

PA-Treffen

KATHOGRAPH

Kathoden-Katalysator-Schicht basierend auf einem porösen Graphen-Netzwerk mit hoher Korrosionsbeständigkeit und Kompressionsstabilität für die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

- Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT), FE1
- Gesellschaft für Angewandte Mikro- und Optoelektronik (AMO GmbH), FE2
- Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. (IUTA), FE3

Anwendung: **Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC)**

Ziel des Vorhabens:

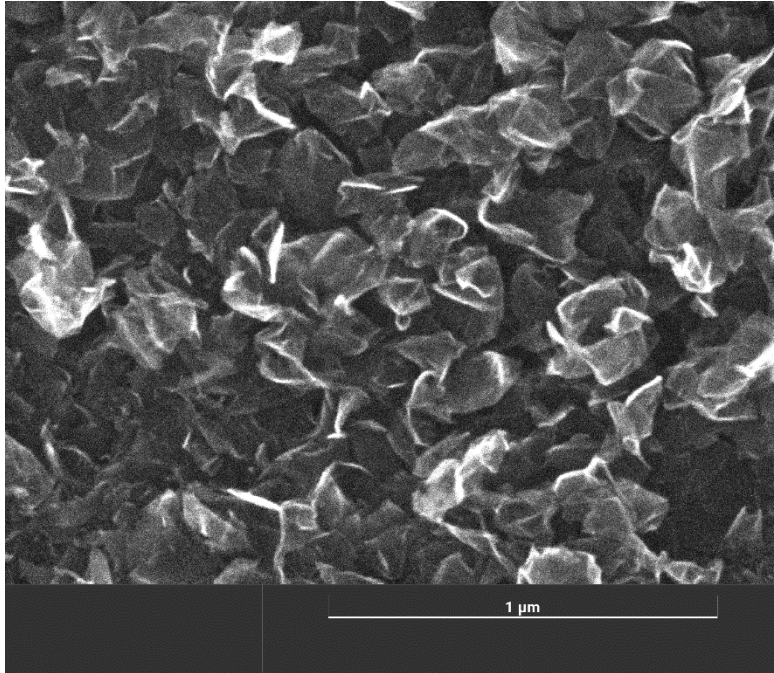
- **Signifikante Erhöhung der Stabilität und Lebensdauer**
- **Reduzierung des Pt-Bedarfs**

Durch:

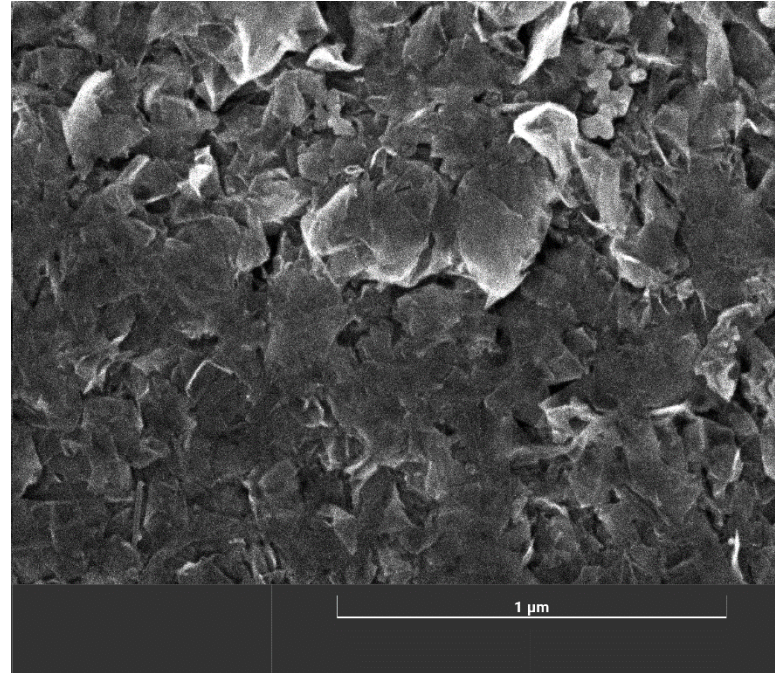
- **hochaktive, poröse aber zugleich mechanisch stabile Pt/Graphen (Pt/G)-Kathodenkatalysatorschichten (KKS)**

REM-Abbildungen von mehrlagigen Graphen hergestellt mit dem Mikrowellenplasmareaktor

Auf Wafer

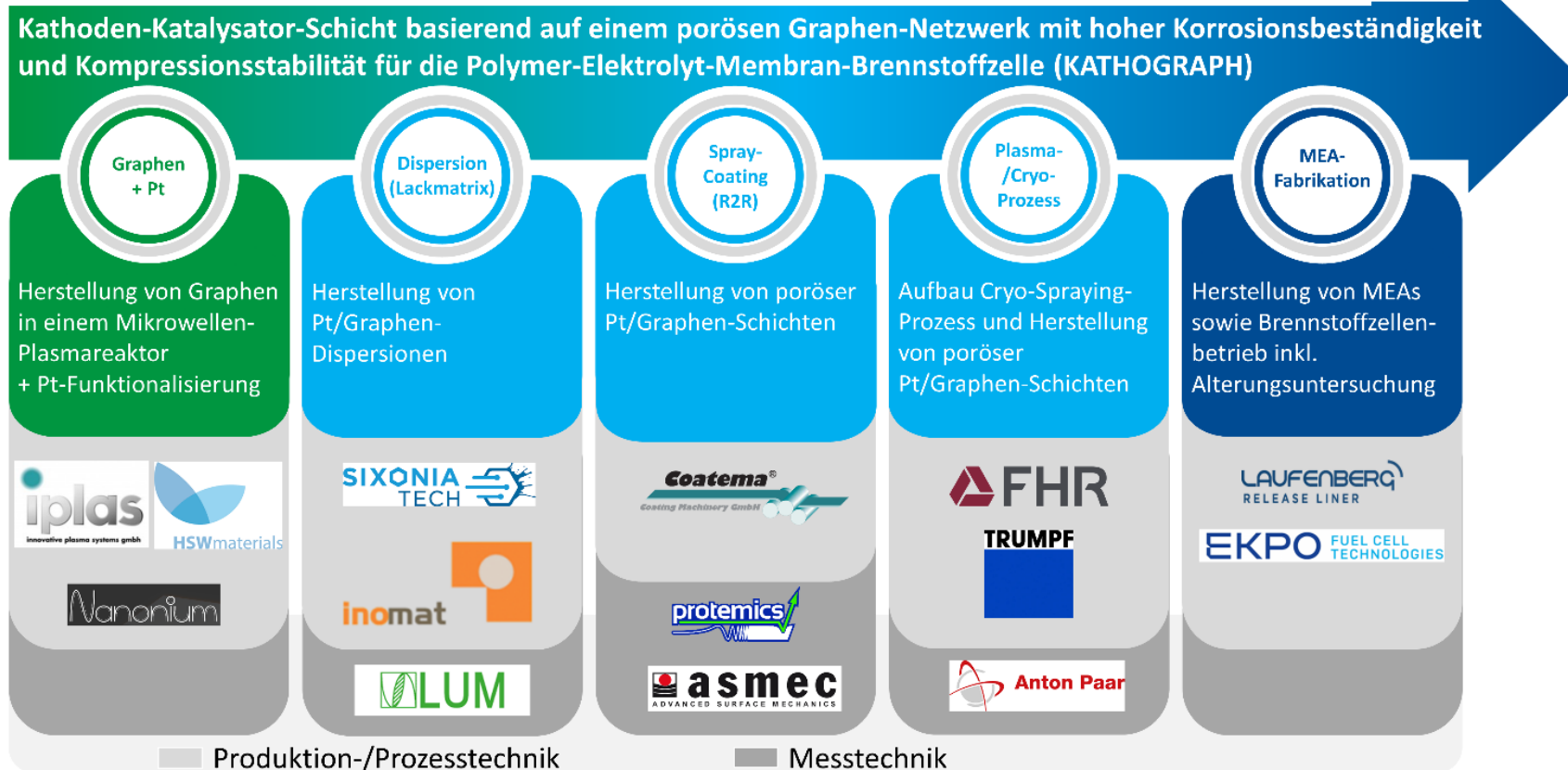


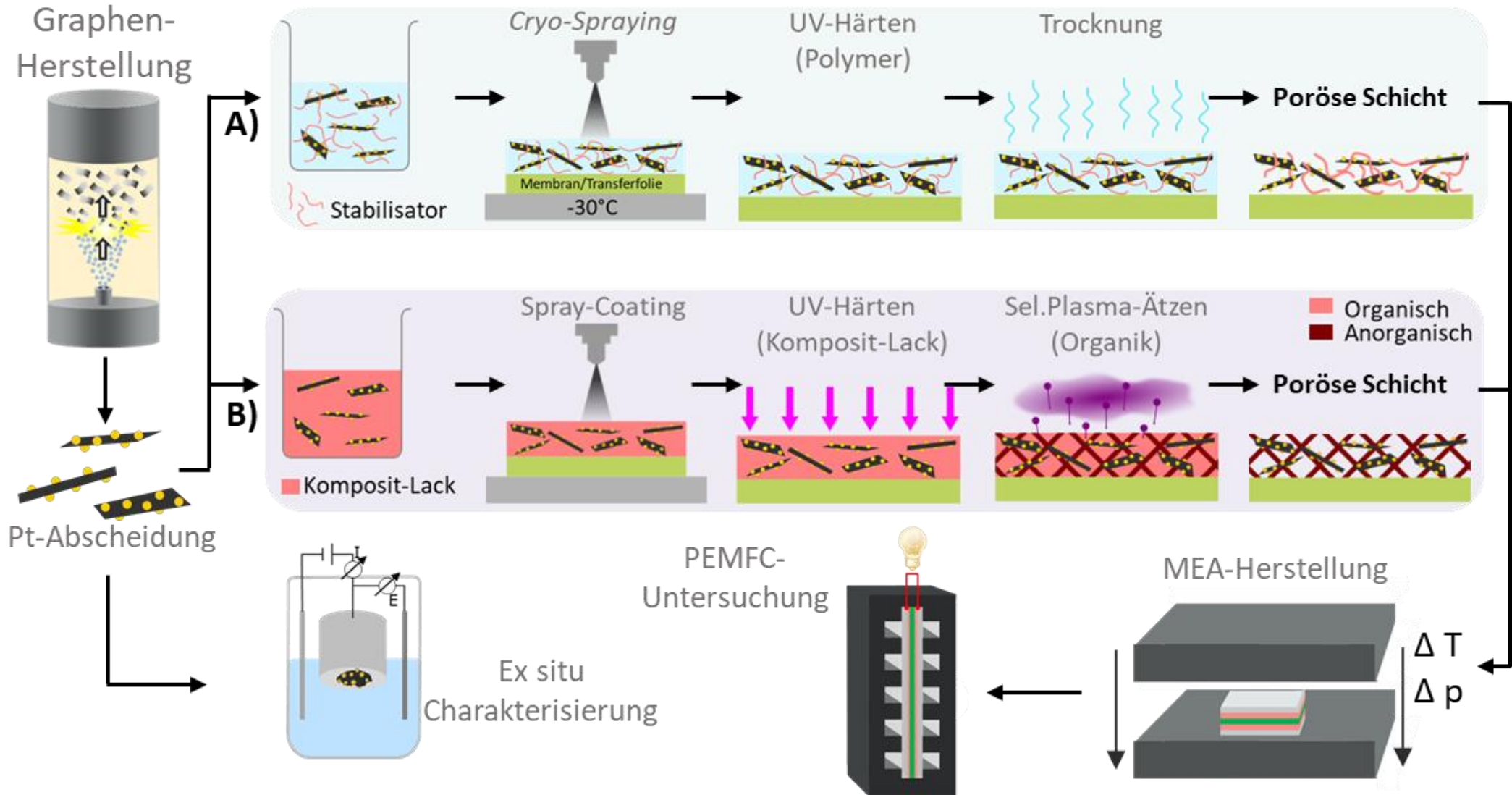
Pelletoberfläche

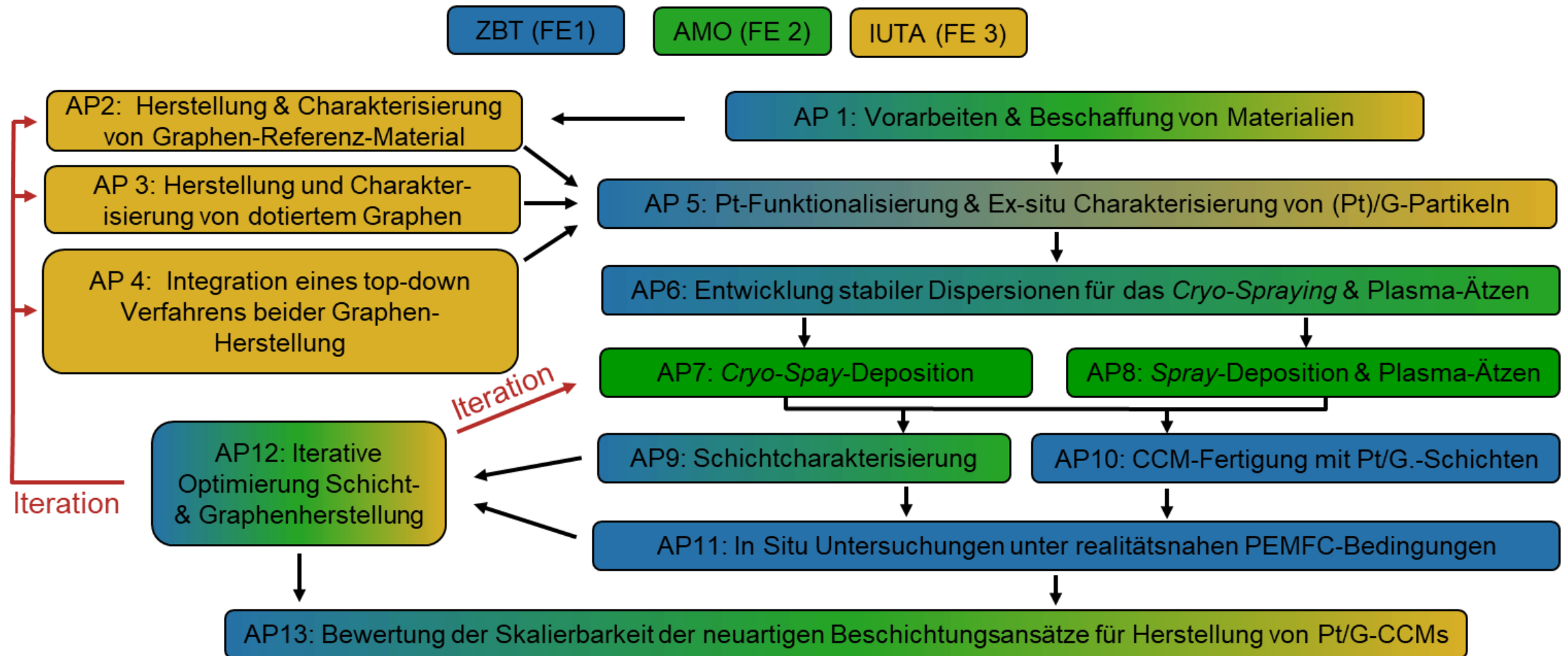


- Gepresste Oberfläche zeigt „Dachschindel-Effekt“
-> Schlechter Stofftransport

- Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT), FE1
- Gesellschaft für Angewandte Mikro- und Optoelektronik (AMO), FE2
- Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. (IUTA), FE3









forschen.
vernetzen.
anwenden.

03.09.2025
PA-Treffen

KATHOGRAPH – Herstellung von Graphen

Kathoden-Katalysator-Schicht basierend auf einem porösen Graphen-Netzwerk mit hoher Korrosionsbeständigkeit und Kompressionsstabilität für die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

Frederik Kunze, Tim Hülser

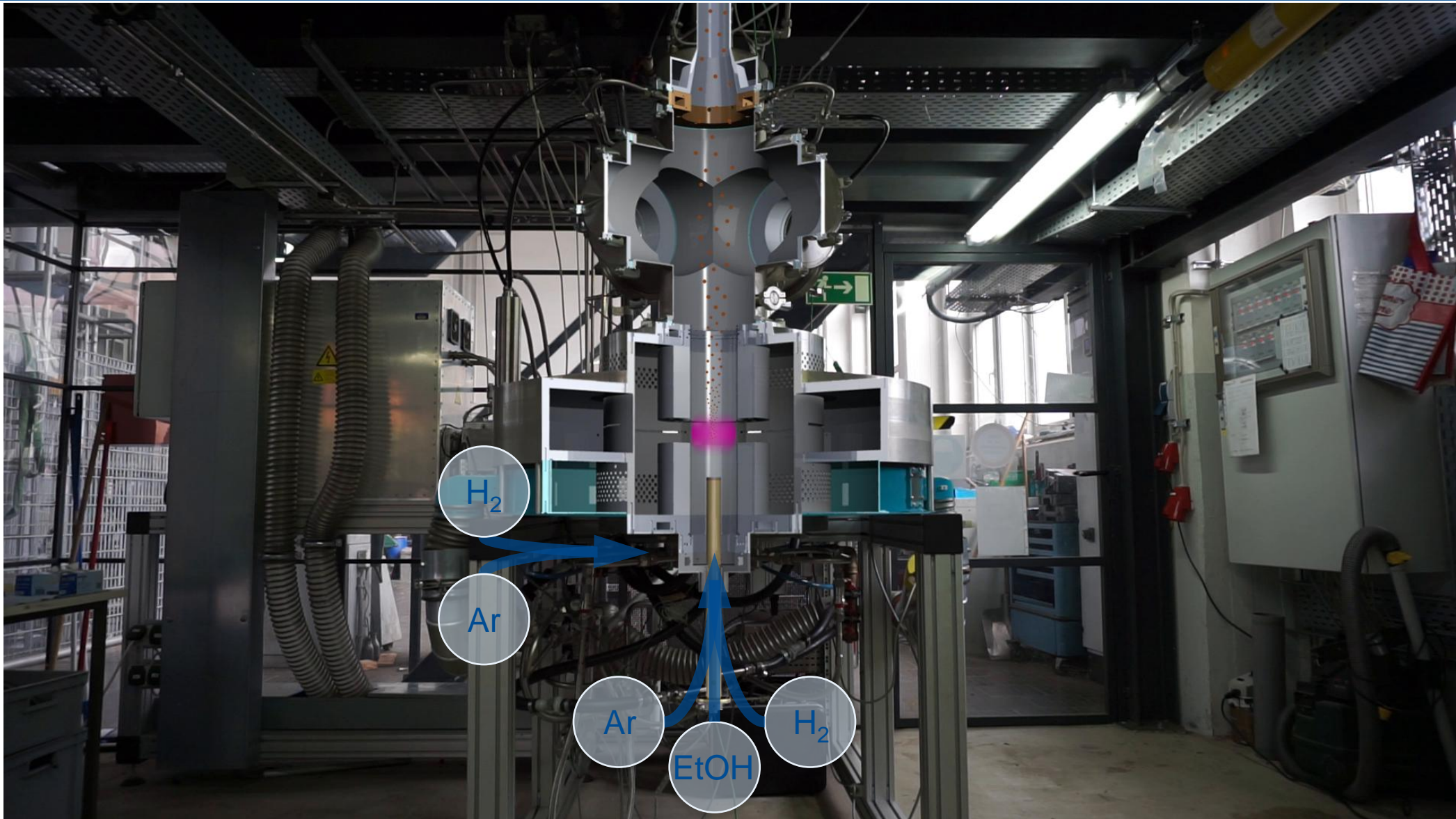
IUTA Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. (IUTA), Duisburg, Germany

An-Institut der
UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

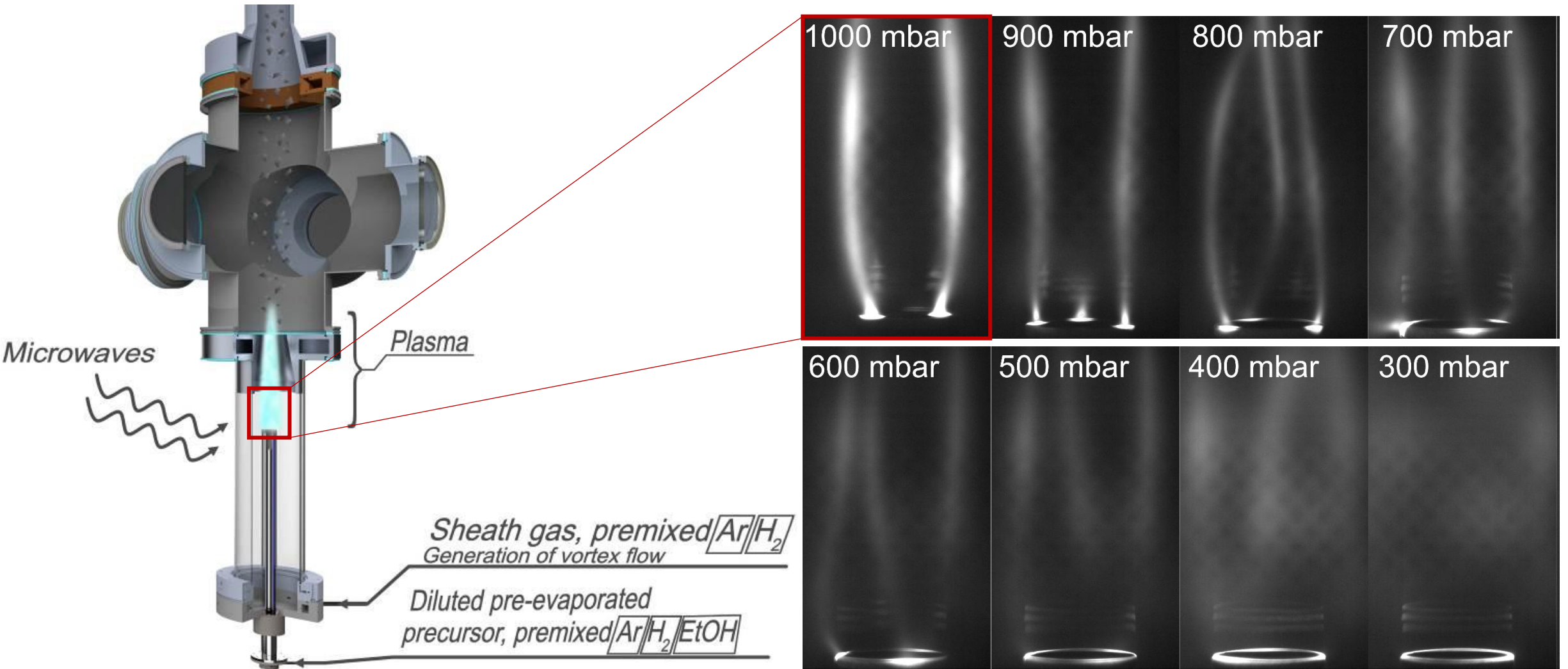
 JRF
MITGLIED Johannes-Rau-
DER Forschungsgemeinschaft

 Mitglied

KATHOGRAPH: Reaktor



Argon-Wasserstoff-Plasma bei unterschiedlichem Druck



AP 1: Vorarbeiten und Beschaffung von Materialien (FE 1, FE 2, FE 3)

Beschaffung der Materialien zur Graphen-Herstellung

AP 2: Herstellung und Charakterisierung von Graphen-Referenzmaterial

Ziel: Bereitstellung von Referenzmaterialien ohne Dotierung für die Methoden-entwicklung an FE 1 und FE2.

AP 3: Herstellung und Charakterisierung von dotiertem Graphen zur Steigerung der elektr. Leitfähigkeit

Ziel: Erarbeitung von Prozessbedingungen zur Herstellung von dotiertem Graphen mit unterschiedlichen Schwefelanteilen zur Erhöhung der elektr. Leitfähigkeit.

AP 4: Integration eines *top-down* Verfahrens in den *bottom-up* Prozess

Ziel: Steigerung der elektr. Leitfähigkeit sowie besser einstellbare Porosität durch Variation der lateralen Ausdehnung.

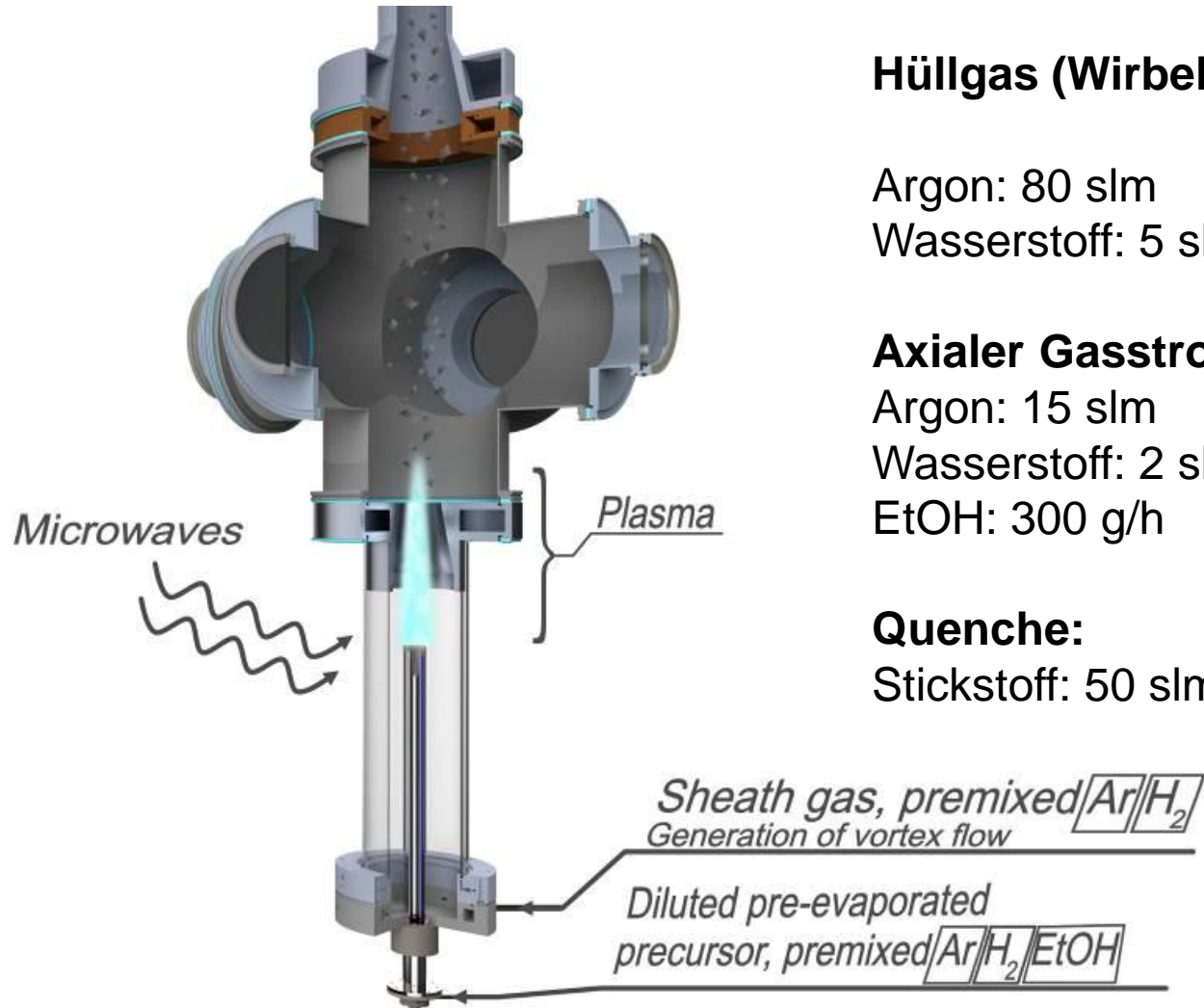
AP 2: Herstellung und Charakterisierung von Graphen-Referenzmaterial

Ziel: Bereitstellung von Referenzmaterialien ohne Dotierung für die Methoden-entwicklung an FE 1 und FE2.

