



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2026

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 01IF22503N / 22503 N

Gepulste elektrophoretisch unterstützte Abscheidung von gradierten PEMFC- Katalysatorschichten aus flüssiger Dispersion: Strukturen und Gradienten (ELPH-SCHICHT)

Laufzeit:

01.10.2022 – 30.09.2025

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Fachhochschule Münster (FHM), Fachbereich Chemieingenieurwesen
Labor für Physikalische Chemie
Steinfurt

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,
Duisburg

Projektträger für das



Schlussbericht vom 27.02.2026

zum IGF-Vorhaben 01IF22503N / 22503 BG

Thema

Gepulste elektrophoretisch unterstützte Abscheidung von gradierten PEMFC-Katalysatorschichten aus flüssiger Dispersion: Strukturen und Gradienten (ELPH-SCHICHT)

Berichtszeitraum

01.10.2022 bis 30.09.2025

Forschungsvereinigung

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

Forschungseinrichtung(en)

FE1: Fachhochschule Münster (FHM), Fachbereich Chemieingenieurwesen
Stegerwaldstraße 39
48565 Steinfurt

FE2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT)
Carl-Benz-Straße 201
47057 Duisburg

Platz für ein Logo

Inhaltsverzeichnis

1	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse.....	3
1.1	Arbeitspaket 1: Identifizierung und Beschaffung kommerziell erhältlicher State-of-the-Art-Aktivmaterialien (Ionomere, Katalysatoren) Herstellung von homogenen Referenzkatalysatoren (FE2).....	3
1.2	Arbeitspaket 2: Erste EPD-gestützte Beschichtungen mit ausgewählten Kombinationen von Aktivmaterialien (Trägern, geträgerten Katalysatoren, Ionomeren) (FE1).....	5
1.3	Arbeitspaket 3: Morphologische Charakterisierung von EPD- und homogenen Referenz-KKS (FE1, FE2).....	8
1.4	Arbeitspaket 4: Ex-situ Dispersionsstabilität und elektrische Charakterisierung von homogenen Referenzkatalysatorschichten und EPD-Katalysatorschichten (FE2).....	9
1.5	Arbeitspaket 5: EPD-Schichten mit Zusammensetzungsgradienten (FE1)	13
1.6	Arbeitspaket 6: EPD-Schichten mit Porositätsgradienten (FE1)	15
1.7	Arbeitspaket 7: CCM- und MEA-Präparation aus Referenz- und EPD-Katalysatorschichten (FE2).....	16
1.8	Arbeitspaket 8: Tests und Charakterisierung von MEAs aus EPD-Schichten unter PEMFC-Betrieb (FE2)	17
1.9	Arbeitspaket 9: Iterative CCM-Optimierung (FE1 und FE2)	19
1.10	Arbeitspaket 10: Bewertung von Skalierbarkeit und Industrierelevanz (FE1 und FE2) ..	23
2	Verwendung der Zuwendung	24
3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	24
4	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten	25
5	Wissenstransfer in die Wirtschaft.....	25
6	Durchgeführte Transfermaßnahmen	25
7	Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit.....	26
8	Literaturverzeichnis	26

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Alle Arbeiten wurden wie im Antrag geplant in Arbeitspaketen (AP) durchgeführt, die daher unverändert die Gliederung dieses Berichts darstellen. Im ersten Block der Arbeiten wurden zunächst die grundlegenden Bedingungen elektrophoretischer Abscheidung (EPD) von Katalysatorpartikeln erarbeitet. Die daraus gewonnenen Ergebnisse und Daten wurden danach zur Erzeugung von Schichtgradienten genutzt, da aus der Literatur Modelle von Brennstoffzellen bekannt sind, die die Gradierung von Ionomer, Katalysator und/oder Porosität in der Katalysatorschicht nahelegen [1]. Dabei angestrebte Ziele sind sowohl die Leistungssteigerung des Gesamtsystems als auch die Kostenreduktion durch Einsparung von Edelmetall und Ionomer. Ausgangs- und Referenzpunkt aller Arbeiten sind durch Standardverfahren (Ultraschallsprühen) erzeugte Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) mit ihren Leistungsdaten, wie sie von der FE2 im AP1 erzeugt und charakterisiert wurden.

1.1 Arbeitspaket 1: Identifizierung und Beschaffung kommerziell erhältlicher State-of-the-Art-Aktivmaterialien (Iomere, Katalysatoren) Herstellung von homogenen Referenzkatalysatoren (FE2)

Die Auswahl und Beschaffung der kommerziell verfügbaren Aktivmaterialien, bestehend aus Trägermaterialien, geträgerten Katalysatoren und Ionomeren, wurde erfolgreich abgeschlossen.

- **Trägermaterialien:** Vulcan XC72R, Ketjen Black 300 und Ketjen Black 600.
- **Geträgerte Katalysatoren:** Heraeus-Katalysatoren mit mittlerer und hoher spezifischer Oberfläche (40 Gew.% Pt/C) sowie Tanaka-Katalysator (50 Gew.% Pt/C).
- **Iomere:** Nafion 870 EW (neue Generation), Aquivion D83-24B, Nafion 1100 EW sowie Nafion 1000 EW.

Auf Basis der ausgewählten Materialien wurden Referenzkatalysatorschichten hergestellt. Die Fertigung erfolgte anhand bewährter Standardverfahren, insbesondere durch Ultraschallsprühen, um eine homogene Schichtstruktur zu gewährleisten. Diese Schichten dienen im weiteren Projektverlauf als Referenz für die Bewertung alternativer Aktivmaterialien und zur Analyse von Struktur-Eigenschaft-Beziehungen.

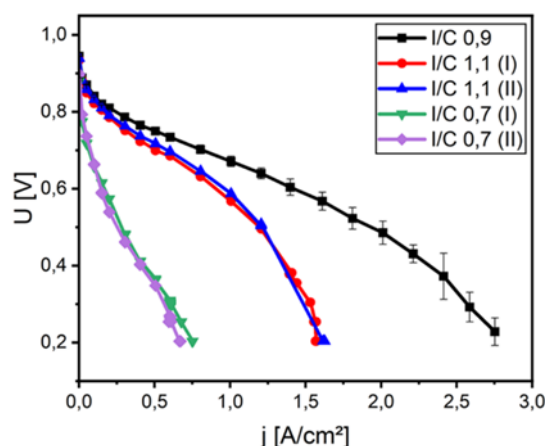


Abbildung 1 Ungradierte Referenz-Katalysatorschichten: Variation Ionomer-Anteil (Ionomer:C-Verhältnis).

Neben der Auswahl und Beschaffung der Aktivmaterialien (Träger, geträgerte Katalysatoren und Iomere) wurde im Rahmen von AP1 die Auswirkung des Ionomeranteils in der Katalysatorschicht systematisch untersucht (siehe Abbildung 1). Ziel war es, das optimale Verhältnis zwischen Ionomer und Kohlenstoff (I/C-Verhältnis) zu ermitteln, um eine ausgewogene Kombination aus Protonenleitfähigkeit, Porosität und elektrochemisch aktiver Oberfläche (ECSA) zu erzielen.

Die Variation des Ionomeranteils zeigte deutlich, dass dieser die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften der Schicht maßgeblich beeinflusst:

- Geringer Ionomeranteil ($I/C = 0,7$): Die Porosität der Katalysatorschicht nahm zu, während das Quellverhalten abnahm. Gleichzeitig reduzierte sich die sogenannte „Pt-Vergiftung“ durch Sulfonatgruppen des Ionomers. Jedoch führte der geringere Ionomeranteil zu einer reduzierten Protonenleitfähigkeit und zu einer geringeren elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA).
- Hoher Ionomeranteil ($I/C = 1,1$): Mit steigendem Ionomeranteil erhöhte sich die Protonenleitfähigkeit, während die Porosität abnahm und das Quellverhalten zunahm. Parallel dazu verstärkte sich die „Pt-Vergiftung“ durch Sulfonatgruppen deutlich.
- Mittlerer Ionomeranteil ($I/C = 0,9$): Dieser stellte einen Kompromiss zwischen den genannten Eigenschaften dar. Bei diesem Verhältnis konnten eine ausgewogene Protonenleitfähigkeit, ein moderates Quellverhalten, eine akzeptable Porosität sowie eine gute ECSA erzielt werden.

Insgesamt wurde festgestellt, dass das Verhältnis $I/C = 0,9$ ein geeignetes Referenzverhältnis für weitere Untersuchungen darstellt, da es ein gutes Gleichgewicht zwischen strukturellen und elektrochemischen Parametern gewährleistet.

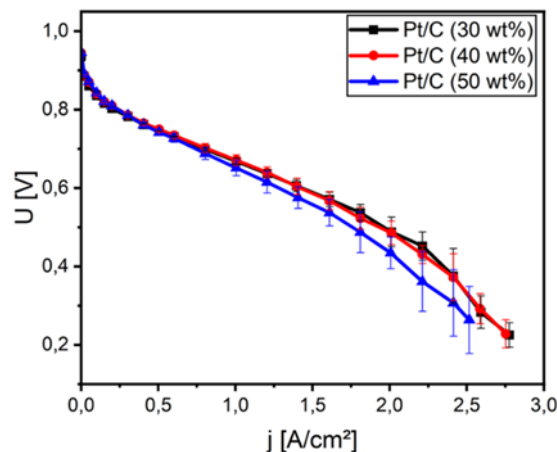


Abbildung 2 Ungradierte Referenz-Katalysatorschichten: Variation von Pt-Beladung

Zur Bewertung des Einflusses der Platinbeladung wurden geträgerte Katalysatoren mit unterschiedlichen Pt-Gehalten (30, 40 und 50 Gew.% Pt, Tanaka) untersucht. Bei allen Varianten wurde eine konstante Flächenbeladung von $0,2 \text{ mg Pt/cm}^2$ eingestellt, wodurch sich die Schichtdicken entsprechend der Pt-Konzentration im Katalysator änderten. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigten, dass Katalysatorschichten auf Basis von Pt/C mit 30 Gew.% und 40 Gew.% eine vergleichbare Performance aufwiesen. Dagegen führte der Einsatz von Pt/C mit 50 Gew.% zu einer leicht verringerten Zelleistung. Als mögliche Ursache wird eine Massentransportlimitierung infolge der höheren Pt-Dichte auf der Kohlenstoffoberfläche diskutiert. Diese Limitierung könnte durch eine verstärkte lokale Wasserbildung innerhalb der dünneren Schichten ($\sim 10 \mu\text{m}$ gegenüber 12 bzw. $15 \mu\text{m}$ bei geringerem Pt-Gehalt) hervorgerufen werden, was zu einer partiellen Blockierung der Reaktionsoberfläche und somit zu einem geringeren Reaktionsumsatz führen kann. Die Ergebnisse zeigen, dass ein mittlerer Pt-Gehalt (30–40 Gew.% Pt/C) ein günstiges Verhältnis von Katalysatornutzung, Strukturstabilität und Massentransport aufweist und für weitere Arbeiten als Standardreferenz herangezogen werden kann.

