist dem zweiten Verfahrensanspruch zu entnehmen. Vorteilhafte Weiterbildungen sind jeweils den Unteransprüchen zu entnehmen, die im Folgenden im Zusammenhang mit der Erfindung näher erläutert werden.

Das Verfahren nach der Erfindung zur Herstellung eines platinfreien Chelat-Katalysatormaterials für die selektive, elektrokatalytische Sauerstoffreduktion mit einer porösen, leitfähigen Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten elektrochemisch aktiven Zentren aus einem Übergangsmetallchelat ist gekennzeichnet durch eine Niedertemperatur-Plasmabehandlung des pulverförmigen Übergangsmetallchelats in einem Plasmareaktorraum mit einem inerten Plasmagas mit einer solchen Wahl von Plasmaleistung, Plasmagasdruck, Plasmainitialisierung und Behandlungszeit, dass die Moleküle des Übergangsmetallchelats im Plasma fragmentiert werden und in einer chemischen Folgereaktion so vernetzen, dass sich einerseits die Kohlenstoffmatrix ausbildet, andererseits aber die Chelat-Grundstruktur in der Umgebung des Übergangsmetalls erhalten bleibt.

Durch die Plasmabehandlung, bei der viel elektronische, aber nur gering thermische Energie in die Moleküle gelangt (charakteristisch für ein Niedertemperaturplasma, welches auch nichtthermisches Plasma genannt wird, da nur die leichten Elektronen einige zehntausend Grad heiß sind, die Ionen und

Neutralteilchen aber annähernd Raumtemperatur haben), gelingt es, ein Chelat-Katalysatormaterial herzustellen, das durch eine geringe Versinterung und damit Erzeugung nanoskaliger Partikel mit einer großen, katalytisch aktiven Oberfläche eine höhere Aktivität für die elektrokatalytische Reaktion der Sauerstoffreduktion besitzt als über die konventionelle thermische Behandlung. Das Verfahren nach der Erfindung erzeugt ein Chelat-Katalysatormaterial, das aus einer elektrisch leitfähigen Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten elektrochemisch aktiven Zentren besteht. Die Plasmabehandlung steuert die Fragmentierung der Chelat-Moleküle als Ausgangsmaterial, die Vernetzung dieser Fragmente als chemische Reaktion im Plasma, wobei das inerte Plasmagas an der Reaktion vollständig unbeteiligt bleibt, und die endgültige Bildung einer Kohlenstoffmatrix. Dabei bleibt die Chelat-Grundstruktur in der Umgebung des Metallions erhalten.

Gegenüber der oben genannten **Veröffentlichung II** und den Druckschriften **DE 199 53 110 A1** und **DE 41 07 595 C2** unterscheidet sich das Verfahren nach der Erfindung schon dadurch, dass nicht Metallteilchen bzw. deren –oxide oder –sulfide in der Plasmabehandlung unter Beteiligung eines chemisch reaktiven Plasmagases gebildet werden sollen. Vielmehr wird bei der Erfindung der metallorganische Komplex (Chelat-Molekül) im Plasma so umgewandelt, dass eine Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten elektrochemisch aktiven Zentren (Metallion von Stickstoffatomen koordiniert) entsteht. Wie bereits erwähnt wurde, ist die elektrochemische Aktivität des Katalysators verringert, wenn aus dem metallorganischen Komplex Metallteilchen bzw. deren Oxide gebildet werden. Deshalb löst das Verfahren nach der Erfindung die Herausforderung, die innere Chelatstruktur zu erhalten und eine Reduktion zu Metallteilchen zu verhindern, aber trotzdem das Molekül zu zersetzen, sodass sich eine Kohlenstoffmatrix bildet. In der Plasmabehandlung wird das Chelat-Molekül zu einem leitfähigen, Kohlenstoff-basierten, elektrochemisch aktiven Material umgewandelt. Durch den Einsatz eines effizienten Niedertemperaturplasmas mit einer hohen Leistung zur Erzeugung einer hohen Eindringtiefe werden

Fragmente des Chelat-Moleküls gebildet, die in einer chemischen Folgereaktion zu einer leitfähigen Kohlenstoffmatrix verknüpft werden.

Von den **Veröffentlichungen III, IV und V** zur Herstellung eines Polymerfilms aus metallorganischen Komplexen mittels Plasmabehandlung unterscheidet sich das Verfahren nach der Erfindung grundsätzlich in der Parametrierung. Die bei den bekannten Verfahren aufzuwendenden geringen Plasmaleistungen (kleiner 250 W) in Kombination mit den kurzen Behandlungszeiten verhindern die Zerstörung der Moleküle, sondern radikalisieren sie, sodass eine Polymerisation stattfindet. Die Grundbausteine der Polymerfilme (so nach der UV/VIS-Analyse gemäß **Veröffentlichung III**) bleiben dabei erhalten. Bei dem Verfahren nach der Erfindung führt die Plasmabehandlung mit einer hohen Plasmaleistung durch Aufspaltung der Molekülbindungen zu einer Kohlenstoffmatrix (Graphit), die eine deutlich höhere Leitfähigkeit besitzt als das unbehandelte Ausgangsmaterial. Weiterhin ist das plasmabehandelte Produkt nach der Erfindung elektrochemisch aktiv für die Sauerstoffreduktion. Dadurch kann der im Stand der Technik eingesetzte teure Hochtemperatur-Prozess, der erforderlich ist, um die Chelat-Moleküle auf einem Russträger zu behandeln, und der – wie die **Veröffentlichung I** aufzeigt - zu einem Versintern der Moleküle führt, substituiert werden.

Das Verfahren nach der Erfindung umfasst zur Erzeugung eines platinfreien Chelat-Katalysatormaterials hoher katalytischer Aktivität eine Plasmabehandlung mit einer hohen Plasmaleistung und einer niedrigen Plasmatemperatur. Durch die Länge der Behandlungszeit, die hohe Plasmaleistung und die damit verbundene hohe Eindringtiefe des Plasmas in das zu behandelnde Ausgangsmaterial wird die gewünschte Fragmentierung der Chelat-Moleküle und deren Umstrukturierung in die gewünschte Graphit-Matrix mit katalytisch aktiven Zentren erreicht. Durch diese angestrebten Ziele zeigt sich dem Fachmann der Bereich für die Parametrierung des Verfahrens nach der Erfindung. Im Speziellen hat es sich durch eigene Versuche herausgestellt, dass es besonders vorteilhaft ist, einen Plasmagasdruck im Plasmareaktor-

raum im Bereich von 10 Pa, eine Plasmainitialisierung durch Frequenzanregung im Radiofrequenzbereich, eine Plasmaleistung von mehr als 250 W und eine Behandlungszeit des pulverförmigen Übergangsmetallchelats zwischen 5 und 20 Minuten zu verwenden. Weiterhin kann eine Trägerung des pulverförmigen Übergangsmetallchelats auf Kohlenstoff erfolgen, wodurch eine 5 Unterstützung der Bildung der Kohlenstoffmatrix erreicht wird. Der Einsatz von ungeträgertem pulverförmigen Übergangsmetallchelats weist dem gegenüber jedoch den Vorteil einer höheren Zentrendichte und damit einer weiter gesteigerten katalytischen Aktivität des Chelat-Katalysatormaterials auf.

10

Einsetzbare Ausgangsmaterialien für das Verfahren nach der Erfindung sind bereits aus der **WO 03/004156 A2** für das gattungsgemäße Verfahren zur Erzeugung eines platinfreien Chelat-Katalysatormaterials bekannt. Bei dem Übergangsmetall kann es sich bevorzugt um ein Gruppe-VIII-Übergangsmetall, insbesondere um Kobalt oder Eisen handeln. Bei dem stickstoffhaltigen, 15 organometallischen Übergangsmetallkomplex kann es sich vorteilhafterweise um ein Metallporphyrin handeln. Dabei kann dieses Kobalt oder Eisen enthalten und insbesondere als Kobalttetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) oder Eisentetramethoxyphenylporphyrinchlorid (FeTMPP-Cl) ausgebildet sein. 20 Metallporphyrine zeigen ausgezeichnete Ausgangsmaterialeigenschaften, weil sie die Struktur eines katalytischen Zentrums besitzen, das aus einem aktiven, durch vier Stickstoffbindungen koordinierten Übergangsmetallion besteht. Die Substituenten des Porphyrinmoleküls tragen in der Vernetzungsreaktion zu einer leitfähigen Kohlenstoffmatrix bei, sodass eine gute Oberflächenzu- 25 gänglichkeit und Katalyseeffekt erreicht wird. Das Metallporphyrin vereinigt den Stickstoff- und den Kohlenstoffgeber miteinander.