- Herstellung von insgesamt 9 g Graphen als Referenzmaterial erfolgt
 - 4 g an FE1 (ZBT)
 - 2 g an FE2 (AMO)



Prozessbedingungen zur Herstellung von reinem Graphen (ohne hohen Partikelanteil)



Hüllgas (Wirbel):

Argon: 80 slm
Wasserstoff: 5 slm

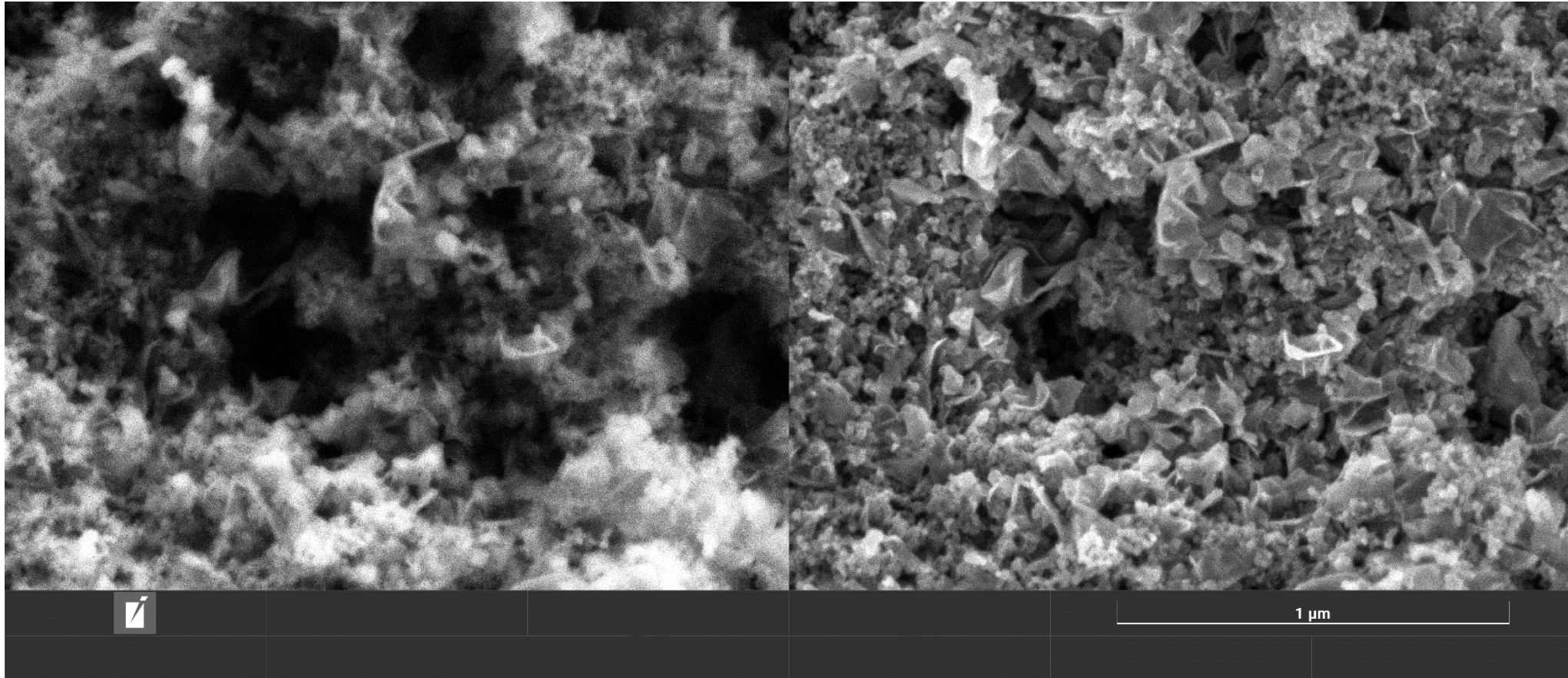
Axialer Gasstrom:

Argon: 15 slm
Wasserstoff: 2 slm
EtOH: 300 g/h

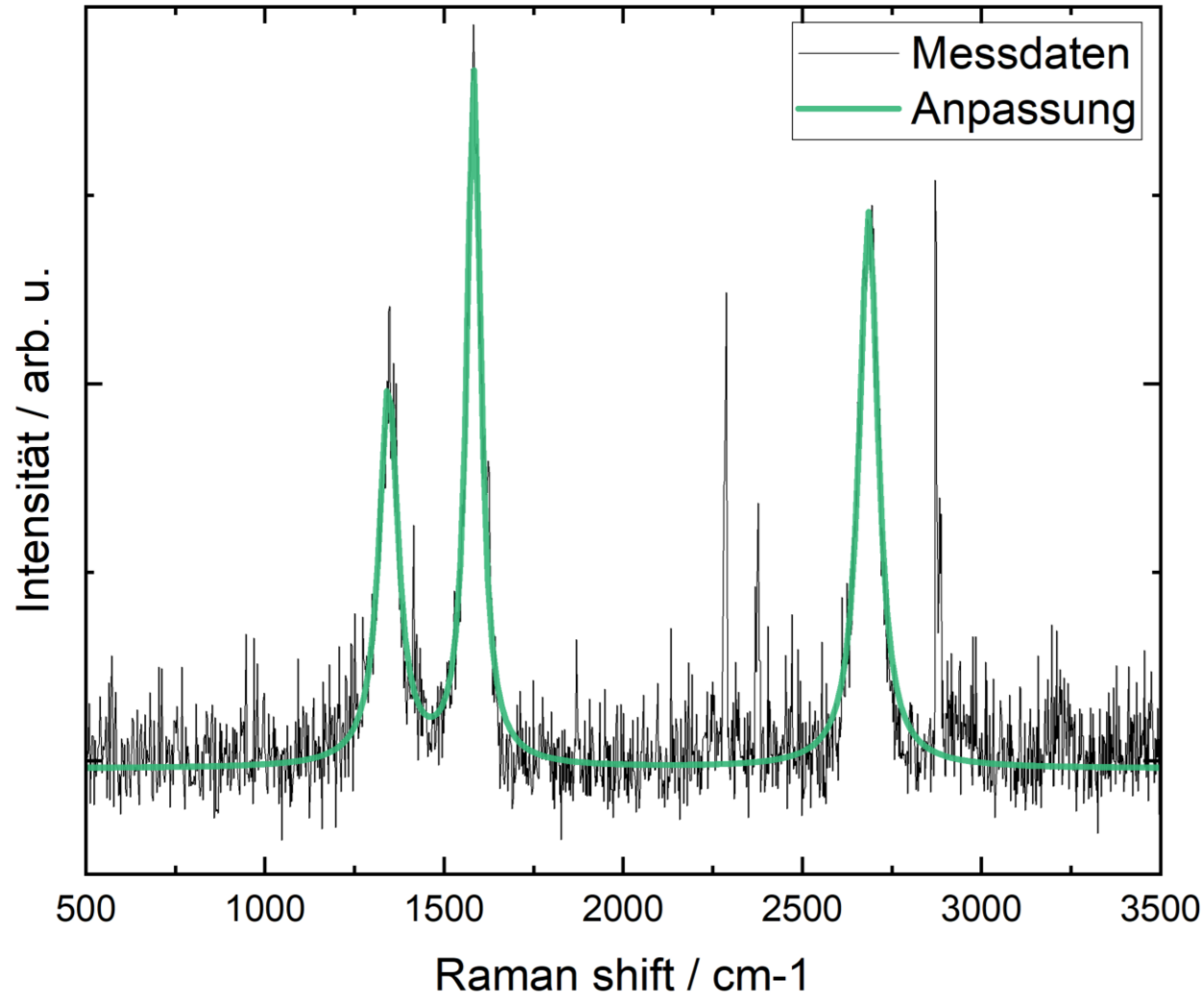
Quenche:

Stickstoff: 50 slm

Mikrowellenleistung: 5 kW



- Graphen-Flocken können anhand der REM-Aufnahmen identifiziert werden.
- Weiterhin ist ein hoher Anteil an rußähnlichen Partikeln im Material vorhanden.
(Für die Nutzung als Referenzmaterial ist dies jedoch nicht hinderlich. Die Erprobung der Prozessierung des Graphens kann trotzdem erfolgen.)



$$I_D/I_G: 0,535$$

- Mäßiger Defektgrad und Kristallinität

$$I_{2D}/I_G: 0,795$$

- Wert < 1: mehrlagiges Graphen

REM-Aufnahmen haben den hohen Partikelanteil bereits gezeigt. Das spiegelt sich auch in den RAMAN Ergebnissen wider.

Material mit geringem Defektgrad und geringer Anzahl an Lagen hat Peakverhältnisse von $I_D/I_G < 0,5$ und $I_{2D}/I_G > 1$.

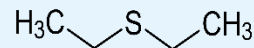
AP 3: Herstellung und Charakterisierung von dotiertem Graphen zur Steigerung der elektr. Leitfähigkeit

Ziel: Erarbeitung von Prozessbedingungen zur Herstellung von dotiertem Graphen mit Schwefelanteilen zur Erhöhung der elektr. Leitfähigkeit.

- Erste Synthesen zur Herstellung von Materialien mit Schwefeldotierung erfolgt.
- Evaluierung unterschiedlicher Schwefelquellen

Diethylsulfid

DES – C₄H₁₀S



Siedepunkt 92°C

DES in der Handhabung anspruchsvoll aufgrund des extrem starken, unangenehmen Geruchs.

Thiophen

C₄H₄S

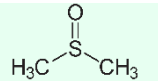


Siedepunkt 84°C

Handhabung deutlich angenehmer

Dimethylsulfoxid

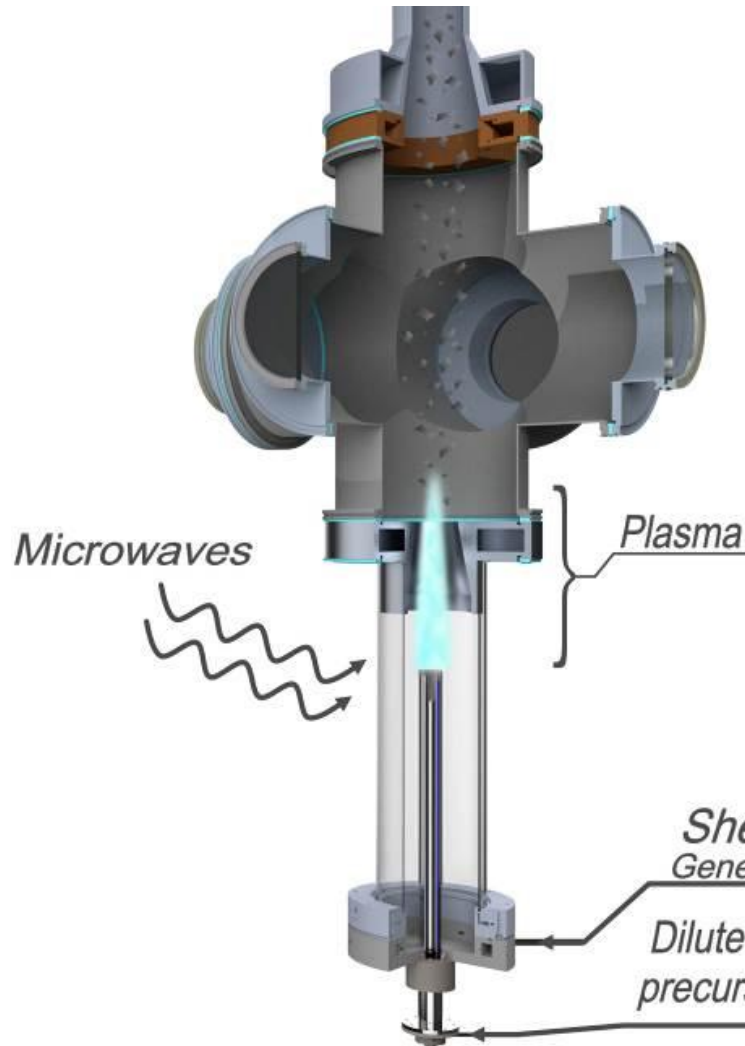
DMSO – C₂H₆OS



Siedepunkt 189°C

Handhabung einfacher, Verdampfer Temperatur aufgrund des Siedepunktes angepasst

Optimierten Prozessbedingungen zur Herstellung von reinem Graphen (ohne hohen Partikelanteil)



Hüllgas (Wirbel):

Argon: 80 slm
Wasserstoff: 5 slm

Axialer Gasstrom:

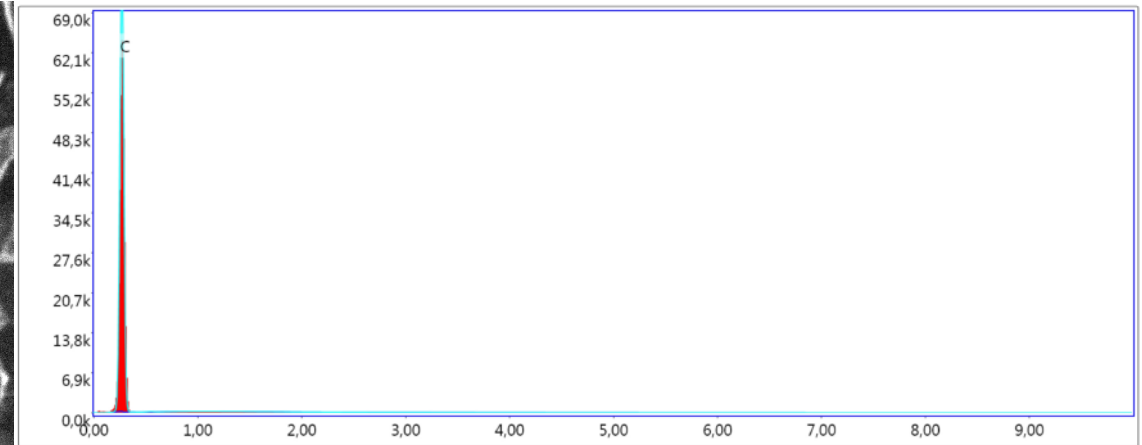
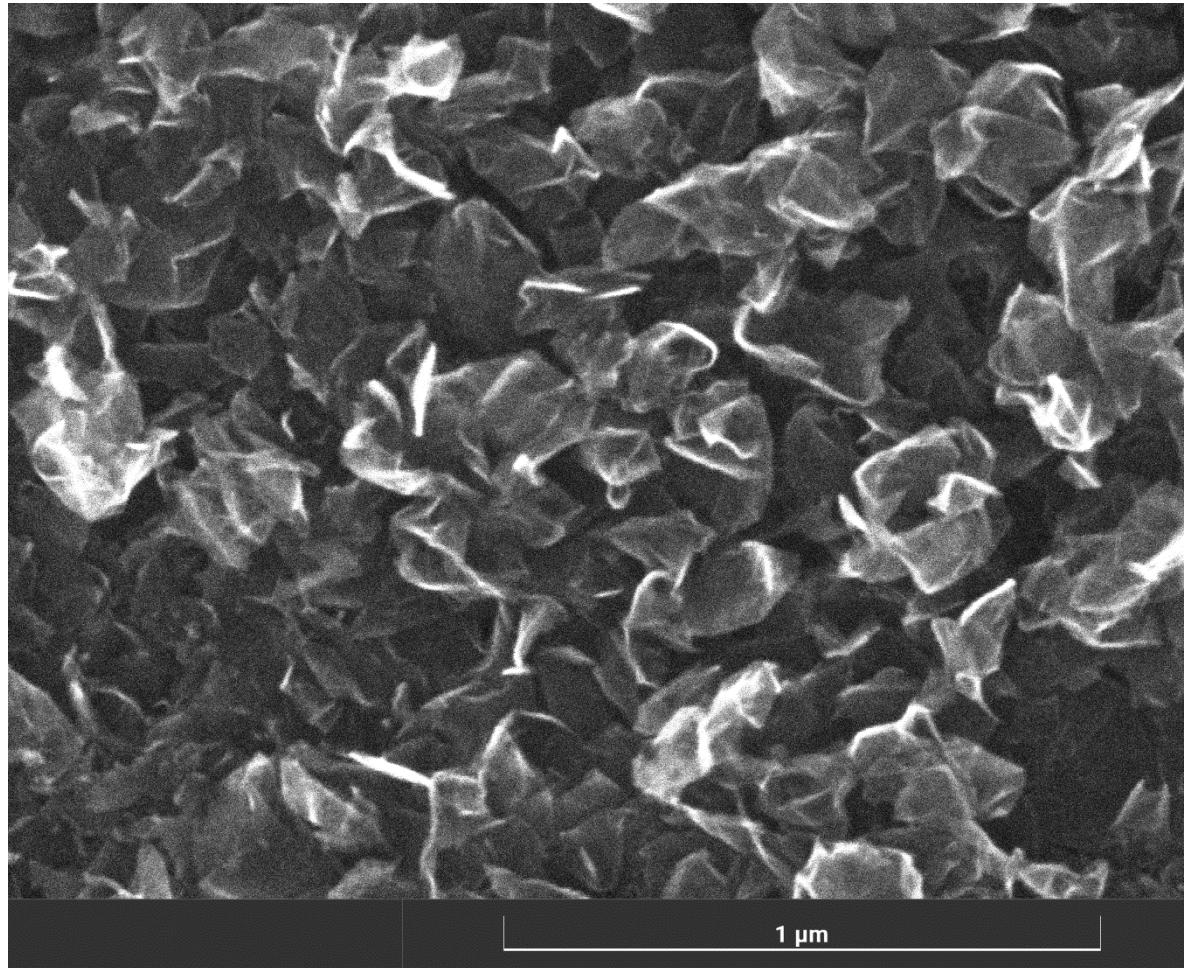
Argon: 15 slm
Wasserstoff: 2 slm
EtOH + Schwefelprecursor: 100 g/h

Quenche:

Stickstoff: 100 slm

Mikrowellenleistung: 5 kW

- Neues undotiertes Graphen als Referenz für die Schwefel-dotierten Materialien
- Syntheseparameter so angepasst, dass Partikelanteil minimiert ist.

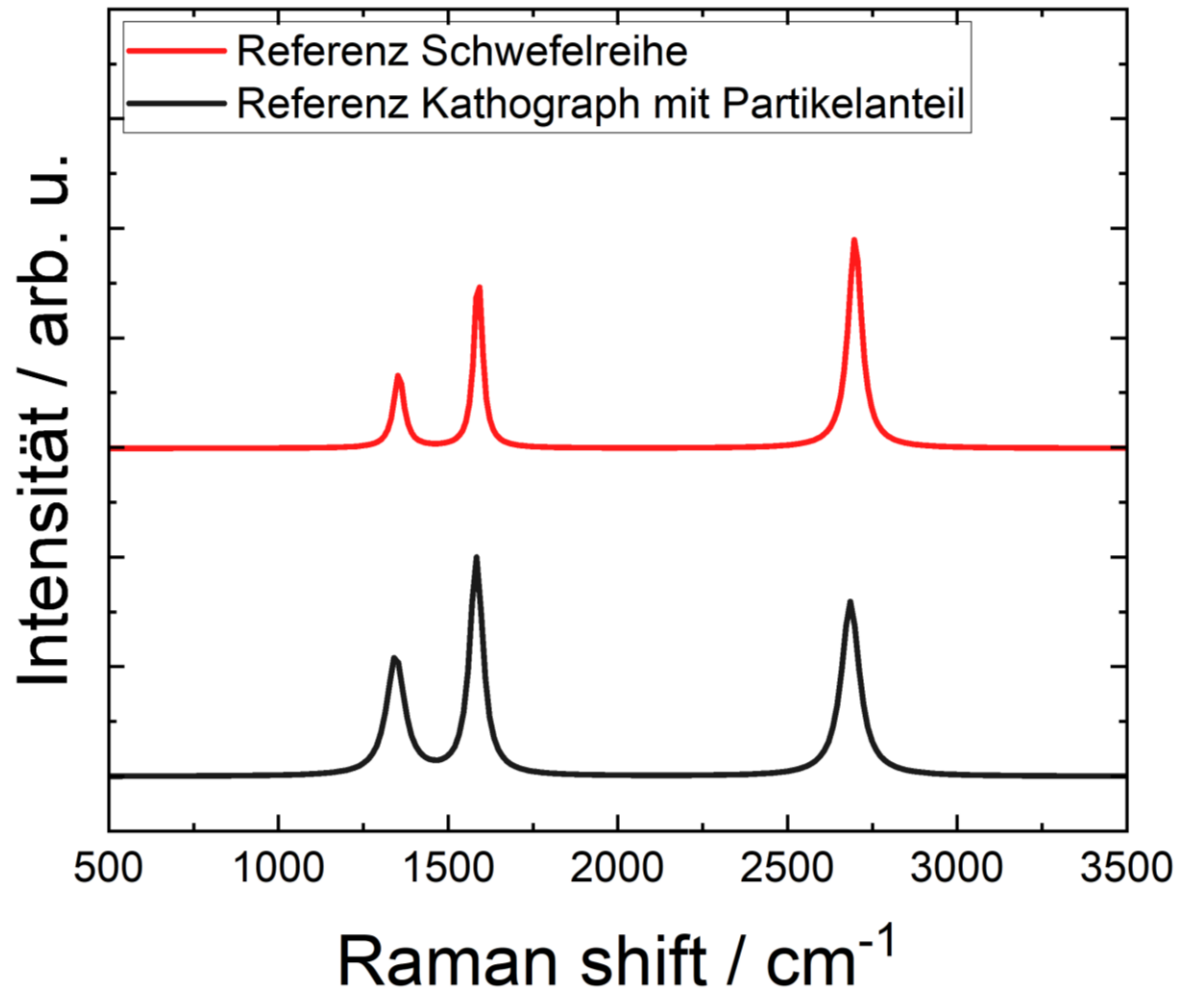


Lsek: 200.0 269 Cnts 0.100 keV Det: Octane Elect Plus

eZAF Quant. Ergebnisse

| Element | Gewicht% | Atom% | Net. Int. | Error % | Kratio | Z | A | F |
|---------|----------|--------|-----------|---------|--------|--------|--------|--------|
| C K | 100.00 | 100.00 | 1826.04 | 1.34 | 1.0000 | 1.0000 | 1.0000 | 1.0000 |

- Neues undotiertes Graphen als Referenz für die Schwefel-dotierten Materialien
- Syntheseparameter so angepasst, dass Partikelanteil minimiert ist.



„neue“ Referenz

I_D/I_G : 0,426

I_{2D}/I_G : 1,21

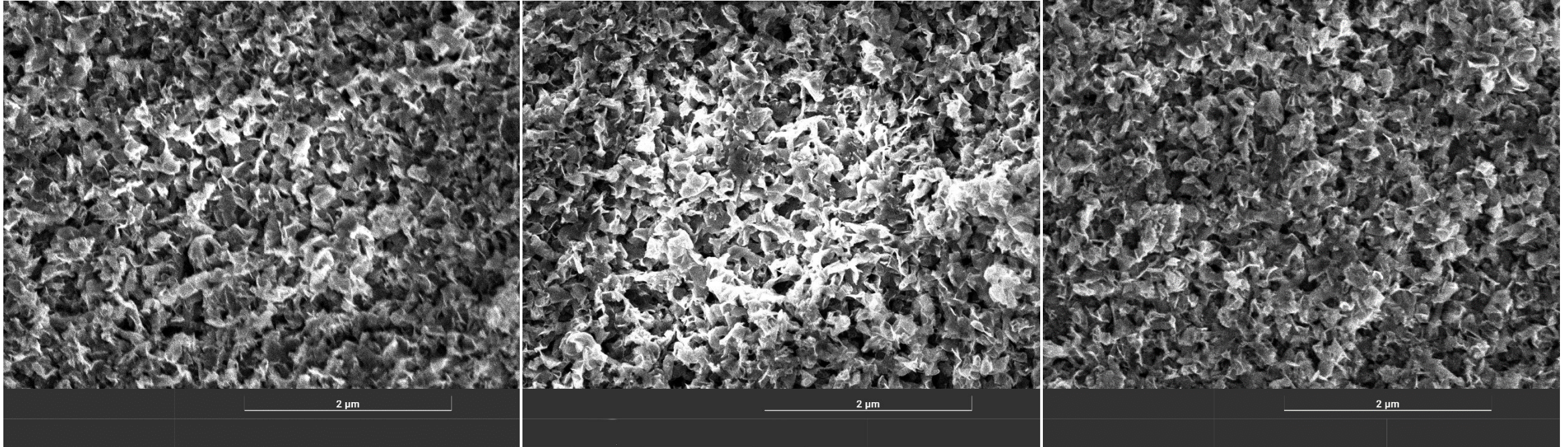
„alte“ Referenz mit Partikelanteil

I_D/I_G : 0,535

I_{2D}/I_G : 0,795

Neue Referenz zeigt deutlich weniger Defekte, eine bessere Kristallqualität und eine geringere Lagenanzahl.

- Schwefel-dotiertes Graphen hergestellt mit 1 mol% DES/Thiophen/DMSO in EtOH



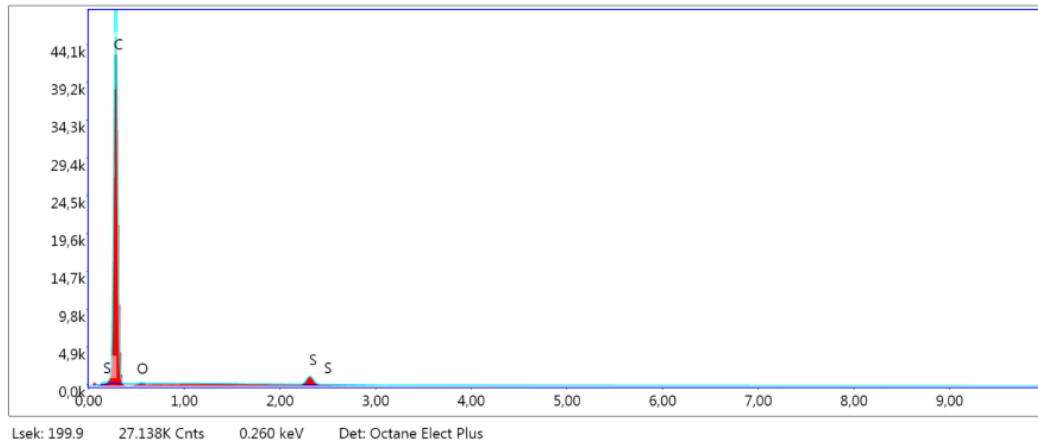
Mit DES als Schwefelquelle

Mit Thiophen

Mit DMSO

REM-Bilder zeigen keine Auffälligkeiten. Es liegt in allen drei Proben Graphen vor.

- Schwefel-dotiertes Graphen hergestellt mit 1 mol% DES/Thiophen/DMSO in EtOH

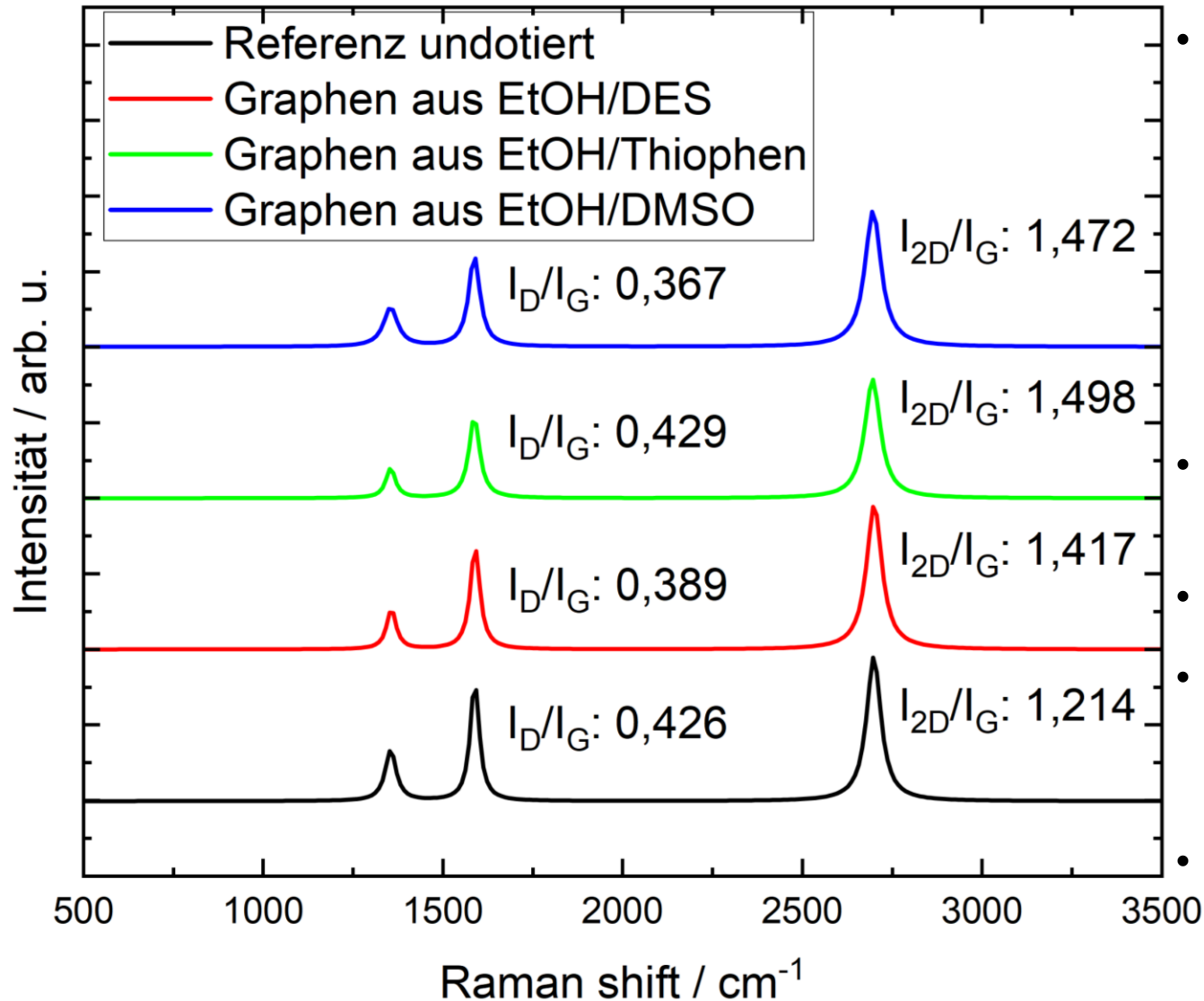


eZAF Quant. Ergebnisse

| Element | Gewicht% | Atom% | Net. Int. | Error % | Kratio | Z | A | F |
|---------|----------|-------|-----------|---------|--------|--------|--------|--------|
| C K | 97.43 | 99.02 | 1279.70 | 3.88 | 0.7337 | 1.0038 | 0.7502 | 1.0000 |
| O K | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 99.99 | 0.0000 | 0.9535 | 0.1452 | 1.0000 |
| S K | 2.57 | 0.98 | 50.08 | 4.29 | 0.0221 | 0.8352 | 1.0193 | 1.0123 |

EDX Ergebnisse

| | Kohlenstoff | Schwefel |
|----------------------------------|-------------|----------|
| Graphen mit EtOH/DES hergestellt | 99,16 at% | 0,84 at% |
| Graphen aus EtOH/Thiophen | 99,09 at% | 0,91 at% |
| Graphen aus EtOH/DMSO | 99,02 at% | 0,98 at% |

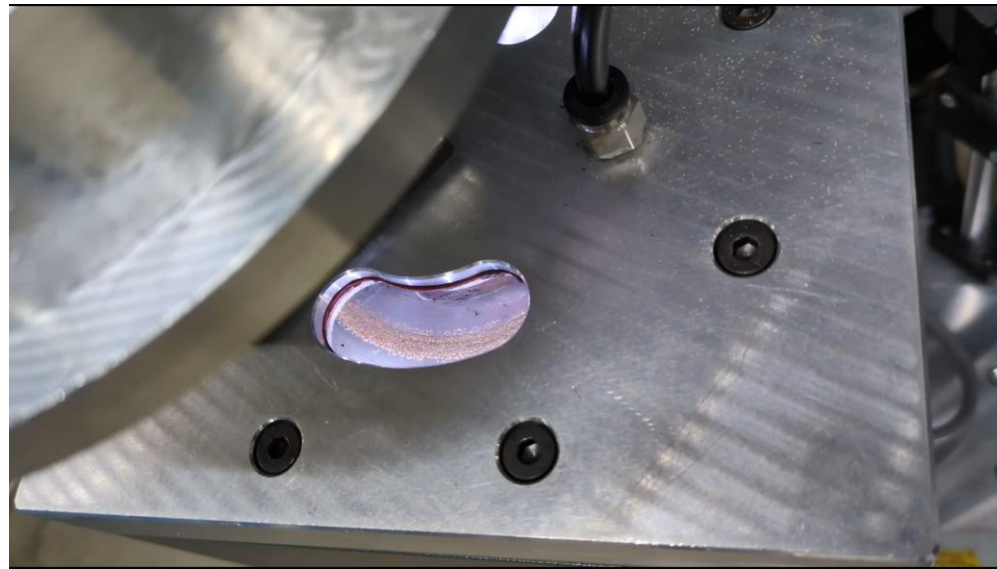
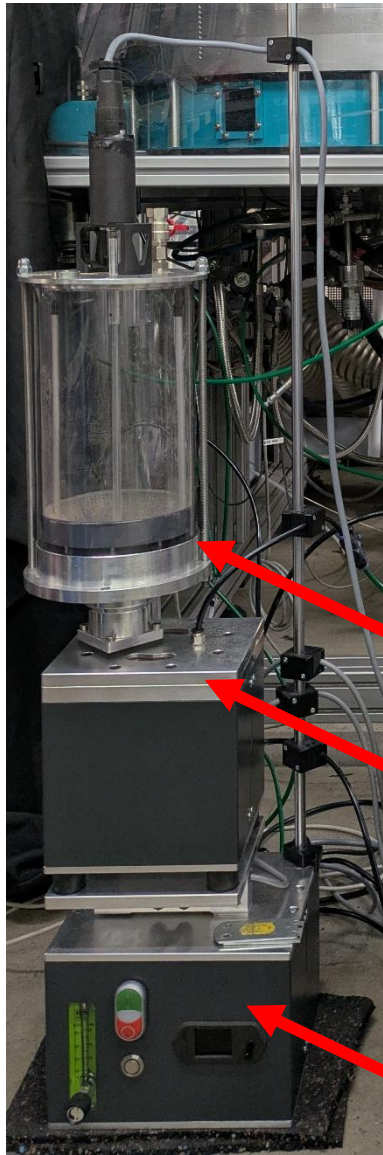


- S-dotiertes Graphen zeigt geringere Defektgrad
 - Defektpassivierende Wirkung vom Schwefel?
- Schwefeldotierung hat mit allen Schwefelquellen funktioniert.
- Schwefelanteil liegt bei ca. 1 at%.
- Sauerstoff in DMSO sowie die höhere Verdampfer Temperatur hatten keinen Einfluss auf das Material.
- Höhere Verdampfer Temperatur scheint auch keinen direkten Einfluss auf das Produkt zu haben.