1.2 Arbeitspaket 2: Erste EPD-gestützte Beschichtungen mit ausgewählten Kombinationen von Aktivmaterialien (Trägern, geträgerten Katalysatoren, Ionomeren) (FE1)

Zur Vorbereitung der Versuche erfolgte zunächst die kolloidchemische Aufarbeitung kommerziell verfügbarer Trägermaterialien auf Kohlenstoffbasis: partielle Oxidation zur Erzeugung reaktiver Oberflächengruppen (falls erforderlich), Bestimmung des Zetapotenzials sowie der Partikelgröße und der Dispersionsstabilität in Isopropanol und Isopropanol/Wasser-Gemischen. Ausgewählt wurden sowohl Varianten der „Vulcan“-Reihe (Cabot) als auch der „Ketjenblack“-Materialien (Nouryon), da beide Ruße als Träger industriell erhältlicher Elektrokatalysatoren auf Platinbasis im Einsatz sind. Diese Trägermaterialien konnten nach der Vorbehandlung gemeinsam mit Ionomer-Lösungen auf Nafion- oder Aquivion-Basis in Isopropanol dispergiert werden. Zetapotenzial und Partikelgröße konnten dabei auf Werte eingestellt werden, die aus Vorversuchen zur elektrophoretischen Kohlenstoffabscheidung auf leitfähigen Substraten als geeignet identifiziert worden waren [2]. Es stellte sich außerdem dabei heraus, dass einige der kommerziell erhältlichen Materialien keine eigene oxidative Vorbehandlung benötigen (etwa „Ketjenblack EC-300J“), um das gewünschte Verhalten in Dispersion zu zeigen. Für die elektrophoretische Abscheidung auf elektronisch nicht leitfähigen Substraten müssen diese auf geeignete metallische Träger montiert werden, um das für die Abscheidung erforderliche homogene elektrische Feld aufbauen zu können. Dazu wurde einerseits eine geeignete Kupferfolie identifiziert, die mit leitfähigem Klebstoff auf Membranen oder Folien angebracht und auch wieder entfernt werden kann. Andererseits wurde der Umgang mit den Membranen selbst (Vorbehandlung, Reinigung, Quellung) im Zusammenhang mit der Montage der Kupferfolie sowie der nachfolgenden Trocknung als Prozedur erfolgreich erprobt. Mit den so vorbereiteten Dispersionen und Membranen konnten Co-Abscheidungen von Trägermaterialien und Ionomeren realisiert werden, die als Vorbereitung auf spätere Gradierungsversuche mit einem breiten Spektrum von Abscheidezeiten und Abscheidespannungen unter Gleichstrombedingungen (DC) durchgeführt wurden. Da die eingesetzten Iomere auf Sulfonsäurebasis negativ geladen sind, erfolgt die Abscheidung der damit durch Adsorption belegten Kohlenstoffpartikel stets auf der positiv geschalteten Elektrode. EPD auf den nicht elektronisch, aber protonenleitfähigen Nafion-basierten Membranen konnte dabei (wie für die spätere Anwendung in Brennstoffzellen erforderlich) in Schichtdicken rund um 10 Mikrometer realisiert werden, wenn Abscheidezeiten und Badspannungen entsprechend angepasst wurden. Das Zetapotenzial der Trägermaterialien in Dispersion sollte dabei einen Wert um -30 mV besitzen, um die notwendige Balance zwischen der erforderlichen Stabilität in Dispersion und der Möglichkeit zur Abstreifung von Liganden bei der Schichtbildung zu gewährleisten. Als Gegenelektrode im Bad bewährte sich austenitischer Edelstahl, der unter den gewählten Bedingungen korrosionsstabil ist und während des Abscheidungsprozesses keine Gasentwicklung zeigt (etwa durch Wasserstoffbildung). Schematisch stellt sich der Gesamtaufbau während der Abscheidung so dar:

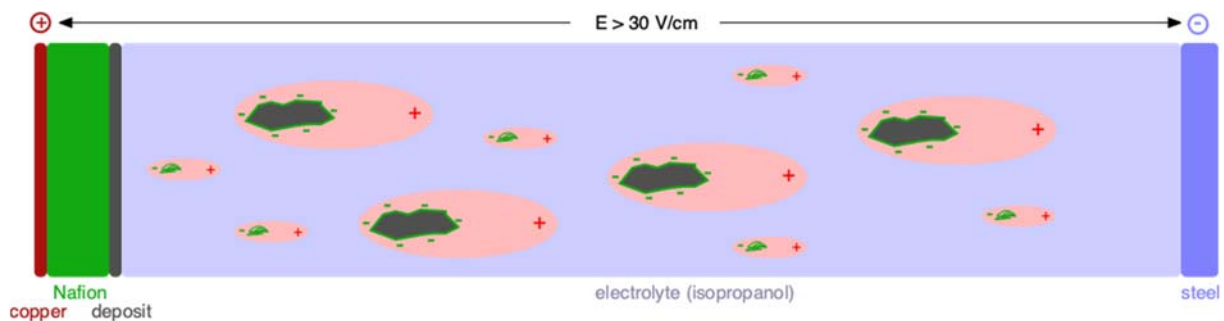


Abbildung 3: Schema der Co-Abscheidung von kolloidchemisch stabilisierten Kohlenstoffpartikeln und Ionomer-Einheiten auf einer protonenleitenden Membran, montiert auf Kupferfolie. Dunkelgrau: Kohlenstoffpartikel. Grün: Ionomer, frei und an Trägerpartikel adsorbiert. Rot: assoziierte Wolke aus positiven Gegenionen, im elektrischen Feld polarisiert

Die so abgeschiedenen Schichten auf der Elektrolytmembran erwiesen sich auch nach dem Trocknen als mechanisch stabil, zeigten sehr gute Haftung auf der Membran und erschienen in Kontaktwinkelmessungen außerordentlich hydrophob, obwohl die sehr polaren Ionomer-Einheiten in der erzeugten Schicht ebenfalls präsent sind. Dieses eher als „superhydrophob“ zu bezeichnende Verhalten ist wahrscheinlich auf die nanostrukturierte Oberfläche der Schichten zurückzuführen (*Cassie*-Effekt), die durch die Abmessungen der Primärpartikel in der Dispersion geprägt ist. Durch Brechen der Schichten nach Kühlung in flüssigem Stickstoff konnten Querschnittsflächen freigelegt werden, die in vielen Fällen eine eher kolumnare Struktur aufweisen – ebenfalls ein Hinweis darauf, dass die Partikel aus der Dispersion einzeln abgeschieden werden und nicht etwa bereits in der Dispersion homogen agglomerieren.

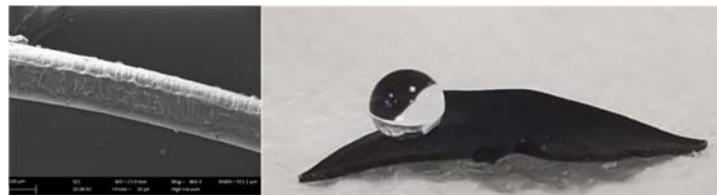


Abbildung 4 Links: per EPD abgeschiedenes Co-Deposit (oben) aus Vulkan-Träger und Nafion-Ionomer auf Nafion-Membran (unten); Wassertropfen auf hydrophober Schicht (rechts)

Es zeigte sich allerdings, dass je nach Membrantyp, Trägertyp und Hersteller die Abscheideparameter (Zeiten, Badspannungen...) stets neu justiert und angepasst werden mussten, um die gewünschten Schichtdicken zu erzielen. Das deckt sich mit der aus der Literatur bekannten Tatsache, dass die innere Struktur der Membranen vom *Nafion*-Typ sehr komplex ist und stark von der Vorgeschichte und Vorbehandlung abhängig ist [3,4,5]. In Brennstoffzellen werden MEAs erheblichen mechanischen Belastungen ausgesetzt, sowohl bei der Montage als auch während des Betriebes. Um vor diesem Hintergrund Haftung und Stabilität der abgeschiedenen Schichten zu quantifizieren, wurden Dornbiegetests in Anlehnung an ISO 1519 durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass bis hinunter zu den kleinsten Dorndurchmessern weder Ablösung der Schicht noch Bruch oder Risse beobachtet wurden:

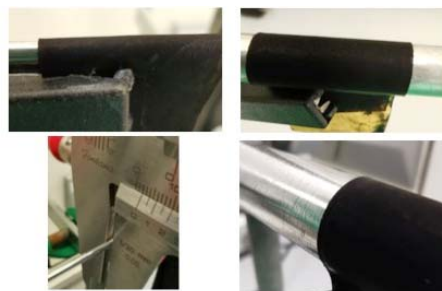


Abbildung 5 Dornbiegetests mit unterschiedlichen Dorndurchmessern

Als genereller Trend bei systematischer Variation der Abscheidebedingungen wurde ermittelt, dass die „Ketjen“-Reihe bei deutlich geringeren Badspannungen abgeschieden werden konnte als die „Vulcan“-Reihe von Trägermaterialien. Dieses Verhalten kann einerseits auf unterschiedliche elektrophoretische Mobilität zurückgeführt werden, andererseits aber auch durch unterschiedlich starke Anhaftung der Ionomere auf der Oberfläche, die ja beim Schichtaufbau teilweise die Oberfläche wieder verlassen müssen. In diesem Zusammenhang wurde bereits bei der Vorbereitung (s.o.) festgestellt, dass die „Ketjen“-Ruße sich in der Oberflächenchemie deutlich von den „Vulcan“-Rußen unterscheiden. Da die direkte Abscheidung auf die Membranen unmittelbar erfolgreich war, wurde auf die eigentlich geplanten vorgeschalteten Experimente zur Abscheidung auf Transferfolien verzichtet, zumal erste Vorversuche zeigten, dass auch bei robuster oxidativer Aktivierung von Teflon-basierten Folien kaum EPD zu beobachten war. Der vollständige Mangel an elektrischer Leitfähigkeit (sowohl

für Elektronen als auch für Ionen) konnte unter den gegebenen Bedingungen auch nicht durch den Einsatz größerer Feldstärken kompensiert werden. Die für Experimente mit Transferfolien ursprünglich vorgesehenen Kapazitäten im AP wurden daher alternativ genutzt, um einen größeren Parameterraum in der Direktabscheidung auf der Elektrolytmembran untersuchen zu können. Als Referenzpunkt für Abscheidungen haben sich in den Experimenten Badspannungen von 60 V bei einem Elektrodenabstand von 1 cm herauskristallisiert (Feldstärke entsprechend 6 kV/m). Die Abscheidedauer beträgt dann etwa 15 Minuten, um die gewünschten Schichtdicken von ca. 10 Mikrometern zu erreichen; wie erwähnt muss die Abscheidedauer dabei allerdings jeweils auf den eingesetzten Membrantyp angepasst werden. Die zur Abscheidung eingesetzte Dispersion sollte zudem ein Zeta-potenzial von etwa -30 mV aufweisen und kontinuierlich aufgefrischt werden; diese Ergebnisse wurden Ende 2024 in einem open-access-Artikel veröffentlicht [6], in dem auch weitere Details der Abscheideversuche dargestellt sind. In Versuchen zur Abscheidung auf großflächigere Substrate (wie sie für den Einsatz in Brennstoffzellen benötigt werden) zeigten sich erhebliche und daher nicht tolerable laterale Inhomogenitäten in der Schichtdicke, die offenbar mit Aggregations- und Sedimentationseffekten im Volumen des Beschichtungsbades zusammenhängen. Um die Auswirkung solcher Effekte auf die EPD zu unterdrücken, wurde eine Abscheidenzelle mit vertikal angebrachten Elektroden entwickelt und als Prototyp durch 3D-Druck aus lösemittelresistentem Kunststoff erzeugt. Die Abscheidung in dieser Zelle erfolgt auf der oben liegenden Elektrode, d.h. gegen die Gravitation. Sedimentationseffekte konnten so in dieser Zelle erfolgreich unterdrückt werden, so dass auch Beschichtungen größerer Substrate durchgeführt werden konnten.



Abbildung 6 Durch 3D-Druck erzeugte EPD-Zelle zur (vertikalen) Abscheidung gegen die Sedimentationsrichtung

Unter Nutzung solcher Zellen mit horizontaler Membranordnung und Abscheidung gegen die Sedimentationsrichtung wurden die Abscheideparameter wieder systematisch variiert und für unterschiedliche Material/Membranvarianten erfasst. Als Beispiel zeigt die folgende Abbildung links die Ergebnisse für *Ketjen*-Träger auf einer *Nafion* 117-Membran und rechts die Daten für *Vulcan*-Träger, ebenfalls auf *Nafion* 117. Es wird unmittelbar deutlich, dass sowohl mit zunehmender Abscheidedauer als auch mit zunehmender Badspannung die Schichtdicke anwächst:

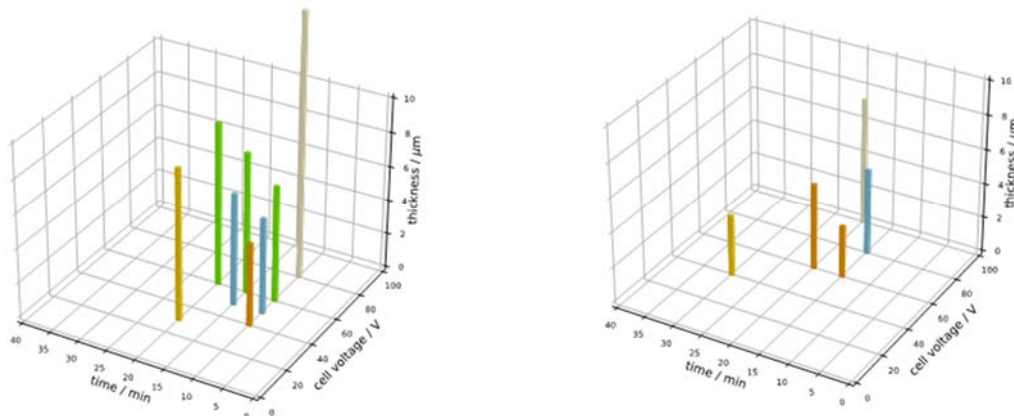


Abbildung 7 Abscheideparameter und Schichtdicke für *Ketjen*-Träger (links) und *Vulcan*-Träger (rechts), beide abgeschieden auf *Nafion* 117

Abscheidungen in reinem Isopropanol als Lösungsmittel bergen das Risiko, dass die Gegenwart aktiver Redoxkatalysatoren zur Entflammung des Lösungsmittels führt; außerdem werden durch wechselnde Mengen an Ionomerlösung unterschiedlich große Wassermengen in das System eingebracht. Daher wurde überprüft, in welchem Konzentrationsbereich Wasser im System toleriert wird. Es stellte sich heraus, dass elektrophoretische Abscheidung bis zu Wassergehalten möglich war, die in etwa der azeotropen Zusammensetzung (30 mol% Wasser in Isopropanol) entsprechen. Gasentwicklung durch Wasserzersetzung wurde in diesem Bereich visuell nicht beobachtet; auch die fließenden Ströme während der Abscheidung waren so klein, dass keine nennenswerten elektrochemischen Parallelprozesse zu erwarten sind. Beim Wechsel des Membrantyps (insbesondere hinsichtlich der Schichtdicke) stellte sich heraus, dass die fehlende mechanische Stabilität sehr dünner Varianten die Abscheidung erschwerte. Durch Anpassung des Verfahrens zur Hinterlegung mit Kupferfolie und angepassten Handhabungsschritten konnte dieses Problem überwunden werden; allerdings gilt auch hier, dass jeder Membrantypus sein eigenes Profil an geeigneten Abscheidezeiten und Abscheidenspannungen besitzt. Nach Abschluss der vorbereitenden Arbeiten wurden Abscheideversuche mit kommerziell verfügbaren Elektrokatalysatoren durchgeführt. Dabei stellte sich einerseits heraus, dass bei nicht zu hohem Platin-Gehalt die Ergebnisse aus den Vorversuchen übertragbar waren und auch das antizipierte Problem der Entflammbarkeit keine besondere Rolle spielte, nachdem alle Verfahrensschritte so optimiert wurden, dass die Katalysatoren in allen Verfahrensschritten vor der finalen Trocknung vollständig befeuchtet vorliegen. Die Möglichkeit elektrophoretischer Co-Abscheidung von Elektrokatalysatoren und Ionomeren direkt auf die Elektrolytmembran war damit zu diesem Projektzeitpunkt bereits demonstriert.