Das zuvor beschriebene Verfahren nach der Erfindung führt zur Erzeugung eines platinfreien Chelat-Katalysatormaterials hoher katalytischer Aktivität, das 30 als Zwischenprodukt für die Erzeugung von katalytisch wirksamen Beschichtungen als Endprodukt auf einem Substrat zur Verfügung gestellt werden kann. Bei der Weiterverarbeitung des Zwischenprodukts zum Endprodukt eröffnet

sich eine neue Präparationsmethode zur Herstellung einer katalytisch wirksamen Beschichtung, die dann beispielsweise in einer Gasdiffusions-elektrode Anwendung findet. Eine solche Elektrode mit einem Belag aus einem platinfreien Chelat-Katalysatormaterial für die selektive, elektrokatalytische Sauerstoffreduktion mit einer porösen, leitfähigen Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten elektrochemisch aktiven Zentren aus einem Übergangsmetallchelate auf einem Substrat kann vorteilhaft durch eine Plasmabehandlung der zuvor beschriebenen Art – auch in allen Ausführungsvariationen - in Kombination mit einer Sputterbehandlung hergestellt werden. Die Herstellung einer Beschichtung ist dann gekennzeichnet durch

- eine erste Niedertemperatur-Plasmabehandlung eines aus dem Übergangsmetallchelate bestehenden Sputtertargets in einem Plasma-Reaktorraum mit einem inerten Plasmagas mit einer solchen Wahl von Plasmaleistung, Plasmagasdruck und Plasmainitialisierung, dass Moleküle des Übergangsmetallchelats ausgelöst werden und ohne eine Fragmentierung in das Plasma übertreten, und
- eine zweite Niedertemperatur-Plasmabehandlung der ausgelösten und in das Plasma übergetretenen, unfragmentierten Moleküle des Übergangsmetallchelats in einem Plasmareaktorraum mit einem inerten Plasmagas mit einer solchen Wahl von Plasmaleistung, Plasmagasdruck, Plasmainitialisierung und Behandlungszeit, dass die Moleküle des Übergangsmetallchelats im Plasma fragmentiert werden und die Fragmente sich in einer chemischen Folgereaktion so vernetzen, dass sich einerseits die Kohlenstoffmatrix ausbildet, andererseits aber die Chelat-Grundstruktur in der Umgebung des Übergangsmetalls erhalten bleibt,

wobei die erste und zweite Plasmabehandlung ein- oder mehrmalig alternierend in einem gemeinsamen Plasmareaktorraum mit einem Schutz des Sputtertargets während der zweiten Plasmabehandlung oder parallel in getrennten Plasmareaktorbereichen durchgeführt werden, und

- Ablagerung des in der zweiten Niedertemperatur-Plasmabehandlung hergestellten platinfreien Chelat-Katalysatormaterials auf dem Substrat.

Mit diesem Verfahren nach der Erfindung wird aus dem Zwischenprodukt in Form eines pulverförmigen (kristallinen) karbonisierten, platinfreien Chelat-Katalysatormaterials ein Endprodukt in Form einer Beschichtung erzeugt.

5 dabei bleibt die Struktur des Zwischenprodukts (spezielle Materialkombination mit schwammartiger, hochporöser Oberfläche) im Endprodukt erhalten, sodass auch die vorteilhafte katalytische Wirksamkeit aufgrund der großen Oberfläche des katalytisch aktiven Materials in der Beschichtung erhalten bleibt.

10 Das kombinierte Verfahren kann in alternierenden oder in zwei hintereinander geschalteten Prozessstufen erfolgen. Bei der alternierenden Prozessfolge wird ein Niedertemperaturplasma abwechselnd (beispielsweise mit einer Frequenz im kHz- bis mHz-Bereich) unterschiedlich parametrierung, sodass alternierend zwei verschiedene Plasmaleistungen (niedrige Plasmaleistung bevorzugt unter  
15 150 W für den Sputterprozess und hohe Plasmaleistung von bevorzugt über 250 W für den Plasmaprozess) erreicht werden. Bei der Erzeugung der hohen Plasmaleistung ist das Sputtertarget entsprechend abzudecken, damit es nicht zerstört wird. Bei der parallelen Behandlung in zwei verschiedenen Reaktor-  
bereichen ergibt sich ein veränderter Reaktoraufbau. Die in der ersten  
20 Niedertemperatur-Plasmabehandlung versputterten Teilchen (Behandlungszeit relativ kurz, nur so lange, bis ausreichend Moleküle im Plasma zur Verfügung stehen) werden dann innerhalb des Reaktors in ein zweites Niedertemperatur-Plasma (Zwei-Zonen-Plasma) geführt, dessen Parameter unabhängig vom  
ersten Plasma eingestellt werden können. In der zweiten Niedertemperatur-  
25 Plasmabehandlung findet bei hohen Plasmaleistungen dann die Umwandlung der zuvor versputterten Moleküle in das pulverisierte (kristallisierte) karbonisierte Chelat-Katalysatormaterial statt. Über die Betriebsparameter und die Ausdehnung des zweiten Plasmas kann der Karbonisierungsprozess unab-  
hängig vom Sputterprozess gezielt kontrolliert werden. Die Prozessstufe  
30 schließt mit dem außerhalb des Plasmas positionierten Substrats ab, auf dem die im zweiten Plasma erzeugten hergestellten nanoskaligen Katalysatorpartikel als nanoporöse Beschichtung abgeschieden werden.

Eine Modifikation des zuvor beschriebenen Herstellungsverfahrens sieht vor, dass das Substrat innerhalb des Plasmas für die zweite Niedertemperatur-Plasmabehandlung angeordnet ist. Dadurch werden die gebildeten CoTMPP-Moleküle, die sich im Plasma befinden, direkt als dünne Schicht auf dem Substrat abgeschieden. Generell kann über die Beladung und die Prozessparameter der Verfahren die Dicke und Struktur der als Endprodukt zu erzeugenden katalytisch wirksamen Beschichtung eingestellt werden. Weiterhin kann als Substrat auch eine Polymerelektrolytmembran, zum Beispiel Nafion, genutzt werden, auf dem das hergestellte platinfreie Chelat-Katalysatormaterial abgeschieden wird. Die so erzeugten katalytischen Schichten können über bekannte und etablierte Verfahren für die Herstellung von Membranelektrodenanordnungen (kurz: MEA) für die PEM-Brennstoffzellen-Technologie genutzt werden.

15

Von der **Veröffentlichung VII** unterscheidet sich das beschriebene Verfahren zur Herstellung des Endprodukts nach der Erfindung schon dadurch, dass dort das Plasma ausschließlich zur Erzeugung von fein verteilten Metallteilchen benutzt wird. Bei der kombinierten Herstellung nach der Erfindung dienen das erste Plasma der Bereitstellung der energiereichen Gasionen und das zweite Plasma der Herstellung des Chelat-Katalysatormaterials als auch dessen Ablagerung auf der Elektrodenoberfläche. Weiterhin findet im Gegensatz zu der oben beschriebenen Plasmapolymerisation gemäß **Veröffentlichung V** bei dem in der Erfindung beschriebenen kombinierten Verfahren zur Herstellung einer elektrokatalytischen Beschichtung die Vereinzelung des Ausgangsstoffs im Sputtertarget über einen Sputterprozess ohne Wärmeeintrag statt.

25

Durch die beschriebene Kombination der beiden Verfahren nach der Erfindung kann eine in der Oberfläche neuartig hochporös strukturierte und damit katalytisch hochaktive Beschichtung in einfacher und kostengünstiger Weise hergestellt werden. Insbesondere kann auch eine Integration aller für die Herstellung der Beschichtung erforderlichen Verfahrensschritte in einen

30

automatisierten Inlineprozess erfolgen, sodass entsprechende elektro-  
katalytische Elektroden in großer Stückzahl schnell, qualitativ hochwertig und  
dabei trotzdem preiswert ohne großen Personalaufwand hergestellt werden  
können. Das gilt insbesondere auch dann, wenn die Elektroden als  
5 Gasdiffusionselektroden ausgebildet werden, die zunehmend Einsatz bei der  
selektiven Sauerstoffreduktion finden.

### Ausführungsbeispiele

10

Im Folgenden werden das Verfahren nach der Erfindung zur Herstellung eines  
platinfreien Chelat-Katalysatormaterials als Zwischenprodukt und dessen  
Weiterverarbeitung zu einer elektrokatalytischen Beschichtung als Endprodukt  
und dessen Anwendung in einer Gasdiffusionselektrode für die selektive,  
15 elektrokatalytische Sauerstoffreduktion in den Figuren näher erläutert. Dabei  
zeigt die

- Figur 1** ein Raman-Spektrum von einer CoTMPP/KBr-Probe bei einer  
20 Plasmaleistung von 80 W,  
**Figur 2** ein Raman-Spektrum von einer CoTMPP/KBr-Probe bei einer  
Plasmaleistung von 150 W,  
**Figur 3** ein Raman-Spektrum von einer CoTMPP/KBr-Probe bei einer  
Plasmaleistung von 250 W,  
25 **Figur 4** ein Raman-Spektrum von einer CoTMPP/KBr-Probe bei einer  
Plasmaleistung von 400 W,  
**Figur 5** einen Vergleich einer plasmabehandelten und einer  
pyrolisierten CoTMPP/KBr-Probe,  
**Figur 6** ein Diagramm zum Stromdichteverhalten,  
30 **Figur 7** ein Diagramm zur Partikelgrößenverteilung,  
**Figur 8** einen Vergleich der Raman-Spektren des ursprünglichen

Precursors (CoTMPP) und einer Probe aus dem kombinierten Sputter-Plasmaprozess,

**Figur 9**

zwei REM-Aufnahmen von einem Substrat vor und nach der Durchführung des kombinierten Sputter-Plasma-Prozesses (50.000fache Vergrößerung, 2V Ablenkungsspannung) und

5

**Figur 10**

eine REM-Aufnahme von einem Substrat nach der Durchführung des kombinierten Sputter-Plasma-Prozesses (200.000fache Vergrößerung, 2V Ablenkungsspannung).