AP 4: Integration eines *top-down* Verfahrens in den *bottom-up* Prozess

Ziel: Steigerung der elektr. Leitfähigkeit sowie besser einstellbare Porosität durch Variation der lateralen Ausdehnung.

- Integration eines Pulverförderers.
 - Ziel: Förderung von pulverförmigen Ausgangsmaterial und somit Integration eines top-down Prozesses
- Projektunabhängig sind schon unterschiedliche pulverförmige Ausgangsmaterialien über den Pulverförderer in den Mikrowellenplasmareaktor geleitet worden.
 - Ziele:
 - Herstellung von Legierungen durch Mischen von reinen Ausgangsmaterialien (Beispiel: Kupfer und Zink-Mikropartikel werden zu Messing-Nanopartikeln)
 - Herstellung von Nanopartikeln aus Mikropartikeln (getestet mit Messing und Edelstahl)
 - Herstellung von reduzierten Nanopartikeln (Beispiel: TiO₂ (P25) zu einem unterstöchiometrischen TiO_x)



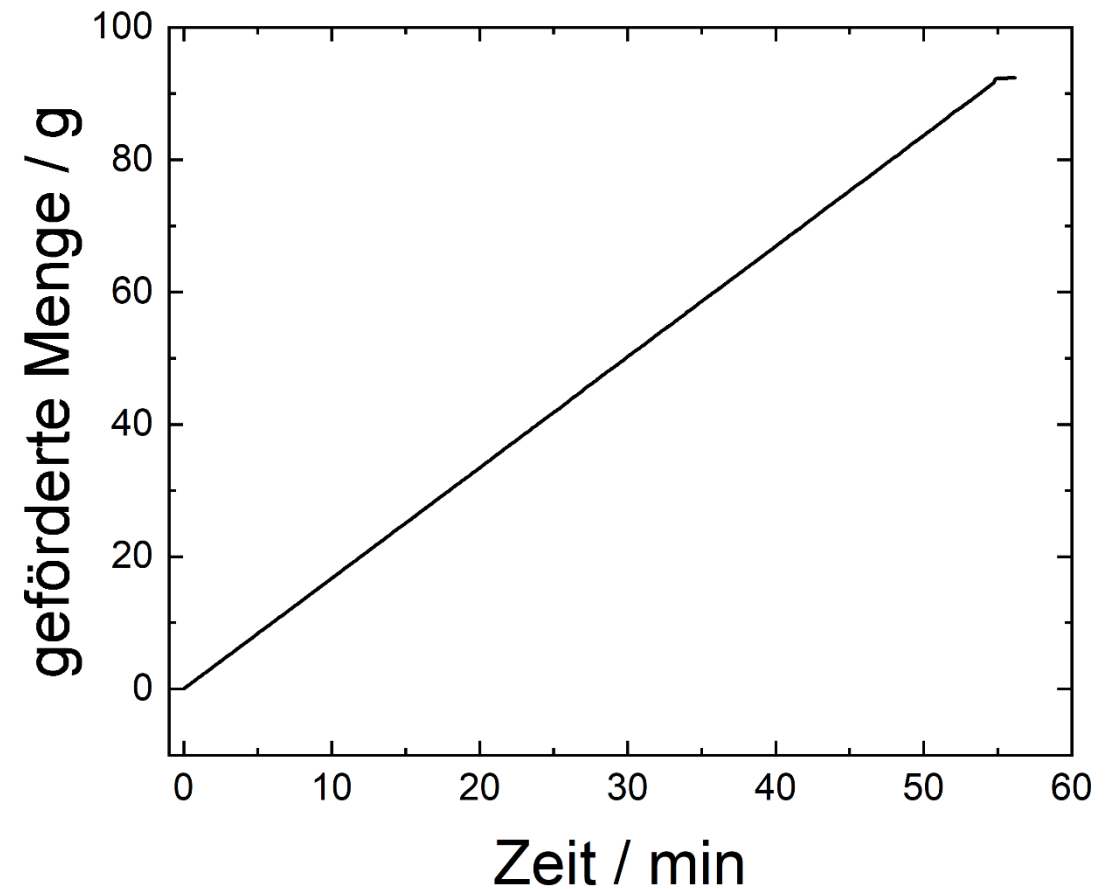
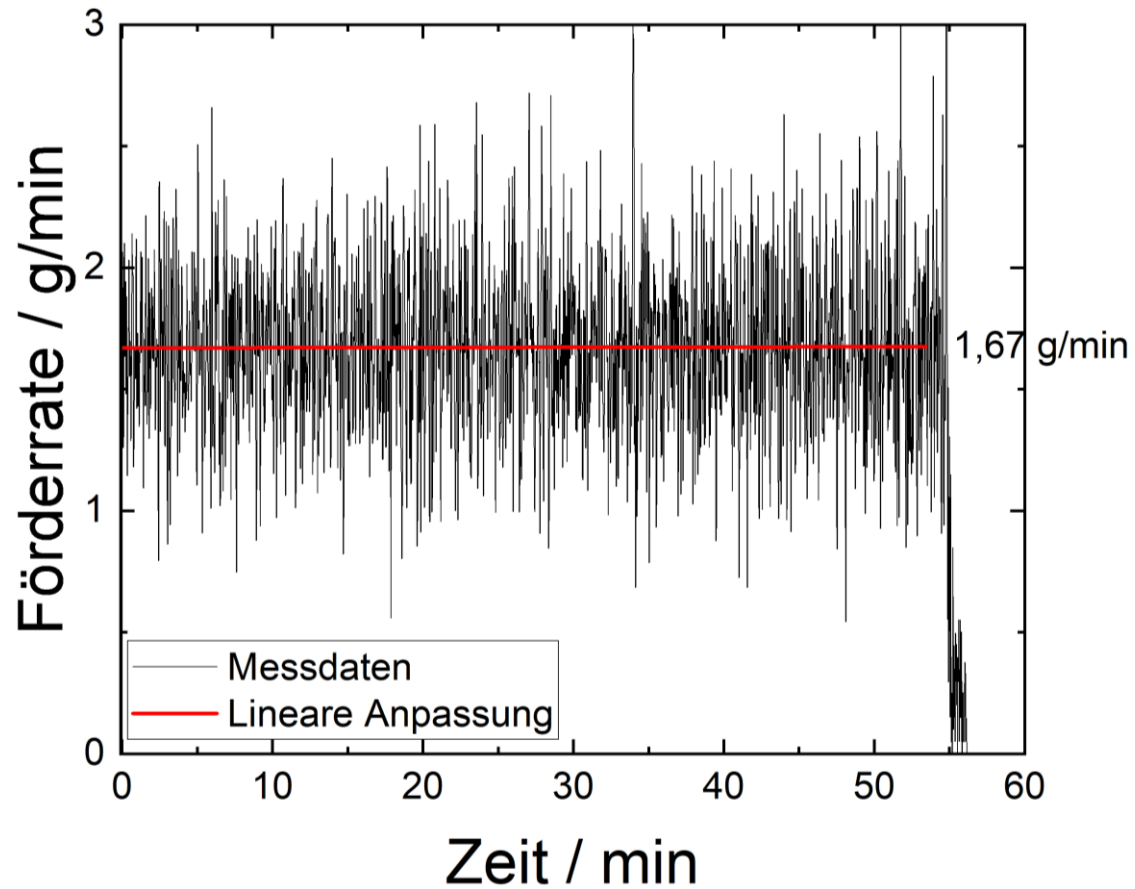
Vorratsbehälter

Fördereinheit

Steuerung + Wägeeinheit



- Beispiel einer Förderung von Nussschalengranulat. Eingestellte Förderrate lag bei 1,67 g/min.



- Synthesen mit dem integrierten Pulverförderer im Rahmen von Kathograph

Graphit

Exfoliation von Graphitpartikeln.

Nussschalengranulat

Nussschalengranulat als fester Prekursor für die Bildung von Graphen.

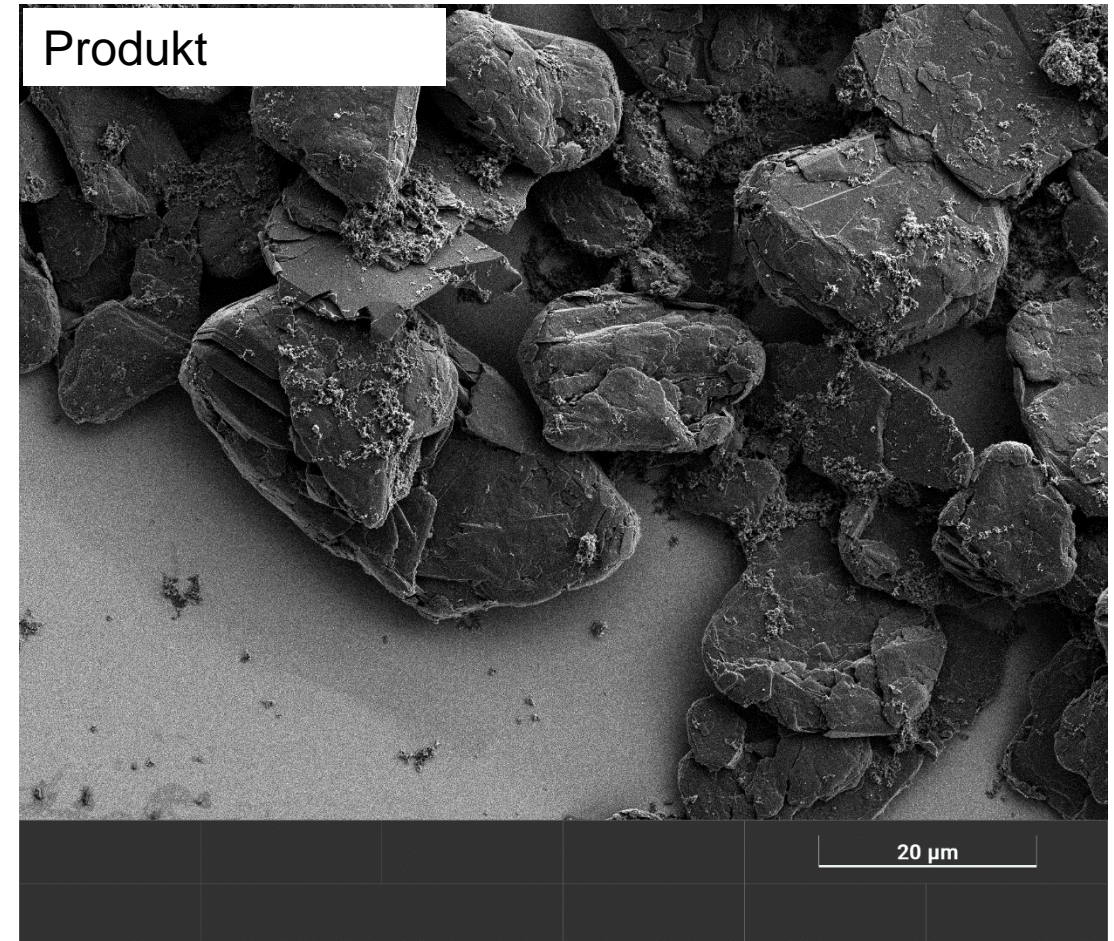
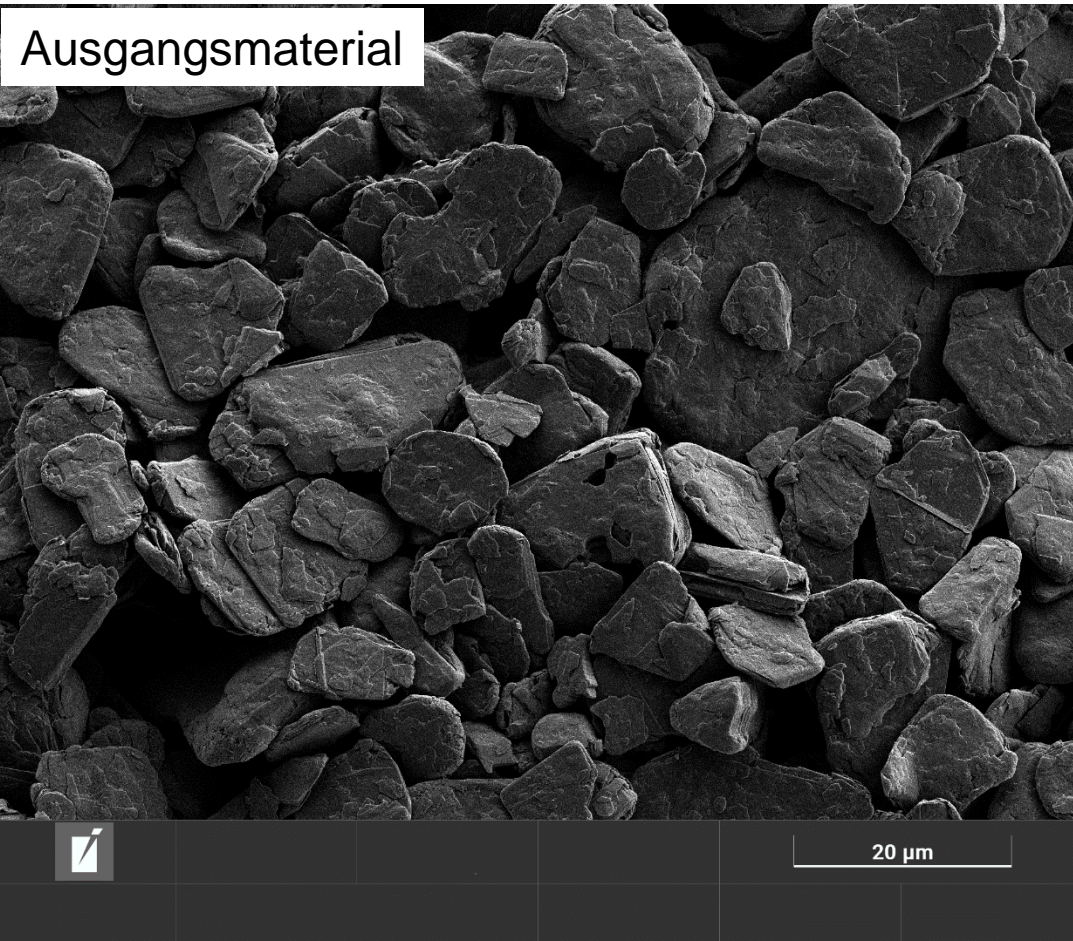
Nussschalen + Ethanol

Einleitung von Nussschalengranulat und Ethanol zur Evaluierung des Systems (Pulverförderer + Verdampfer).

Graphit

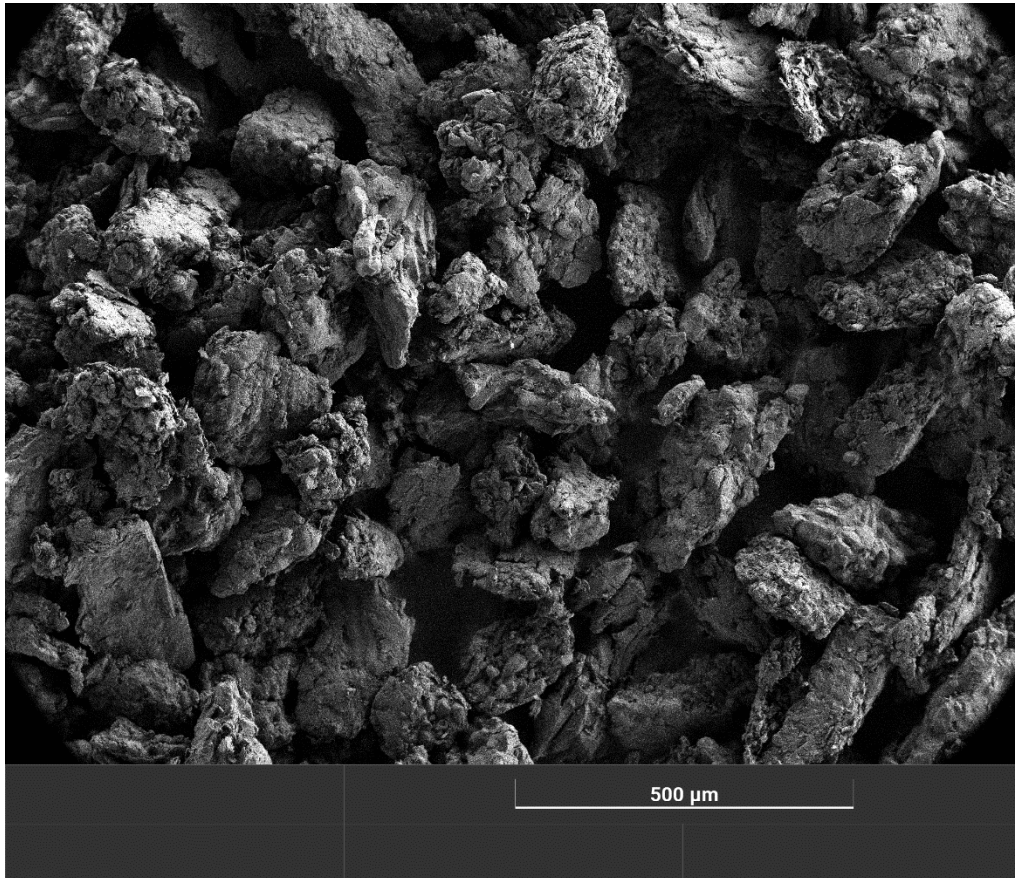
Exfoliation von Graphitpartikeln.

- Die großen Graphitpartikel haben sich nicht verändert.



Nussschalengranulat

Nussschalengranulat als fester Prekursor für die Bildung von Graphen.



- Ausgangsmaterial: 100-250 μm (Herstellerangabe)
- Prozessparameter so gewählt, dass die Kohlenstoffkonzentration ähnlich niedrig ist, wie im Fall von der Förderung von Ethanol.
- Betrachtung der elementaren Zusammensetzung:

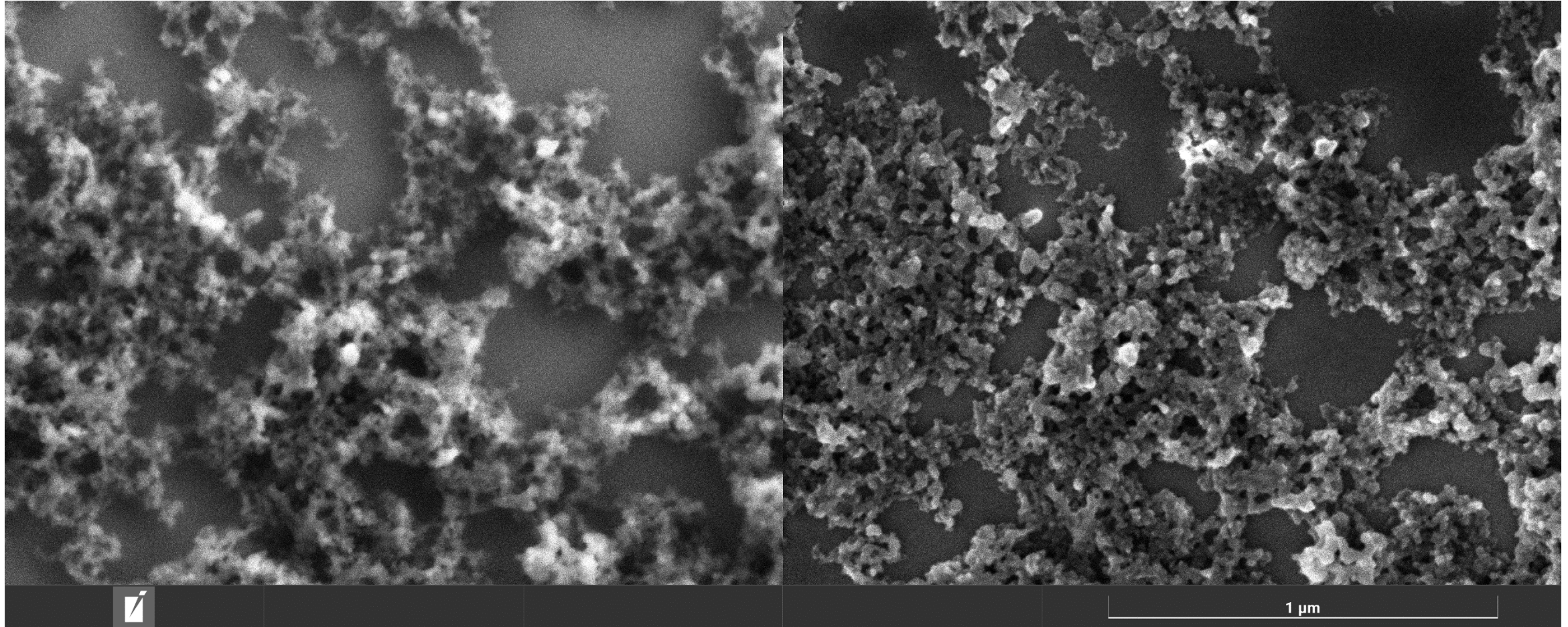
Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):

Kohlenstoff (C): ca. 52,14 %
Wasserstoff (H): ca. 13,13 %
Sauerstoff (O): ca. 34,73 %

Nussschalengranulat:

Kohlenstoff (C): 67,36 %
Wasserstoff (H):
Sauerstoff (O): 32,64 %

per EDX bestimmt



- Es sind Nanopartikel entstanden. Bildung von Graphen konnte nicht festgestellt werden.
- Möglicher Grund: Bei der Zersetzung von Nussschalengranulat bilden sich C3-Moleküle. Untersuchungen zeigen, dass das Vorhandensein von C2-Molekülen zur Bildung von Graphen führt.

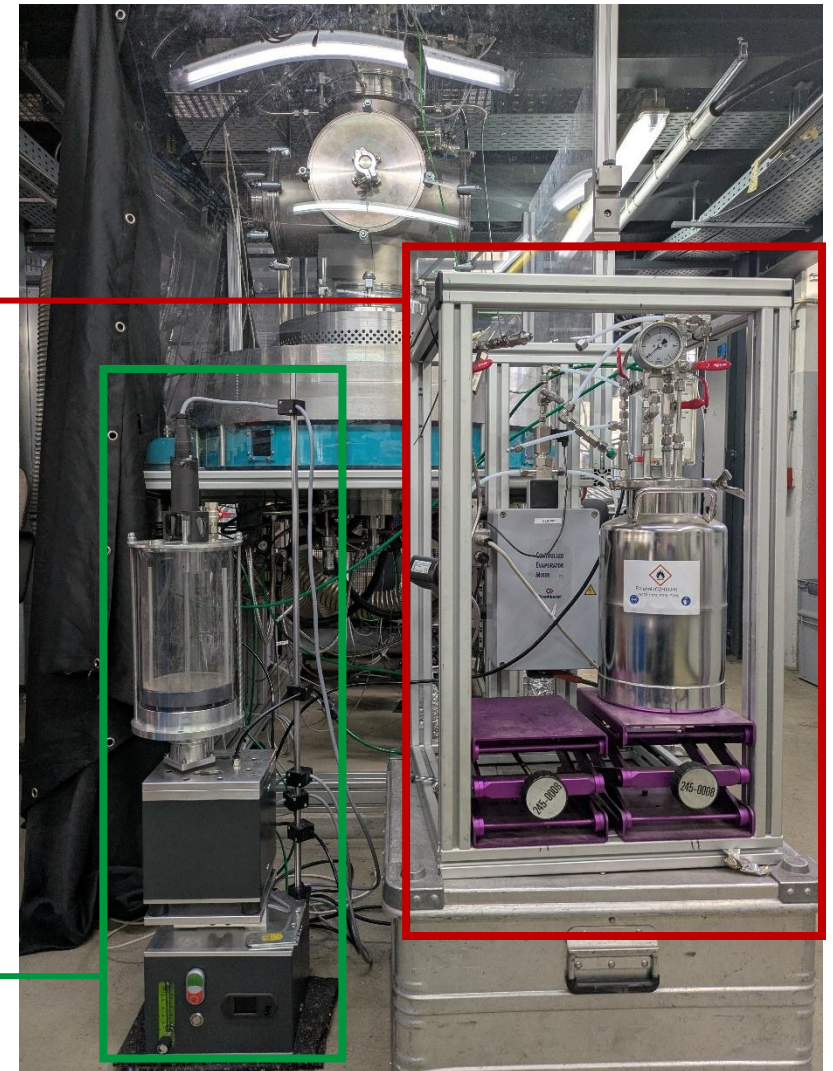
Nussschalen + Ethanol

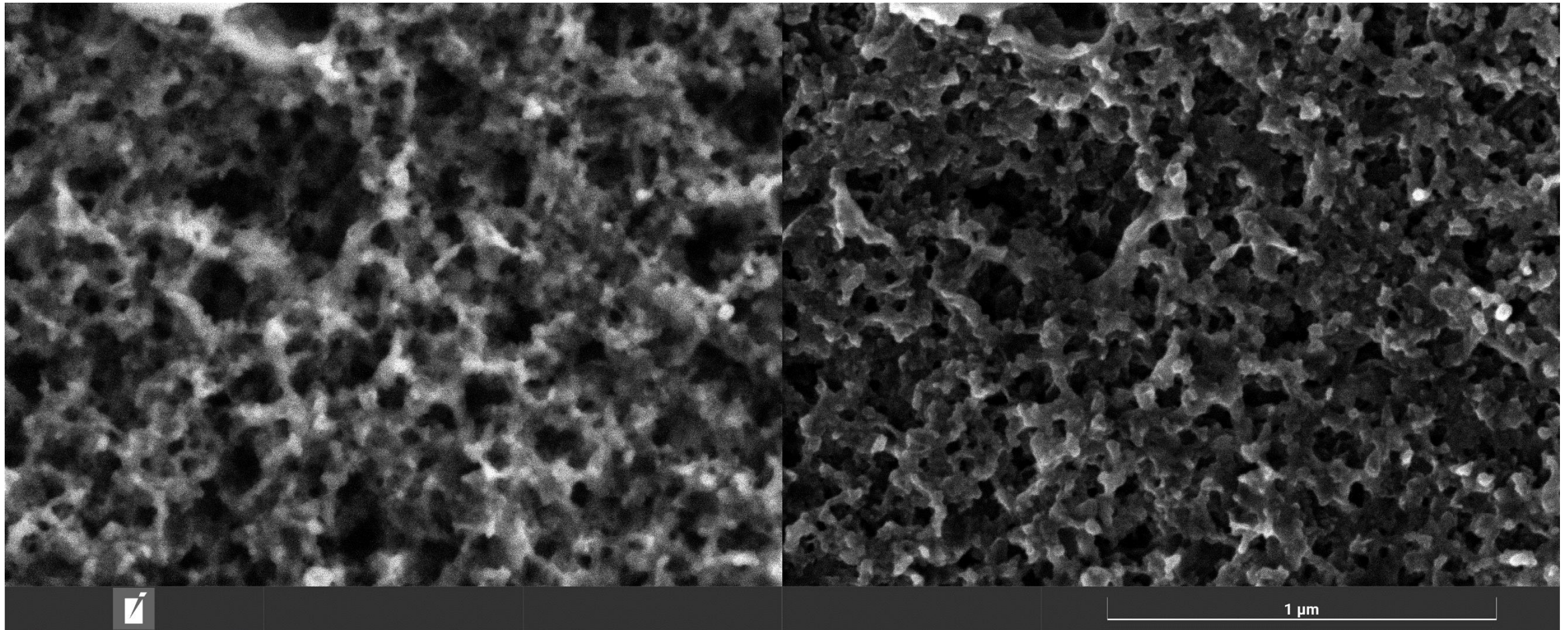
Einleitung von Nussschalengranulat und Ethanol zur Evaluierung des Systems (Pulverförderer + Verdampfer).