1.3 Arbeitspaket 3: Morphologische Charakterisierung von EPD- und homogenen Referenz-KKS (FE1, FE2)

Ausgewählte Abscheidungen wurden elektronenmikroskopisch im Querschnitt untersucht, um sowohl die Struktur und Porosität zu untersuchen als auch die Zusammensetzung per EDX zu bestimmen. Regelmäßige Schichtdickenbestimmungen durch Elektronenmikroskopie sicherten dabei die Reproduzierbarkeit der Abscheidungen und erlaubten Rückschlüsse auf die Homogenität der Schichten. Dazu wurden aus den erfolgreich abgeschiedenen Schichten aus Trägermaterial oder Platinhaltigem Katalysator durch Kryobruch in flüssigem Stickstoff Querschnittflächen freigelegt. Die chemische Zusammensetzung wurde durch EDS mapping und/oder EDS-Profilen im Elektronenmikroskop bestimmt. Dazu wurde zunächst durch Monte-Carlo-Simulation die effektive örtliche Auflösung im EDS-Verfahren ermittelt (ca. 400 nm), während die laterale Bildgebung durch SEM je nach eingesetztem Instrument eine Auflösung bis etwa 10 nm gestattet. Bei Katalysator-Schichtdicken von ca. 10 Mikrometern kann unter diesen Bedingungen so auch ausgeschlossen werden, dass EDS-Signale aus dem Membran-Substrat systematisch das Ergebnis von line-scans durch die Schichten verfälschen.

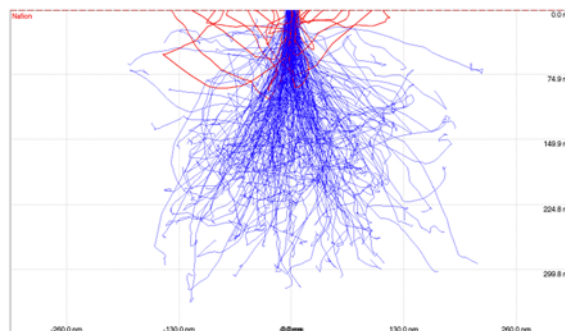


Abbildung 8 Monte-Carlo-Simulation der Eindringtiefe des Elektronenstrahls (4 keV, 10nm spotsize) in die Nafion-Membran bei der EDS-Analyse.

Zur Untersuchung der Porosität wurden Probenabschnitte der freigelegten Querschnittflächen in Epoxidharz eingebettet, gefolgt von metallographischer Standard-Aufarbeitung. Nach Abbildung der so erhaltenen ebenen Oberflächen mit hochauflösendem SEM ist der Kontrast zwischen Hohlraum (Harz) und Katalysatorpartikel hinreichend groß, um Porositätsanalysen mit geeigneter Software (etwa *ImageJ*) durchzuführen. Für besonders gut definierte Schnitte würde sich in diesem Zusammenhang die Arbeit mit einem *Focused Ion Beam* – Instrument (FIB) anbieten. Um den integralen Ionomergehalt in den abgeschiedenen Proben zu ermitteln, wurde zusätzlich ein infrarotspektroskopisches Verfahren erarbeitet. Dazu wurde im ATR-Verfahren bei bekannter Eindringtiefe der IR-Strahlung in die hinreichend dicke Schicht zunächst eine Kalibrationsreihe erstellt. Mit den so erstellten Daten konnte dann der im Rahmen der Eindringtiefe integrale Fluor-Gehalt in den abgeschiedenen Schichten unabhängig vom Fluorgehalt des Membran-Substrats ermitteln werden (natürlich immer bei hinreichender Schichtdicke, um Verfälschungen durch das ebenfalls fluorhaltige Substrat zu vermeiden). Dabei stellte sich heraus, dass der Fluor-Gehalt eine Funktion der Abscheideparameter (insbesondere der Badspannung) ist, was eine Grundvoraussetzung für die Erzeugung gradierter Katalysatorschichten ist. Versuche, die Gesamtzusammensetzung der abgeschiedenen Schichten durch Thermogravimetrie und Differential-Thermoanalyse zu ermitteln, erwiesen sich dagegen als nicht reproduzierbar und wurden nicht weiter verfolgt.

1.4 Arbeitspaket 4: Ex-situ Dispersionsstabilität und elektrische Charakterisierung von homogenen Referenzkatalysatorschichten und EPD-Katalysatorschichten (FE2)

Im Fokus von Arbeitspaket 4 stand die Untersuchung der Dispersionsstabilität von Katalysator-Ionomer-Alkohol-Wasser-Gemischen mit unterschiedlichen Lösungsmittelanteilen sowie die elektrische Charakterisierung der daraus hergestellten homogenen Referenzkatalysatorschichten und EPD-Schichten.

Analyse der Dispersionsstabilität:

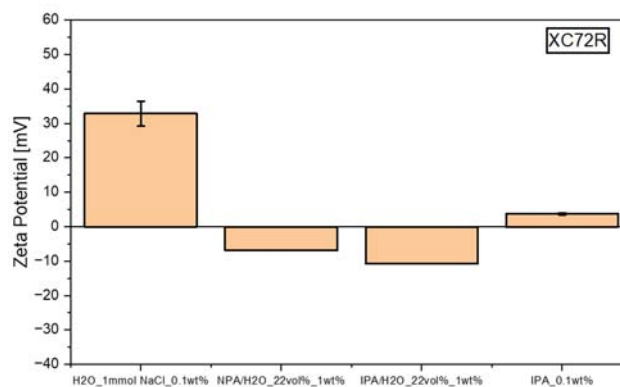


Abbildung 9 Einfluss verschiedener aliphatischer Alkohole auf das Zetapotential von XC72R.

Der Einfluss verschiedener niedermolekularer aliphatischer Alkohole auf die Stabilität Kohlenstoffdispersionen wurde mittels Zeta-Potenzialmessungen untersucht. Dabei wurde das Zetapotenzial in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Alkoholanteil bestimmt. In reinem Wasser erreicht das Zetapotenzial mit +32,82 mV einen Maximalwert, was auf eine gute Stabilisierung der Dispersion durch elektrostatische Abstoßung hinweist. Bei Zusatz von 22 Vol.-% n-Propanol (NPA/H₂O) kehrt die Ladung des Dispersionssystems ins Negative (-6,86 mV), ebenso bei einem entsprechenden Anteil Isopropanol (IPA/H₂O, -10,75 mV). In reinem Isopropanol ist das Zetapotenzial geringfügig positiv (+3,70 mV). Diese Ergebnisse zeigen, dass ein steigender Alkoholanteil die elektrostatische Stabilität der Dispersion reduziert und sogar eine Ladungsumkehr hervorrufen kann. Die Ursache liegt in der

veränderten Polarität des Lösungsmittels und der damit verbundenen Wechselwirkung zwischen Ionomer- und Katalysatorpartikeln. Zur weiteren Untersuchung wurden Nafion-117-Membranen (180 µm) mit den hergestellten Katalysatorschichten beschichtet, gerollt, in deionisiertem Wasser konditioniert und im nassen Zustand montiert. Nach dem Trocknen zeigten die Schichten eine glatte Oberfläche und waren für elektrische Messungen geeignet.

Tabelle 1 Übersicht der Probenliste für die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit von Schichten.

Schicht	Träger	BET [m ² /g]	Spannung [V]	Zeit [min]	Dicke [µm]
V60_15_1	XC72R	232	60	15	20
V60_15_2	XC72R	232	60	15	20
V80_15	XC72R	232	80	15	25
V100_7	XC72R	232	100	7	30
K60_15	Ketjen Black 300	800	60	15	20
K80_15	Ketjen Black 300	800	80	15	25
K100_7	Ketjen Black 300	800	100	7	30

Für die elektrochemische Charakterisierung wurden die mit Katalysatorschichten versehenen PEM-Membranen zunächst angefeuchtet, in die Messzelle eingebaut und anschließend im montierten Zustand getrocknet, um eine glatte und ebene Oberfläche der Probe zu gewährleisten.

Jede Probe wurde anschließend an zwei unterschiedlichen Positionen untersucht. Dabei kamen zwei elektrochemische Messmethoden – Gleichstrommessung (DC) und Wechselstromimpedanzspektroskopie (AC/EIS) – zum Einsatz. Sämtliche Messungen wurden unter Raumtemperaturbedingungen durchgeführt, wobei jede Einzelmessung pro Position und Methode dreimal wiederholt wurde, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen.

Tabelle 2 Übersicht der Probenliste für die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit von Schichten.

Schicht	Träger		BET [m ² /g]	Spannung [V]	Zeit [min]	Dicke [µm]	Beladung [mg/cm ²]
K6_10_24	Ketjen 600	Black	1250	60	10	5,6	1,74
K6_15_10	Ketjen 600	Black	1250	60	15	8,5	1,18
K6_15_24	Ketjen 600	Black	1250	60	15	7	1,56
K3_15_8	Ketjen 300	Black	800	60	15	8,5	1,5
K3_15_24	Ketjen 300	Black	800	60	15	7,5	1,42
K3_20_8	Ketjen 300	Black	800	60	20	9	1,43
K3_20_24	Ketjen 300	Black	800	60	20	8	1,43

Elektrische Charakterisierung der Schichten:

Die Schichten wurden an zwei verschiedenen Positionen mittels zweier elektrischer Messverfahren (DC und AC/EIS) charakterisiert. Jede Messung wurde dreifach wiederholt, um eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

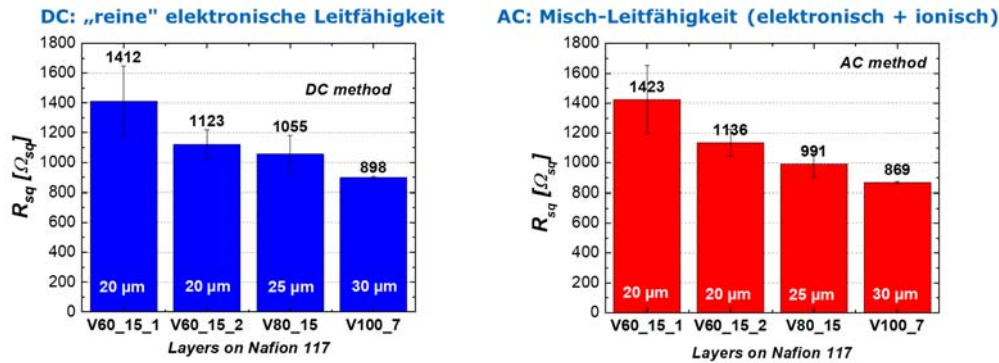


Abbildung 10 Elektrische Leitfähigkeit von XC72R + Ionomer Schichten (Nicht auf Schichtdicke normiert).

Die Messergebnisse zeigen, dass der spezifische Flächenwiderstand (R_{sq}) mit zunehmender Schichtdicke deutlich abnimmt. Gleichzeitig nimmt auch die Standardabweichung der Messwerte bei dickeren Schichten ab, was auf eine verbesserte Homogenität und Reproduzierbarkeit der Schichtbildung hinweist. Die Proben V60_15_1 und V60_15_2, die unter identischen Abscheidebedingungen hergestellt wurden, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der Messergebnisse. Die Vergleichsmessungen mittels Gleichstrom- (DC) und Wechselstromverfahren (AC/EIS) ergaben konsistente Resultate, sodass beide Methoden als zuverlässig und gegenseitig validierend bewertet werden können. Es ist zu beachten, dass alle Messungen unter Raumbedingungen (Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit) durchgeführt wurden. Entsprechend ist die protonische Leitfähigkeit der Schichten in diesem Zustand sehr gering, was bei der Interpretation der absoluten Leitfähigkeitswerte berücksichtigt werden muss.