10

**Plasmabehandlung**

Das Ausgangsmaterial wird wie folgt hergestellt: 0,264 g Cobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin (nachfolgend CoTMPP, von ACROS) werden in 200 ml Tetrahydrofuran (nachfolgend THF) gelöst. 1,051 g „Black Pearls“ (hochporöse Kohlenstoffträger 1475 m<sup>2</sup>/g) werden ebenfalls in 200 ml THF aufgeschlämmt. Die beiden Ansätze werden ineinander vermischt und anschließend im Ultraschallbad 20 min behandelt. Danach wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Eine Entmischung der beiden Komponenten wird dabei nicht beobachtet. Es bilden sich große Granulate, die anschließend in einer Schlagmühle für 5 s zerkleinert werden. Weil nicht ausgeschlossen werden kann, dass restliches THF in den Poren eingeschlossen ist, werden die Proben mehrere Stunden Vakuum ausgesetzt.

15

20

25

30

Die Plasmabehandlung wird in einem Plasma-Rüttelreaktor durchgeführt. Dafür werden 0,5 g bis 0,8 g des Ausgangsmaterials auf einen Probenteller in den Reaktorraum gegeben. Das Plasma wird mit einer Anregung im Radiofrequenzbereich (13, 56 MHz) initialisiert. Im Reaktorraum befinden sich 10 Pa Argon als inertes Plasmagas. Die Proben werden durch Vibration des Probentellers im Reaktorraum gut durchmischt, sodass jedes Teilchen dem Plasma ausgesetzt wird. Mit Hilfe einer hohen Plasmaleistung (größer 250W) und einer Behandlungszeit von 5 min bis 40 min wird eine effektive Umsetzung des

CoTMPP zum Kohlenstoff-basierten Chelat-Katalysator erzielt. In diesem Ausführungsbeispiel wurde das Ausgangsmaterial 20 min bei 400 W behandelt.

- 5 Als Referenz für die Präparation nach dem Stand der Technik mit einer Hochtemperaturbehandlung wird das Ausgangsmaterial in einem Durchfluss-ofen (110 ml/min Argon) für 2 h bei 450°C sowie anschließend für 1 h auf 750°C erhitzt. Nach dem Abkühlen kann das Material verwendet werden.

10

### **Karbonisierungsprozess von CoTMPP während der Plasmabehandlung**

Der Einsatz des plasmagestützten Verfahren nach der Erfindung zur Umwandlung von beispielsweise CoTMPP in eine Kohlenstoffmatrix mit integrier-  
15 ten katalytisch aktiven Zentren als Zwischenprodukt zur Erzeugung katalytisch wirksamer Beschichtungen wirft die Frage auf, ob eine ähnliche Struktur wie in der konventionellen Pyrolyse gebildet wird. Für die Verfolgung der Bildung der katalytisch aktiven Substanz wurde deshalb CoTMPP auf einem kohlenstoff-freien Träger (Kaliumbromid KBr-Pulver) aufgebracht und bei verschiedenen  
20 Leistungen im Plasma behandelt. Weil das KBr Raman-inaktiv ist, können so die aus CoTMPP gebildeten Kohlenstoffe mit dieser Methode strukturell charakterisiert werden. Die **Figuren 1 bis 4** zeigen die Raman-Spektren von im Niedertemperatur-Plasma behandelten CoTMPP/KBr-Proben bei verschiedenen Plasmaleistungen (80 W – 400 W bei 20 min Behandlungsdauer mit  
25 inertem Ar-Plasmagas) im Vergleich zu unbehandelten CoTMPP/KBr-Proben (normierte Intensität des reflektierten Lichts über der Raman-Verschiebung zum anregenden Laserlicht in  $\text{cm}^{-1}$ ).

In dem Spektrum der bei einer geringen Plasmaleistung (80 W) behandelten  
30 Probe wurden die typischen Raman-Banden des unbehandelten Reaktionsansatzes CoTMPP/KBr wieder gefunden. In der folgenden Tabelle sind die Banden der unbehandelten Probe und der im Niedertemperatur-Plasma

behandelten Probe angegeben. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgte nach der Dissertation von M. Stelter „Elektrolytische Sauerstoffreduktion an Übergangsmetallporphyrinmodifizierten Graphitelektroden“, TU Chemnitz, 2002, Kap. 2, pp. 11-41 (**Veröffentlichung VIII**).

5

Schwingung	Bande im Spektrum der Plasma behandelten Probe [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande im Spektrum der unbehandelten Probe [ $\text{cm}^{-1}$ ]
asymmetrische (1/2) Pyrrolring-Schwingung	1016	1014
asymmetrische C-H-Deformation	1070	1073
Methoxy-Phenyl	1178	1174
Methoxy- und Phenyl-Bande als Substituent	1250	1241
C-Phenyl	1285	1289
(in der Ebene) C-C-Schwingung und C-H-Deformation	1351	1354
symmetrische (1/2) Pyrrolring-Schwingung und C-N-Schwingung	1366	1368
C-C-Schwingung	1466	1467
asymmetrische C-C-Schwingung	1498	1505
(in der Ebene) C-C-Schwingung	1539 1560	1544 1562
Phenyl	1599	1597

Das Auftreten dieser diskreten schmalen Banden zeigt, dass bei dieser Leistung noch ein sehr großer Anteil nicht umgesetzter Porphyrin-Moleküle vorhanden ist. Bei den im Niedertemperatur-Plasma bei 80 W behandelten Proben (Raman-Spektrum gemäß **Figur 1**) entstehen aber zusätzlich

5 überlagerte breite Banden im Bereich zwischen 1200 und 1350 sowie zwischen 1400 und 1600. Diese Banden wachsen mit höherer Plasmaenergie zu breiten intensiven Banden an, wie sie im Spektrum der Proben, die mit einer Plasmaleistung von 150 W behandelt wurden, zu sehen sind (Raman-Spektrum gemäß **Figur 2**). Aus der Entfaltung des Spektrums (150 W) findet

10 man, dass diese Signale aus verschiedenen breiten Banden aufgebaut sind. Die Verbreiterung der Banden deutet darauf hin, dass die Probe nicht mehr aus diskreten Molekülen besteht, sondern eher ein Gemisch aus mehreren, molekular ähnlichen Verbindungen ist. Bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1340\text{ cm}^{-1}$  findet man die im Stand der Technik (vergleiche Tuinstra, F. und Koenig, J. L., „Raman

15 Spectrum of Graphite“, The Journal of Chemical Physics, 33, 1126 (1970)) beschriebenen charakteristischen Banden für die planare Schwingung von ausgedehnten Graphen-Ebenen (G-Bande,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) und deren Abbruchkanten (D-Bande,  $1340\text{ cm}^{-1}$ ). Der Anteil dieser Banden am Gesamtspektrum ist bei 150 W jedoch noch sehr klein, was auf einen sehr geringen Anteil an

20 Graphen-Ebenen in der Probe hinweist. Bei höherer Plasmaleistung (250 W, 400 W) steigt der Anteil dieser Banden deutlich an (Raman-Spektren gemäß **Figuren 3** und **4**), was die fortschreitende Karbonisierung des Porphyrins anzeigt.

25 Bei 150 W findet man zusätzlich eine intensive breite Bande bei  $1250\text{ cm}^{-1}$ , die  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff in niedermolekularen Verbindungen zugeordnet wird. Hierbei handelt es sich um Fragmente aus dem durch das Niedertemperatur-Plasma desintegrierten Porphyrins, die sich noch nicht zu Graphen-Ebenen reorganisiert haben. Mit wachsender Plasmaleistung (250 W, 400 W,

30 Raman-Spektren gemäß **Figuren 3** und **4**) sinkt der Anteil dieser Spezies in der Probe deutlich ab, da diese Fragmente bei der Bildung von Graphen-Ebenen nun zum großen Teil verbraucht werden. Weiterhin wird bei 150 W

(Raman-Spektrum gemäß **Figur 2**) eine dominante Bande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die eine Überlagerung Raman-aktiver Zwischenprodukte unbekannter Struktur anzeigt. Dies wird durch die Tatsache unterstützt, dass der Anteil dieses Signals zusammen mit dem Signal bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  bei wachsender Plasmaleistung deutlich abnimmt. Offensichtlich liegt bei 150 W neben kleinen Mengen von Kohlenstoff ein Zwischenprodukt der Plasma-  
5  
behandlung vor, das bei höheren Plasmaleistungen schließlich in Graphen-Strukturen umgebaut wird. Zwischen den bei 250 W und 400 W (Raman-Spektren gemäß **Figuren 3** und **4**) behandelten Proben wird in diesen Experi-  
10  
menten keine weitere Veränderung des Materials im Raman-Spektrum beobachtet.