- Fragestellung: Was entsteht bei gleichzeitiger Einleitung von Nussschalengranulat und Ethanol in den Mikrowellenplasmareaktor?
 - Partikel/Graphen-Gemisch?
 - Nur Partikel?
 - Was ganz anderes?
- Kohlenstoffkonzentration, wie im Fall von der Herstellung von Graphen.

Verdampfer

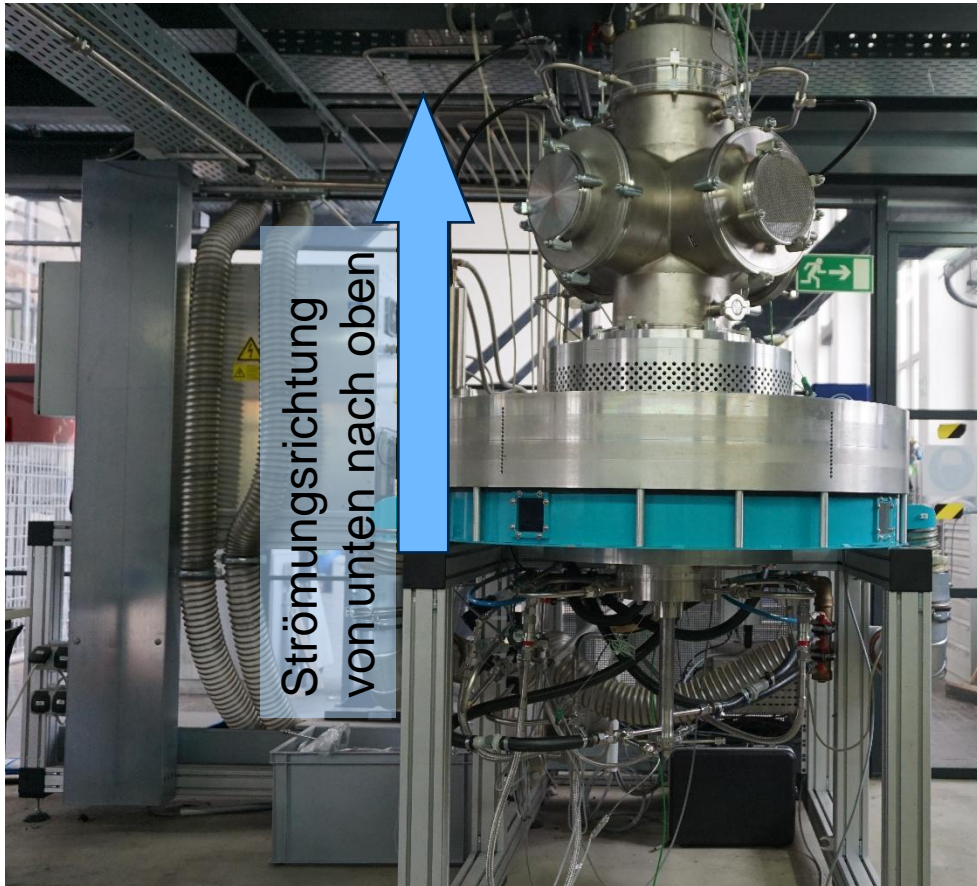
Pulverförderer





- Es sind Nanopartikel entstanden. Bildung von Graphen konnte nicht festgestellt werden.
- Evtl. reicht das Vorhandensein von C3-Molekülen aus, dass sich kein Graphen bildet.

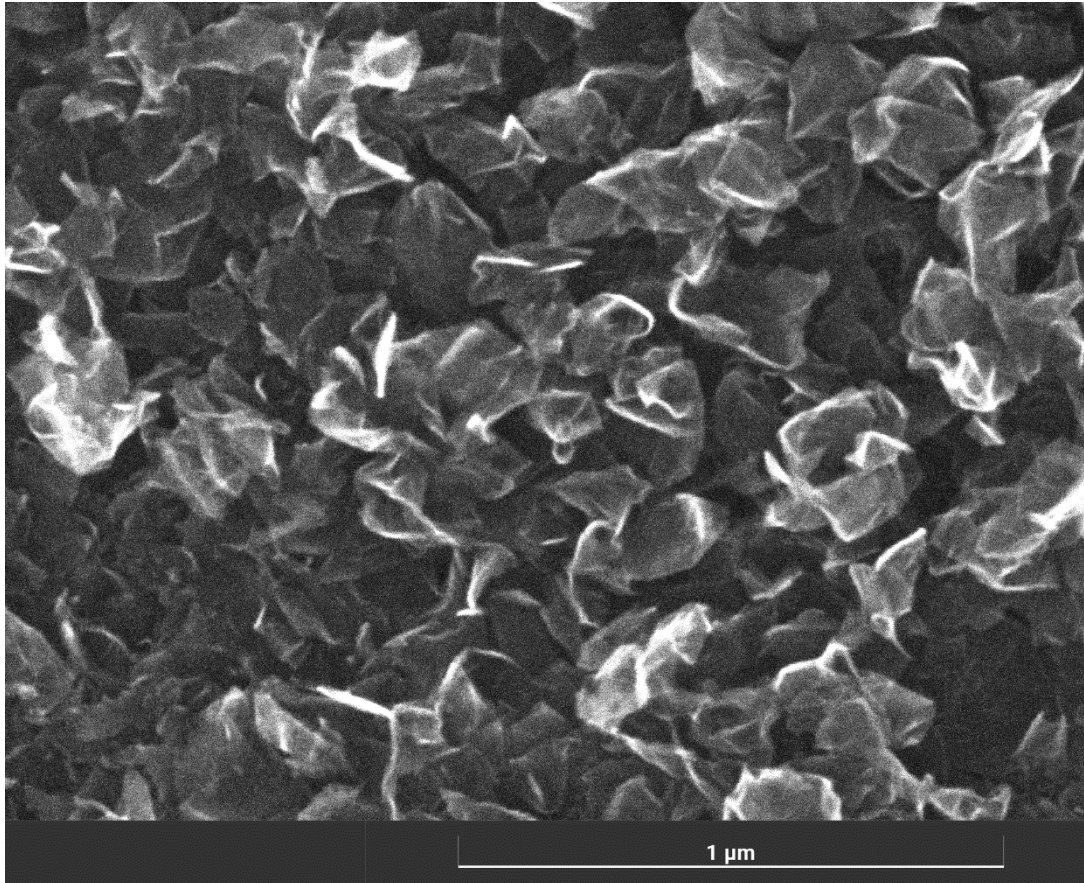
Vorher:



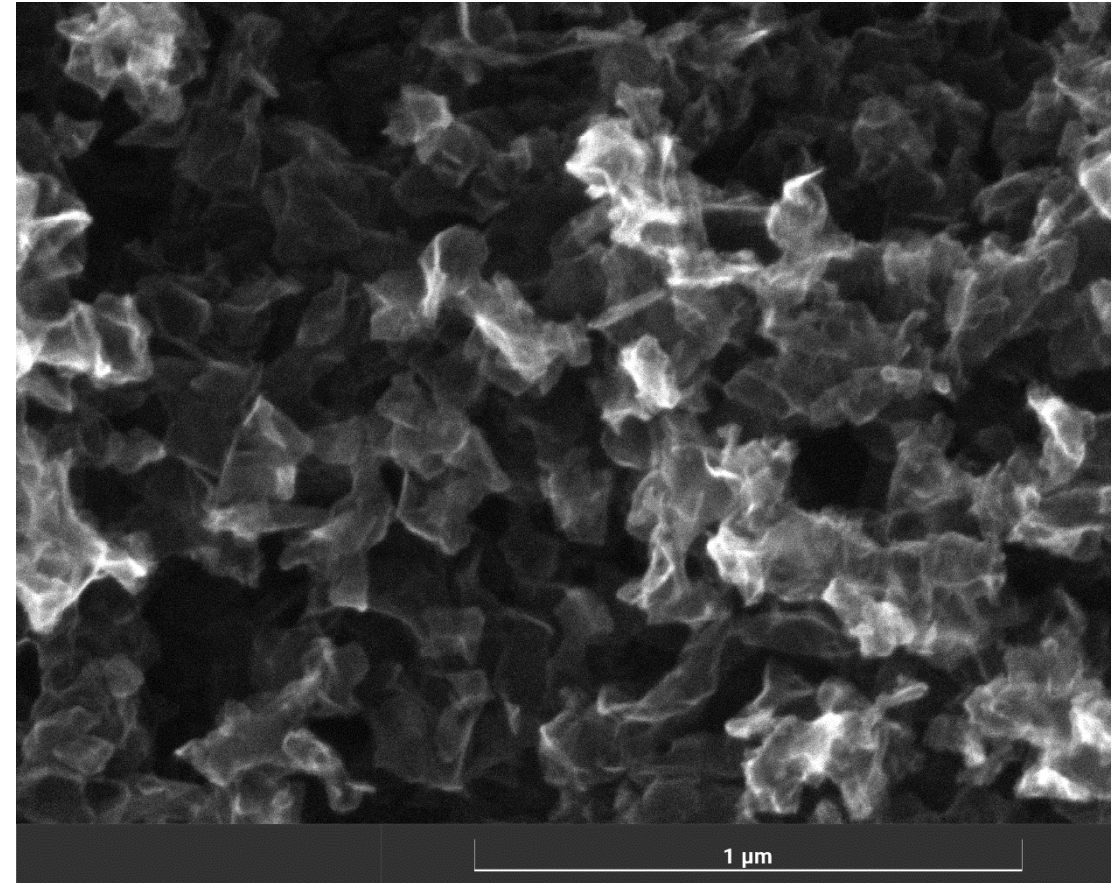
Nachher:



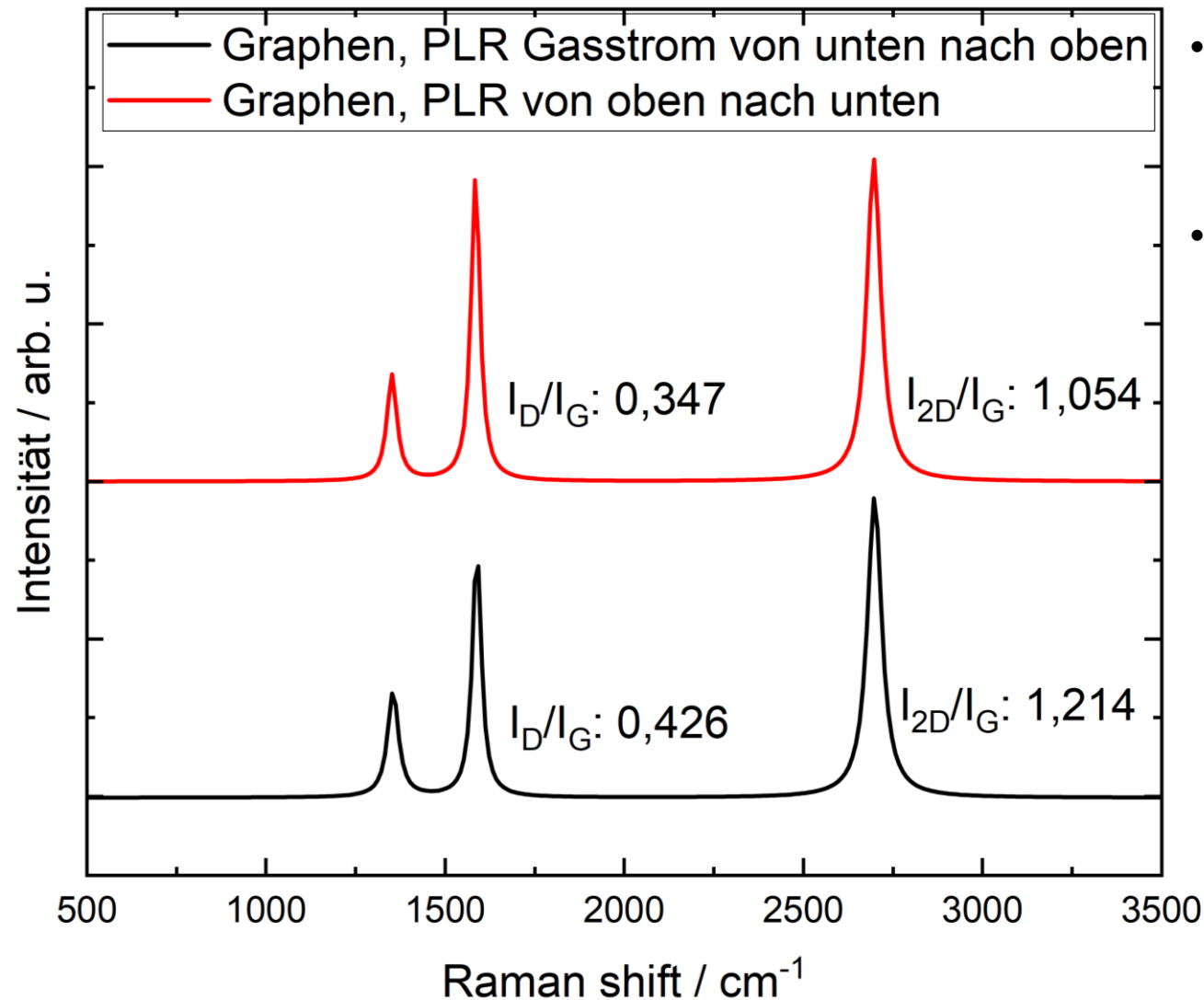
Vorher:



Nachher:



- In beiden Fällen hat sich Graphen gebildet.
- Keine partikel-ähnlichen Strukturen zu sehen.



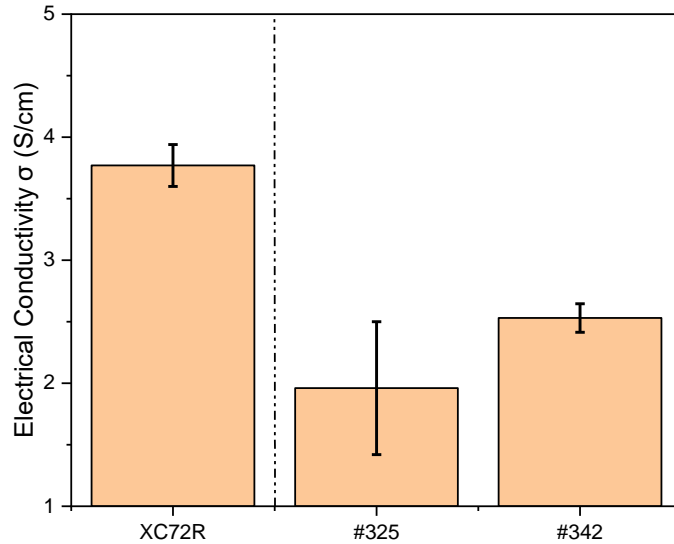
- Graphen mit Gasströmung von oben nach unten hat eine etwas geringere Defektdichte
- Graphen mit Gasströmung von unten nach oben hat ein etwas stärker ausgeprägtes 2D-Band (evtl. etwas weniger Layer im Durchschnitt)

Kathoden-Katalysator-Schicht basierend auf einem porösen Graphen-Netzwerk mit hoher Korrosionsbeständigkeit und Kompressionsstabilität für die Polymer- Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (KATHOGRAPH)

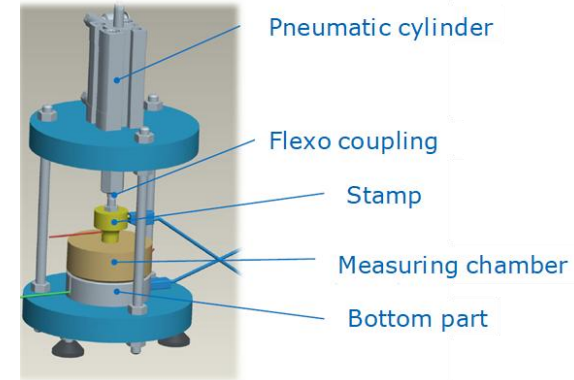
Adib Caidi, Burghard Lutter

Ex-situ Charakterisierung des Graphen-Referenzmaterials

Elektrische Leitfähigkeit



Die höhere elektrische Leitfähigkeit der Referenzprobe #342 (eigene Messungen) steht in guter Übereinstimmung mit den Raman-Ergebnissen des IUTA (siehe IUTA-Folien / IUTA-Ergebnisse).



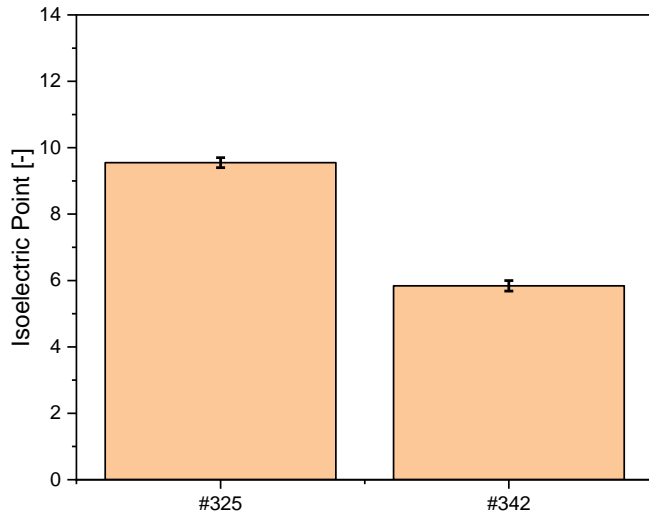
| Probe | EtOH [g/h] |
|-------|------------|
| 325 | 300 |
| 342 | 100 |

Für Probe #325 zeigen die Raman-Daten einen moderaten Defektgrad sowie Hinweise auf mehrlagiges Graphen.

Probe #342 weist hingegen einen geringeren Defektgrad und eine geringere Anzahl an Graphenlagen auf.

Dies spricht insgesamt für einen höheren Graphitisierungsgrad von #342, was die im Vergleich zu #325 erhöhte elektrische Leitfähigkeit plausibel erklärt.

Ex-situ Charakterisierung des Graphen-Referenzmaterials Oberflächenchemie via Isoelektrischer Punkt



Die Bestimmung des isoelektrischen Punkts zeigt deutliche Unterschiede in der Oberflächencharakteristik der beiden Referenzmaterialien.

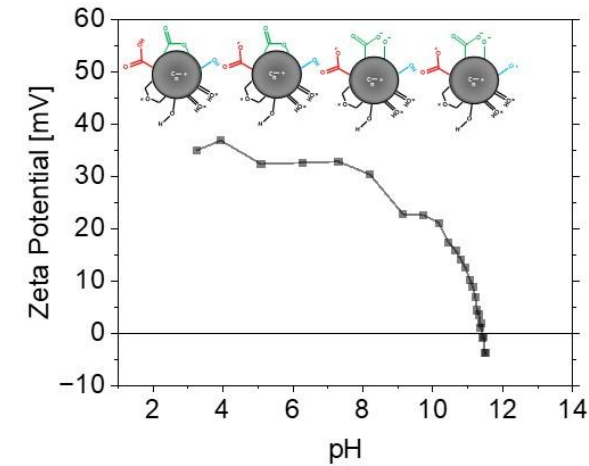
Probe #325 weist mit einem IEP von ca. 9,5 eine klar basische Oberfläche auf, während Probe #342 mit einem IEP von etwa pH 6 deutlich weniger basisch bzw. leicht sauer erscheint.

Die Verschiebung zu niedrigeren IEP-Werten bei #342 lässt sich plausibel durch eine veränderte Partikelmorphologie bei reduziertem EtOH-Feed erklären.

Während bei hohem EtOH-Feed eher rußartige Kohlenstoffaggregate entstehen, begünstigt ein reduzierter Feed offenbar randreichere Graphenstrukturen, die leichter oberflächenfunktionalisiert werden.

Ein höherer Anteil sauerstoffhaltiger, überwiegend saurer Oberflächengruppen verschiebt den IEP zu niedrigeren pH-Werten.

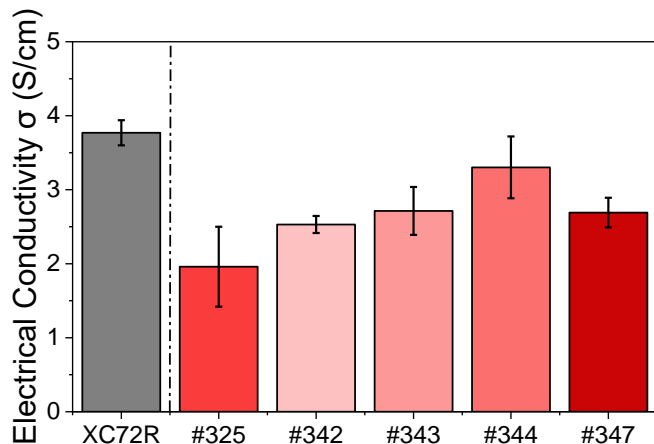
Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass der EtOH-Feed nicht nur die Kohlenstoffmorphologie, sondern auch die Oberflächenacidität bzw. -basizität der Materialien beeinflusst.



| Probe | EtOH [g/h] |
|-------|------------|
| 325 | 300 |
| 342 | 100 |

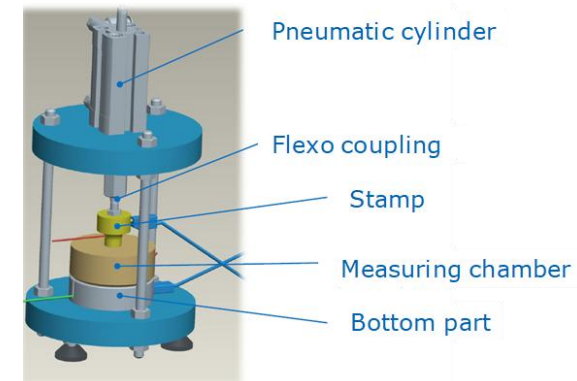
Ex-situ Charakterisierung des dotierten Graphens

Elektrische Leitfähigkeit



Bei identischem EtOH-Feed zeigen die schwefeldotierten Proben #343 (DES), #344 (DMSO) und #347 (Thiophen) elektrische Leitfähigkeiten im Bereich von etwa 2,8 bis 3,4 S/cm (eigene Messungen).

Die höchste Leitfähigkeit wurde für Probe #344 gemessen; sie liegt damit über den beiden anderen schwefeldotierten Proben und auch über der undotierten Referenz #342.



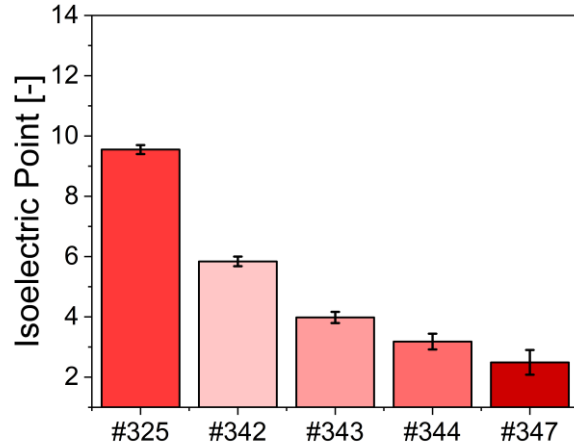
Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Raman-Ergebnissen des IUTA (siehe IUTA-Folien / IUTA-Ergebnisse), nach denen #344 den geringsten Defektgrad bei gleichzeitig geringem Lagenaufbau aufweist.

Auch #343 und #347 zeigen insgesamt günstige Raman-Parameter, erreichen jedoch keine weitere Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit gegenüber #344.

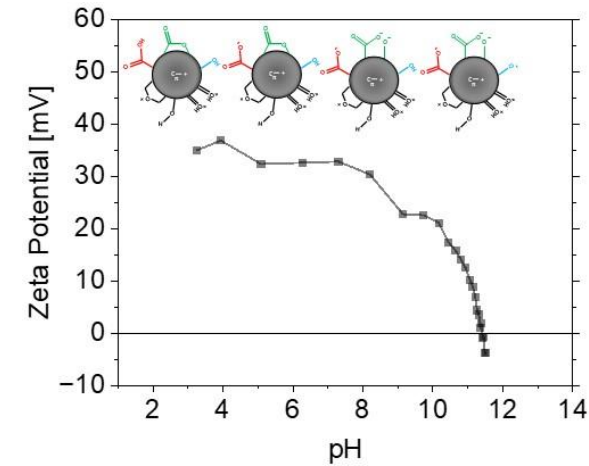
Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die strukturelle Qualität des Graphens durch die Schwefeldotierung erhalten bleibt und DMSO unter den untersuchten Schwefelquellen den günstigsten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit zeigt.

| Probe | EtOH [g/h] | S-Dotierung |
|-------|------------|-------------------------|
| 325 | 300 | |
| 342 | 100 | |
| 343 | 100 | Diethylsulfid (DES) |
| 344 | 100 | Dimethylsulfoxid (DMSO) |
| 347 | 100 | Thiophen |

Ex-situ Charakterisierung des Graphen-Referenzmaterials Oberflächenchemie via Isoelektrischer Punkt



Im Vergleich zur undotierten Referenzprobe #342 führt die Schwefeldotierung bei allen untersuchten Proben zu einer deutlichen Absenkung des isoelektrischen Punkts.



Während #342 einen IEP von etwa pH 6 aufweist, liegen die Werte für #343 (DES) bei ca. 4, für #344 (DMSO) bei ca. 3 und für #347 (Thiophen) bei ca. 2,5.

Dies deutet darauf hin, dass der Einbau von Schwefel die Oberflächenchemie der Graphenproben verändert und die Oberfläche insgesamt weniger basisch bzw. saurer macht.

Der unterschiedlich starke Abfall des IEP zeigt zudem, dass auch die Art des Schwefelvorläufers die Ausbildung der Oberflächenfunktionalitäten beeinflusst.

| Probe | EtOH [g/h] | S-Dotierung |
|-------|------------|-------------------------|
| 325 | 300 | |
| 342 | 100 | |
| 343 | 100 | Diethylsulfid (DES) |
| 344 | 100 | Dimethylsulfoxid (DMSO) |
| 347 | 100 | Thiophen |

Pt-Funktionalisierung und Ex-Situ Charakterisierung der Pt-Graphen Katalysatoren

Herstellung von ZBT standard-Pt/C Dispersionen

Aufgrund eines Engpasses bei der Verfügbarkeit von Pt-Kolloiden wurde in Arbeitspaket 5 zunächst eine alternative Syntheseroute verfolgt (siehe Folie 7).

Diese basierte auf der Zugabe von Pt-Salzen zur PEMFC-Dispersion, wobei die Pt-Spezies nach dem Aufbringen und Sprühen der Katalysatorschichten elektrochemisch in situ zu Pt-Nanopartikeln reduziert wurden.

Nach Eingang einer neuen Lieferung an Pt-Kolloiden (siehe Bild) wird nun auch die ursprünglich vorgesehene Pt-Funktionalisierung der Graphene mit kolloidalen Pt-Partikeln weiterverfolgt.



Im Rahmen von Arbeitspaket 6 wurden durch FE 1 (ZBT) Referenz-Pt/C-Dispersionen auf Basis des ZBT-Standards hergestellt.

Die Dispersionen enthielten den Referenzkatalysator Pt/C (40 wt%), ein Wasser/Isopropanol-Gemisch sowie das Ionomer Aquivion 24B.

Zur Dispergierung wurden die Ansätze zunächst 30 min im Ultraschallbad vordispergiert und anschließend mittels Sonotrode bei 10% Amplitude weiter homogenisiert.

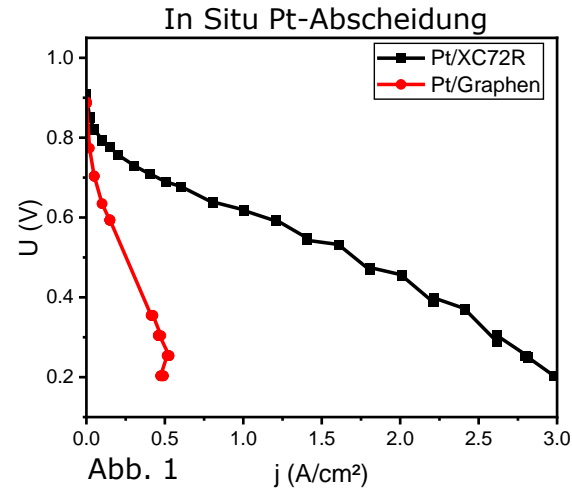
Die hergestellten Dispersionen wurden im Anschluss an die AMO GmbH versendet.

AP 5/6

CCM-Fertigung mit neuartigen Pt/Graphen Schichten

In-Situ Untersuchungen unter realitätsnahen PEMFC-Bedingungen

Im Rahmen von Arbeitspaket 10 wurden sowohl Referenz-CCMs (Pt/XC72R) als auch Pt/Graphen-CCMs ohne Spacer mittels Spray-Coating hergestellt (Abb. 1). Die Pt/Graphen-CCMs basierten dabei auf dem Graphenmaterial #344 (DMSO).



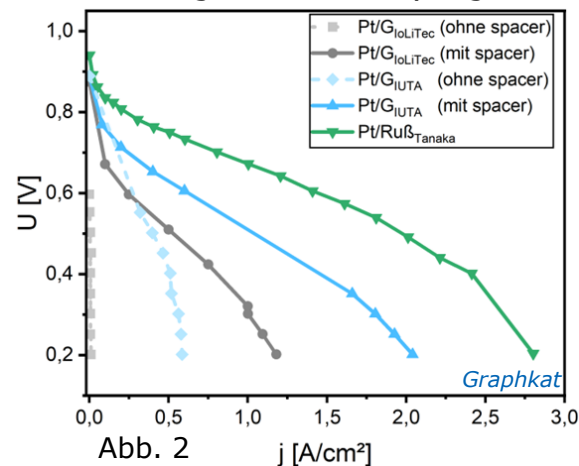
Im Rahmen von Arbeitspaket 11 wurde mit den elektrochemischen Untersuchungen unter realitätsnahen PEMFC-Bedingungen begonnen (siehe Abb. 1).