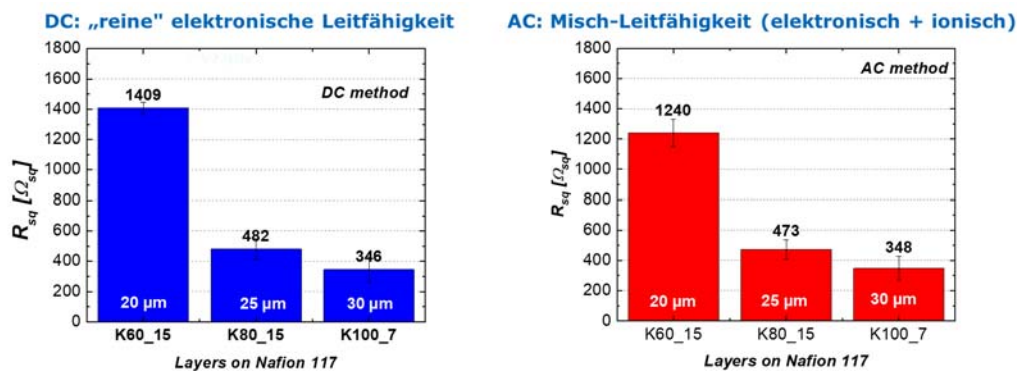


Abbildung 11 Elektrische Leitfähigkeit von KetjenBlack + Ionomer Schichten (nicht auf die Schichtdicke normiert).

Für die auf Ketjen Black 300 und Vulcan XC72R basierenden Katalysatorschichten wurde ein deutlicher Einfluss der Schichtdicke auf den spezifischen Flächenwiderstand (R_{sq}) beobachtet. Mit zunehmender Schichtdicke nahm R_{sq} kontinuierlich ab, was auf eine verbesserte elektrische Vernetzung der leitfähigen Partikel innerhalb der Schichtstruktur hinweist. Bei einer Schichtdicke von etwa 20 µm zeigten die Ketjen- und Vulcan-basierten Schichten vergleichbare R_{sq} -Werte. Bei größeren Schichtdicken beziehungsweise höheren Abscheidespannungen jedoch fiel R_{sq} bei Ketjen Black 300 deutlich stärker ab als bei Vulcan XC72R. Dieses Verhalten lässt auf Unterschiede in der Partikelmorphologie und der resultierenden Netzwerkbildung schließen, die den Elektronentransport innerhalb der Schicht beeinflussen. Die durchgeführten Gleichstrom- (DC) und Wechselstrommessungen (AC/EIS) lieferten übereinstimmende Ergebnisse, was eine hohe Zuverlässigkeit der Messergebnisse und eine gute Reproduzierbarkeit der Messmethoden bestätigt.

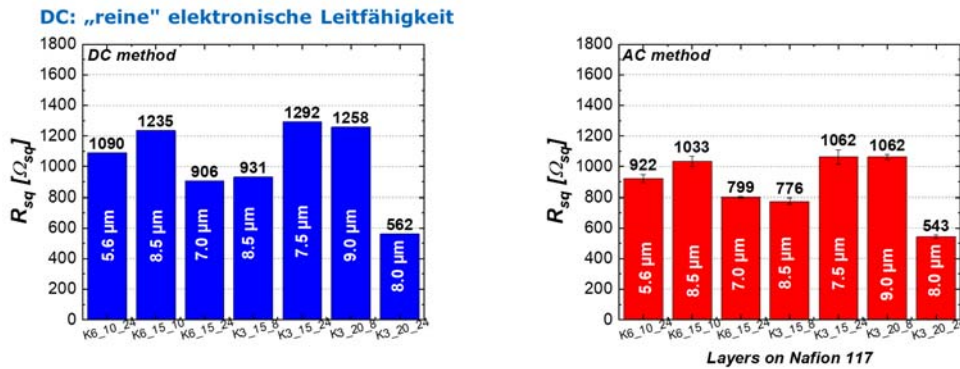


Abbildung 12 Elektrische Leitfähigkeit von KetjenBlack + Ionomer Schichten (nicht auf die Schichtdicke normiert).

Für die neu hergestellten Katalysatorschichten mit geringerer Schichtdicke (6–9 µm) wurden spezifische Flächenwiderstände (R_{sq}) gemessen, die vergleichbar oder sogar niedriger sind als jene der dickeren Referenzschichten mit 20 µm. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass eine Reduktion der Schichtdicke nicht zwangsläufig zu einer Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit führt, sofern eine homogene Partikelvernetzung gewährleistet ist. Darüber hinaus ergaben die AC-Messungen (EIS) insgesamt geringere R_{sq} -Werte als die entsprechenden DC-Messungen. Dies lässt sich auf den zusätzlichen Beitrag der protonischen Leitfähigkeit des Ionomers und der Membran zurückführen, der bei Wechselstromsignalen wirksam wird. Weder die Variation der Abscheidezeit im Bereich von 10 bis 20 Minuten noch die Art des verwendeten Ketjen-Trägermaterials zeigten einen signifikanten Einfluss auf die gemessenen Widerstandswerte. Dies deutet darauf hin, dass innerhalb dieses Parameterbereichs die Schichtstruktur stabil bleibt und der elektrische Transport primär durch die intrinsischen Materialeigenschaften bestimmt wird.

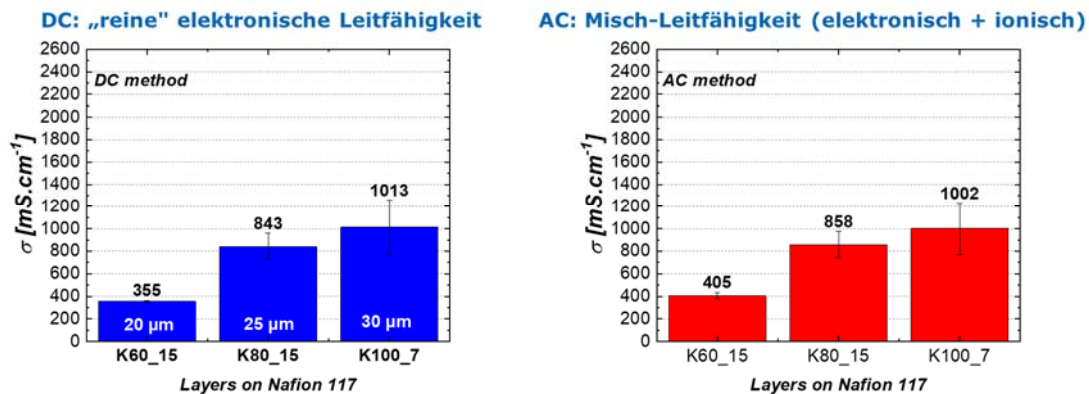


Abbildung 13 Spezifische Leitfähigkeit (KetjenBlack) DC- und AC-Methode (normiert auf die Schichtdicke).

Bei den auf Ketjen Black 300 basierenden Katalysatorschichten wurde beobachtet, dass die spezifische Leitfähigkeit mit zunehmender Schichtdicke beziehungsweise mit höherer Abscheidespannung ansteigt. Die zugrunde liegenden Ursachen dieses Effekts sind bislang nicht eindeutig geklärt. Möglicherweise führt die höhere Abscheidespannung zur Ausbildung dichter und gleichmäßiger Schichtstrukturen, wodurch der Kontakt zwischen den leitfähigen Partikeln verbessert und der Elektronentransport erleichtert wird.

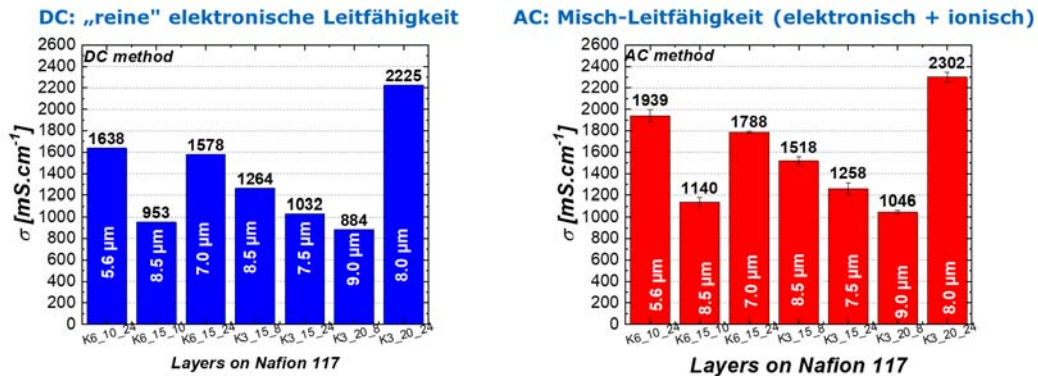


Abbildung 14 Spezifische Leitfähigkeit DC- und AC Methode (normiert auf die Schichtdicke).

Für die neuen, dünneren Katalysatorschichten (6–9 µm) wurden spezifische Flächenwiderstände ($R_s(q)$) ermittelt, die mit denen der 20 µm dicken Referenzschichten vergleichbar oder sogar geringer sind. Aus der Kombination des niedrigeren $R_s(q)$ und der etwa 2,5-fach geringeren Schichtdicke ergibt sich für die neuen K3_15-Schichten eine rund 3,2-fach höhere spezifische Leitfähigkeit im Vergleich zu den ursprünglichen K3_15-Schichten. Die mit Wechselstrom durchgeführten EIS-Messungen zeigen insgesamt höhere spezifische Leitfähigkeiten als die DC-Messungen, was analog zu den niedrigeren $R_s(q)$ -Werten zu sehen ist. Dies ist auf den zusätzlichen Beitrag der protonischen Leitfähigkeit des Ionomers und der Membran bei AC-Anregung zurückzuführen, der bei reinen DC-Messungen nur eingeschränkt erfasst wird. Für Nafion-basierte Katalysatorschichten mit unterschiedlichen Trägern zeigten sich folgende charakteristische Trends:

- Vulcan XC72R: Der spezifische Flächenwiderstand ($R_s(q)$) nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab, ebenso die Standardabweichung der Messwerte. Zwei unter identischen Bedingungen hergestellte Proben (V60_15_1 und V60_15_2) zeigten übereinstimmende Ergebnisse. DC- und AC-Messungen lieferten vergleichbare Resultate.
- Ketjen Black 300: Auch hier verringert sich $R_s(q)$ mit zunehmender Schichtdicke. Bei einer Schichtdicke von 20 µm erreichen Ketjen- und Vulcan-Schichten ähnliche $R_s(q)$ -Werte, jedoch fällt der Widerstand bei Ketjen bei weiter wachsender Dicke bzw. höherer Abscheidenspannung stärker ab als bei Vulcan XC72R. Die Ergebnisse aus DC- und EIS-Messungen stimmen gut überein.

Schlussfolgerungen aus den elektrischen Untersuchungen:

Die spezifische Leitfähigkeit der mit Vulcan XC72R hergestellten Schichten zeigt eine weitgehende Unabhängigkeit von der Schichtdicke. Im Gegensatz dazu steigt die spezifische Leitfähigkeit der Ketjen-Black-Schichten mit zunehmender Schichtdicke bzw. mit höherer Abscheidenspannung signifikant an. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Leitfähigkeitsmechanismen in Ketjen-basierten Katalysatorschichten stärker von der Netzwerkbildung zwischen Partikeln und Ionomer beeinflusst werden als in den Vulcan-basierten Systemen.

