



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2025

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 01IF22618N / 22618 BG

Entwicklung einer Feststoffsäure-Brennstoffzelle mit Magneli-geträgerter, oxidationsresistenter Kathode für kombinierte Methanol-Reformer-Brennstoffzellen-Systeme (Magneli SAFC)

Laufzeit:

01.09.2022 – 31.08.2025

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,
Duisburg

Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e. V.
Leipzig

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP)
Greifswald

iuta.de

Schlussbericht vom 31.01.2026

zum IGF-Vorhaben 01IF22618N / 22618 BG

Thema

Magnéli SAFC - Entwicklung einer Feststoffsäure-Brennstoffzelle mit Magnéli-geträgerter, oxidationsresistenter Kathode mit Eignung für kombinierte Ammoniak-Cracker-Brennstoffzellen-Systeme

Berichtszeitraum

01.09.2022 bis 31.08.2025

Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. – IUTA
Bliersheimerstraße 58 - 60
47229 Duisburg

Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1

Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) gGmbH
Carl-Benz-Straße 201
47057 Duisburg

Forschungseinrichtung 2

Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM) e.V.
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

Forschungseinrichtung 3

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie (INP) e.V.
Felix-Hausdorff-Straße 2
17489 Greifswald

Inhaltsverzeichnis

1	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	3
1.1.	AP 1: Membranentwicklung	3
1.2.	AP 2: Erzeugung von Pt/WO₃/Nanographit-Kathoden	5
1.3.	AP 3: MEA-Entwicklung.....	20
1.4.	AP 4: Entwicklung der Komponenten des 3-Zeller-Stacks	27
1.5.	AP 5: Aufbau des Teststandes und Charakterisierung des 3-Zeller SAFC-Stacks	31
2	Verwendung der Zuwendung	36
3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	36
4	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten	37
5	Wissenstransfer in die Wirtschaft.....	38
6	Durchgeführte Transfermaßnahmen	39
7	Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit	40
8	Literaturverzeichnis	40

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

1.1. AP 1: Membranentwicklung

AP 1.1 (IOM): Pressverfahren zur Herstellung der Membran

Fazit:

Runde CDP (Cäsiumdihydrogenphosphat, CsH_2PO_4)-Presslinge (18 mm) wurden zwischen zwei Lagen Karbonpapier hergestellt und anschließend per Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert. Ziel war die Untersuchung und Optimierung verschiedener Pressprotokolle für die Membranherstellung. Drei Auftragsmethoden wurden getestet; die Lösung in Wasser, Suspension in Ethanol und direkte Trockenauftragung. Die Trockenauftragung ergab die homogenste Oberfläche; zudem wurde der Einfluss verschiedener Pressdrücke ($0,1\text{--}3\text{ t/cm}^2$) untersucht.

Das Pressverfahren am IOM wurde mit einer Hydraulikpresse und beheizbarem Presswerkzeug (bis 300°C) durchgeführt. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass CDP ab einer Temperatur von 240°C in eine amorphe, duktile Phase übergeht, welche sich für ein Pressverfahren eignet. Zur Herstellung wurden alle Untersuchungen zum Pressverfahren bei einer Temperatur von 250°C durchgeführt. Dazu wurden runde CDP-Presslinge mit einem Durchmesser von 18 mm zwischen zwei Lagen Karbonpapier gelegt und nach dem Pressen mittels REM untersucht, um den Einfluss verschiedener Pressprotokolle auf die Fertigung der Membran zu untersuchen und anschließend zu optimieren. Zunächst wurden drei verschiedene Auftragungsmethoden des synthetisierten und getrockneten CDP-Pulvers getestet: eine Auftragung und Evaporation einer CDP-Lösung in Wasser, eine Auftragung und Evaporation einer CDP-Suspension in Ethanol und die direkte Auftragung und vorsichtige Anpressung des trockenen Pulvers. Dabei zeigte sich, dass sich bei dem gewählten Pressdruck von 1 t/cm^2 bei allen Methoden kleine Poren bildeten. Da die direkte Auftragung die gleichmäßigste Oberflächenbeschaffenheit bietet, wurde diese Methode für die weiteren Versuche gewählt.