Die bisherigen Polarisationskurven wurden bei einer Stöchiometrie von 5, einer relativen Feuchte von 70% auf Anoden- und Kathodenseite, einem Druck von 1,5 bar und einer Zelltemperatur von 80 °C aufgenommen.

Dabei zeigt die Referenzschicht auf Basis von Pt/XC72R bisher eine deutlich bessere Performance als die Pt/Graphen-Schicht.

Bei einer Zellspannung von 0,6V erreicht die Referenz eine Stromdichte von ca. 1,2 A/cm², während die Pt/Graphen-Schicht unter gleichen Bedingungen nur etwa 0,15 A/cm² erzielt.

Abscheidung von Laser-Pt (Vergleich Graphkat)



Die CCMs mit in-situ-abgeschiedenem Pt (Abb. 1, rot) und lasergeniertem Pt (Abb. 2, blau + gestrichelt; Projekt Graphkat) zeigen eine vergleichbare Performance. Der zusätzliche Einsatz eines Spacers (Abb 2. blau; Ruß:Graphen = 1:1) führte des Weiteren zu einer deutlichen Verbesserung der Aktivität.

In den kommenden Monaten werden weitere Optimierungsansätze verfolgt, unter anderem der Einsatz von Pt/Graphenen mit Spacern (z. B. Ruß) bei der In Situ Abscheidung sowie die Herstellung und Prüfung weiterer CCMs mit Katalysatoren auf Basis der vorgesehenen Pt-Trägermethode mit Pt-Kolloiden und dem geplanten *Cryo-Spraying*-Ansatz.

AP 10/11

THE HYDROGEN AND FUEL CELL CENTER

 ZBT



Danke für Ihre Aufmerksamkeit

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH

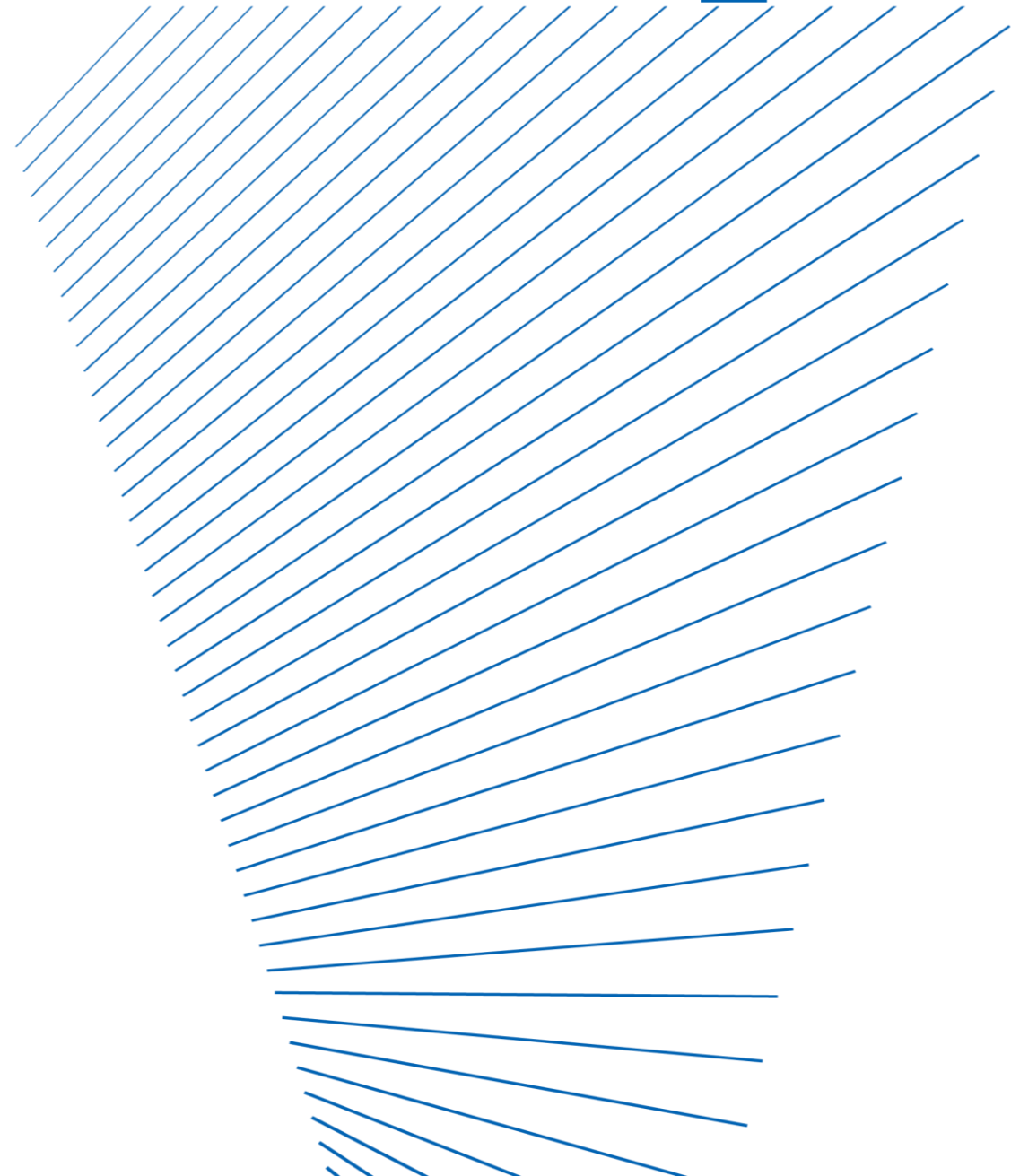
Carl-Benz-Straße 201 / D-47057 Duisburg

Adib Caidi

MEA Entwicklung und Elektrokatalyse

+49 203 7598 3123 / a.caidi@zbt.de

WWW.ZBT.DE



KATHOGRAPH

Zusammenfassung der Präsentationen zum projektbegleitenden Ausschuss

Jasper Ruhkopf
AMO GmbH

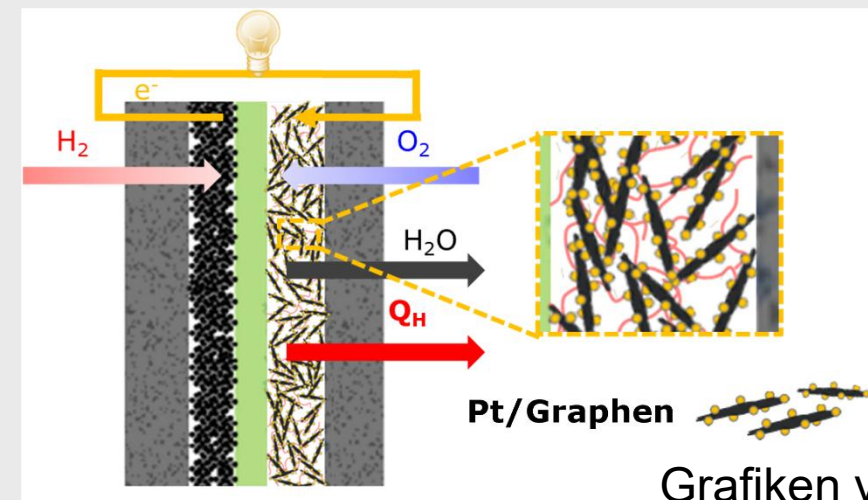
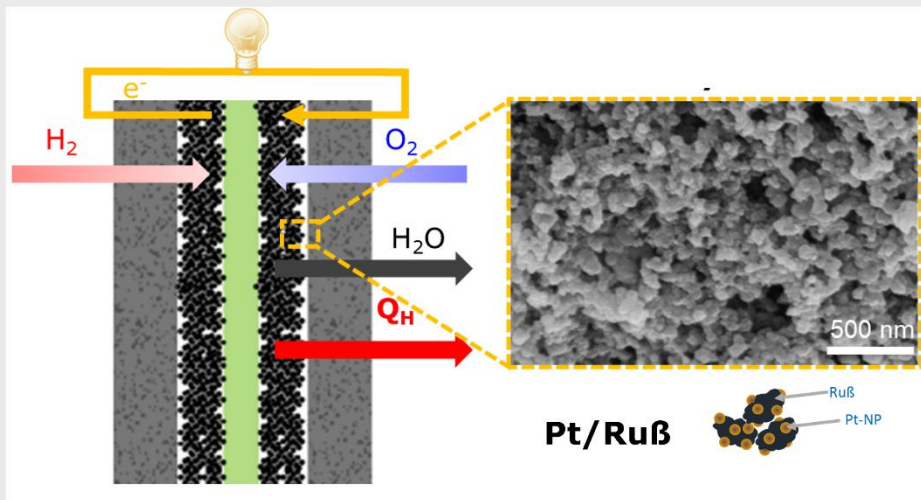
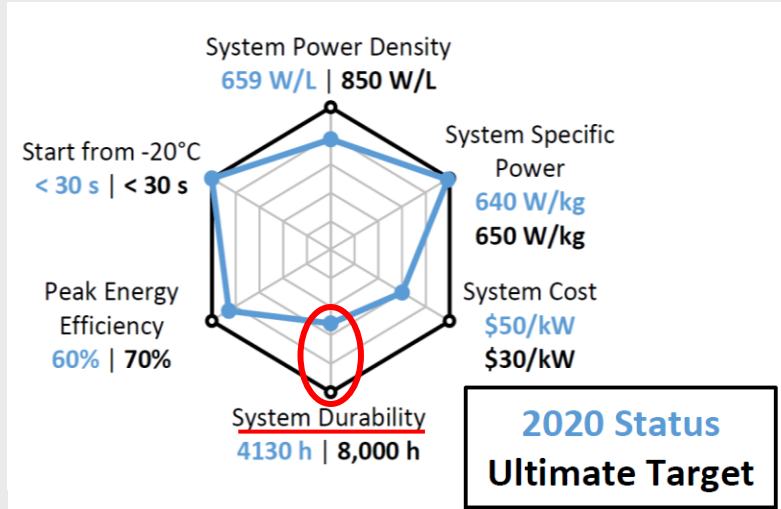
Kathoden-Katalysator-Schicht basierend auf einem porösen Graphen-Netzwerk mit hoher Korrosionsbeständigkeit und Kompressionsstabilität für die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

Ziel: Lebensdauer von PEMFC erhöhen

Stand der Technik: Ruß als Trägermaterial für Pt-Kathoden-Katalysator, anfällig für Korrosion, begrenzt PEMFC Lebensdauer

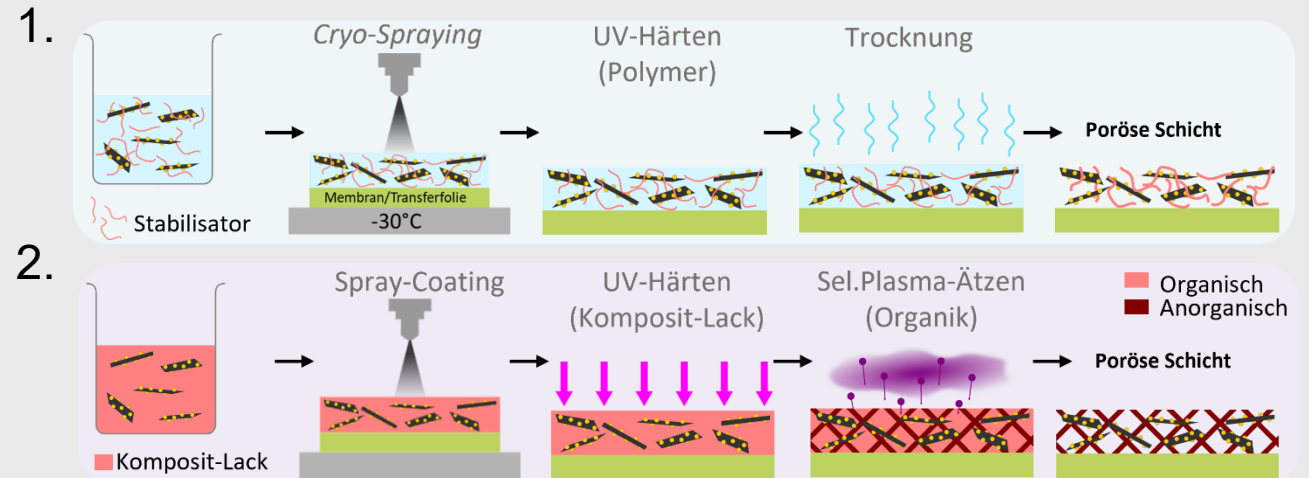
Lösungsansatz: Ruß durch korrosionsbeständiges Graphen ersetzen

Herausforderung: Graphen bildet mit herkömmlichen Depositionsverfahren dichte, wenig poröse Schichten, Limitation des Massentransports -> Entwicklung neuartiger Depositionsverfahren für poröse Graphenschichten und Formulierung angepasster Katalysator-Dispersionen erforderlich

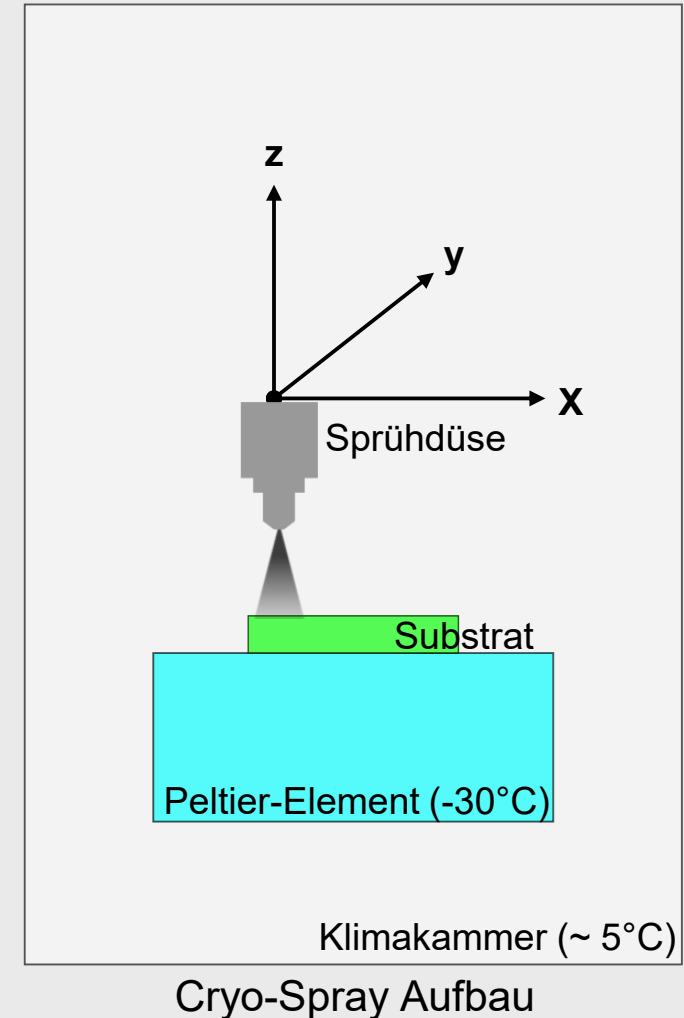


Grafiken vom ZBT

- Vorarbeiten & Materialbeschaffung
- Entwicklung von Graphen/Pt-Dispersionen
- Deposition von porösen Graphenstrukturen mittels zweier Lösungsansätze
 1. Cryo-Spraying
 2. Komposit-Lack
- Schichtcharakterisierung
- Iterative Optimierung der Schichten
- Bewertung der Skalierbarkeit



- Beschaffung von Komponenten für experimentellen Cryo-Spray Aufbau
 - Peltierkühlaggregat Oberfläche-zu-Luft
 - Klimaschrank
 - Achsportal bzw. CNC-Maschinenträger zur Automatisierung des Spray-Coatings



AP 1: Vorarbeiten & Beschaffung von Materialien



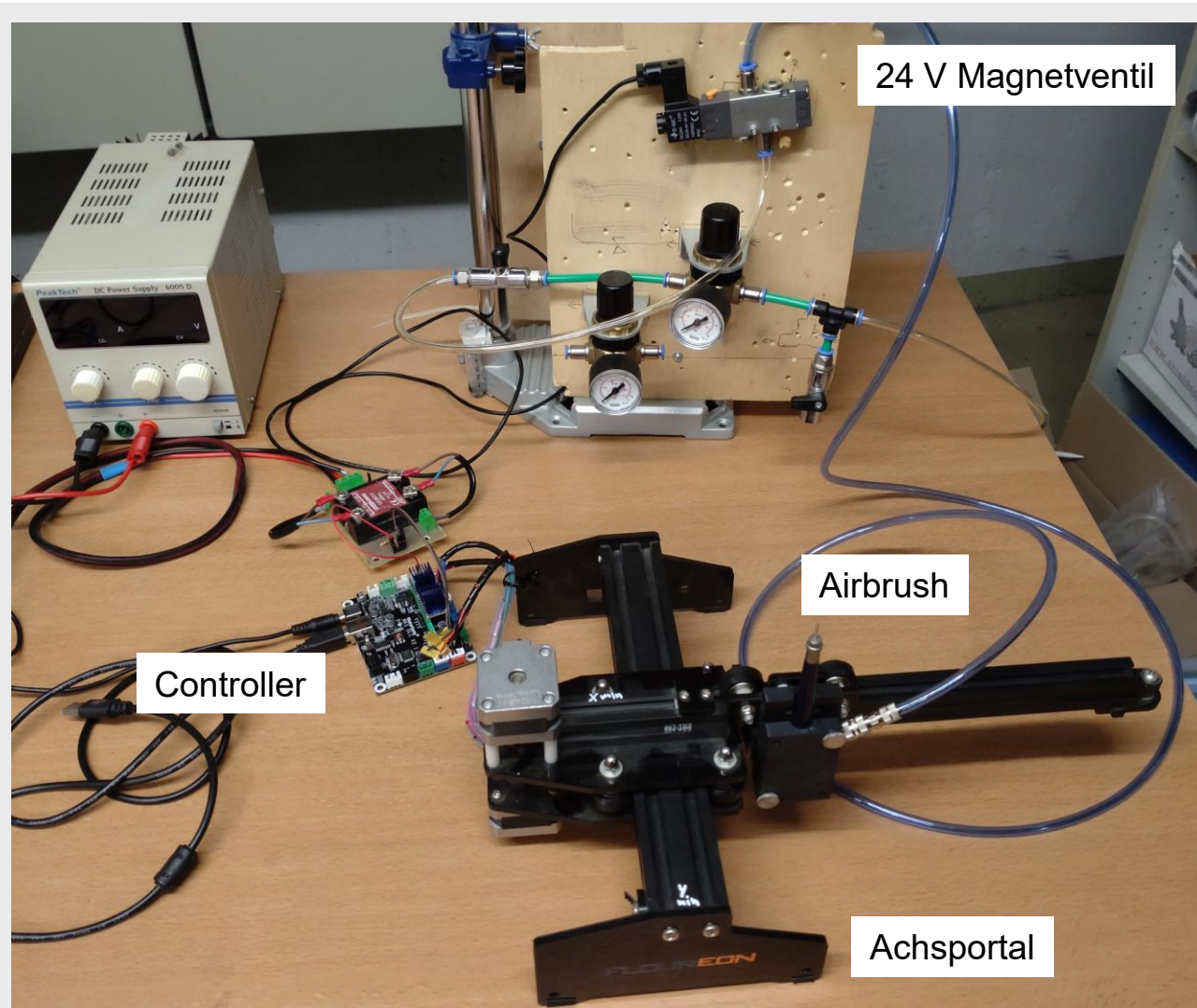
- Temperaturbereich: -20°C bis +100°C
- Feuchtigkeitskontrolle von 10% rH bis 98% rH
- 262 l Kammervolumen
- 2x 50 mm Kabeldurchführungen
- 500 W Temperaturkompensation

- Kühlplatte: 80 x 80 mm²
- Kühlleistung: 108 W
- Inklusive Temperaturregler + PC Software
- Niedrigste Temperatur bei 5°C Umgebung etwa -28°C (Test beim Hersteller)



Meerstetter SKT-1165
Peltierkühler

AP 1: Vorarbeiten & Beschaffung von Materialien

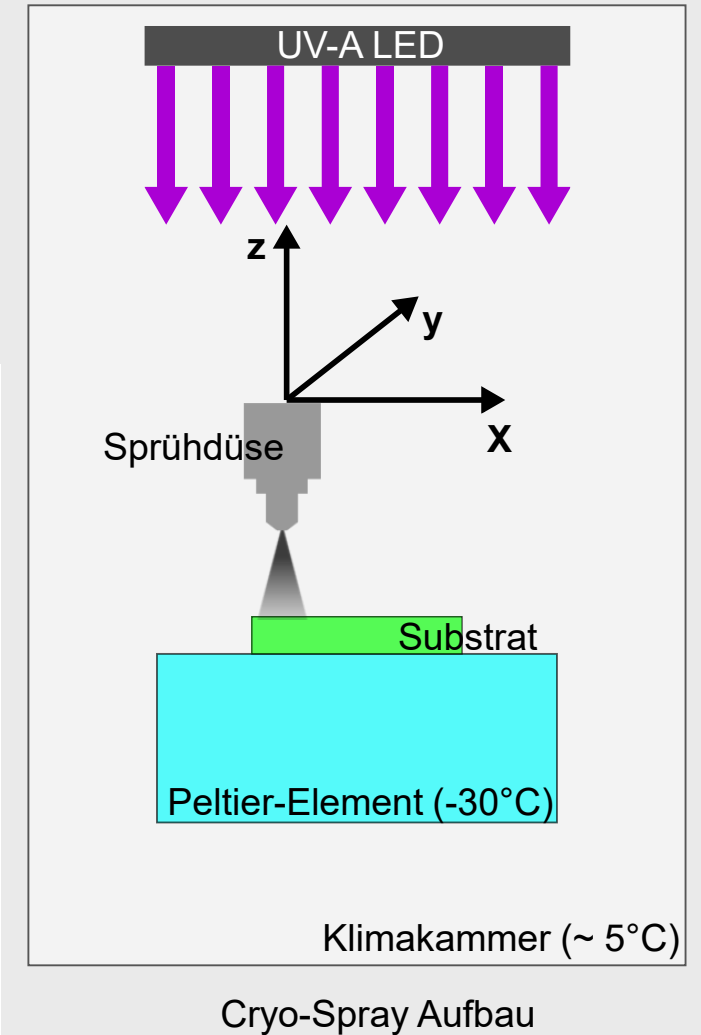
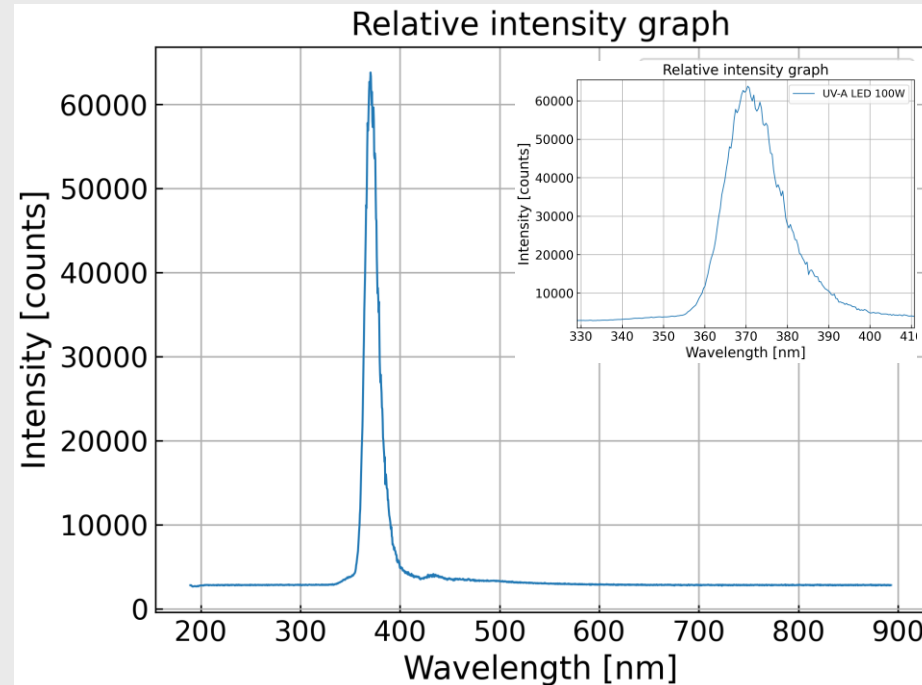
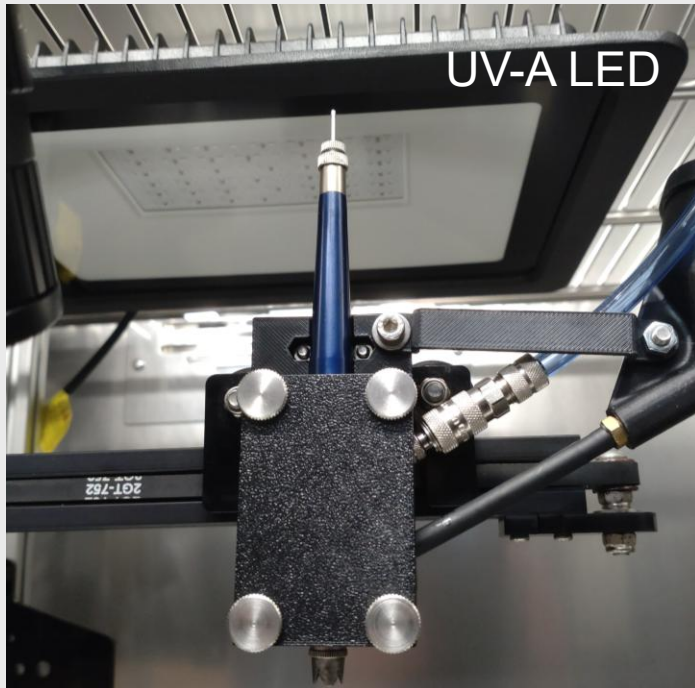


Automatisierter Spray-Coater (Umbau CNC-Lasergravierer)

- Achsportal Verfahrenweg: 160 mm x 150 mm
- Controller Board: MKS DLC (GRBL-basiert)
- Badger 200 NH Airbrush

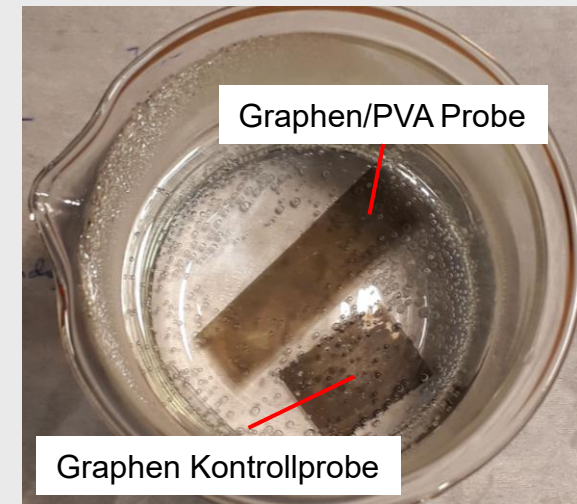


- Update Cryo-Spray Aufbau:
 - Einbau eines UV-A LED Strahlers zum Ausheilen von UV-härtbaren Polymer-Additiven
 - Test der UV-LED mit Leistungsmessgerät (Leistungsaufnahme 75 W) und Spektrometer (Peak-Intensität bei 370 nm)



- Mischung von Graphen-Flocken mit verschiedenen Polymeren für das Cryo-Spraying
 - Wasser/Alkohol-basierte Graphendispersionen und wasserlösliche Polymere wie Polyvinylalkohol (PVA)
 - Flüssige Vorpolymere der Gruppe der Poly(organo)siloxane, z.B. Poly(dimethyl)siloxal (PDMS) und UV-aktivierte Quervernetzernetzer
- Dispersion von Graphen-Flocken in organisch/anorganischem Komposit-Lack, basierend auf Methacrylat (entfernen mittels Plasma-Ätzprozess) mit anorganischen Füllstoffen

- Erfolgreiche Vorversuche mit Wasser-basierter Graphendispersion und PVA-Additiv (geringer Masseanteil)
 - Getrocknete Schichten sind stabil in 60°C warmen Wasser
 - Mechanische Stabilität/Schichtadhäsion (durch Ultraschallbehandlung in Wasserbad getestet) wird durch PVA-Zugabe nicht beeinträchtigt
 - Elektrische Leitfähigkeit der Schichten bleibt bei geringen Mengen an PVA-Zusatz erhalten



Graphenschichten auf Glassubstrat in erhitztem Wasserbad

Vorversuche mit elektrochemisch exfoliertem Graphen (Sixonia Tech GmbH) mit geringen Masseanteilen (< 25% Polymer zu Graphen) an Polymer Additiven

Basis: elektrochemisch exfoliertes Graphen aq. (eG)

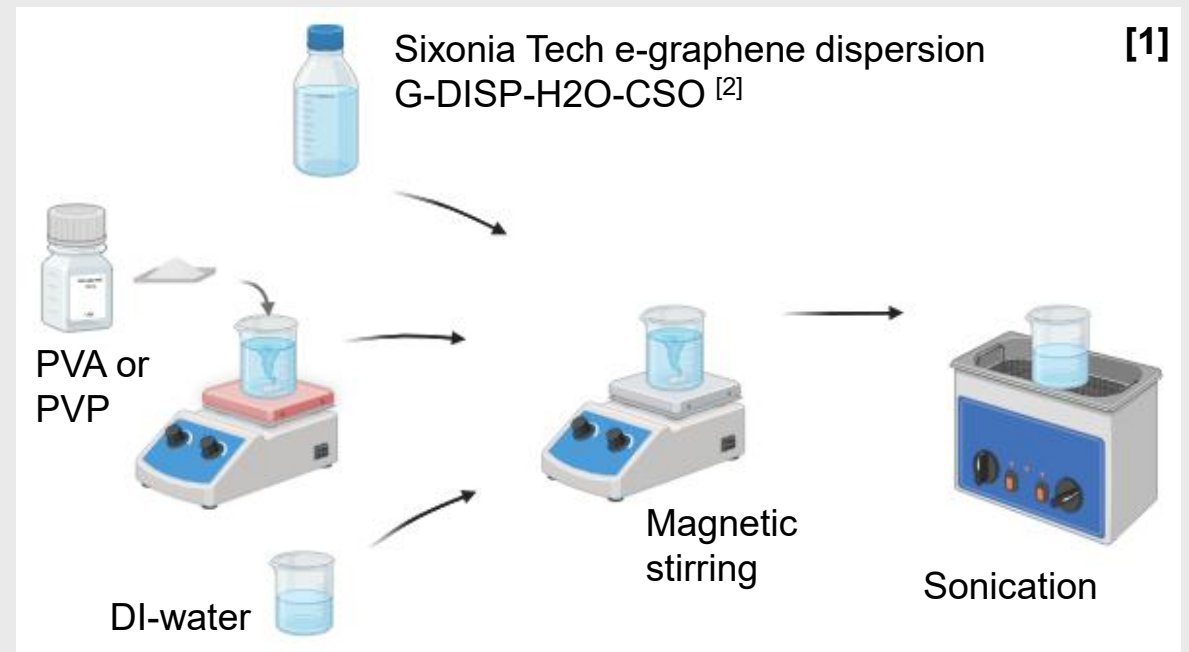
- Exfolierung von Graphit durch elektrochemische Interkalation von Ionen zwischen graphitische Ebenen
- Stabilisierung in Wasser (ca. 3 Monate stabil) durch negative Oberflächenladungen, keine weiteren Zusätze
- Lieferant Sixonia Tech GmbH, Ausgangskonzentration: $c \sim 2 \text{ mg/ml}$

Additiv 1: Polyvinylalkohol (PVA)

- Wasser-löslich, ungiftig
- Ziel: Verbessert mechanische Schichteigenschaften

Additiv 2: Polyvinylpyrrolidon (PVP)

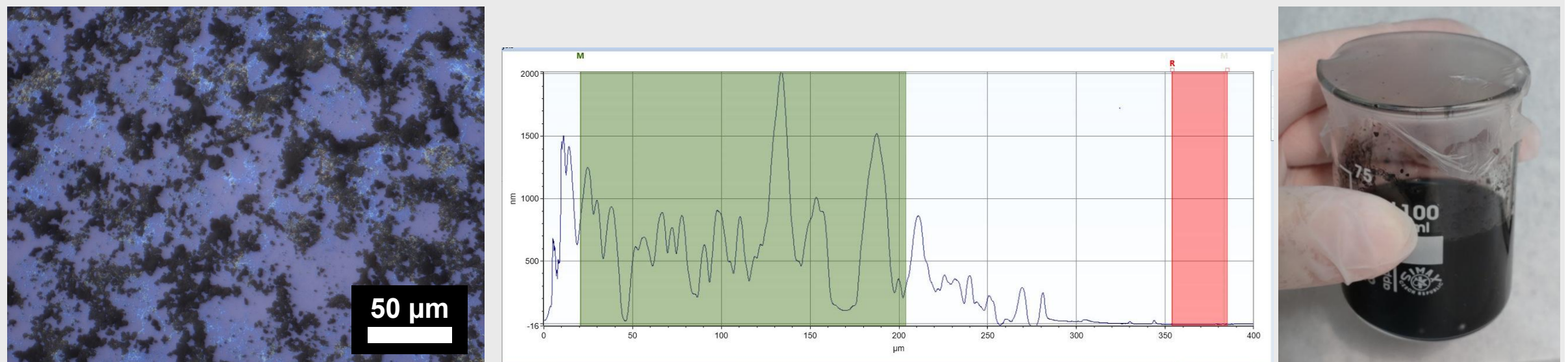
- Wasser-löslich, ungiftig
- Gute Haftung an Graphen und anderen Nanomaterialien
- Ziel: Verbessert Dispersions-Stabilität



[1] Created with BioRender.com.