1.5 Arbeitspaket 5: EPD-Schichten mit Zusammensetzungsgradienten (FE1)

Die in den AP 2 und 3 ermittelten Zusammenhänge zwischen Abscheidparametern und Schichtzusammensetzung stellen die Datenbasis dar, mit der sich Schichteigenschaften planen und programmieren lassen. Sie wurde durch entsprechende Variation von Badspannung, Pulsparametern und Taktzeiten genutzt, um gradierte Schichten bezüglich der Zusammensetzung zu erzeugen. Da die Tests in MEAs bei der FE 2 hinreichend große Membranflächen benötigen, wurde die elektrophore-

tische Abscheidenzelle zunächst aufskaliert. Nach Einweisung der Projektmitarbeiterin in die vorhandenen 3D-Druck-Einrichtungen der FH Münster („Maker Space“) konnten die neuen Zelltypen dann selbstständig designt und erzeugt werden. Zur vollständigen Nutzung des aus den vorherigen Untersuchungen verfügbaren Parameterraums wurde von einfachen DC-Abscheidungen auf gepulste Verfahren umgestellt – beginnend mit einfachen linearen Rampen der Badspannung, gefolgt von einfachen Rechteckpulsen zwischen der Nulllinie und der eingestellten Badspannung. Dabei wurden unterschiedliche Pulsfrequenzen und „duty cycle“ (an/aus-Verhältnisse) erprobt. In diesem Zusammenhang kamen sowohl Dispersionen reiner Kohlenstoffträger als auch kommerzieller Katalysatorpulver zum Einsatz. Da aus den vorherigen Versuchen bekannt war, dass Badspannungen von 60 V bei Elektrodenabständen von 1 cm reproduzierbar zu den besten Ergebnissen führten, wurden Rampen über die unter diesen Randbedingungen typischen Abscheideweiten programmiert, sowohl absteigend als auch aufsteigend, wie in der folgenden Abbildung dargestellt:

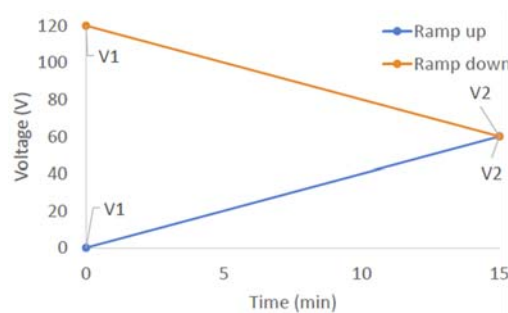


Abbildung 15 Abscheidungen mit Gradienten der Badspannung – aufwärts oder abwärts mit Ziel 60 V

Bezüglich der Morphologie der Schichten zeigte sich in diesen Arbeiten, dass Rampen der Badspannung, die mit kleinen Spannungen beginnen, eher dünne und unregelmäßig geformte Abscheidungen erzeugen. Beginnt man dagegen mit hohen Badspannungen, die während des Beschichtungsprozesses abnehmen, erhält man ein viel homogeneres Produkt.

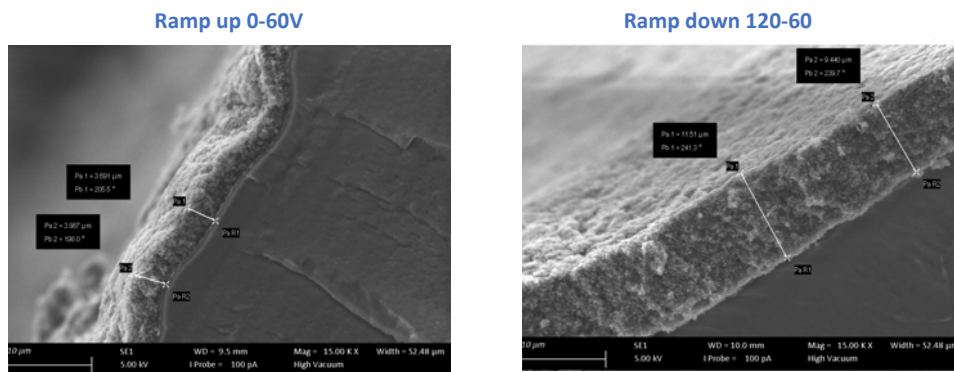


Abbildung 16 Katalysatorschichten durch Abscheidung unter Nutzung unterschiedliche Gradienten in der Badspannung. Skalierungsbalken: 10 Mikrometer

Diese Umstände deuten darauf hin, dass die primäre Katalysator-Schicht auf der elektronisch zunächst nicht leitfähigen Membran besonders dann gut haftend abgeschieden wird, wenn hohe Badspannungen vorliegen; die weiteren Lagen können sich dann auf dieser nun elektronisch leitfähigen ersten Schicht offenbar leichter niederlegen. Diese Beobachtung deckt sich mit dem Modell von Falk [7], in dem während der EPD über einer permselektiven Membran laterale Feldgradienten auftreten, die zu elektroosmotischer Strömung über und in die nicht leitfähigen Bereiche der Membran führen, so dass in der Folge auch dort Abscheidung erfolgen kann. Diese Vorgänge sind um so intensiver, je größer die Feldstärke in der Nachbarschaft der Membran ist. Eine große Feldstärke zu Beginn des

Abscheideprozesse sorgt so für die homogene Belegung mit einer dann leitfähigen Schicht, auf der die weitere Abscheidung erfolgen kann. Ist die Feldstärke zu Beginn des Prozesses dagegen eher zu niedrig, erfolgt lediglich Abscheidung auf den ionenleitenden Kanälen, von denen aus dann weiteres eher ungleichmäßiges Schichtwachstum erfolgt. Aus den EDX-scans und EDX-maps der unter *ramping*-Bedingungen abgeschiedenen Schichten ergab sich, dass unabhängig von den Abscheidetails Platin gleichmäßig verteilt vorliegt (also keine Umverteilung der Platin-Nanopartikel erfolgt), der Fluor-Gehalt aber (der vor allem mit dem Ionomer-Gehalt korreliert), stets einen Gradienten aufweist, der von der Membran-Seite (hoher Gehalt) zur Oberfläche (niedrigerer) Gehalt weist, also in die erwünschte Richtung. Im Ergebnis heißt das, dass die mit Pt belegten Kohlenstoffpartikel des Elektrokatalysators sich unter EPD nicht verändern, sondern aus der Dispersion heraus als Einzelpartikel in der wachsenden Schicht abscheiden. Es ist daher zu erwarten, dass die elektrokatalytische Aktivität der Partikel selbst nicht beeinflusst wird. Der F-Gehalt der Schicht hat dagegen zwei Quellen: einerseits tragen die Katalysatorpartikel auf ihrer Oberfläche adsorbiertes Ionomer teilweise in die Schicht ein, aber andererseits wird auch freies Ionomer aus der Dispersion heraus als Co-Abscheidung eingebaut. Da die elektrophoretische Mobilität der kleineren Polymerpartikel höher sein dürfte als die der größeren und erheblich massiveren Katalysatorpartikel, ist eine Veränderung der Einbauverhältnisse je nach Feldstärke zu erwarten – und wird auch beobachtet. Damit ist eines der wesentlichen Projektziele dokumentiert worden, nämlich die EPD-basierte Erzeugung von Elektrokatalysatorschichten mit Gradienten der Zusammensetzung in einem einzigen Abscheideschritt.

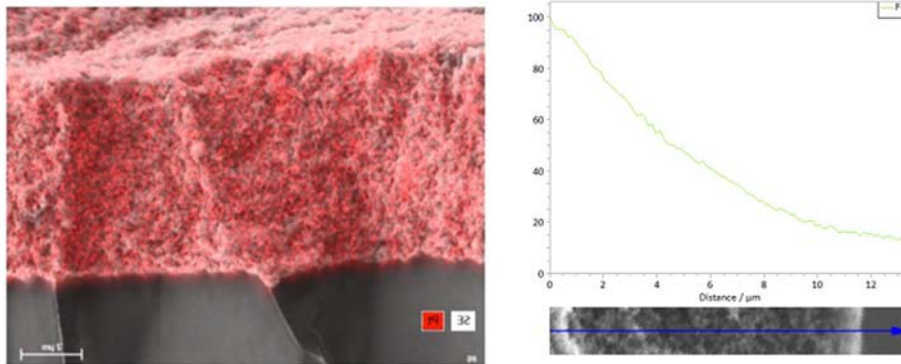


Abbildung 17 Links: Gleichmäßige Pt-Verteilung in der abgeschiedenen Schicht; rechts: Ionomer-Gradient, dargestellt an Hand des F-Profiles in der Schicht (linke Seite: Membran, rechte Seite: Oberfläche).

Weitere Versuche, in denen die Spannungsgradienten durch Pulse unterschiedlicher Frequenz und unterschiedlicher Dauer ersetzt wurden, führten allerdings weder zu einer systematischen und signifikanten Veränderung der Morphologie noch zu einer offensichtlichen Gradierung der entstehenden Schichten. Der bei diesen Versuchen überprüfte Parameterraum erstreckte sich über den Frequenzbereich 1-100 Hz, *duty cycles* zwischen 25 und 75%, und jeweils bei Badspannungen aus dem Bereich der in Gradientenversuchen erfolgreichen *ramping*-Experimente (60-80V). Im Hinblick auf das eigentliche Projektziel (Erzeugung und Testung gradierter Schichten) wurden diese Ansätze daher nicht weiter verfolgt; es bleibt aber festzuhalten, dass durch Variation der Badspannung während der Abscheidung Gradienten erzeugt werden können.

1.6 Arbeitspaket 6: EPD-Schichten mit Porositätsgradienten (FE1)

Ergänzend zu AP 5 wurde versucht, Gradienten der Porosität durch Gradierung der Abscheidparameter einzustellen. Die dazu erforderliche Datenbasis ist insbesondere im AP2 erhoben worden. In der Literatur beschriebene Verfahren zur exakten Bestimmung von Porositäten erfordern allerdings die Präparation von vollständig ebenen Querschnitten, wenn verlässliche Daten ermittelt werden sollen. Eine quantitative Auswertung der Porosität konnte innerhalb der Projektlaufzeit nicht realisiert

werden, da kein hinreichend häufiger Zugriff auf die erforderlichen Verfahren zur metallographischen Aufarbeitung oder ein FIB-System realisiert werden konnten (siehe AP3). Eine quantitative Bestimmung von Porositätsgradienten in den gradierten Schichten konnte daher nicht durchgeführt werden. Im Hinblick auf die in AP 5 vorgestellten Ergebnisse ist aber davon auszugehen, dass neben dem Ionomergehalt auch die Porosität einen Gradienten aufweist, allerdings wie erwünscht in umgekehrter Richtung: dichtere Schichten in der Nähe der Membran, porösere Schichten auf der Oberseite, wenn die Rampe der Badspannung „abwärts“ eingestellt wird. Indirekt sollte ein solches Verhalten in den Leistungskurven bei hoher Stromdichte erkennbar sein, da ein positiver Porositätsgradient relativ zur Membran den Transport der gasförmigen Edukte und Produkte erleichtern sollte.

1.7 Arbeitspaket 7: CCM- und MEA-Präparation aus Referenz- und EPD-Katalysatorschichten (FE2)

Referenz-MEAs wurden mittels eines standardisierten Ultraschallsprühverfahrens hergestellt und anschließend elektrochemisch charakterisiert. Dabei wurde ausschließlich das Transfer- bzw. Decal-Verfahren eingesetzt, bei dem die Katalysatorschicht zunächst auf ein Trägermaterial aufgebracht und anschließend auf die Membran übertragen wird. Die so erzeugten Referenz-MEAs dienen als Vergleichsbasis für die von FE1 mittels elektrophoretischer Abscheidung hergestellten Katalysatorschichten, um Unterschiede in Struktur, Leitfähigkeit und elektrochemischer Performance systematisch bewerten zu können.

Tabelle 3 Übersicht der Probenliste für die in-situ elektrochemische Charakterisierung von referenzen MEAs und aus EPD.

MEAs	Kathode	Abscheidungsmodus	Kathode-Katalyst	Kathode-Ionomer	PEM
M4567	1L: 60V 15min	Constant Spannung U	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion 117
M4568	2L: 60V 15min	Constant Spannung U	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion 117
M4569	3L: 60V 20min	Constant Spannung U	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion 117
M4564	4L: 60V 20min	Constant Spannung U	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion 117
M4565	5L: 80V 20min	Constant Spannung U	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion 117
M4566	6L: 80V 20min	Constant Spannung U	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion 117
M4576	Referenz MEA_Ka: 100 µgPt/cm ²	Standard Decal	Tanaka_TEC10V50E	Aquivion D83-24B_830EW	Nafion 117
M4577	Referenz MEA_Ka: 100 µgPt/cm ²	Standard Decal	Tanaka_TEC10V50E	Aquivion D83-24B_830EW	Nafion 117
M4578	Referenz MEA_Ka: 200 µgPt/cm ²	Standard Decal	Tanaka_TEC10V50E	Aquivion D83-24B_830EW	Nafion 117
M4579	Referenz MEA_Ka: 200 µgPt/cm ²	Standard Decal	Tanaka_TEC10V50E	Aquivion D83-24B_830EW	Nafion 117
M4881	1L: 90V_50V_2V/min_20min	Constant U scan rate	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion 117
M4882	2L: 90V_50V_2V/min_20min	Constant U scan rate	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion 117
M4883	3L: 80V_40V_1.6V/min_25min	Constant U scan rate	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion 117

M4884	4L: 80V_40V_1.6V/min_25min	Constant U scan rate	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion 117
M4885	5L: 100V_60V_2.7V/min_15min	Constant U scan rate	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion 117
M4886	6L: 100V_60V_2.7V/min_15min	Constant U scan rate	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion 117
M4858	8L: 90V_5min_40V_25min_Ka: 96 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$	U1(5 min)-U2(x min)	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion HP
M4857	9L: 90V_5min_40V_25min_Ka: 90 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$	U1(5 min)-U2(x min)	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion HP
M4856	10L: 90V_5min_40V_25min_Ka: 154 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$	U1(5 min)-U2(x min)	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion HP
M4855	11L: 90V_5min_40V_20min_Ka: 110 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$	U1(5 min)-U2(x min)	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion HP
M4854	12L: 90V_5min_40V_20min_Ka: 89 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$	U1(5 min)-U2(x min)	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion HP
M4853	13L: 90V_5min_40V_20min_Ka: 71 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$	U1(5 min)-U2(x min)	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion HP
M4852	14L: 80V_5min_60V_15min_Ka: 104 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$	U1(5 min)-U2(x min)	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion HP
M4859	15L: 80V_5min_60V_15min_Ka: 149 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$	U1(5 min)-U2(x min)	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion HP
M4860	16L: 80V_5min_60V_15min_Ka: 138 $\mu\text{gPt}/\text{cm}^2$	U1(5 min)-U2(x min)	Tanaka_TEC10V50E	Nafion 1100EW	Nafion HP

Tabelle 4 Messparameter für die in-situ elektrochemische Charakterisierung der referenzen- und EPD MEAs.