Im Vergleich zwischen den Raman-Spektren einer thermisch behandelten CoTMPP-Probe (750 C,  $\text{N}_2$ -Strom ohne Kohlenstoffträger, **Figur 5**, unten) und  
15  
einer Plasma behandelten CoTMPP/KBr-Probe (400 W, 20 min Ar, **Figur 5**, oben, in beiden Raman-Spektren ist zum Vergleich auch jeweils noch die unbehandelte CoTMPP-Probe dargestellt) wird deutlich, dass die entstandenen Produkte aus der Pyrolyse und der Plasmabehandlung nach der Erfindung die gleiche Charakteristik besitzen. Daraus wird ersichtlich, dass schließlich bei hohen Plasmaleistungen (400 W) eine ähnliche Kohlenstoffstruktur bei der  
20  
Plasmabehandlung von CoTMPP gebildet wird wie in der thermischen Behandlung. Ab 250 W ergibt sich eine vollkommene Durchkarbonisierung des eingesetzten Materials. Bei einer hohen Plasmaleistung (400 W) kommt die Reaktion jedoch schneller zu Ende.

25

### **Elektrochemische Charakterisierung des plasmabehandelten Chelat-Katalysatormaterials**

30  
1 mg des auf beide unterschiedliche Weisen erhaltenen Chelat-Katalysatormaterials werden mit 200 ml einer 0,2% ethanolischen Nafion-Lösung

vermischt und für 30 min im Ultraschallbad suspendiert. 5 µl dieser Suspension werden auf eine polierte Glassy-Carbon-Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm pipetiert und an der Luft getrocknet. Die so präparierte Arbeitselektrode wird in einer elektrochemischen Messzelle in einer 3-Elektroden-Anordnung mit einer Quecksilbersulfatelektrode als Referenzelektrode und einem Platindraht als Gegenelektrode in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung als Elektrolyt in O<sub>2</sub>-gesättigter Lösung vermessen. Die diffusionskorrigierten Stromdichten als Funktion des Potentials an der Arbeitselektrode (kinetische Stromdichte SD<sub>kin</sub> in mA/cm<sup>2</sup> über dem Potential gegenüber Normalwasserstoffelektrode P(NHE) in V) sind in dem Diagramm gemäß **Figur 6** im Vergleich zwischen plasmabehandeltem Ausgangsmaterial (plasmabehandelte Probe (Kreise, **Kurve a**), 400 W, 20 min, Argon) und thermisch behandeltem Ausgangsmaterial (Referenz-Probe (Dreiecke, **Kurve b**), thermische Behandlung) dargestellt. Zum Vergleich ist auch das Verhalten des unbehandelten Ausgangsmaterials (Rhomben, **Kurve c**) dargestellt.

Deutlich ist das besonders gute Verhalten des plasmabehandelten Chelat-Katalysatormaterials nach der Erfindung gegenüber den beiden anderen Proben zu erkennen. Das unbehandelte Ausgangsmaterial zeigt eine sehr geringe Stromdichte. Im Gegensatz dazu zeigen die behandelten Proben höhere Stromdichten als das Ausgangsmaterial. Gegenüber der Referenz-Probe aus der thermischen Behandlung zeigt das plasmabehandelte Material deutlich höhere Stromdichten. In der folgenden Tabelle wird die Differenz zwischen den erzielten Stromdichten für verschiedene Potentiale gegenüber gestellt:

Potenzial (NHE) [V]	0,60	0,62	0,65	0,67	0,70	0,72	0,75
kinetische Stromdichte Referenz (thermische Behandlung) [mA/cm <sup>2</sup> ]	17,83	14,42	9,28	6,16	2,38	1,01	0,23
kinetische Stromdichte	38,90	25,14	12,78	7,99	3,35	1,56	0,42

plasmabehandeltes Material (400 W 20 min Argon-Plasma) [mA/cm <sup>2</sup> ]							
Differenz zwischen Referenz und plasmabehandeltem Material [mA/cm <sup>2</sup> ]	21,07	10,72	3,50	1,83	0,97	0,55	0,19

Weiterhin werden Gassorption Messungen durchgeführt, um die spezifische Oberfläche nach dem BET-Modell zu bestimmen. Die Referenz-Probe besitzt eine spezifische Oberfläche von 1047 m<sup>2</sup>/g. Für die plasmabehandelte Probe wurde eine spezifische Oberfläche von 693 m<sup>2</sup>/g bestimmt. Obwohl die plasmabehandelte Probe eine geringere spezifische Oberfläche besitzt, zeigt sie höhere kinetische Stromdichten als die Referenz-Probe. Dabei wird deutlich, dass der in der Plasmabehandlung hergestellte Chelat-Katalysator eine höhere spezifische Aktivität besitzt als der in der konventionellen Methode hergestellte Chelat-Katalysator.

### Charakterisierung der plasmabehandelten Chelat-Katalysatormaterialteilchen

Mit Hilfe von Laserbeugungsmessverfahren wird die Partikelgrößenverteilung der Katalysatorteilchen bestimmt. In dem Diagramm gemäß **Figur 7** werden die gemessenen Partikelgrößenverteilungen der Referenz-Probe und des plasmabehandelten Chelat-Katalysatormaterials dargestellt (Partikelanzahl PA in % über der Partikelgröße PG in µm). Der größte Anteil der Teilchen der Referenz-Probe (durchgezogene Linien, **b**) besitzt eine Teilchengröße von ca. 0,87 µm. Im Gegensatz dazu werden bei der Plasmabehandlung Teilchen von nur ca. 0,06 µm gebildet (gestrichelte Linien, **a**).

Durch den Wärmeeintrag während der aus dem Stand der Technik (vergleiche Tuinstra, F. und Koenig, J. L., „Raman Spectrum of Graphite“, The Journal of Chemical Physics, 33, 1126 (1970)) bekannten thermischen Behandlung schmilzt das CoTMPP bei ca. 390°C. Die Bildung des flüssigen CoTMPP-Films führt zur Versinterung der Partikel während der Schmelze, wodurch Aggregate entstehen, deren Größe sich nachteilig auf die Präparation von beispielsweise Gasdiffusionselektroden auswirken. Im Gegensatz dazu wird bei der Plasmabehandlung nach der Erfindung die Versinterung verhindert, weil während der Plasmabehandlung vorwiegend elektronische Energie und nur geringere Wärme eingetragen wird, sodass ein Schmelzen des CoTMPP und Versintern der Partikel größtenteils verhindert wird. Es entstehen dadurch kleine Teilchen, die Voraussetzung für eine Präparation von effizienten Elektroden (z. B. poröse Gasdiffusionselektroden) darstellen.

15

### **Herstellung einer Beschichtung mittels kombinierter Sputter- und Plasmatechnologie in der Anwendung einer Gasdiffusionselektrode**

Zunächst wird ein Sputtertarget aus CoTMPP hergestellt. Dafür werden ca. 15 g CoTMPP in ein 94,5 cm rundes Kupfertarget mit Hilfe einer Stempel-  
presse (3t, 3 mal 10min) gepresst. Kleinere Targets zur Materialeinsparung können auch benutzt werden, wenn die Sputteranlage ein Magnetron besitzt. Das hergestellte Target wird in die Sputteranlage montiert, sodass es als Elektrode benutzt werden kann. Dabei hängt das Target einem Substrat für die Herstellung der Gasdiffusionselektrode (Substrat: Kohlenstoffpapier) gegenüber. Zunächst wird die Sputteranlage mit Argon gespült und schließlich ein Betriebsdruck von ca. 10 Pa Argon eingestellt.

Anschließend wird das Plasma durch Anlegen einer Spannung initialisiert und mit Hilfe einer Anregung im Radiofrequenzbereich gezündet. Es haben sich folgende Betriebsparameter für das Versputtern als besonders vorteilhaft ergeben: Niedertemperaturplasma, inertes Plasmagas Argon, Druck 10 Pa,

Plasmaleistung für die erste Niedertemperatur-Plasmabehandlung kleiner 100 W (für den Sputterprozess), Plasmaleistung für die zweite Niedertemperatur-Plasmabehandlung größer 250 W (für den Plasmaprozess), zwischen beiden Plasmabehandlungen wird ein Zweizonenplasma verwendet oder es wird  
5 alternierend umgeschaltet (die Umschaltfrequenz kann im kHz- bis mHz-Bereich liegen), beim Plasmaprozess wird das Sputtertarget vor Verkohlung geschützt (Gesamtprozessdauer bis zu 60 min). Über die Beladung des Kohlenstoffpapiers kann die Dicke der Katalysatorschicht bestimmt werden. Das beschichtete Kohlepapier kann anschließend zu einer Membran-  
10 elektrodenanordnung (kurz: MEA) verarbeitet werden. Weiterhin kann als Substrat zur Beschichtung mit dem platinfreien Chelat-Katalysatormaterial nach der Erfindung eine Polymerelektrolytmembran, zum Beispiel Nafion, genutzt werden.