[2] Sixonia Tech GmbH, Technical datasheet E-Graphene dispersion (2024).

Dispersionsversuche mit iuta-Graphen in Wasser mit Polymeradditiv



Links: Optisches Mikroskop Spray-coated Graphen auf Si/SiO₂. Mitte: Profilometer Scan des Samples. Rechts: Foto iuta-Graphen/PVP-Dispersion in Wasser

- Agglomerate, unvollständige Substratbedeckung, geringe elektrische Leitfähigkeit

Übersicht durchgeführter Experimente:

- IUTA Graphenpulver in Wasser, stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Pluronic P-123 (Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)) Surfactant für Spray-Coating Tests
- UV-härtbare Wasser-basierte Urethanacrylatdispersion Bayhydrol UV2689/2 mit Photostarter Omnirad 2959 als Additiv/Schichtstabilisator für Cryo-Spraying
- IUTA Graphenpulver, stabilisiert mit PVP, gemischt mit low-high MW PVA (>98% hydrolisiert) für Freeze-Thaw-Experimente

Motivation UV-härtbare Polymeradditive:

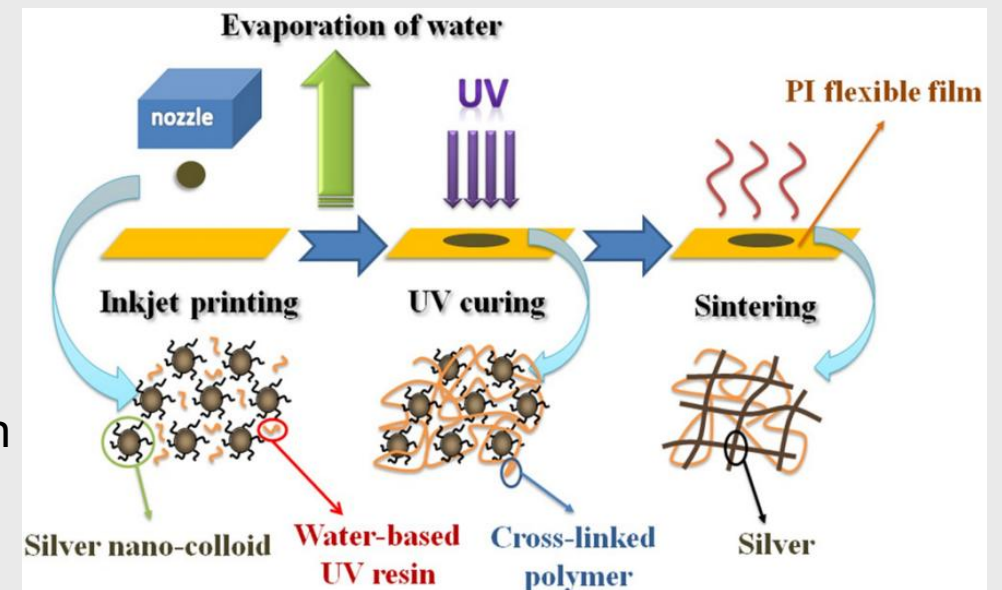
- Stabilisierung gefrorener poröser Strukturen, hergestellt durch Cryo-Spraying

Anforderungen an Additive:

- Wasserlöslich, kompatibel mit IUTA Graphen bzw. ZBT Catalyst ink, keine Gesundheits- oder Umweltgefährdung

➤ UV-härtbare, Wasser-basierte Urethanacrylatdispersion erscheint ideal ^[1]

- Zhai et al. verwendeten Silbernanopartikel/PVP in Wasser gemischt mit Bayhydrol 2317 Urethanacrylatdispersion und Irgacure 2959 Photoinitiator, um leitfähige Silberschichten mit verbesserter Haftung auf Polyimid Substrat zu erzeugen

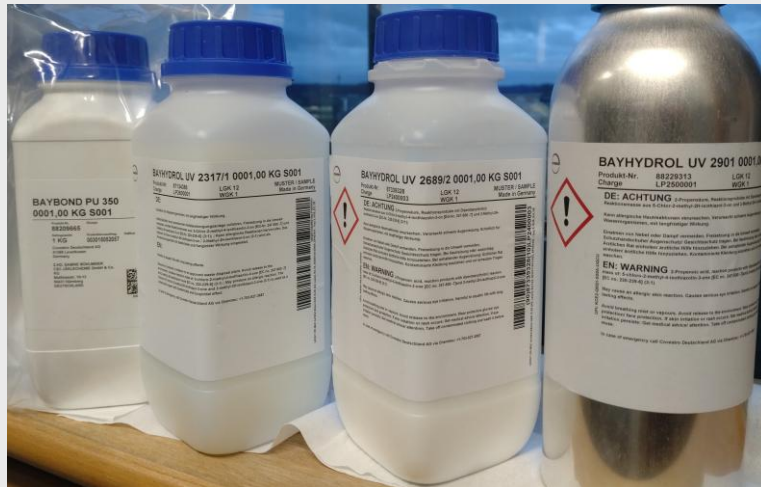


[1] D. Zhai et al., "Water-Based Ultraviolet Curable Conductive Inkjet Ink Containing Silver Nano-Colloids for Flexible Electronics," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 424, pp. 1-9, 2013.

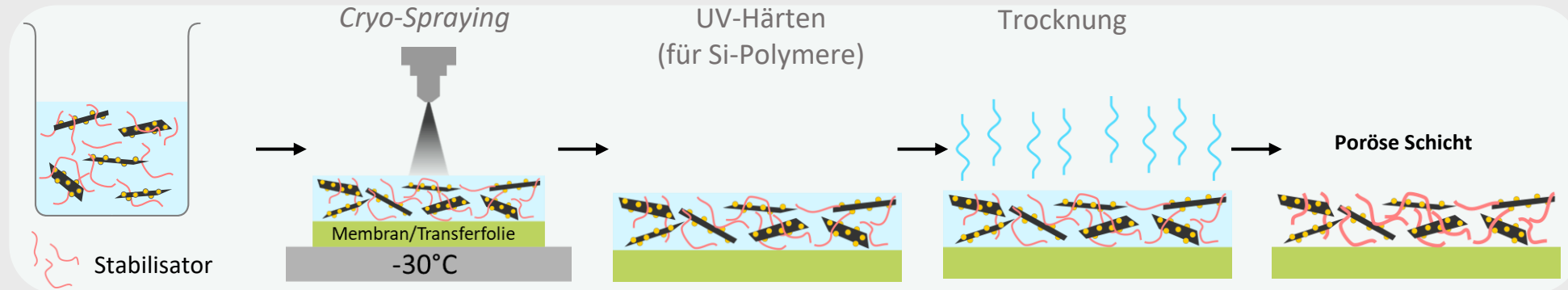
AP 6: Entwicklung stabiler Dispersionen für das Cryo-Spraying & Plasma-Ätzen

- Diskussion mit Covestro Applikationsexperten im Bereich UV-härtbare Urethanacrylatdispersionen
- Identifikation von vier Produkten Bayhydrol UV2689/2, UV2901, UV2317/1 und Baybond PU350 mit unterschiedlichen Trocknungseigenschaften (Physical dry vs. Tacky)
- Identifikation von wasserlöslichen, kompatiblen Photoinitiatoren Omnirad 2959 (265nm, UV-A) und Lithium-Phenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinat (LAP) (sichtbares Licht)
- Bestellung der Produkte bzw. Anfrage von Samples
- Auswahl von Bayhydrol UV2689/2 („tacky“) und UV-A Photoinitiator Omnirad 2959 für erste Tests
- Mischung von 100 ml Bayhydrol UV2689/2 Dispersion (aq.) mit 4% wt. Photostarter Omnirad 2959 Pulver mittels Magnetrührer

Mischung der PU Dispersion + Photostarter mit verschiedenen Graphenen



| Graphen / Dispersion (Mischung mit PU) | Stabilität (Abschätzung) |
|--|--------------------------|
| IUTA Graphenpulver | Instabil |
| IUTA Graphenpulver / PVP (aq.) | Mäßig stabil |
| IUTA Graphenpulver / P-123 (aq.) | Stabil |
| ZBT Katalysatorfarbe | Instabil |
| Sixonia e-Graphen (aq.) | Instabil |
| Thomas Swan Elicarb GNP (aq.) | Mäßig stabil |
| ACS Material GNP slurry (aq.) | Stabil |

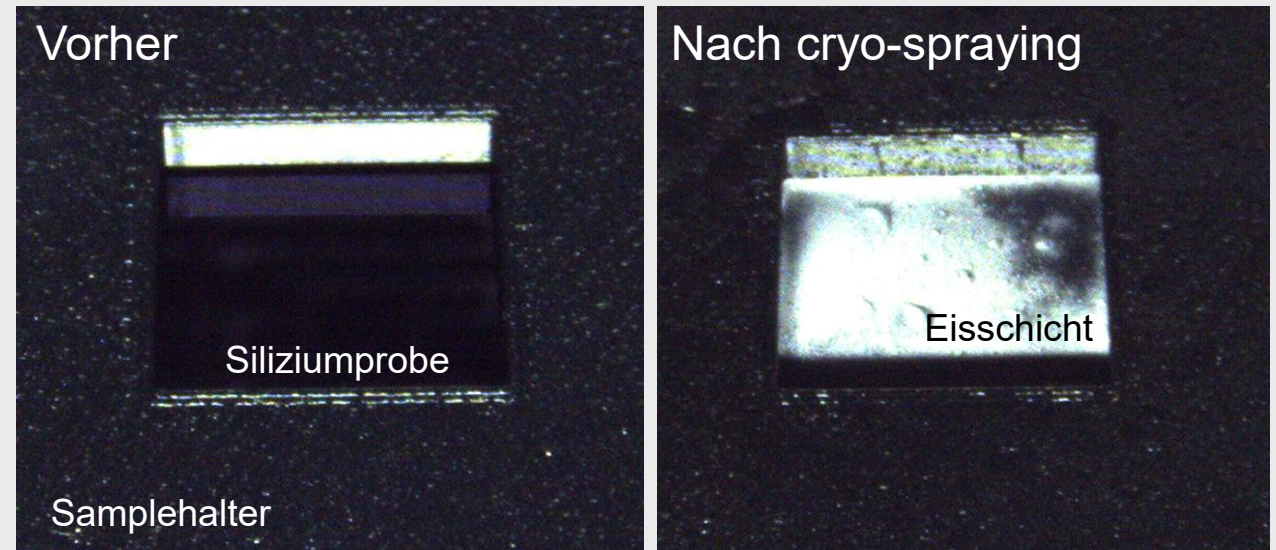
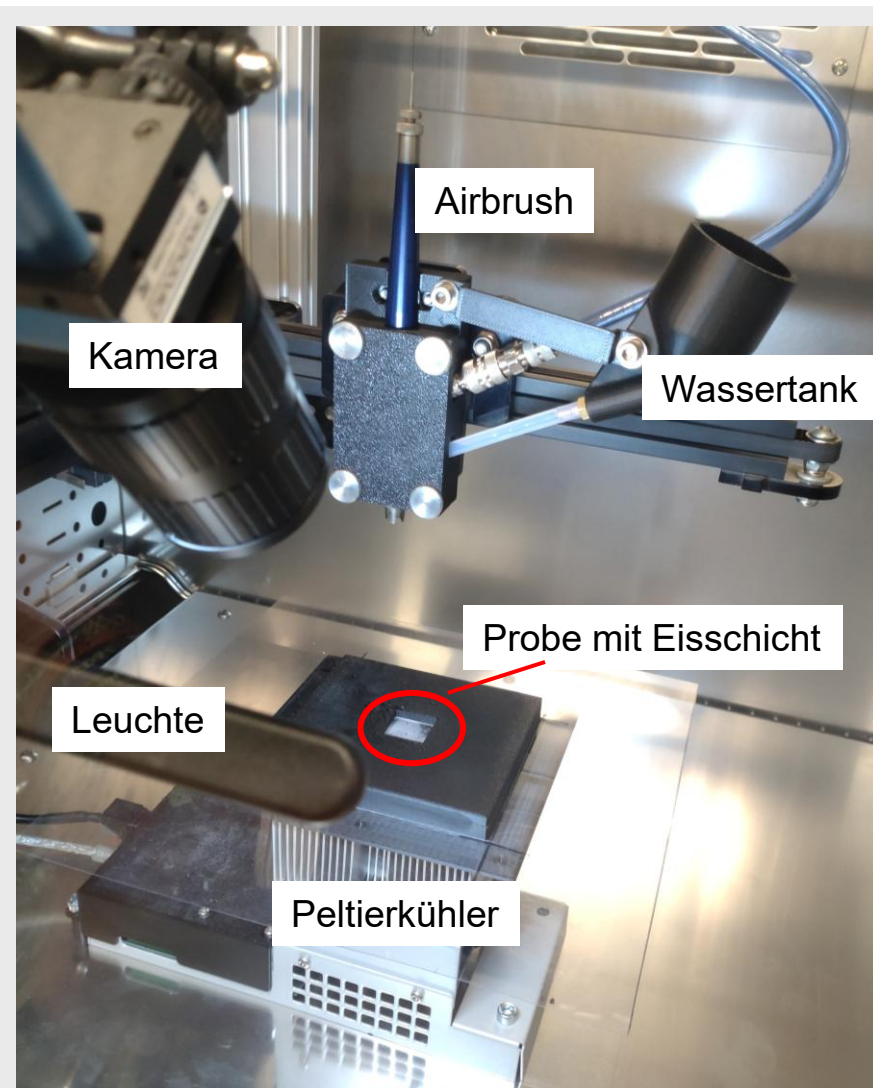


- Cryo-Spraying ist eine neuartige Beschichtungstechnik, angelehnt an Cryo-Printing bzw. 3D Freeze Printing [1-3]
- Eine partikelhaltige, wässrige Dispersion wird auf eine tiefgekühlte Oberfläche gesprüht
- Die Dispersion gefriert und die Partikel bilden eine poröse Struktur
- Durch Trocknung wird das Eis entfernt, zurück bleibt ein poröses Gerüst
- Die Struktur wird durch die Beigabe von Stabilisatoren fixiert

[1] W. Zhang et al., "Rapid freezing prototyping with water," *Mater. Des.*, vol. 20, no. 2–3, pp. 139–145, 1999.

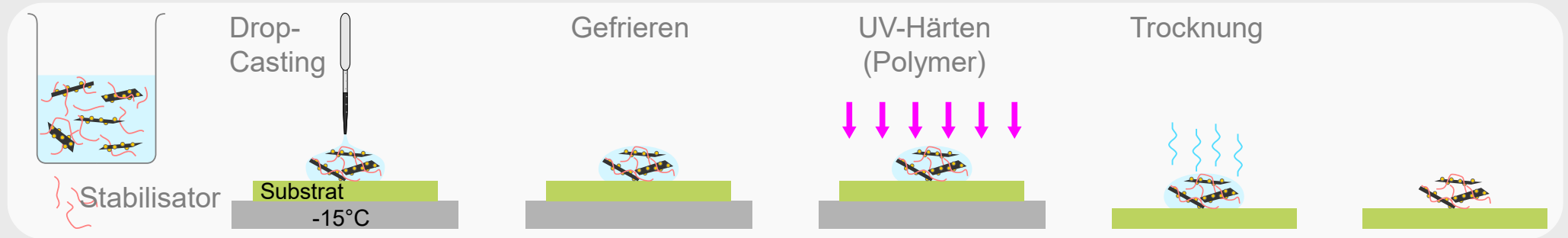
[2] D. Kam et al., "Direct Cryo Writing of Aerogels Via 3D Printing of Aligned Cellulose Nanocrystals Inspired by the Plant Cell Wall," *Colloids Interfaces*, vol. 3, no. 2, p. 46, 2019.

[3] E. Brown et al., "3D printing of hybrid MoS₂-graphene aerogels as highly porous electrode materials for sodium ion battery anodes," *Mater. Des.*, vol. 170, p. 107689, 2019.



Erster Test des Cryo-Spray Prozesses mit reinem Wasser auf Siliziumsubstrat

- Es bildet sich eine Eisschicht auf der Probe



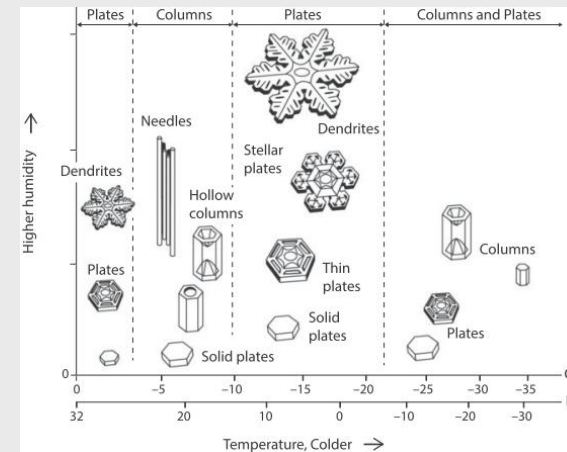
Vorversuche: Drop-Casting der PU-Dispersionen auf tiefgekühltes Mikroskopglas, Gefrieren lassen, UV-Aushärtung, Hotplate-Trocknung



Unverdünnte, UV-härtbare PU-Dispersion



1:10 verdünnte, UV-härtbare PU-Dispersion

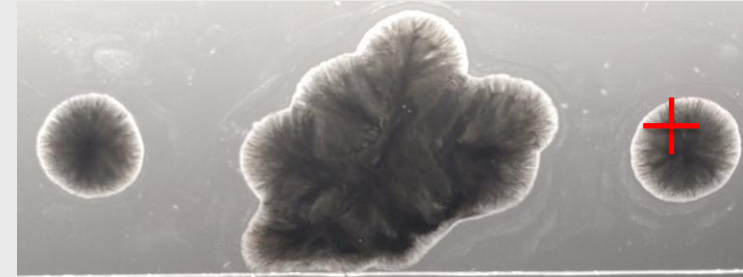


Nakaya Diagramm. Eiskristallformen als Funktion der Umgebungstemperatur und -feuchtigkeit. [1]

- Es entsteht eine feste Schicht mit poröser Eiskristall-Struktur (typisch für Temperaturen um -15°C [1])
- Porosität lässt sich über Masseanteil PU : Wasser einstellen, weniger PU führt zu größerer Porosität

[1] K. Libbrecht., "Snow crystals: A case study in spontaneous structure formation," Princeton University Press, Princeton, 2022.

Vorversuche: Drop-Casting der PU-Dispersionen auf tiefgekühltes Mikroskopglas, Gefrieren lassen, UV-Aushärtung, Hotplate-Trocknung

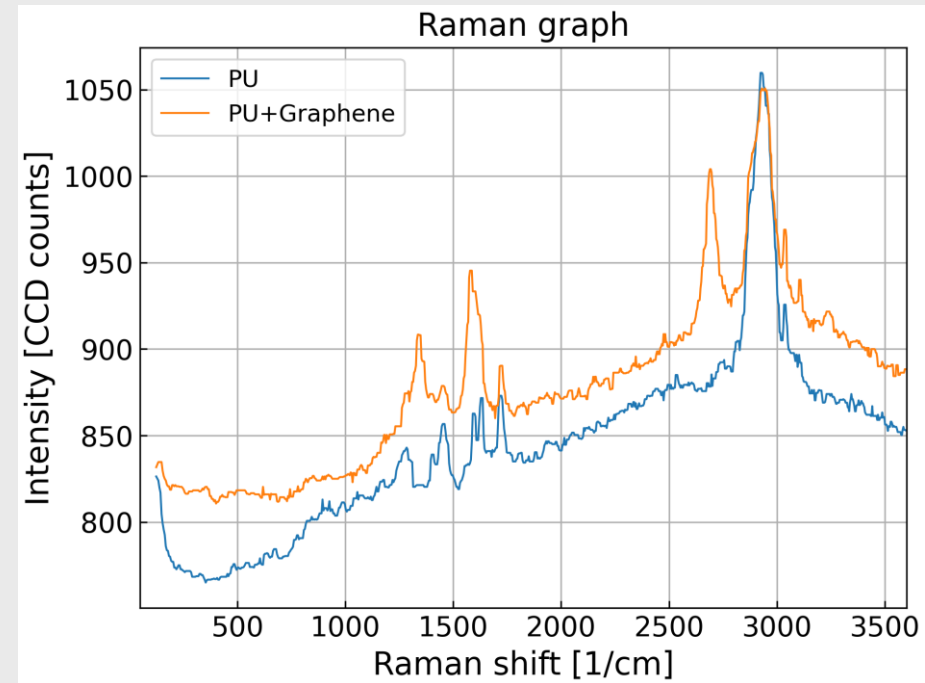
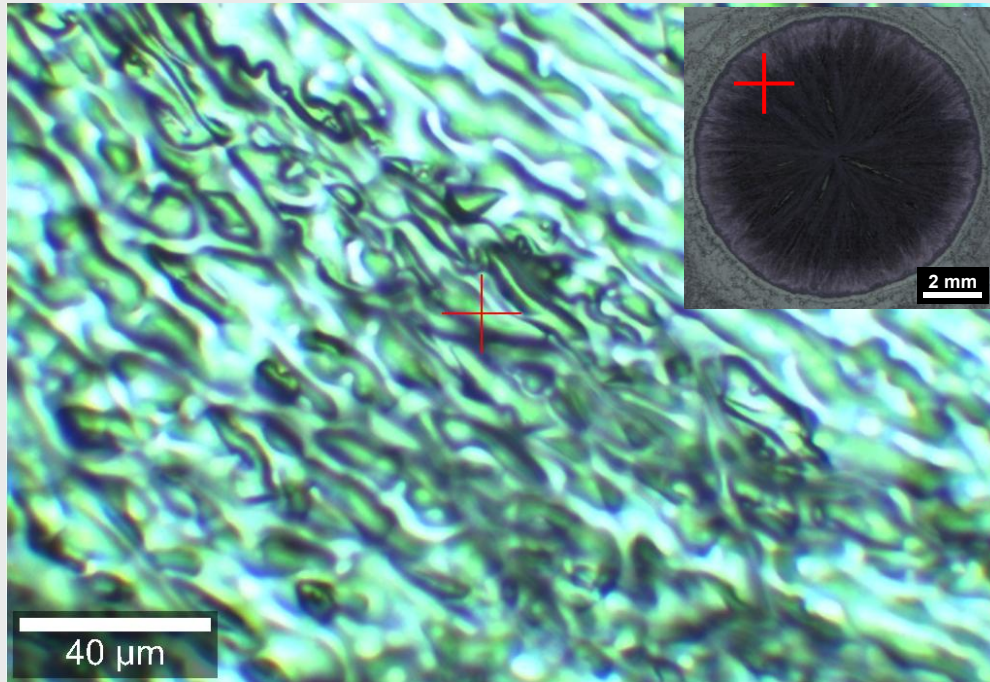


- Es entsteht eine feste Schicht mit poröser Eiskristall-Struktur
- Graphenpartikel sind gleichmäßig verteilt
- Aber: Elektrisch isolierend

Video

IUTA Graphen+PVP mit UV-härtbarem PU-Additiv

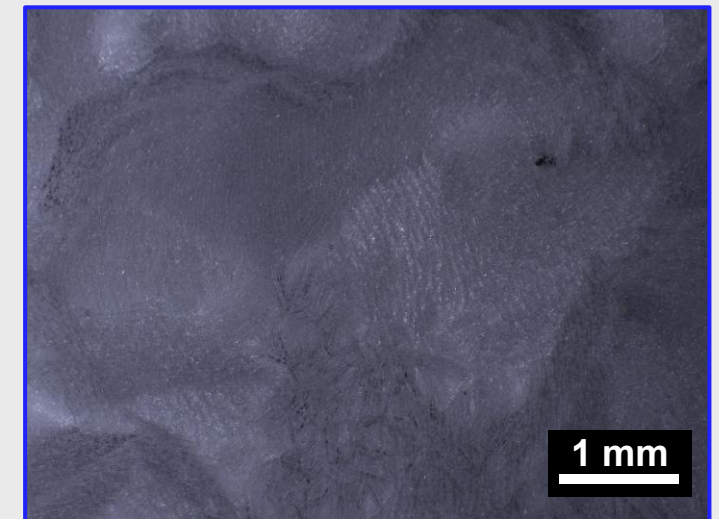
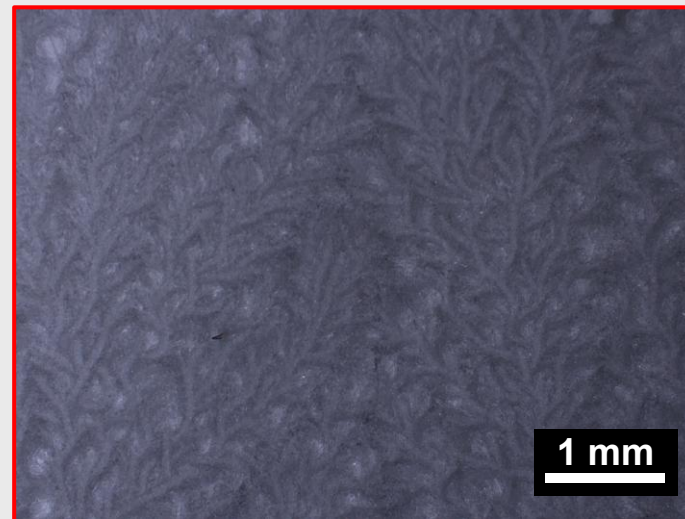
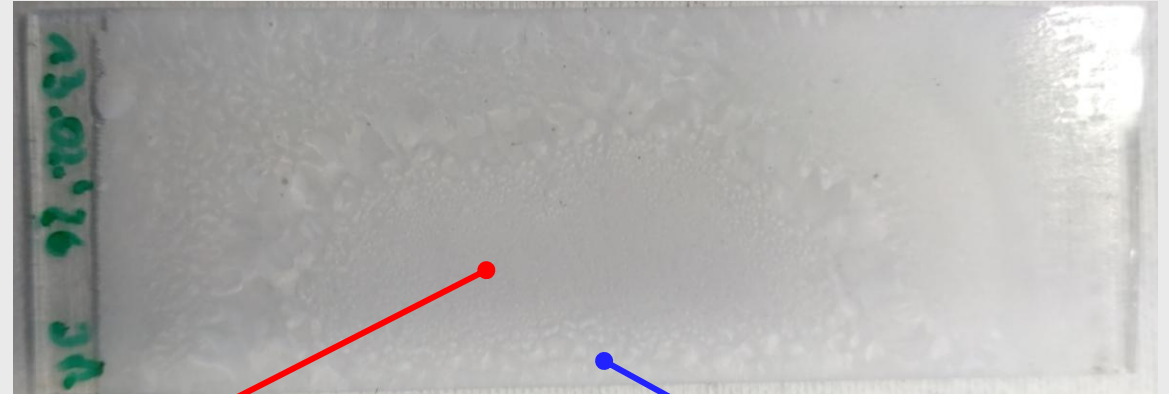
Vorversuche: Drop-Casting der PU-Dispersionen auf tiefgekühltes Mikroskopglas, Gefrieren lassen, UV-Aushärtung