Pol-Kurve	P [bar abs]	T [°C]	$\Lambda = \lambda c$	RHc [%]	RHa [%]
1	2,5	80	5	70	70
2	2,5	80	3	15	70
3	2,5	80	2	0	70
4	2,5	80	5	100	100

1.8 Arbeitspaket 8: Tests und Charakterisierung von MEAs aus EPD-Schichten unter PEMFC-Betrieb (FE2)

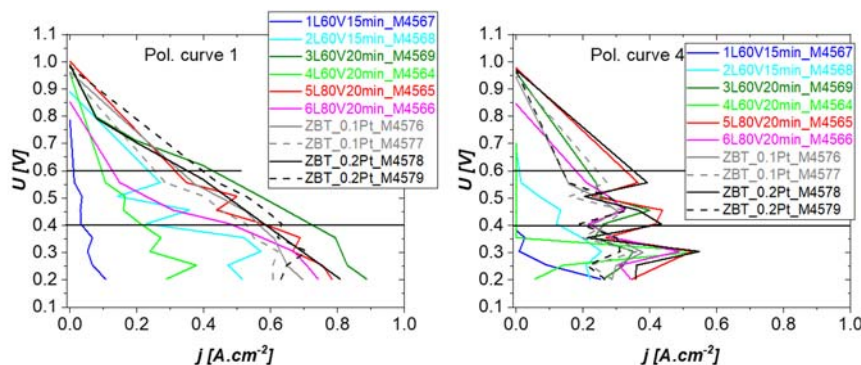


Abbildung 18 U/j-Kennlinien der referenzen- und EPD MEAs unter Pol 1 und Pol 4 Bedingungen.

Die Leistungsfähigkeit der untersuchten Proben in der PEM-Brennstoffzelle wurde anhand von Polarisationskurven bewertet. Die Messungen erfolgten unter zwei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Pol1 und Pol4), deren Parameter in Tabelle 1 zusammengefasst sind. Die so gewonnenen Polarisationsdaten ermöglichen eine Einschätzung der Effizienz der verschiedenen MEAs und ihres Potenzials im Vergleich zur Referenz. Unter den Pol1-Messbedingungen zeigen die Polarisationskurven deutliche Unterschiede im Leistungsverhalten der Proben. Besonders die MEA4569 (3L60V20min) erreicht die höchste Performance und übertrifft dabei sogar die Referenz-MEA. Dies weist darauf hin, dass die spezifischen Herstellungsparameter dieser MEA die elektrochemischen

Prozesse in der PEMFC besonders begünstigen, was sich in einer optimierten Katalysatorschichtstruktur und einem verbesserten Reaktionsverlauf widerspiegelt.

Unter den verschärften bzw. geänderten Betriebsbedingungen von Pol4 verändert sich das relative Leistungsverhalten der Proben. In diesem Fall zeigt die Referenz-MEA insgesamt bessere Ergebnisse als die neu entwickelten Proben, wengleich MEA4569 (3L60V20min) weiterhin die leistungsstärkste der von FE1 hergestellten MEAs bleibt. Dies deutet darauf hin, dass die vorteilhaften Eigenschaften dieser MEA auch unter modifizierten Betriebsbedingungen wirksam bleiben, die Referenzprobe unter Pol4 jedoch ein noch höheres Leistungsniveau erreicht.

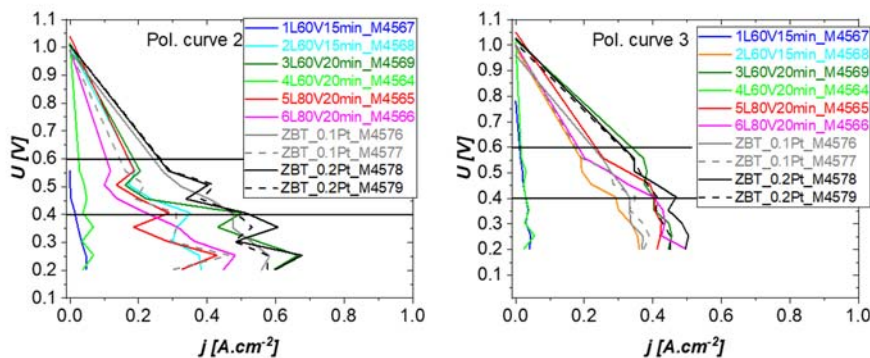


Abbildung 19 U/j-Kennlinien der referenzen- und EPD MEAs (konstant Spannung U Modus) unter Pol 2 und Pol 3 Bedingungen.

Unter den Pol2-Messbedingungen zeigen die Polarisationskurven einen ähnlichen Verlauf wie unter Pol4, wobei die Referenz-MEAs insgesamt höhere Leistungen erzielen als die neu entwickelten Proben. Innerhalb der von FE1 gefertigten MEAs bleibt jedoch die Probe MEA4569 (3L60V20min) die leistungsstärkste Variante. Bei den Pol3-Messbedingungen erreicht MEA4569 (3L60V20min) eine mit der Referenzprobe vergleichbare Performance. Dieses Ergebnis ist besonders vielversprechend, da es darauf hinweist, dass diese MEA unter bestimmten Betriebsbedingungen ein mit etablierten Referenzmaterialien gleichwertiges Leistungsniveau erzielen kann. Dies lässt auf eine vorteilhafte Materialzusammensetzung und/oder eine optimierte Elektroden- und Katalysatorschichtstruktur schließen, die zu einer effizienten Reaktionsführung in der PEM-Brennstoffzelle beitragen.

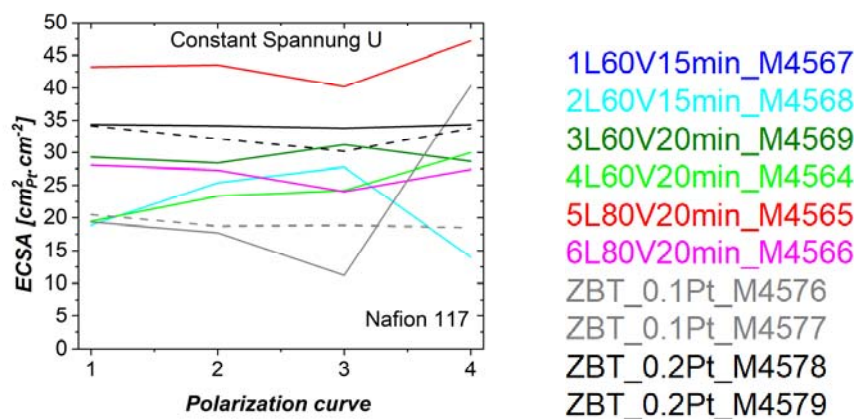


Abbildung 20 Elektrochemische aktive Oberfläche der referenzen- und EPD MEAs (konstant Spannung U Modus) unter Pol 1-4 Bedingungen.

Die Referenz-MEAs (Abb. 12) mit einer Pt-Beladung von $200 \mu\text{gPt}\cdot\text{cm}^{-2}$ weisen eine um den Faktor 1,75 höhere ECSA ($\text{cm}^2\text{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$) auf als die Referenz-MEAs mit $100 \mu\text{gPt}\cdot\text{cm}^{-2}$. Obwohl die elektrochemisch abgeschiedenen MEAs ebenfalls eine Pt-Beladung von etwa $100 \mu\text{gPt}\cdot\text{cm}^{-2}$ besitzen, zeigen sie durchgängig höhere ECSA-Werte als die ZBT-Referenz-MEAs (Decal) mit $100 \mu\text{gPt}\cdot\text{cm}^{-2}$.

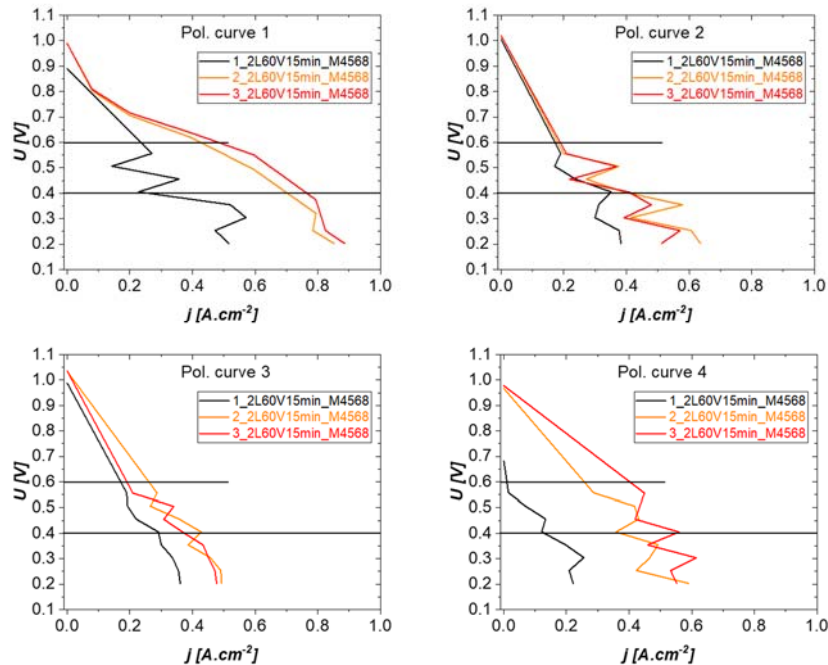


Abbildung 21 Aktivierungsverhalten der EPD-MEAs unter Pol 1-4 Bedingungen.

Ein zentrales Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung der erforderlichen Aktivierungsdauer der MEAs im Teststand vor der Aufnahme der Polarisationskurven. Die Ergebnisse zeigen, dass die notwendige Aktivierungszeit maßgeblich von der verwendeten Membran abhängt. In der vorliegenden Studie kam die vergleichsweise dicke Membran Nafion 117 zum Einsatz, die aufgrund ihrer größeren Dicke eine verlängerte Einfahr- bzw. Konditionierungsphase der MEAs erfordert, bis ein stabiler Betriebszustand erreicht ist. Dieser Zusammenhang lässt sich in den aufgezeichneten Kennlinienverläufen deutlich erkennen. Um den Einfluss der Membrandicke auf den Aktivierungsprozess weiter zu quantifizieren und die Einfahrzeiten zu reduzieren, sind in einem nächsten Schritt ergänzende Versuche mit dünneren Membranen geplant. Ziel ist es, den Aktivierungsprozess zu optimieren und damit die Test- und Betriebsprozesse effizienter zu gestalten.

1.9 Arbeitspaket 9: Iterative CCM-Optimierung (FE1 und FE2)

Während der Projektlaufzeit konnten MEAs bereitgestellt werden, die entweder unter DC-Bedingungen oder mit Rampen der Badspannungen erzeugt wurden. Da einige dieser Proben bereits Polarisationskurven aufwiesen, die insbesondere bei hohen Stromdichten das erwünschte Verhalten zeigten, wurde der Fokus nicht auf die Optimierung der Einzelschritte gelegt, sondern auf Skalierbarkeit und Übertrag auf möglichst viele unterschiedliche Membrantypen. Die bei Projektplanung eingeplanten iterativen Schritte zum Auffinden geeigneter Abscheidebedingungen auf Ebene der MEAs konnten daher weitgehend übersprungen werden.