15

### **Strukturelle Charakterisierung der Beschichtung als Endprodukt aus dem platinfreien Chelat-Katalysatormaterial als Zwischenprodukt**

Die strukturelle Charakterisierung der mit dem Verfahren nach der Erfindung  
20 hergestellten Beschichtung wurde mit Hilfe von Ramanspektroskopie (HeNe  $\lambda = 632,82$  nm) durchgeführt. Hierbei wurde ein kohlenstofffreies, Raman inaktives Substrat (DC-Platte Kieselgel) benutzt. Es wurde ein kombinierter Sputter-Plasma-Prozess durchgeführt. In der **Figur 8** werden die Raman-Spektren des ursprünglichen Precursors (CoTMPP) und der Probe aus dem  
25 kombinierten Sputter-Plasmaprozess gezeigt. Der Precursor weist die typischen Raman-Banden von CoTMPP auf, wie sie in der **Veröffentlichung VIII** beschrieben werden. Im Gegensatz dazu können diese Banden im Raman-Spektrum bei der aus dem kombinierten Sputter-Plasma-Prozess gewonnenen Probe nicht wieder detektiert werden. Dafür weist die Probe zwei  
30 durch Peakentfaltung gefundene Banden bei ca.  $1365\text{ cm}^{-1}$  und  $1575\text{ cm}^{-1}$  auf, die aus dem Stand der Technik bekannt und typisch für schwarze Kohlenstoffe sind. Der Peak bei ca.  $1575\text{ cm}^{-1}$  (so genannte G-Peak) wird  $\text{sp}^2$ -hybridisierten

C-C-Schwingungen der Graphenebenen zugeordnet, während der Peak bei  $1365\text{ cm}^{-1}$  (D-Peak) durch die randständigen Kohlenstoffatome verursacht wird. Weil die Raman-Banden des Precursors nicht wieder gefunden werden können, aber die typischen Peaks von Graphen-Ebenen beobachtet werden, wird nachgewiesen, dass der im Sputtertarget eingesetzte Precursor durch den zweiten Plasmaprozess vollständig zu einem Kohlenstoff-basierten Katalysator („karbonisiertes Chelat-Katalysatormaterial“) umgewandelt wird.

#### 10 **Morphologische Charakterisierung der Beschichtung als Endprodukt aus dem platinfreien Chelat-Katalysatormaterial als Zwischenprodukt**

Zur morphologischen Charakterisierung der auf der Elektrode hergestellten Struktur wurde ein elektrisch leitfähiges Kohlenstoffpapier als Substrat eingesetzt. Die Herstellung der Elektrode erfolgte wiederum nach dem kombinierten Sputter-Plasmaprozess. In den REM-Aufnahmen (**Figur 9**) wird die Oberfläche des Kohlenstoffpapiers vor (oben) und nach (unten) der Behandlung gezeigt. Während die Kohlenstofffasern des Kohlenstoffpapiers vor dem Prozess noch eine glatte Oberfläche besitzen, werden nach dem Prozess abgeschiedene Partikel mit einer nanoporösen Struktur auf den Kohlenstofffasern gefunden. In der REM-Aufnahme höherer Auflösung (**Figur 10**) wird deutlich, dass die abgeschiedenen Teilchen sphärisch und ca. 20 nm bis 50 nm groß sind. Die gebildete Nanostruktur der Teilchen stellt eine hohe elektrochemische Fläche dar, die die Grundlage für eine hohe katalytische Aktivität bildet.

Weil die Partikelgrößen in der Größenordnung von kommerziellen Platinkatalysatoren liegen, wie sie in Brennstoffzellen eingesetzt werden, können die über dieses Verfahren hergestellten Materialien über etablierte Verfahren auch zur Herstellung von Gasdiffusionselektrode für PEM Brennstoffzellen benutzt werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines platinfreien Chelat-Katalysatormaterials als  
5 Zwischenprodukt für die selektive, elektrokatalytische Sauerstoffreduktion mit  
einer porösen, leitfähigen Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten elektrochemisch  
aktiven Zentren aus einem Übergangsmetallchelate,  
**gekennzeichnet durch** eine Niedertemperatur-Plasmabehandlung des  
pulverförmigen Übergangsmetallchelats in einem Plasmareaktorraum mit  
10 einem inerten Plasmagas mit einer solchen Wahl von Plasmaleistung, Plasma-  
gasdruck, Plasmainitialisierung und Behandlungszeit, dass die Moleküle des  
Übergangsmetallchelats im Plasma fragmentiert werden und in einer  
chemischen Folgereaktion so vernetzen, dass sich einerseits die Kohlen-  
stoffmatrix ausbildet, andererseits aber die Chelat-Grundstruktur in der  
15 Umgebung des Übergangsmetalls erhalten bleibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
**gekennzeichnet durch** einen Plasmagasdruck im Plasmareaktorraum im  
Bereich von 10 Pa, einer Plasmainitialisierung durch Frequenzanregung im  
20 Radiofrequenzbereich, einer Plasmaleistung von mehr als 250 W und einer  
Behandlungszeit des pulverförmigen Übergangsmetallchelats zwischen 5 und  
20 Minuten

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
25 **gekennzeichnet durch** eine Trägerung des pulverförmigen Übergangs-  
metallchelats auf Kohlenstoff, durch CoTMPP als verwendetes Übergangs-  
metallchelate und/oder Argon als inertes Plasmagas.

4. Verfahren zur Weiterverarbeitung des gemäß Anspruch 1 bis 3 herstellbaren platinfreien Chelat-Katalysatormaterials als Zwischenprodukt zu einer elektrokatalytischen Beschichtung als Endprodukt auf einem Substrat, **gekennzeichnet durch**

- 5       ▪ eine erste Niedertemperatur-Plasmabehandlung eines aus dem Übergangsmetallchelate bestehenden Sputtertargets in einem Plasma- reaktorraum mit einem inerten Plasmagas mit einer solchen Wahl von Plasmaleistung, Plasmagasdruck und Plasmainitialisierung, dass Moleküle des Übergangsmetallchelats ausgelöst werden und ohne eine
- 10       Fragmentierung in das Plasma übertreten, und
- eine zweite Niedertemperatur-Plasmabehandlung der ausgelösten und in das Plasma übergetretenen, unfragmentierten Moleküle des Übergangsmetallchelats in einem Plasmareaktorraum mit einem inerten Plasmagas mit einer solchen Wahl von Plasmaleistung, Plasma-
- 15       gasdruck, Plasmainitialisierung und Behandlungszeit, dass die Moleküle des Übergangsmetallchelats im Plasma fragmentiert werden und die Fragmente sich in einer chemischen Folgereaktion so vernetzen, dass sich einerseits die Kohlenstoffmatrix ausbildet, andererseits aber die Chelat-Grundstruktur in der Umgebung des Übergangsmetalls erhalten
- 20       bleibt,
- wobei die erste und zweite Plasmabehandlung ein- oder mehrmalig alternierend in einem gemeinsamen Plasmareaktorraum mit einem Schutz des Sputtertargets während der zweiten Plasmabehandlung oder parallel in getrennten Plasmareaktorbereichen durchgeführt werden, und
- 25       ▪ Ablagerung des in der zweiten Niedertemperatur-Plasmabehandlung hergestellten platinfreien Chelat-Katalysatormaterials auf dem Substrat.

5. Verfahren nach Anspruch 4,

- gekennzeichnet durch** folgende Wahl der Parameter während der ersten
- 30       Plasmabehandlung: Plasmagasdruck im Bereich von 10 Pa, Plasmainitialisierung durch Frequenzanregung im Radiofrequenzbereich und Plasmaleistung von weniger als 150 W.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5,  
**gekennzeichnet durch** folgende Wahl der Parameter während der zweiten  
Plasmabehandlung: Plasmagasdruck im Bereich von 10 Pa, Plasmainitialisie-  
5 rung durch Frequenzanregung im Radiofrequenzbereich, Plasmaleistung von  
mehr als 250 W und Behandlungszeit zwischen 5 und 20 Minuten.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6,  
**gekennzeichnet durch** eine Frequenz bei der alternierenden Durchführung  
10 der ersten und zweiten Plasmabehandlung mit einer Frequenz im kHz- bis  
mHz-Bereich.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7,  
**gekennzeichnet durch** ein Substrat aus Kohlenstoff, CoTMPP als Übergangs-  
15 metallchelat und/oder Argon als inertes Plasmagas.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8,  
**gekennzeichnet durch** eine Anordnung des Substrats innerhalb  
des Plasmas für die zweite Niedertemperatur-Plasmabehandlung.  
20
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9,  
**gekennzeichnet durch** eine Integration in einen automatisierten Inlineprozess.