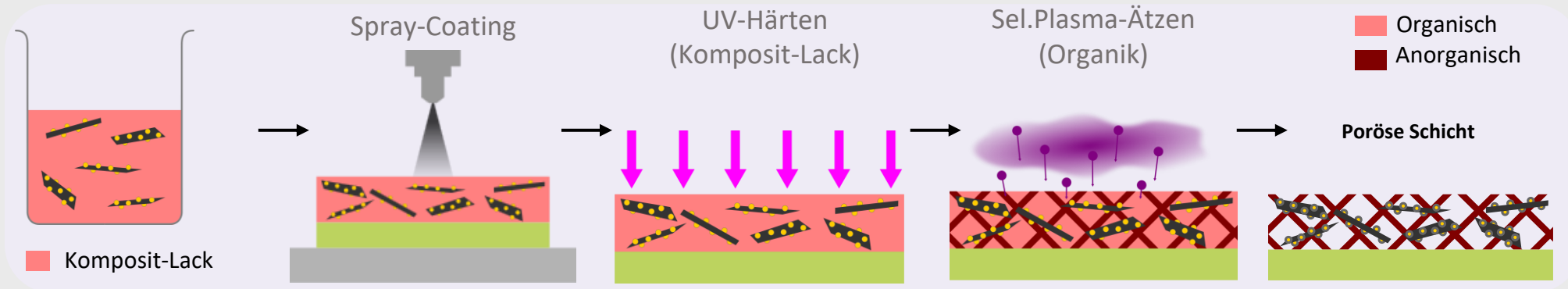


IUTA Graphen+PVP mit UV-härtbarem PU-Additiv

Cryo-Spray-Deposition unverdünnte PU-Dispersion,
mit permanenter UV-Exposition

- Es entsteht eine feste Schicht mit poröser Eiskristall-Struktur
- Beschichtung größerer Flächen (hier: 76x26 mm²) möglich
- Ungleichmäßige Schicht-/Eiskristallbildung
- Eisbildung von kondensierender Feuchtigkeit auf Substrat





- Graphen/Pt-Partikel in Komposit-Lack werden auf Membran bzw. Transferfolie gesprüht
- UV-Aushärtung des Komposit-Lacks mit angepasster Expositionsdauer
- Selektives Plasma-Ätzen des (organischen) Methacrylat-Anteils des Lacks
- Es entsteht so ein poröses Gerüst aus anorganischen Bestandteilen des Lacks, welches die G/Pt-Partikel fixiert

- Spray-coating von eG, eG/PVA, eG/PVP Dispersionen auf Testsubstrate (Glas, Silizium, Papier, Si/SiO₂)
- Plasma-Ätztests von eG/PVA und eG Schichten
 - Polymerbeimischung erhöht Rate des Schichtabtrags im Sauerstoffplasma

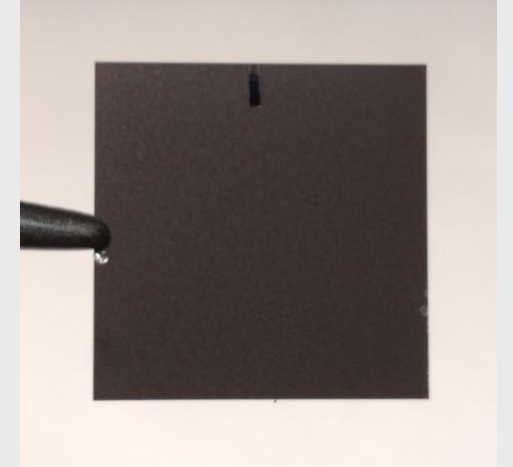


Foto Spray-coated Graphen auf Si/SiO₂ (2x2 cm²)

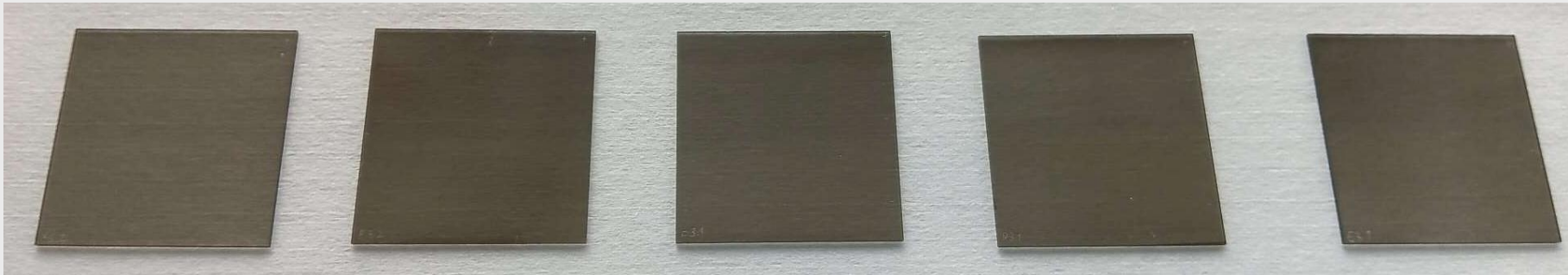
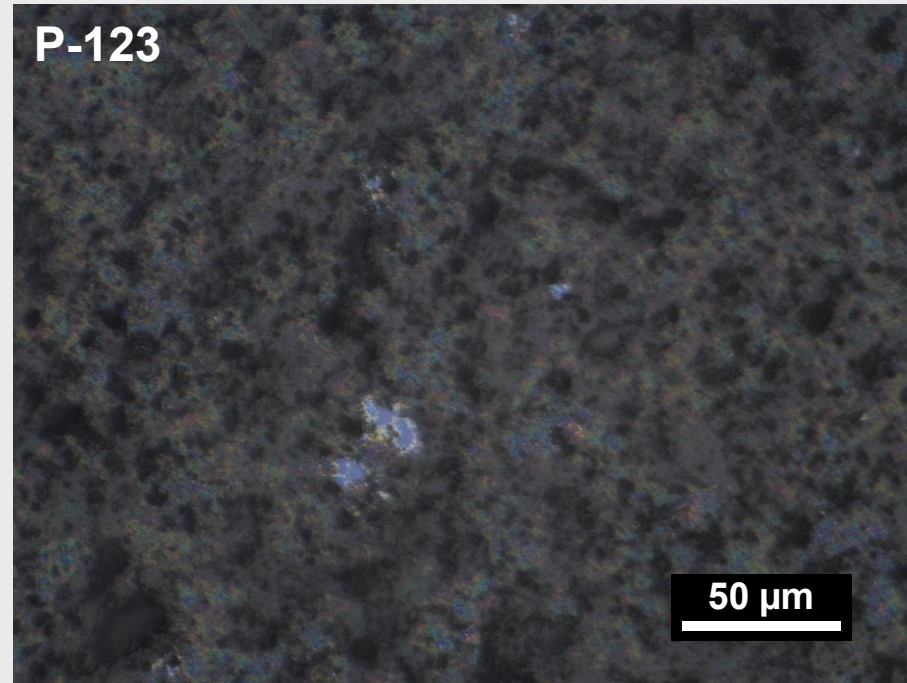
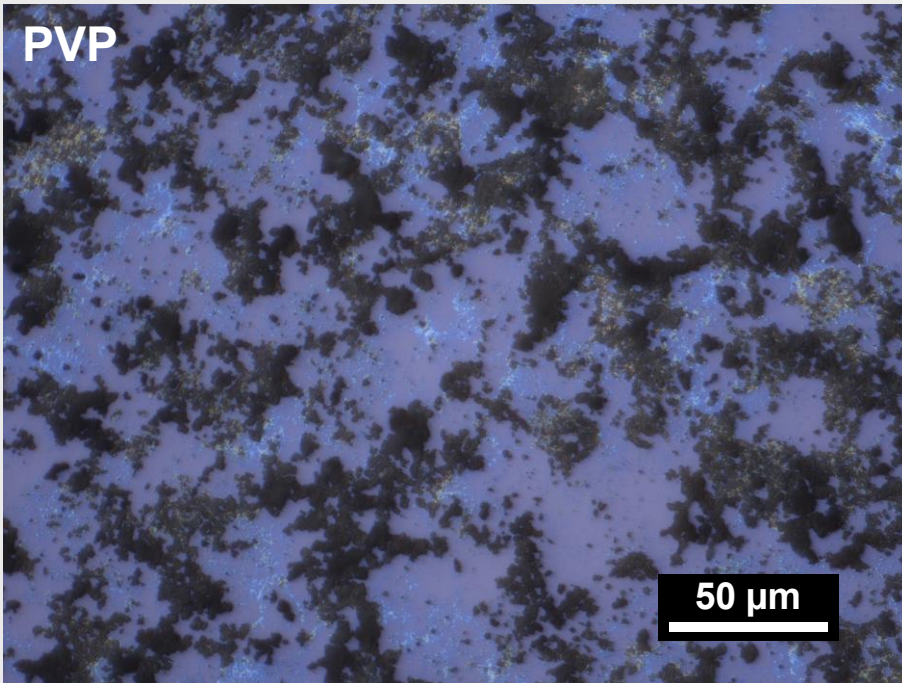
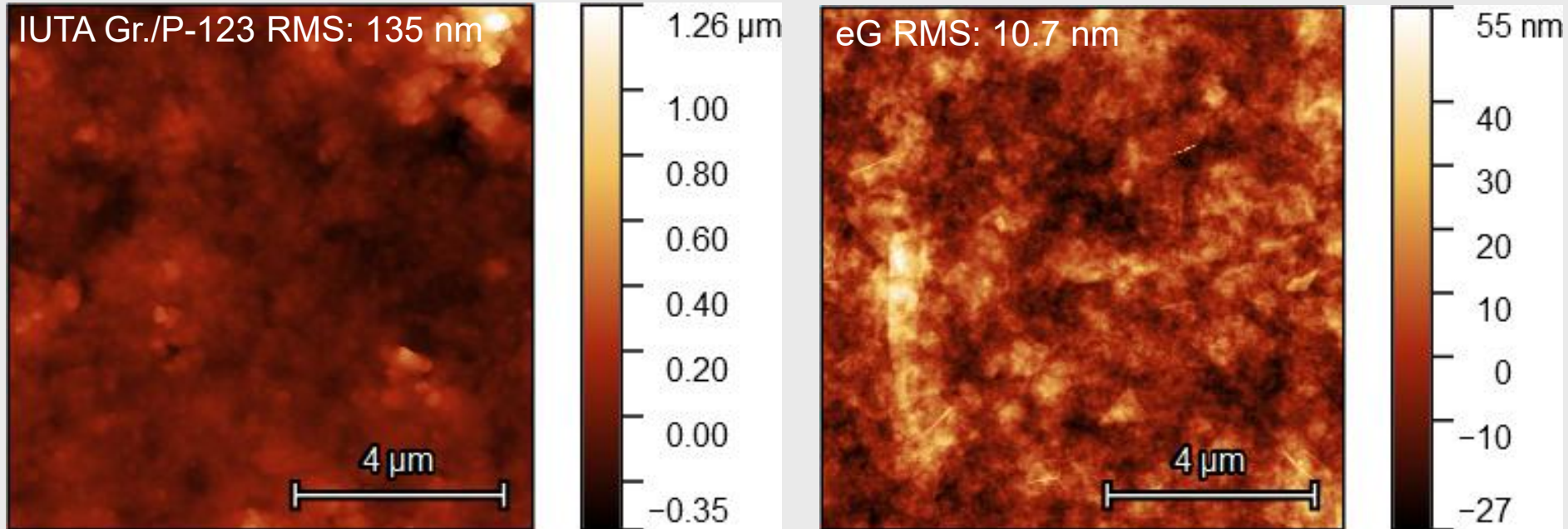


Foto Spray-coated Graphen/PVA auf Glas (3x3 cm²). Links nach rechts: Graphen mit steigender PVA-Beimischung.



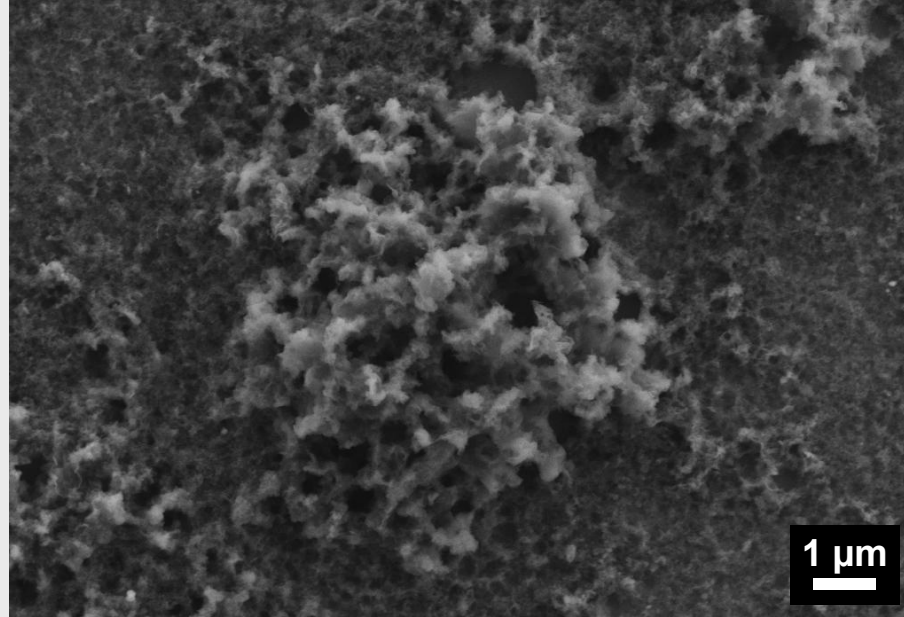
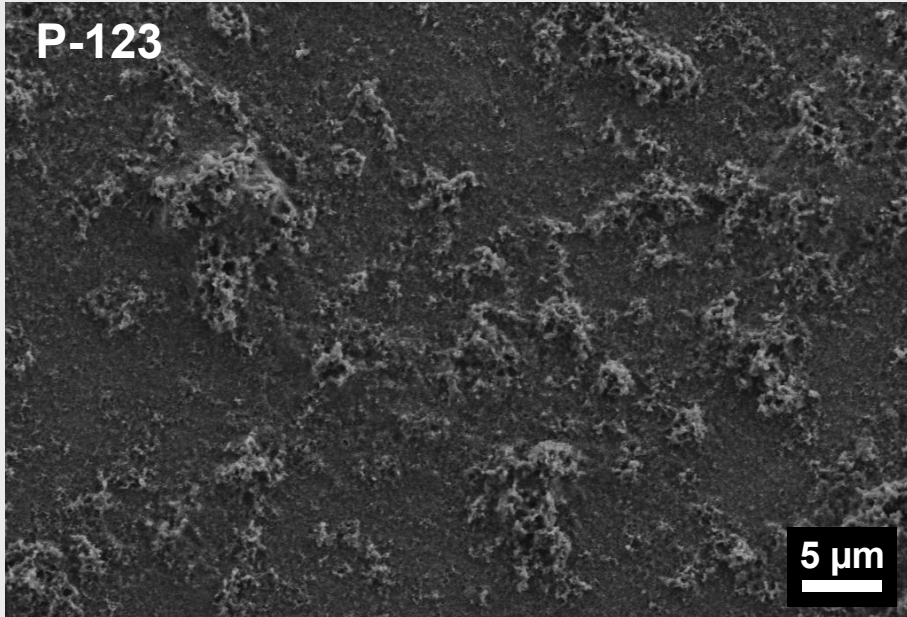
Spray-Coating von IUTA Graphen stabilisiert mit PVP bzw. P-123 auf Siliziumsubstrat (Si/SiO₂)

- Unvollständige Schichtbedeckung bei Verwendung von PVP, nahezu vollständige Schichtbildung mit P-123 Surfactant
- Elektrische Leitfähigkeit $\sigma = 1 / (R_s \times t)$: Schichtwiderstand bei P-123 messbar (28 kOhm/sq., 4PP), entspricht Leitfähigkeit 89 S/m (400 nm Schichtdicke, Profilometer)



AFM Topographie der Schichtoberfläche, Spray-coated IUTA-Graphen vs. E-Graphen

- Schicht mit IUTA Graphen um Faktor 10 rauer als mit e-Graphen, deutet auf Porosität hin



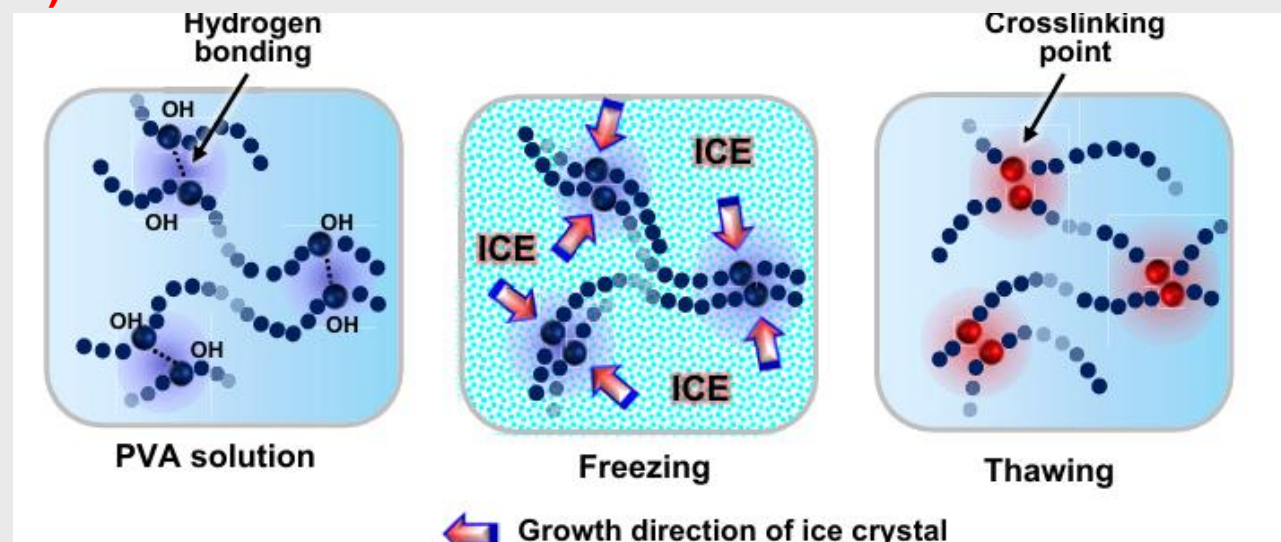
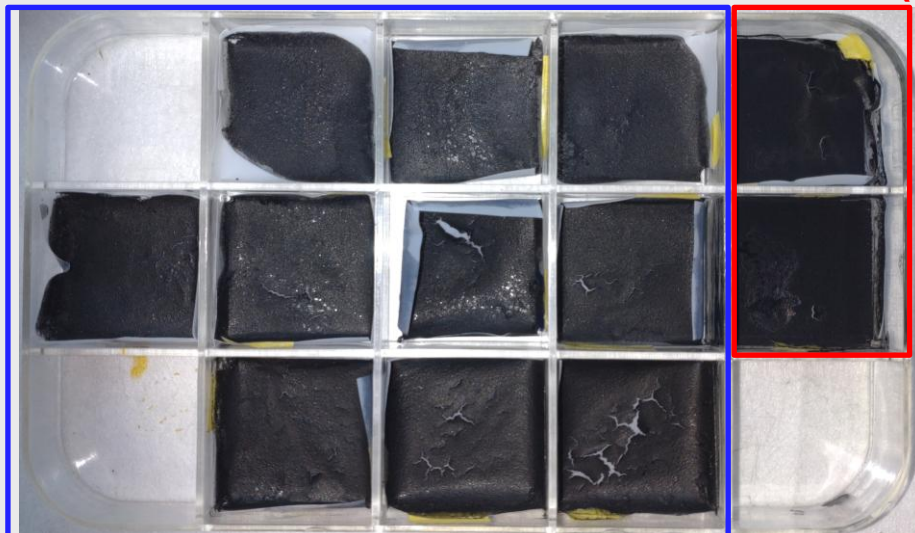
REM Oberflächenaufnahme zeigt poröse Schicht, „crumpled Graphene“

Frage: Eventuell poröses Graphengerüst nutzen und mit Aquivion „auffüllen“?

Alternativer Ansatz zur Herstellung einer porösen Graphenschicht: Freeze-Thawing

- Herstellung eines PVA-basierten porösen Hydrogels durch physisches Cross-Linking (über Wasserstoff-Brücken) der Polymerketten
- IUTA Graphenpulver als Füllstoff
- Prozess: Solution-Casting der Lösung auf PTFE-Folie, mehrere Durchgänge Frieren-Auftauen-Frieren...

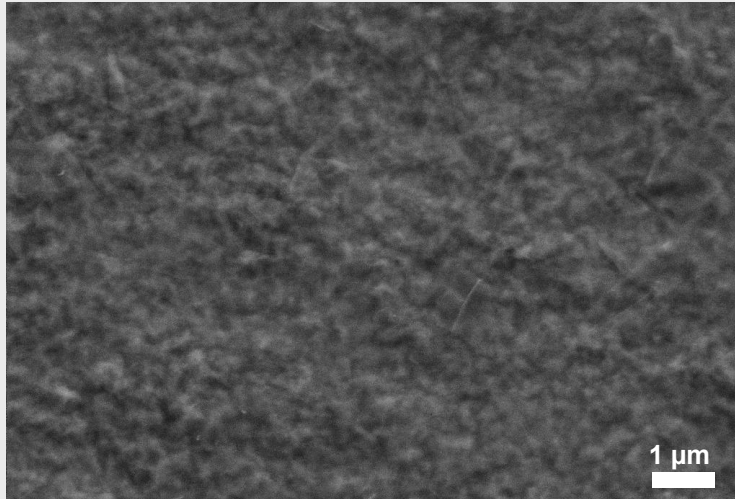
Freeze-Thaw **Dried at RT (Ref.)**



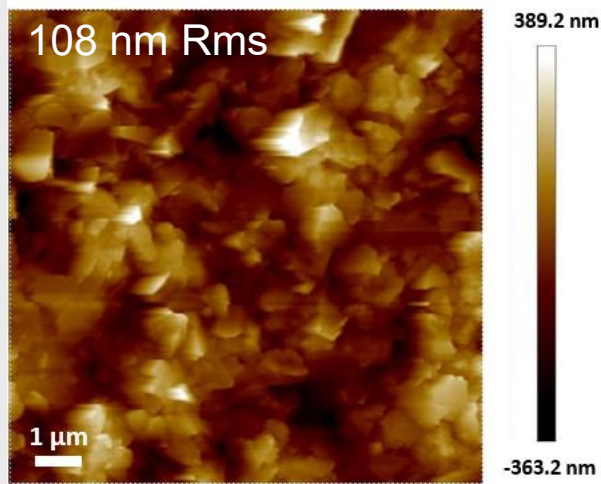
Erste Freeze-Thaw-Versuche mit IUTA Graphen/PVP in PVA-Lösung, Schichtwiderstand um 5 kOhm/sq. (Luftgetrocknete Referenz: $R_S \sim 0.5 \text{ kOhm/sq.}$)

T.H. Kim et al., "Creating stiffness gradient polyvinyl alcohol hydrogel using a simple gradual freezing–thawing method to investigate stem cell differentiation behaviors," *Biomaterials*, 40, pp. 51–60, 2015.

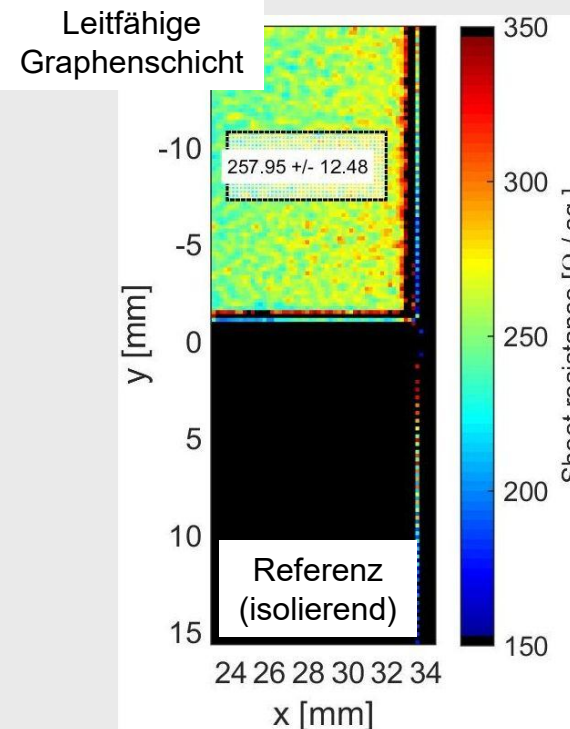
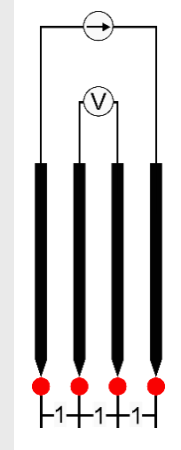
REM
Oberfläche
Graphenschicht



AFM
Topographie
Graphenschicht

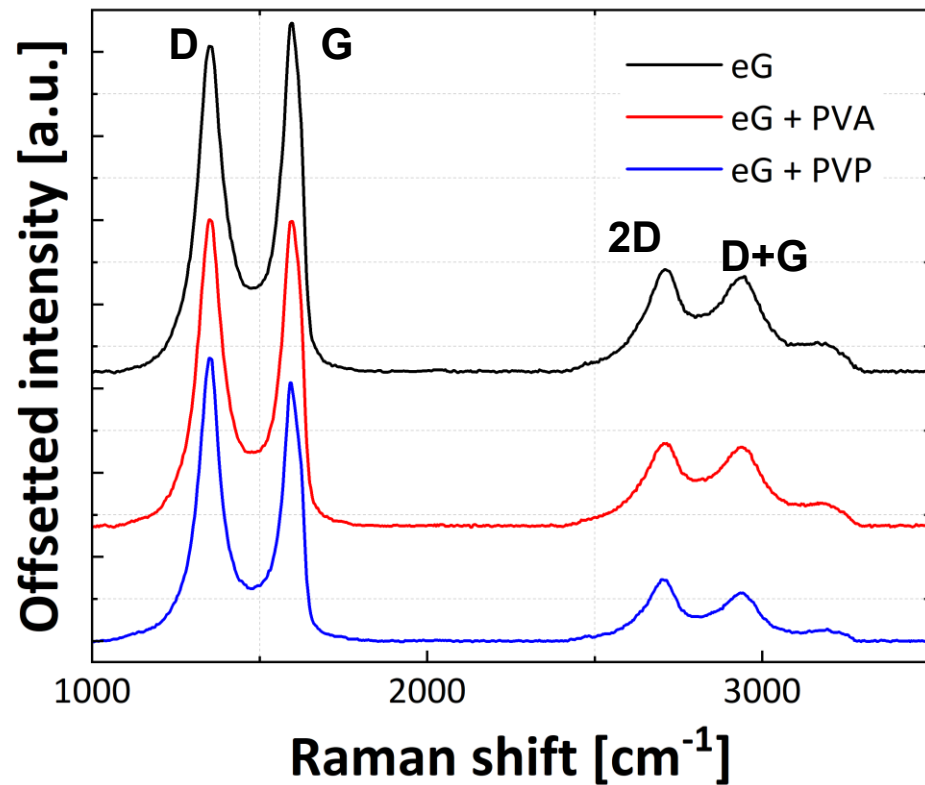


4-Spitzenmessung des elektrischen Schichtwiderstands



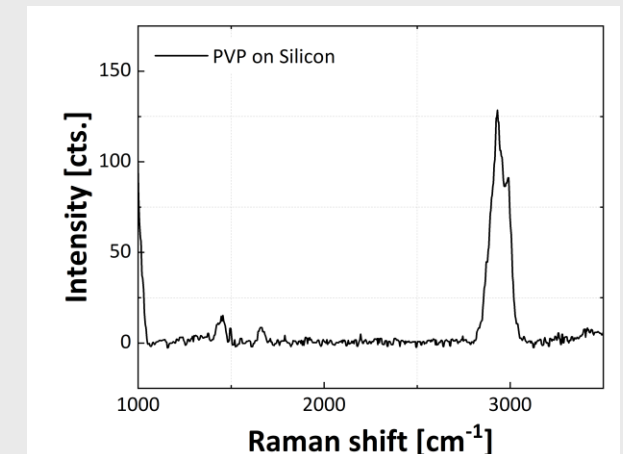
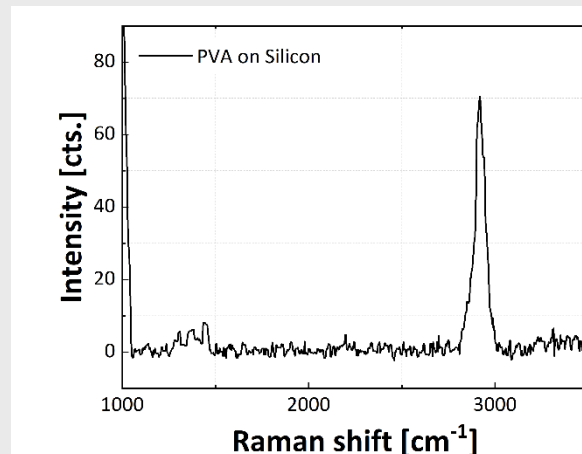
Terahertz Time-Domain-Spektroskopie des elektrischen Schichtwiderstands