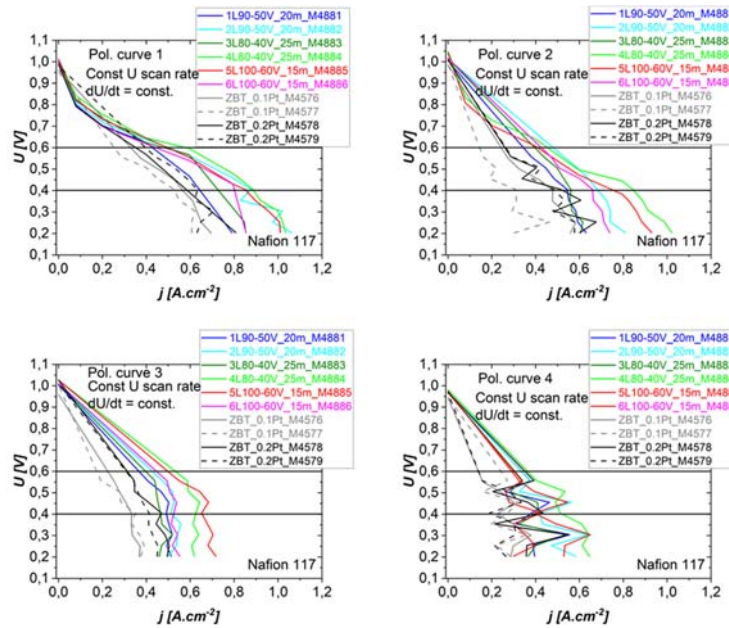


Abbildung 22 U/j-Kennlinien der EPD-MEAs (Konstante U Scanrate dU/dt) unter Pol 1-4 Bedingungen.

Bei den unter konstantem Spannungs-Scan ($dU/dt = \text{const.}$, „constant scan rate“) (Abb. 14) elektro-phoretisch abgeschiedenen MEAs zeigen alle Proben durchgängig höhere U/j-Kennlinien (d. h. höhere Zellspannungen bei gleicher Stromdichte) als die Referenz-MEAs aus dem Decal-Prozess. Im direkten Vergleich der Abscheidemodi deutet sich zudem an, dass der „constant scan rate“-Modus für die Elektrophorese effektiver ist als der Modus mit konstanter Abscheidenspannung, da hier insgesamt die bessere Performance erreicht wird.

Die besten U/j-Kennlinien wurden unter den Testbedingungen von Pol curve 1 (Kathoden-Stöchiometrie 5, 70 % rF) und Pol curve 2 (Kathoden-Stöchiometrie 3, 15 % rF) gemessen. Demgegenüber fallen die Ergebnisse in Pol curve 4 schwächer aus; diese Kennlinie wurde jeweils zuerst aufgenommen, sodass die MEAs zu diesem Zeitpunkt vermutlich noch nicht vollständig aktiviert waren. Dies ist insbesondere plausibel, da als Membran Nafion 117 eingesetzt wurde ($\approx 175 \mu\text{m}$ Dicke), welches erfahrungsgemäß eine längere Einlauf-/Aktivierungsphase benötigt.

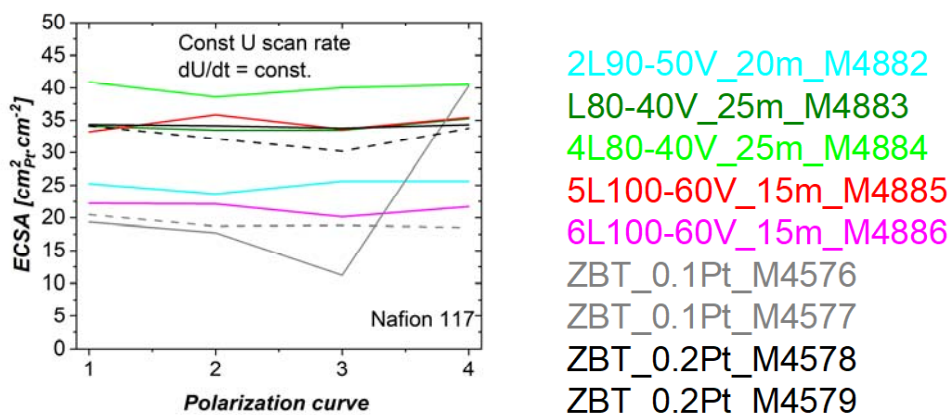


Abbildung 23 Elektrochemisch aktive Oberfläche der referenzen- und EPD MEAs (konstante Spannung Scanrate Modus, $dU/dt = \text{const}$) unter Pol 1, Pol 2, Pol 3 und Pol 4 Bedingungen.

Die ECSA-Auswertung (Abb. 15) zeigt einen klaren Unterschied zwischen den beiden Elektrophorese-Modi: MEAs, die unter konstantem Scanraten-Betrieb ($dU/dt = \text{const.}$) abgeschieden wurden,

weisen insgesamt höhere ECSA-Werte ($\text{cm}^2\text{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$) auf als MEAs, die unter konstanter Abscheidenspannung hergestellt wurden. Dies spricht für eine effektivere Ausbildung einer elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche bzw. eine günstigere Katalysatorschicht-Mikrostruktur beim „constant scan rate“-Ansatz. Auffällig ist zudem, dass die beiden MEAs mit der höchsten PEMFC-Performance (M4884: 4L80-40V, 25 min; und M4885: 5L100-60V, 15 min) gleichzeitig zu den Proben mit den höchsten ECSA-Werten gehören. Damit zeigt sich eine konsistente Korrelation zwischen hoher ECSA und verbesserter Zellperformance. Insgesamt deutet dies darauf hin, dass die Elektrophorese-Abscheidungsbedingungen im Modus „ $dU/dt = \text{const.}$ “ für die Herstellung der PEMFC-Kathode besser geeignet bzw. näher am Optimum sind als die Abscheidung unter konstanter Spannung.

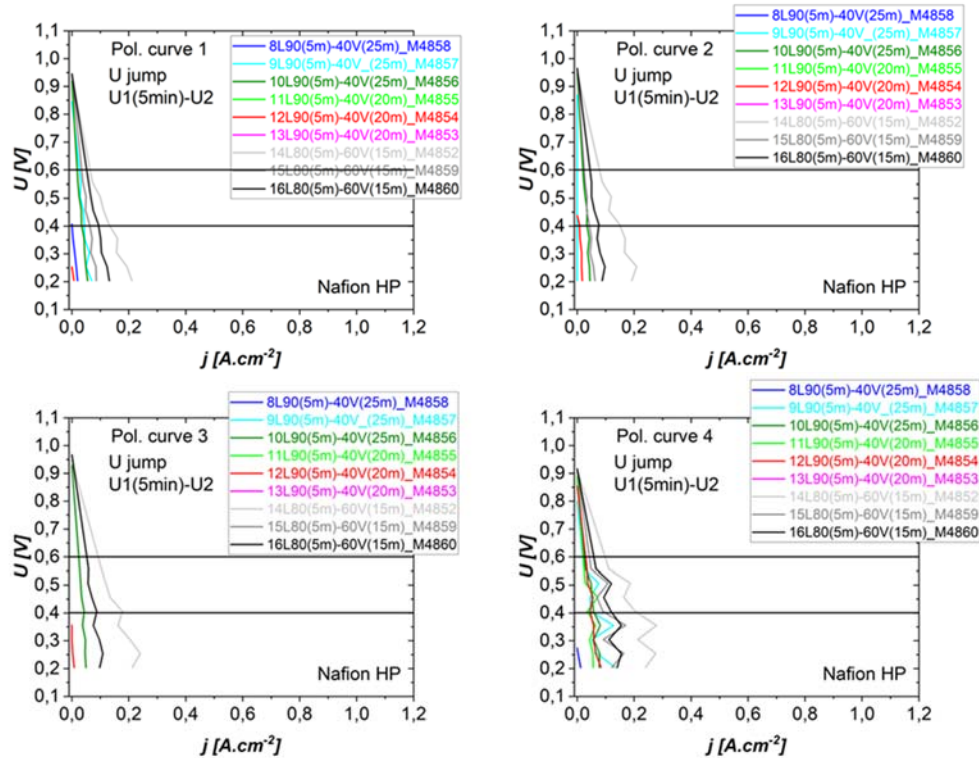


Abbildung 24 U/j-Kennlinien der EPD-MEAs („U jump“, d. h. U1 für 5 min und dann U2 für x min) unter Pol 1-4 Bedingungen.

Aufgrund der im Vergleich zu den Referenz-CCMs (Decal) verbesserten PEMFC-Performance der elektrophoretisch abgeschiedenen Kathoden auf Nafion 117 wurde die Elektrophorese im nächsten Schritt auch auf deutlich dünnere Membranen (Nafion HP, 20 μm Membrandicke) übertragen (Abb. 16). Hintergrund ist, dass Nafion 117 mit ca. 175 μm Membrandicke aufgrund der höheren ohmschen Verluste die erreichbare Stromdichte begrenzt; in den U/j-Kennlinien wird typischerweise bei $U = 0,2$ V eine Stromdichte von maximal etwa $1,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht. Bei den auf der dünnen Nafion-HP-Membran (ca. 20 μm) hergestellten MEAs, die elektrophoretisch im „U-jump“-Modus abgeschieden wurden, konnte dieser erwartete Performance-Vorteil jedoch nicht realisiert werden: Alle untersuchten MEAs liegen bei $U = 0,2$ V unter $0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dies deutet darauf hin, dass die Abscheidungsbedingungen im „U-jump“-Modus für die Kathodenstruktur auf dünnen Membranen nicht geeignet bzw. noch nicht optimiert sind (z. B. in Bezug auf Schichtmorphologie, Ionomerverteilung und Kontaktierung). Die bei 1 kHz bestimmten ohmschen Widerstände (überwiegend protonischer Anteil; Daten im Bericht nicht dargestellt) liegen für MEAs auf Nafion 117 sowohl bei elektrophoretischer Abscheidung als auch bei den Standard-Decal-Referenzen jeweils bei etwa $150 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Damit zeigt sich, dass die Elektrophorese die ohmschen Verluste gegenüber dem Decal-Prozess nicht erhöht. Bei den MEAs auf Nafion HP ist der 1-kHz-Widerstand trotz der ca. neunfach geringeren Membrandicke dagegen mit rund $500 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ deutlich höher. Dies deutet darauf hin, dass die Elektrophorese-Abscheidung auf der dünnen Membran zu einer ungünstigen Schicht-/Kontaktstruktur führt, z. B. durch eine zu tiefe Einlagerung von Pt/C in die Nafion-HP-Struktur und damit verschlechterte effektive

Protonenleitpfade bzw. Kontaktierung. Zur Einordnung möglicher Fehlerquellen wurden alle MEAs zusätzlich hinsichtlich H₂-Durchtritt (Daten im Bericht nicht dargestellt) sowie „Kurzschlussleitfähigkeit“ (elektronische Leitfähigkeit durch die MEA, Daten im Bericht nicht dargestellt) untersucht. Die Ergebnisse liegen insgesamt im unkritischen Bereich. Als Richtwerte wurde für Nafion 117 ein H₂-Durchtritt von $< 0,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (äquivalent) angesetzt (im Vergleich zu $< 2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei Nafion HP, 20 μm). Analog wurde für Nafion 117 eine Kurzschlussleitfähigkeit von $< 0,2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ als Zielwert definiert (im Vergleich zu $< 2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei Nafion HP, 20 μm). Damit lassen sich die beobachteten Leistungseinbußen der „U-jump“-MEAs nicht primär durch Membrandefekte (erhöhter Gasdurchtritt) oder elektrische Kurzschlüsse erklären, sondern sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Eigenschaften der elektrolytisch gebildeten Kathodenschicht unter diesen Abscheidebedingungen zurückzuführen.

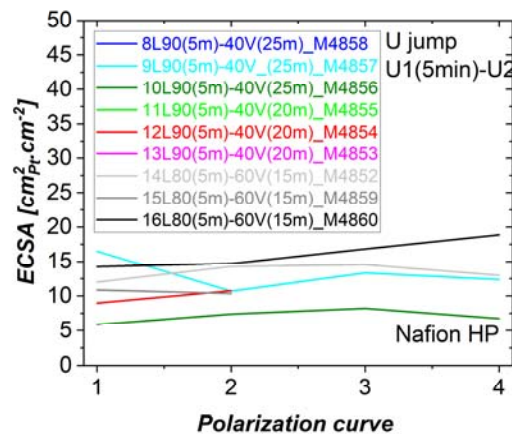


Abbildung 25 Elektrochemisch aktive Oberfläche der referenzen- und EPD MEAs („U-jump“, d. h. U1 für 5 min und dann U2 für x min) unter Pol 1, Pol 2, Pol 3 und Pol 4 Bedingungen.

Abbildung 17 zeigt, dass die im „U-jump“-Modus hergestellten MEAs auf Nafion HP (U1 für 5 min, anschließend U2 für x min) durchgängig sehr niedrige ECSA-Werte aufweisen. Diese geringe elektrochemisch aktive Oberfläche ist konsistent mit der ebenfalls niedrigen PEMFC-Performance in den U/j-Kennlinien: Beide Messgrößen deuten darauf hin, dass ein erheblicher Anteil des abgeschiedenen Pt unter Betriebsbedingungen nicht zur Reaktion beiträgt. Wichtig ist dabei, dass mittels μXRF (Tabelle 3) eindeutig Pt auf der Kathode nachgewiesen wurde ($71\text{--}154 \mu\text{gPt} \cdot \text{cm}^{-2}$, überwiegend im Bereich $90\text{--}100$ bzw. $150 \mu\text{gPt} \cdot \text{cm}^{-2}$). Damit ist die Ursache der schwachen Performance nicht eine zu geringe Pt-Beladung, sondern eine unzureichende elektrochemische Aktivierung/Anbindung des Pt an die Dreiphasengrenzfläche (Pt/C–Ionomer–Gas). Da die ECSA hier über H-Adsorption bestimmt wird (also ohne Diffusionslimitierung), spricht die niedrige ECSA besonders klar dafür, dass Pt zwar vorhanden ist, aber großteils nicht zugänglich bzw. nicht ausreichend ionisch kontaktiert ist.