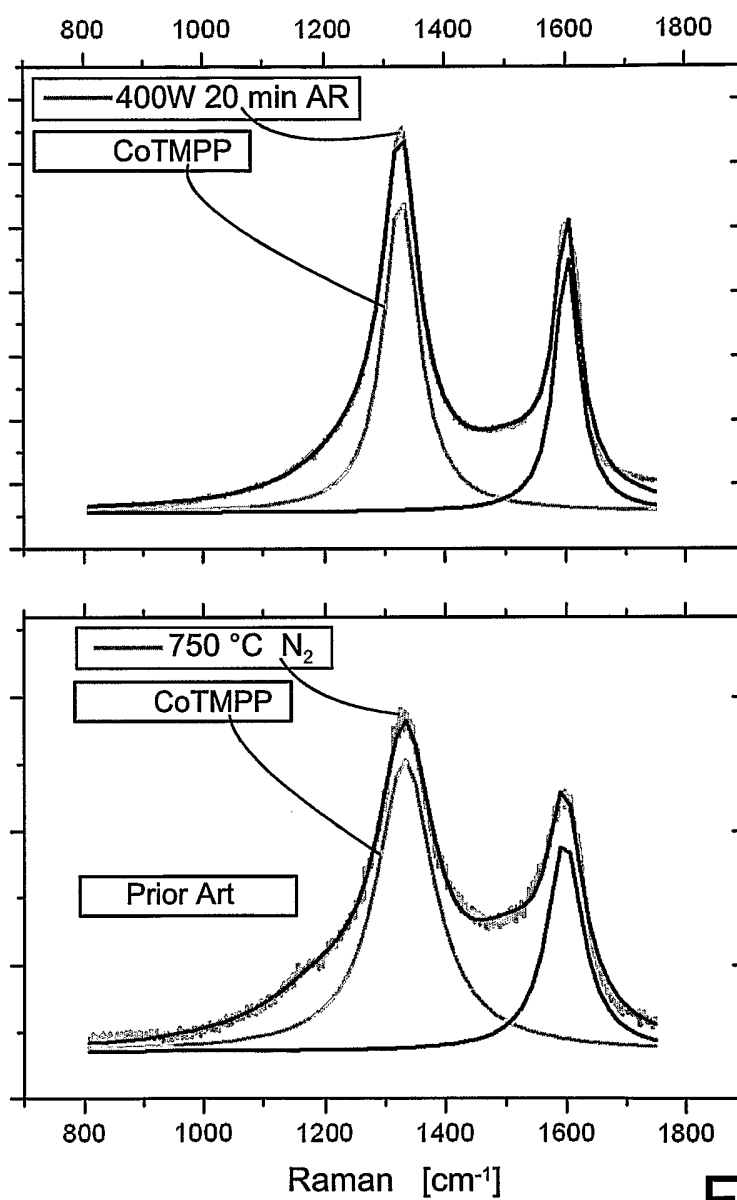


Fig.5

1/6

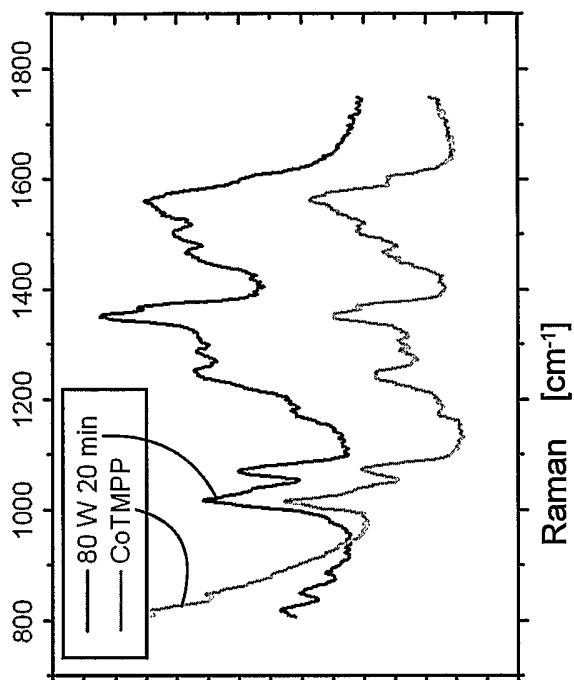


Fig.1

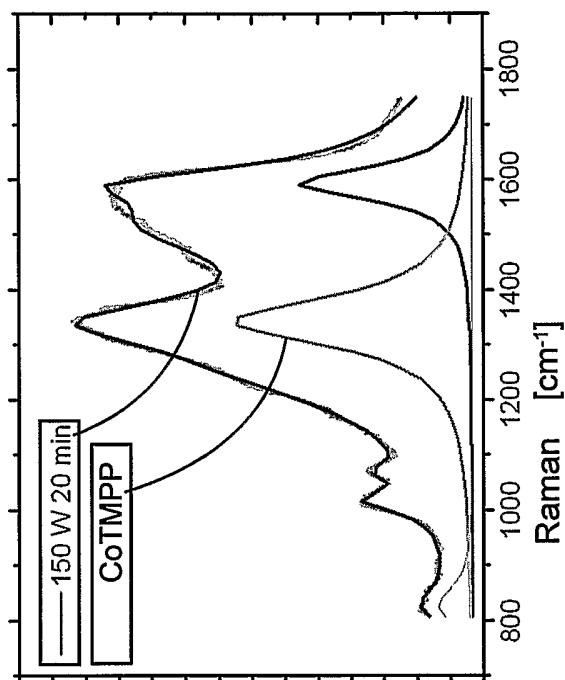


Fig.2

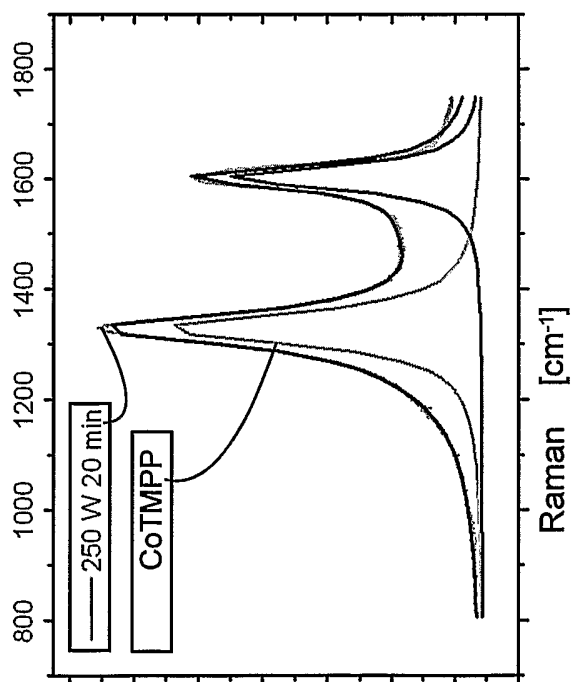