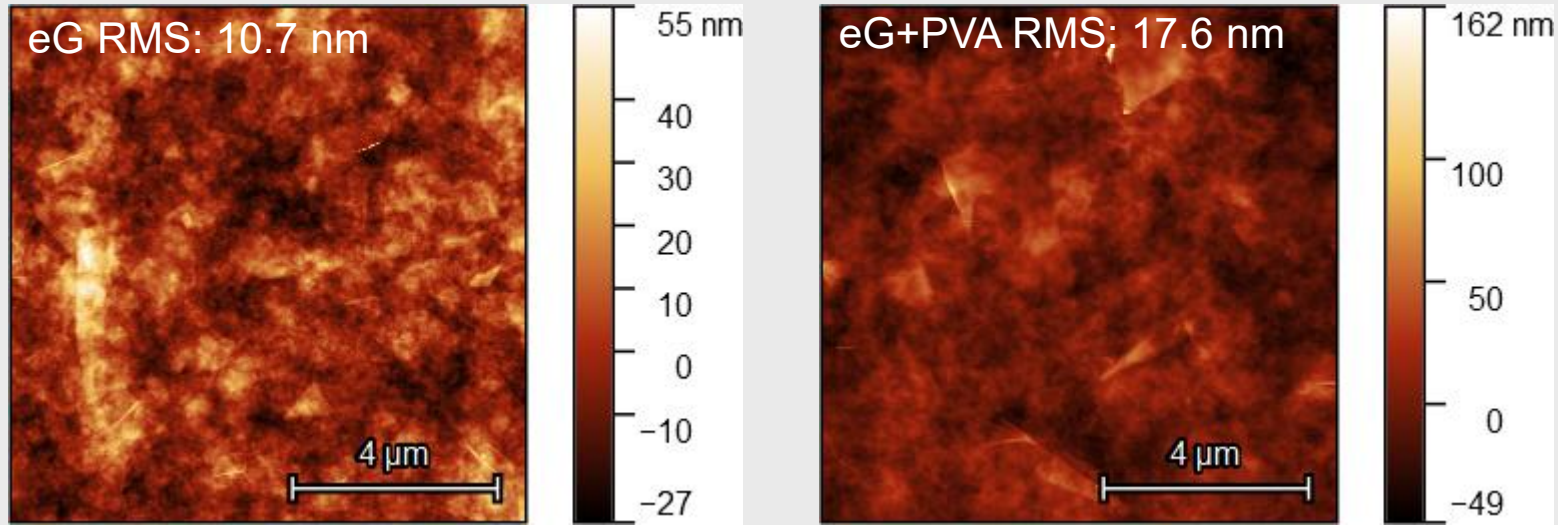




Raman Untersuchung eG mit/ohne Polymerzusatz

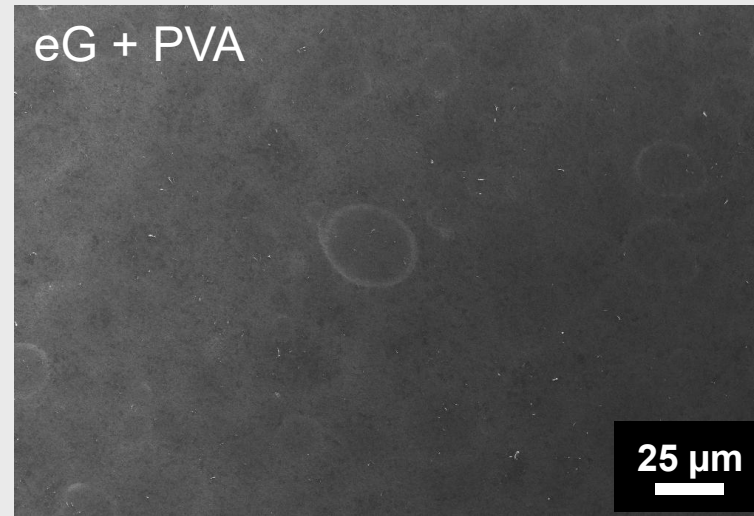
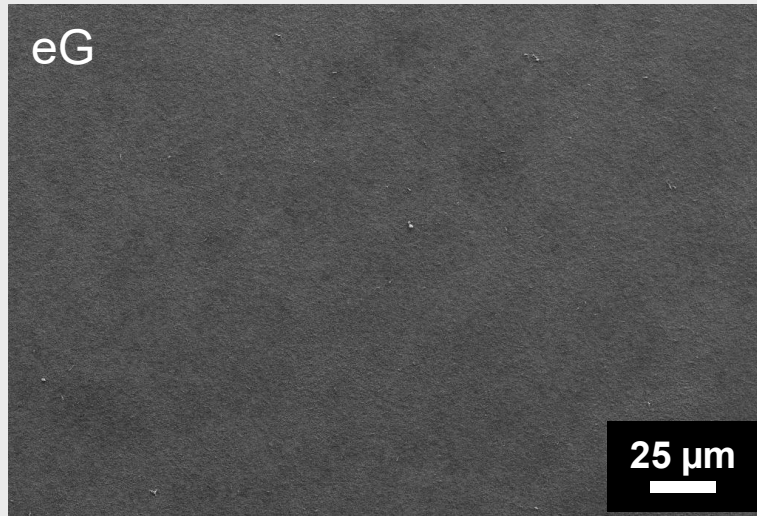
- Zusatz des Polymers lässt sich nicht an Ramansignatur der Schicht erkennen
- Hauptpeaks von PVA und PVP bei ~2900 cm⁻¹ überdeckt von Graphen D+G-Peak



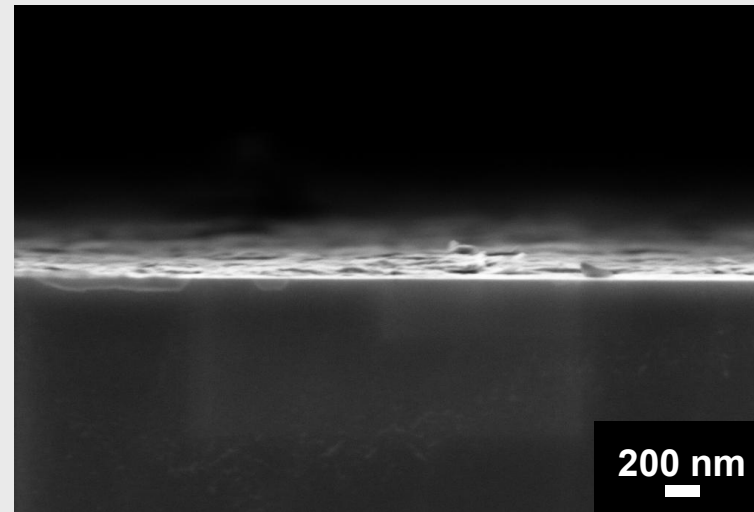
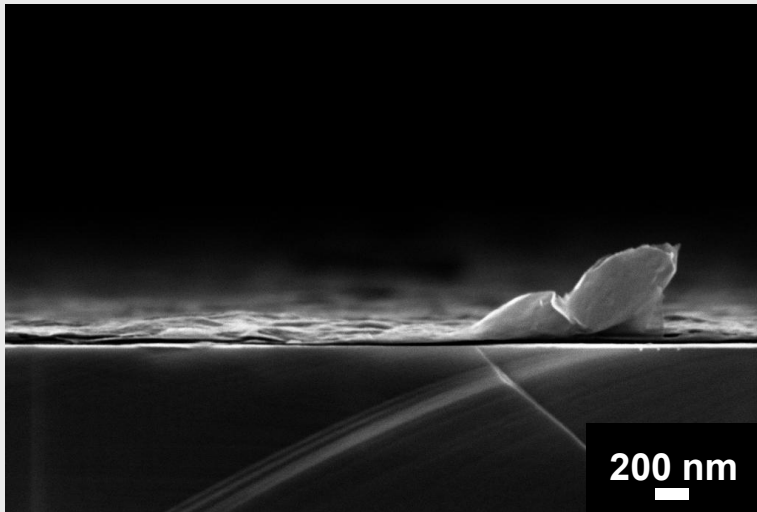


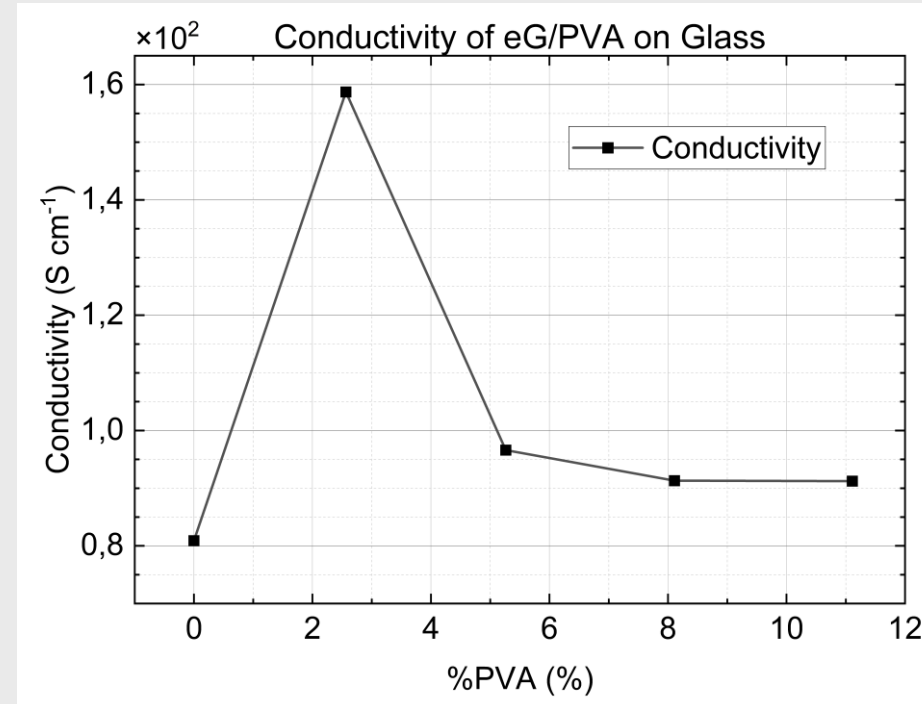
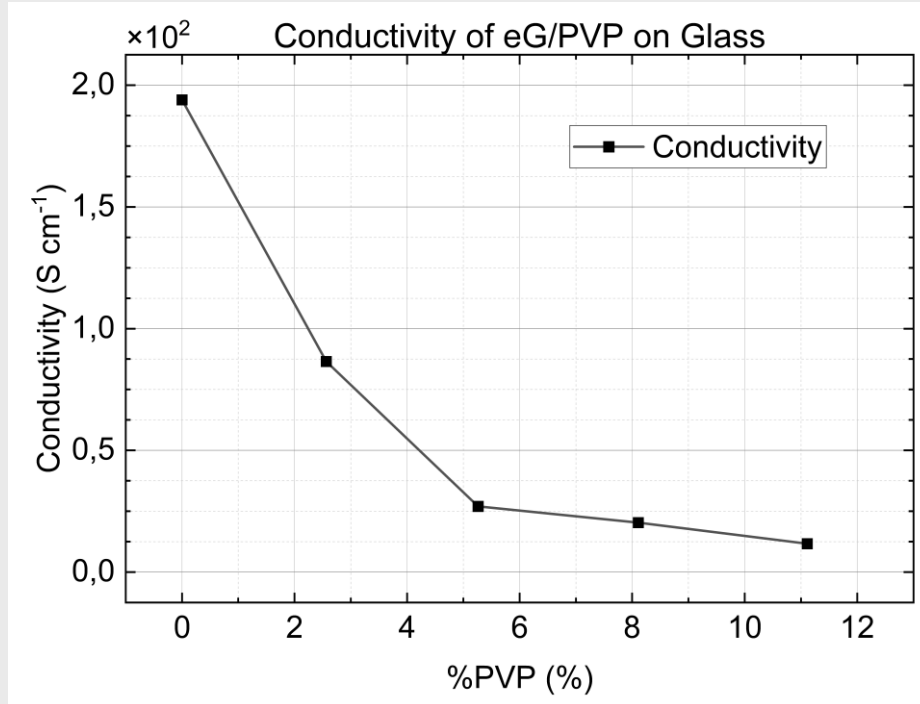
AFM Topographie der gesprühten Graphenschichten mit/ohne Polymerzusatz ist sehr ähnlich, Polymerzusatz erhöht Rauheit leicht.

REM
Oberfläche



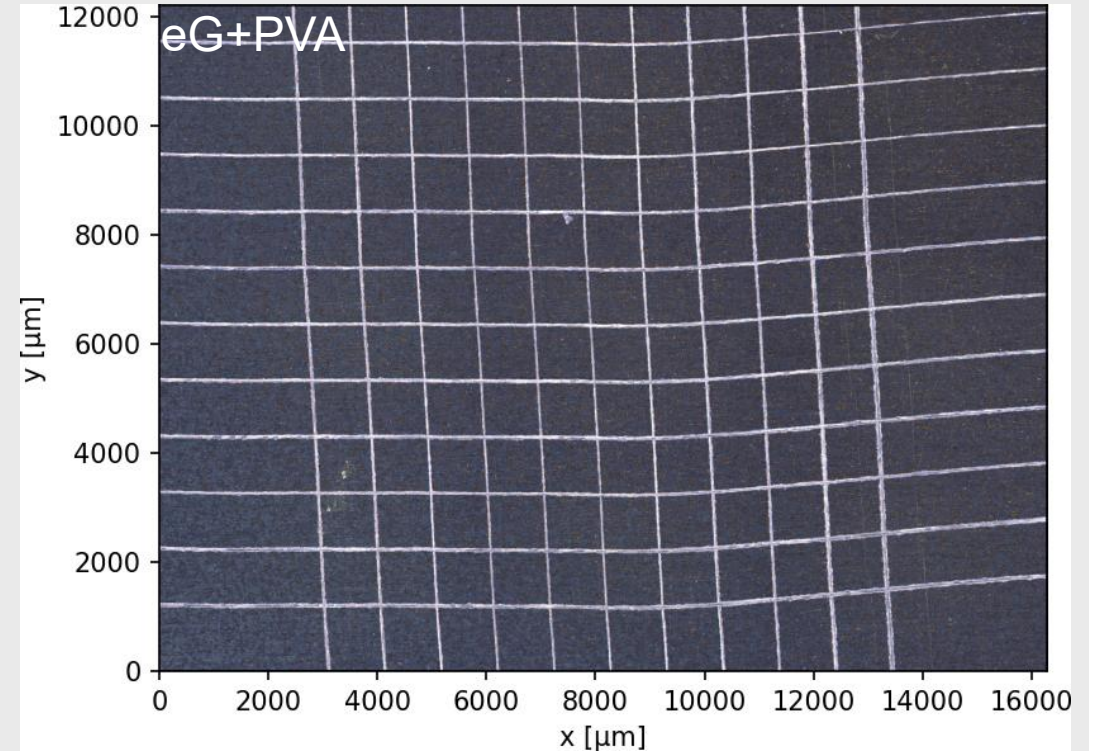
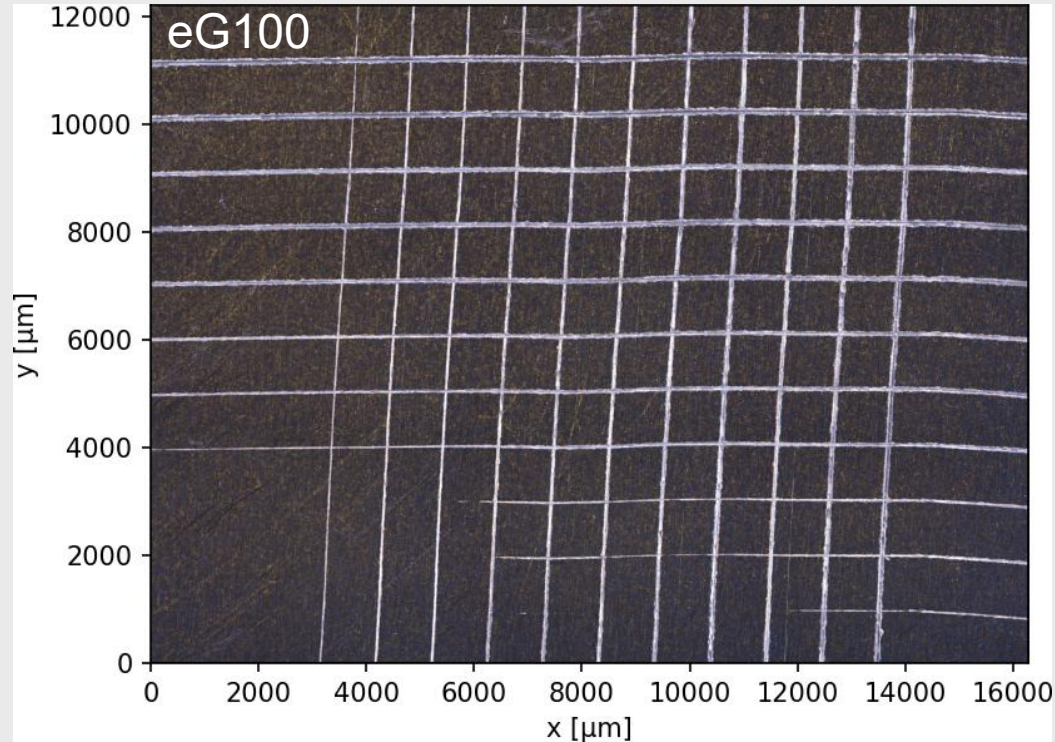
REM
Querschnitt,
25° gekippt





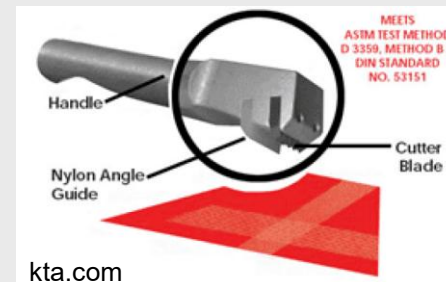
Untersuchung der Leitfähigkeit (in-plane) von eG/Polymer Schichten mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis

- 4PP Schichtwiderstandsmessung und Schichtdickenmessung (~100 nm) mit Profilometer: $\sigma = 1 / (R_S \times t)$
- (Isolierende) Polymere PVA und PVP verringern Leitfähigkeit, Leitfähigkeit bleibt aber > 10 S/cm bei Polymer-Masseanteilen unter 10%



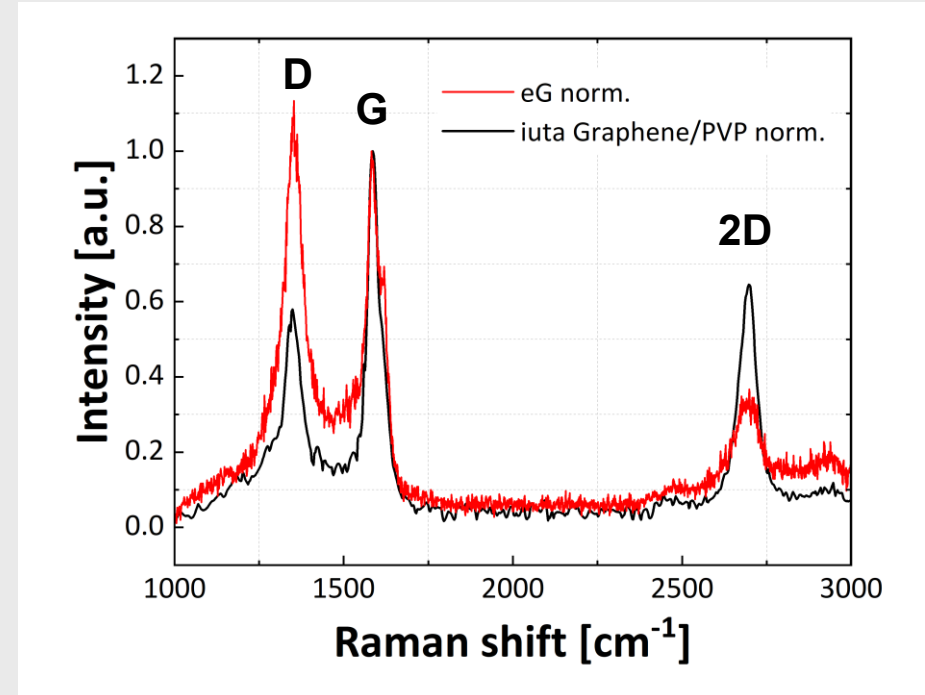
Cross-cut Tape Adhesion Test nach ASTM D3359

- PVA Zusatz verstärkt Schichthaftung auf Stahlsubstrat, PVP verschlechtert diese

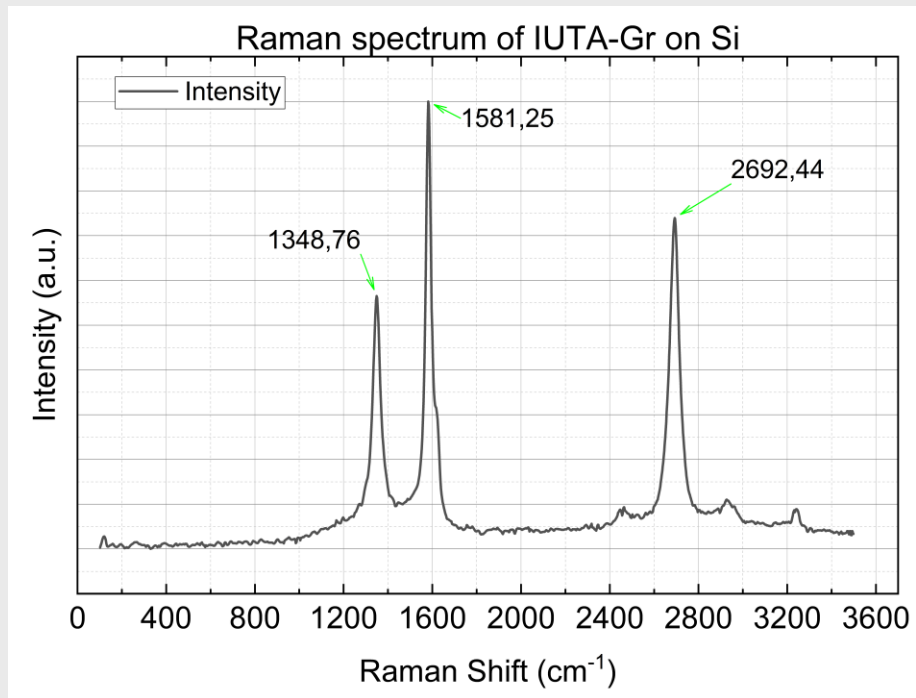


Raman Signatur von gesprühten Graphenschichten, Vergleich Sixonia eG mit Plasma-synthetisiertem Graphen vom iuta (Referenz)

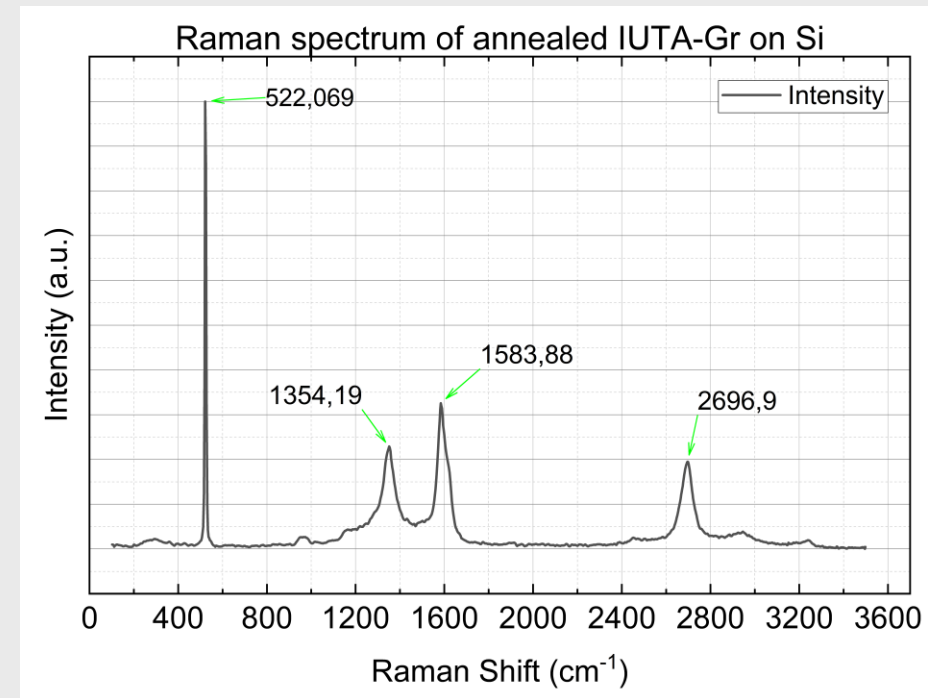
- iuta Graphen zeigt hohen graphitischen Gehalt, D/G-Peak Intensitätsverhältnis kleiner als bei eG
- iuta Graphen besteht vermutlich auch einzelnen Graphen-Flakes mit wenigen Atomlagen (mono- bis few-layer), 2D/G-Peak Intensitätsverhältnis höher als bei eG



Raman Spektre iuta-Graphen/PVP auf Silizium

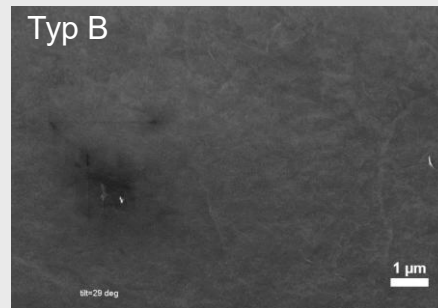
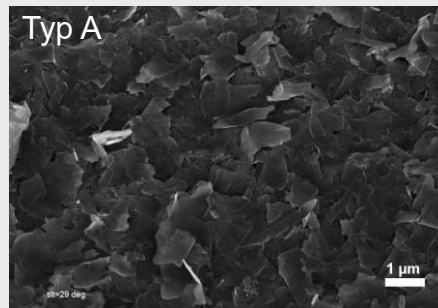


Vollständig mit Graphen bedeckter Spot



Teilweise mit Graphen bedeckter Spot

- Ziel: hochporöse, alterungsbeständige und kompressionsstabile Pt/G-Schicht, optimale MEA-Performance und minimale Massentransportlimitierung, skalierbare Prozesse, minimaler Pt Verbrauch
- Parameter zur Optimierung (Graphen/Pt-Dispersionen, Beschichtungsprozesse, Deposition, Plasma-Ätzen):
 - Auswahl optimales Graphen-Flocken Grundmaterial
 - Additive (Polymere, Quervernetzer) für Graphendispersionen anpassen (Typ, Mengenverhältnis Graphen zu Additiv)
 - Sprühverfahren optimieren (Verfahrgeschwindigkeit, Arbeitsdruck, Abstand Düse-Probe etc.)
 - Variation der Schichtdicke
 - Plasma-Ätzparameter (Leistung, Gasflussrate, Kammerdruck, Prozessdauer) anpassen

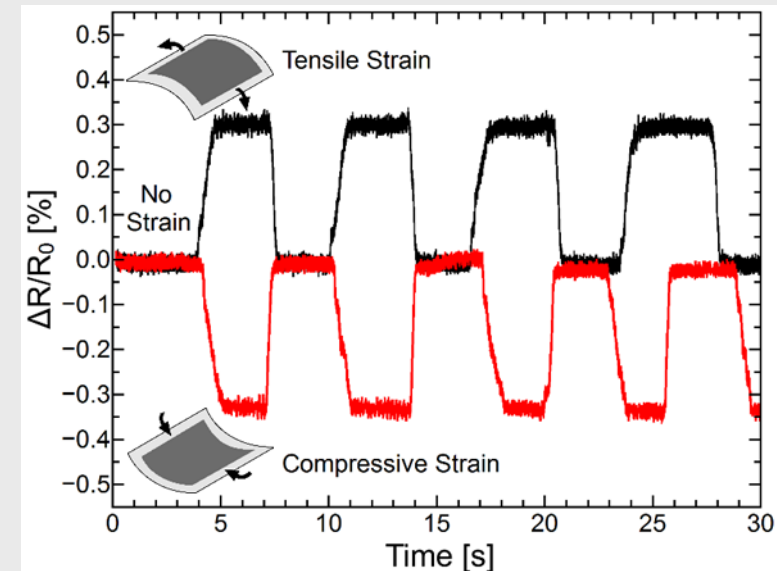


Einfluss des Graphen-Flocken Grundmaterials auf die Oberflächenmorphologie von identisch prozessierten Graphenschichten [1]

[1] J. Ruhkopf et al., "Graphene Coating of Nafion Membranes for Enhanced Fuel Cell Performance," ACS Appl. Eng. Mater., vol. 1, no. 3, pp. 947-954, 2023.

AP 13: Bewertung der Skalierbarkeit der neuartigen Beschichtungsansätze für Herstellung von Pt/G-CCMs

- Kann die Herstellung der neuartigen Pt/G-CCMs hochskaliert und industriell etabliert werden? Relevante, zu evaluierende Fragen:
 - Maximale Probengröße für Sprühprozess? Prozessdauer der Schichtherstellung? Materialkosten?
 - Machbarkeit eines R2R Prozesses? (Insbesondere Integration der Gefrierung/Cryo-Spraying der Schichten)
 - Andere Anwendungsbereiche für die Schichten? (Z. B. PEM-Elektrolyse, Dehnungssensoren, Graphen-Superkondensatoren)



Zeitliche Signaländerung eines Graphen-Dehnungsmessstreifens ^[1]

[1] J. Ruhkopf et al., "Role of Substrate Surface Morphology on the Performance of Graphene Inks for Flexible Electronics," ACS Appl. Electron. Mater., vol. 1, no. 9, pp. 1909-1916, 2019.

Cryo-Spray-Deposition:

- Setup um UV-A LED erweitert
- Prozessschritte Sprühen, Gefrieren, Aushärten (mit PU-Additiv) und Trocknen wurden erfolgreich demonstriert
- Weitere Optimierung der Dispersionen und des Prozesses notwendig für großflächige homogene Beschichtungen
- Limitationen des Setups (Regelbereich Luftfeuchtigkeit, Minimaltemperatur des Peltier Kühlers)

- IUTA Graphen lässt sich gut mit dem Surfactant P-123 in Wasser dispergieren und bildet bereits gesprüht (bei RT) raue und poröse Schichten

- Freeze-Thawing von PVA-haltigen Dispersionen mit IUTA-Graphen ist ein vielversprechender Ansatz, um poröse Schichten per Solution-Casting-Verfahren direkt auf PTFE-Transferfolie herzustellen