Als plausible Erklärung ergibt sich, dass der „U-jump“-Abscheidemodus und/oder die zugehörigen Elektrophoresebedingungen für dünne Membranen (Nafion HP, $\sim 20 \mu\text{m}$) nicht geeignet bzw. noch nicht optimiert sind. Wahrscheinlicher als ein grundsätzlicher „Modus-Effekt“ ist eine Wechselwirkung mit der dünnen PEM: Pt/C-Partikel können bei Nafion HP leichter in/nahe die Membranstruktur eingebracht werden (z. B. teilweise „eingelagert“), sodass ein relevanter Anteil der Partikel nicht in einer funktionsfähigen Kathodenmikrostruktur mit ausreichender Porosität und Ionomerverteilung vorliegt. In der Konsequenz bleibt dieser Pt-Anteil „elektrochemisch inaktiv“ – sowohl in der ECSA-Messung als auch im realen Brennstoffzellenbetrieb. Damit stimmen ECSA- und U/j-Ergebnisse in ihrer Aussage überein. Über alle untersuchten Varianten ergibt sich eine konsistente Rangfolge der elektrochemischen Performance:

Konstante Scanrate (Nafion 117) > Konstante Spannung (Nafion 117) > „U-jump“ (Nafion HP).

Dies unterstreicht, dass die Elektrophorese grundsätzlich sehr vielversprechende Ergebnisse liefern kann – insbesondere im Modus mit konstantem Scan ($dU/dt = \text{const.}$) auf Nafion 117, wo gleichzeitig hohe ECSA und hohe PEMFC-Performance erreicht wurden. Gleichzeitig zeigen die Ergebnisse auf Nafion HP, dass die Methode bislang nicht auf PEMFC-relevante dünne Membranen optimiert ist. Für eine Übertragung auf dünne PEMs sind daher weitere Arbeiten erforderlich, insbesondere zur Anpassung der Abscheideparameter und zur gezielten Ausbildung einer katalytisch aktiven, porösen und gut ionomer-kontaktierten Kathodenstruktur.

1.10 Arbeitspaket 10: Bewertung von Skalierbarkeit und Industrierelevanz (FE1 und FE2)

Um die Skalierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wurden neue (zum Teil erst während der Projektlaufzeit verfügbare) Membrantypen untersucht, die teils erheblich dünner als traditionelle Typen sind, teils auch Stützelemente enthalten. Dabei stellte sich wie in den vorherigen Untersuchungen bereits erkannt heraus, dass jeder Typus seine eigene Optimierung bezüglich der Abscheideparameter benötigt. Vor allem muss auch darauf geachtet werden, dass nicht nur die unterstützende Kupferfolie vollständig mit der Membran in Kontakt ist und bleibt (insbesondere während der Abscheidung!), sondern dass vor allem bei größeren Abscheideflächen keine Feldgradienten lateral über der Membran auftreten. Dazu hat sich bewährt, die Kontaktierung der Metallfolie von allen erreichbaren Seiten her parallel vorzunehmen. Unter Berücksichtigung dieser Maßnahmen konnte gezeigt werden, dass der Übertrag auf andere Membrantypen und größere Membranflächen möglich ist, allerdings jeweils eigene Anstrengungen erfordert. Für die weitere Aufskalierung im industriellen Maßstab wird es dann entscheidend sein, die benötigte Katalysatordispersion im Betrieb kontinuierlich zu überwachen und gegebenenfalls aufzufrischen, damit unnötige Materialverluste vermieden werden können. Solche Auffrischungsverfahren gehörten nicht zum Projektumfang und sind daher nicht näher untersucht worden. Gegen Projektende stellte sich allerdings heraus, dass die erzielten Ergebnisse nicht nur für Niedertemperatur-Brennstoffzellen von Interesse sind, sondern auch in Elektrolyseuren insbesondere für die Wasserstoffherstellung von Bedeutung sein könnten. Die dort eingesetzten Membrantypen sind tendenziell eher denen ähnlich, die im Projekt zu Beginn überwiegend genutzt wurden, da im Elektrolyseur hohe mechanische Stabilität erforderlich ist. Industrierelevanz könnte daher zukünftig auch durch Übertrag der Ergebnisse auf die in der Wasser-Elektrolyse häufig genutzten Iridium-haltigen Katalysatorsysteme entstehen.

2 Verwendung der Zuwendung

Forschungseinrichtung 1 (FHM)

Aufwendungen für wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A) im zeitlichen Umfang von 27 Personenmonaten (PM) eingesetzt.

Aufwendungen für Gerätebeschaffungen (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):
waren nicht beantragt

Aufwendungen für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):

Die beantragten Untersuchungen mit Rasterelektrodenmikroskopie an Elektrodenschichten wurden beim Labor für Physik der Materialien durchgeführt (5.400€)

Forschungseinrichtung 2 (ZBT)

Aufwendungen für wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A) im Umfang von 25,65 PM eingesetzt.

Aufwendungen für Gerätebeschaffungen (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):
waren nicht beantragt

Aufwendungen für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):

ebenfalls nicht beantragt

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Alle durchgeführten Arbeiten entsprachen den im Projektantrag beschriebenen, begutachteten und bewilligten Arbeiten und Arbeitspaketen und waren insofern für den Projekterfolg notwendig und angemessen.

Dabei standen vor allem personalintensive experimentelle Arbeiten zur Präparation und Charakterisierung im Mittelpunkt, die durchgängig in den Laboratorien der FH Münster stattfanden. Entsprechend finden sich in der Übersicht zur Verwendung der Zuwendung hauptsächlich Ausgaben für qualifiziertes wissenschaftliches Personal, ohne das die Arbeiten nicht möglich gewesen wären. Abgesehen von Verbrauchsmaterialien und Verschleißteilen, die überwiegend durch die pauschalisierte Zuwendung finanziert wurden, wurden keine neuen Geräte für die Projektdurchführung angeschafft. Lediglich die eingesetzte Elektronenmikroskopie musste als Leistung Dritter aus den Projektmitteln beglichen werden. Projektbedingte Reisekosten sowie Konferenzgebühren wurden aus der entsprechenden Pauschale gedeckt. Die Nutzung der 3D-Druckanlagen im „MakerSpace“ der FH Münster konnte unentgeltlich erfolgen, und die zusätzlich angefallenen Ausgaben für die APCs einer Open-Access-Publikation wurden durch den Publikationsfonds der FH Münster übernommen.

4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Als wesentliches Projektergebnis ist festzuhalten, dass elektrolytische Abscheidung erstmalig als Methode zur Herstellung von Elektrokatalysatorschichten direkt auf einer ionenleitenden Membran demonstriert und etabliert wurde. Zelldesign, Elektrodenauswahl, Dispersionsherstellung und der Parameterraum für Abscheidungen wurden dokumentiert und stehen für Anwender und die Weiterentwicklung zur Verfügung. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Natur der abgeschiedenen Schichten durch Kontrolle der elektrischen Abscheidparameter einstellbar ist, insbesondere hinsichtlich der Einstellung von Konzentrationsgradienten. Damit ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten, die entweder die Leistungssteigerung bei gleichzeitig reduziertem Edelmetall- und Ionomer-Einsatz zum Ziel haben oder aber auch die Kostenreduktion durch Prozessvereinfachung anstreben. Neben der bei Projektbeantragung ausschließlich ins Auge gefassten Anwendung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen eröffnen sich mit den Projektergebnissen auch Einsatzmöglichkeiten in Elektrolyseuren, etwa für die Wasserstoffherzeugung. Da derzeit sowohl im Bereich der Brennstoffzellenkomponenten als auch der Elektrolyseurkomponenten eine Reihe von KMU als Lieferant spezieller Bauteile vertreten ist (teils im projektbegleitenden Ausschuss repräsentiert), ergeben sich mit den im Projekt erzielten Ergebnissen neue Möglichkeiten, die jeweilige Technologieführerschaft zu festigen bzw. neu aufzubauen. Noch ist nicht abzusehen, in welchem Umfang Niedertemperatur-Brennstoffzellen zukünftig im Energiemix präsent sein werden, jedoch ist klar, dass vor allem industriell ein enormer Bedarf an „grünem“ Wasserstoff bestehen wird.

5 Wissenstransfer in die Wirtschaft

Die im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen sind sämtlich dem KMU-Bereich zuzuordnen und haben bereits während der Projektdurchführung ihr Interesse an den erzielten Ergebnissen bekundet. Da sie zudem alle direkt oder als Zulieferer und Ausrüster indirekt mit elektrochemischen Anwendungen befasst sind, dienen sie als primäre Hebel zum Transfer des erzeugten Wissens in die Wirtschaft. Die FE2 (ZBT) ist zudem selbst intensiv mit Unternehmen aus dem entsprechenden Bereich vernetzt und wird daher in zukünftigen Projekten die erworbenen Kenntnisse weitertragen bzw. nutzen.

6 Durchgeführte Transfermaßnahmen

Tabelle 5 Transfermaßnahmen.

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Treffen PA	Information zum Fortgang, Diskussion der Ergebnisse	Videokonferenz	25.4.2023
Treffen PA	Information zum Fortgang, Diskussion der Ergebnisse	Videokonferenz	28.5.2024
Treffen PA	Information zum Fortgang, Diskussion der Ergebnisse	Videokonferenz	5.6.2025
Internet	Information Allgemeinheit	Homepage	Seit 12/2024
Beitrag in Fachzeitschrift	Information Fachpublikum	„ChemPhysChem“	Januar 2025
Vortrag auf Fachtagung	Information Fachpublikum	DESUM / Uni Limerick	Juni 2024

7 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Tabelle 6 Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit.

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Vortrag auf Fachtagung [8]	Information Fachpublikum	EPD VIII / Cetraro (Italien)	Oktober 2025
Beitrag in Fachzeitschrift	Information Fachpublikum	Sonderheft EPD in „Materials Letters“	April 2026
Vortrag auf Fachtagung	Information Fachpublikum	Invited lecture / TMS Energy Materials 2026 / Anaheim, CA (USA)	Juli 2026

Die Realisierbarkeit der Transfermaßnahmen nach Projektende wird, gemäß bisheriger Erfahrungen der beteiligten Forschungseinrichtungen in diesem sowie vielen weiteren Vorhaben als hoch eingeschätzt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] A. Kulikovskiy, „A model for optimal catalyst layer in a fuel cell“, *Electrochim. Acta*, **2012**, 79, 31-36
- [2] A.Szydło, J.-D. Goossen, C. Linte, H. Uphoff, M. Bredol, „Preparation of platinum-based electrocatalytic layers from catalyst dispersions with adjusted colloidal stability via a pulsed electrophoretic deposition method“, *Mater. Chem. Phys.*, **2020**, 242, 122532
- [3] S. Sengupta, A.V. Lyulin, „Molecular Modeling of Structure and Dynamics of Nafion Protonation States“, *J. Phys. Chem. B*, **2019**, 123, 6882-6891
- [4] F.I. Allen, L.R. Comolli, A. Kusoglu, M.A. Modestino, A. Minor, A.Z. Weber, „Morphology of Hydrated As-Cast Nafion Revealed through Cryo Electron Tomography“, *ACS Macro Lett.*, **2014**, 4, 1-5
- [5] M.R. Asghar, Q. Xu, „A review of advancements in commercial and non-commercial Nafion-based proton exchange membranes for direct methanol fuel cells“, *J. Polym. Res.*, **2024**, 31
- [6] M. Bredol, I. Radev, G. Primavera, T. Lange, A. Caidi, V. Peinecke, "Electrophoretic deposition of carbonionomer layers on proton conducting membranes", *ChemPhysChem* **26**, e202400767 (2025), [doi: 10.1002/cphc.202400767](https://doi.org/10.1002/cphc.202400767)
- [7] G. Falk, „Directed Self-Assembly of Colloidal Model Systems on Charge-Selective Surfaces in External Electric Fields: Theory and Numerical Analysis“, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 117, 1527-1536
- [8] M.Bredol, G.Primavera, I.Radev, T.Lange, V.Peinecke, "Electrophoretic Deposition of Electrocatalysts on Proton-Conducting Membranes", oral contribution, *Electrophoretic Deposition VIII: Fundamentals and Applications*, Cetraro (Italy), october 12-16 (2025)