Fig.3

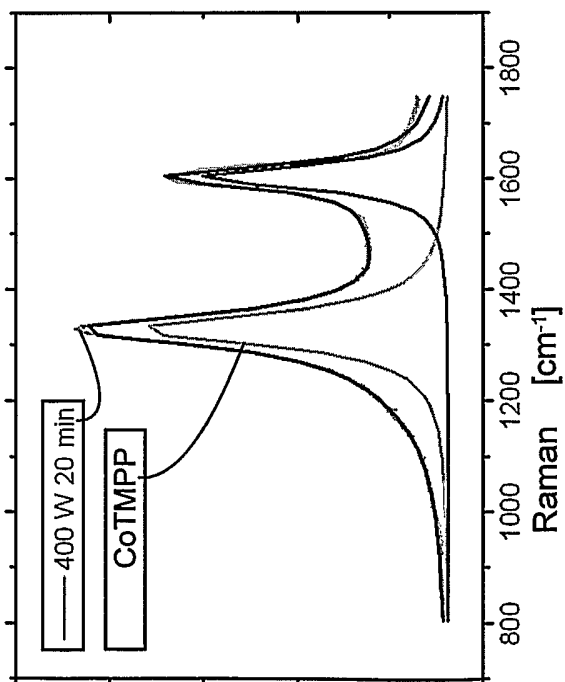


Fig.4

# 2/6

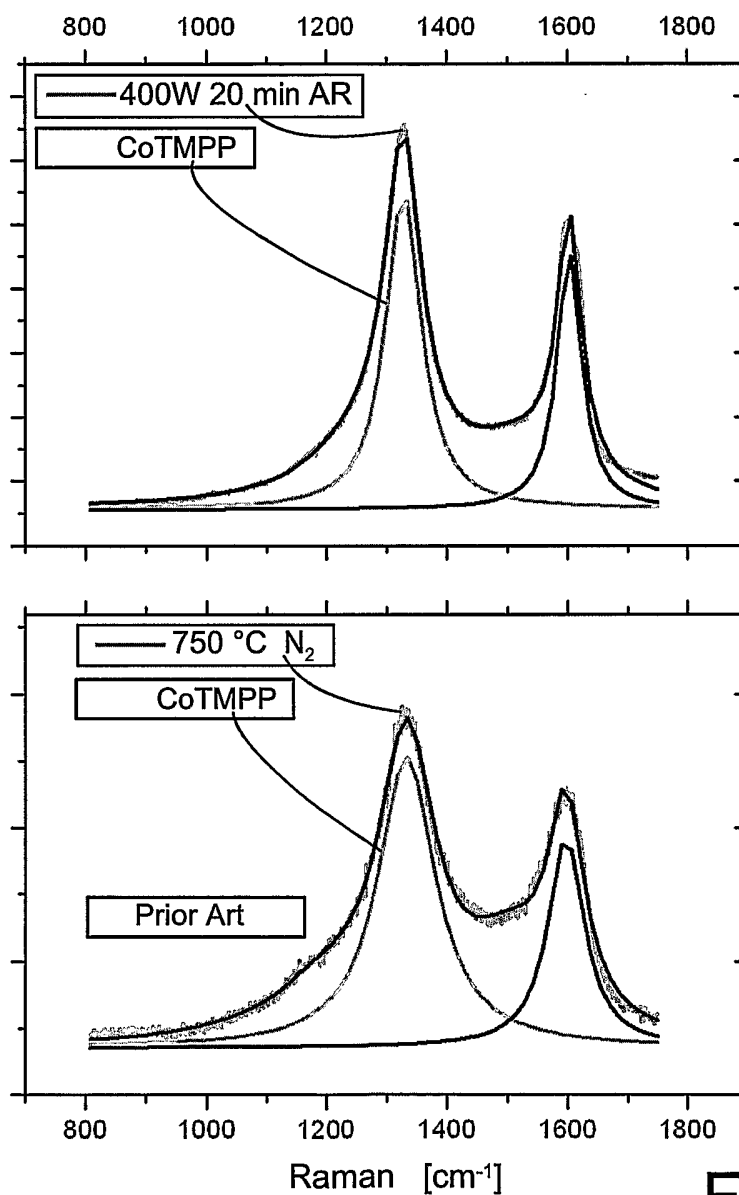


Fig.5

3/6

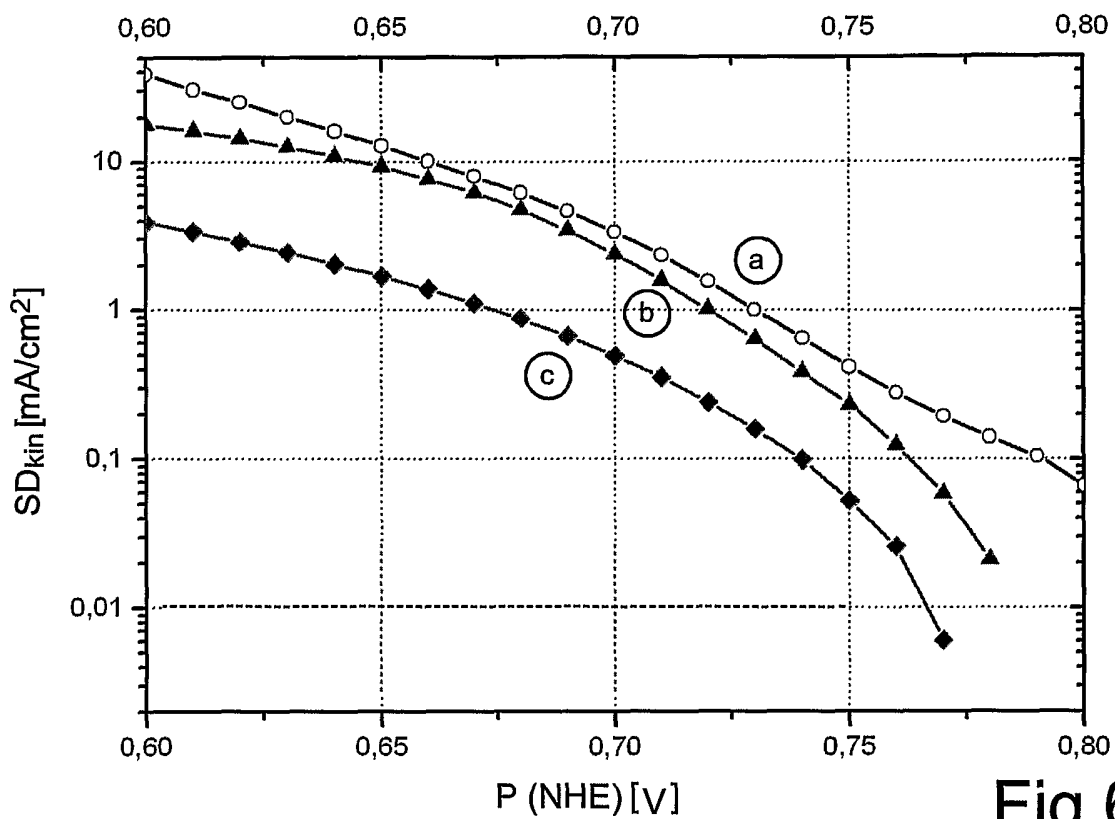


Fig.6

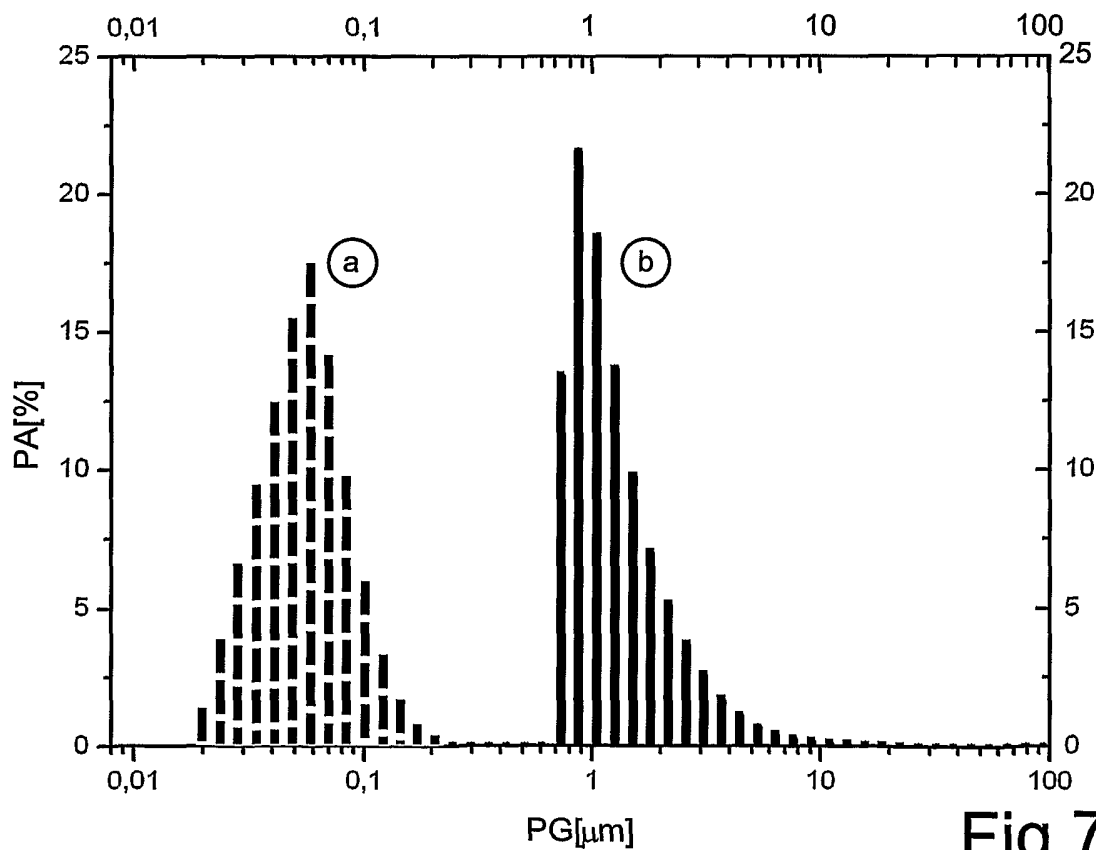