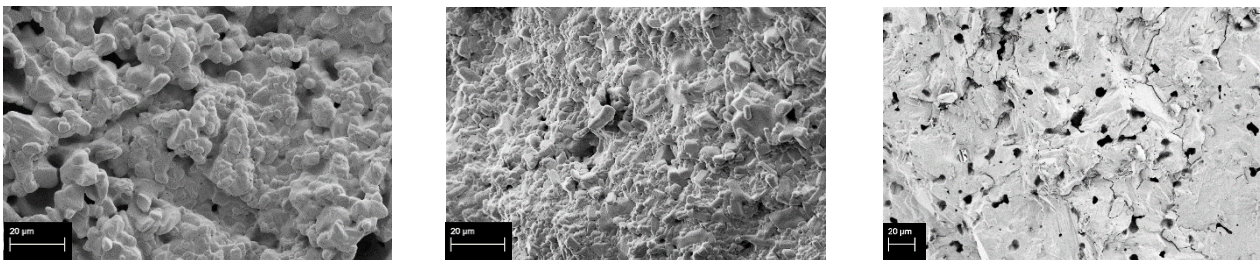


Abbildung 1: REM-Aufnahmen von CDP-Membranen, hergestellt mittels einer CDP-Lösung in Wasser (links), einer Suspension in Ethanol (Mitte) und über direkte Auftragung (rechts)

Zudem wurde der Einfluss des Pressdrucks untersucht. Dazu wurde bei direkter CDP-Auftragung der Pressdruck variiert und anschließend erneut REM-Aufnahmen erstellt. Es zeigte sich, dass die Beschaffenheit der Membran über den gesamten untersuchten Bereich mit dem Pressdruck korreliert. Da der Pressdruck für spätere Herstellungen von MEAs mit empfindlichen Bipolarplatten möglichst geringgehalten werden soll, wurde für die nachfolgenden Versuche inklusive der Benchmarkzellen ein Druck von $1,6\text{ t/cm}^2$ gewählt.

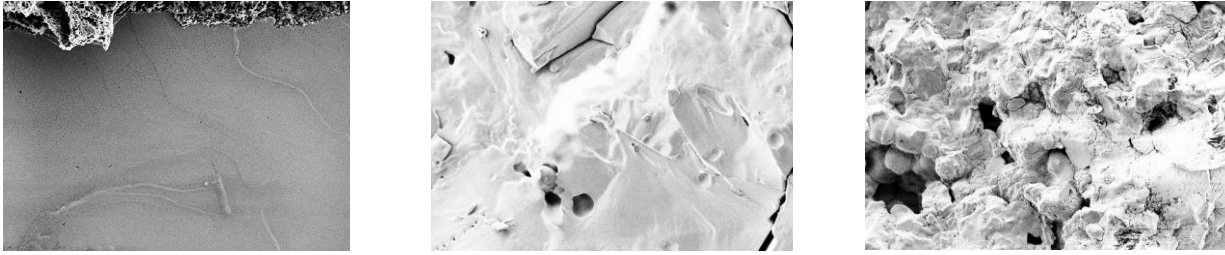


Abbildung 2: REM-Aufnahmen von CDP-Membranen, hergestellt mittels direkter Auftragung des CDP-Pulvers auf Karbonpapier, gepresst bei 250°C bei einem Druck von 3t/cm² (rechts), 1,6 t/cm² (Mitte) und 0,1 t/cm² (links)

AP 1.2 (IOM): Skalierung der Membran auf 50 mm x 50 mm

Fazit:

Die Tests mit 18 mm großen CDP-Elektrolytproben verliefen bei 250 °C erfolgreich. Bei der größeren Elektrolytfläche von 50 mm × 50 mm konnte jedoch lediglich eine maximale Temperatur von 240 °C erreicht werden.