Fig.7

# 4/6

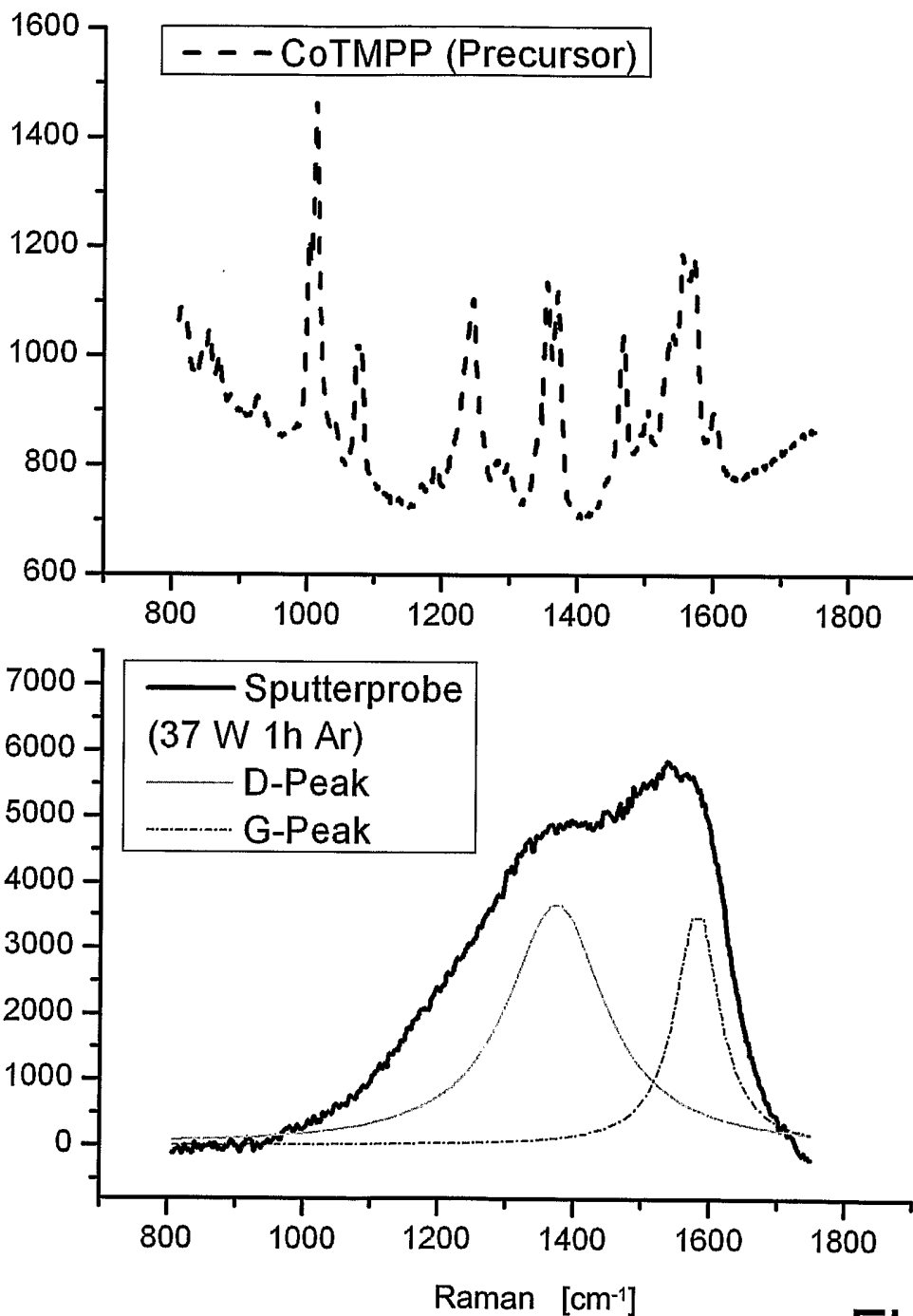


Fig.8

5/6

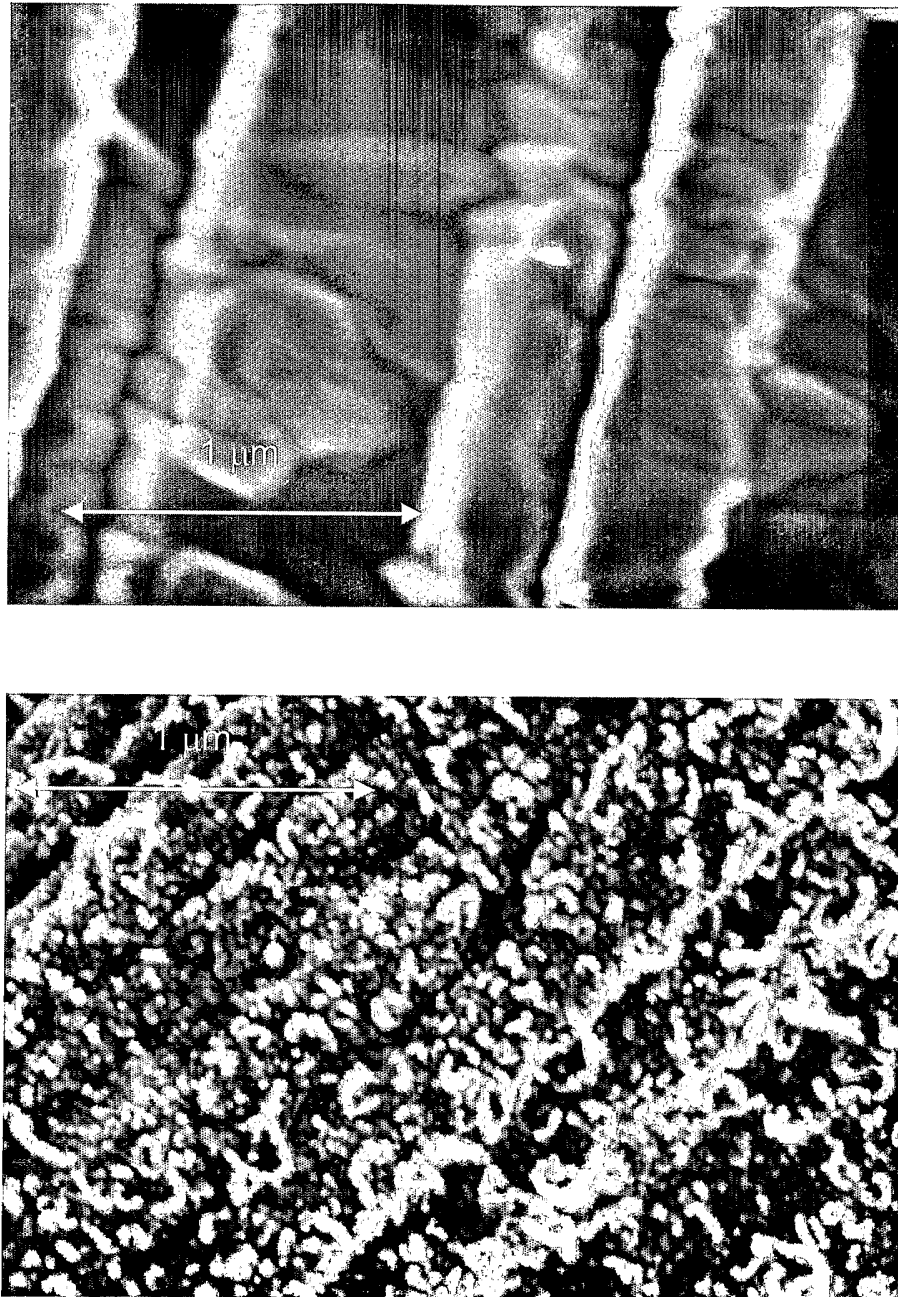


Fig.9

6/6

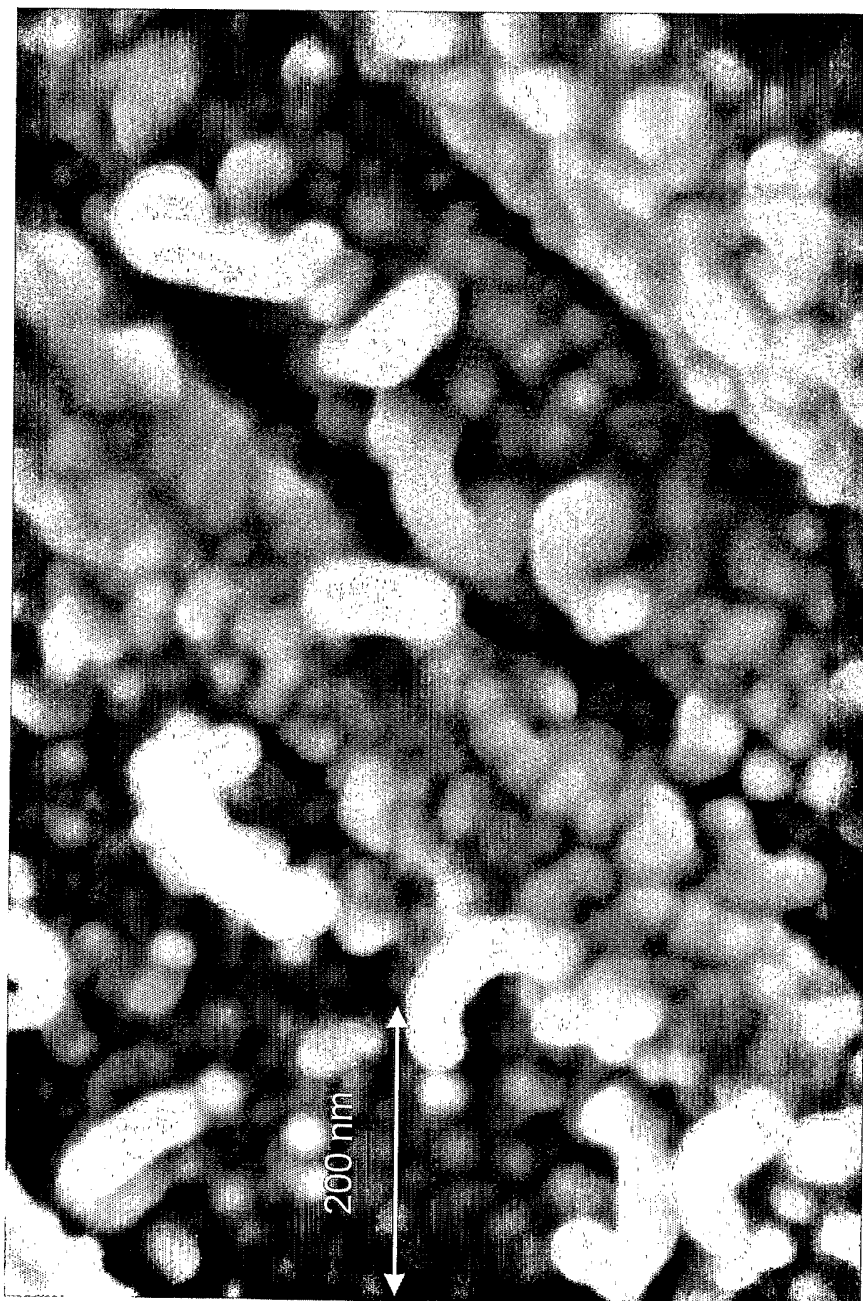


Fig.10