Ein selbst entwickelter Plattenaufbau zur Skalierung des Pressverfahrens auf eine Membranfläche von 5 × 5 cm² konnte erfolgreich implementiert werden. Die Edelstahlplatten dienten dabei sowohl als mechanische Stütze während des Pressvorgangs als auch zur Stromabnahme der Elektroden. Der Elektrolyt CDP ließ sich gleichmäßig auf die vergrößerte Fläche auftragen und im Anschluss pressen. Der erforderliche Anpressdruck wurde erreicht, jedoch konnte die zuvor als optimal bestimmte Presstemperatur von 250 °C im IOM-Labor nicht vollständig realisiert werden; dort war lediglich eine maximale Temperatur von 240 °C umsetzbar.

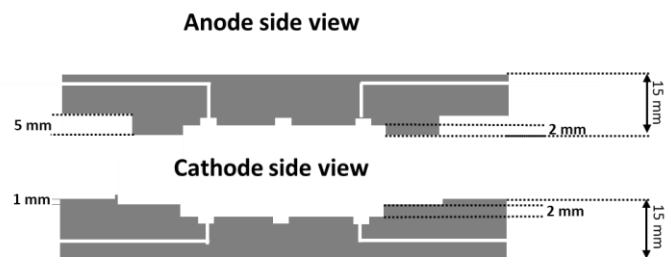


Abbildung 3: Foto sowie Schema des Metallplattenaufbaus zur Herstellung von funktionsbereiten Festsäurebrennstoffzellen in einem einstufigen pressverfahren. Zwischen den dargestellten Metallplatten incl. integriertem Flowfield werden die GDE (Gasdiffusionselektroden) sowie die CsH₂PO₄ Membran platziert.

Die gefertigten Membranen wiesen unter Betriebsbedingungen keine Kurzschlüsse auf. Der gemessene Elektrolytwiderstand entsprach den erwarteten Werten. Dies deutet auf eine funktionstüchtige elektrochemische Trennung hin. Jedoch zeigten REM-Aufnahmen signifikante strukturelle Inhomogenitäten; insbesondere traten größere Poren sowie eine ungleichmäßige Verdichtung der Membran auf. Diese Beobachtungen bestätigen die Ergebnisse früherer Vorversuche und sind auf die im Prozess limitierte Presstemperatur zurückzuführen.

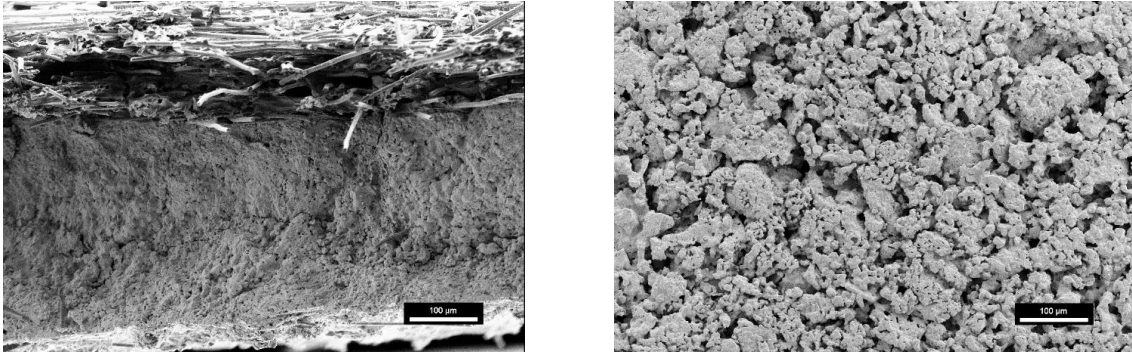


Abbildung 4: REM-Aufnahmen von CDP-Membranen, welche mittels des in Abb. 1 dargestellten Aufbaus hergestellt wurden. Links zu sehen: gepresste Membran mit Carbon-paper-Elektrode

Zur weiteren Optimierung des Herstellungsprozesses ist vorgesehen, den bestehenden Prototyp in Kombination mit einer Hochtemperaturpresse am ZBT einzusetzen. Auf diese Weise sollen sowohl der notwendige Pressdruck als auch die optimale Temperatur von 250 °C gleichzeitig realisiert werden, um eine homogene Mikrostruktur bei vergrößerter Membranfläche zu gewährleisten.

AP 1.3 (IOM): Skalierung der Membran auf 72 mm x 72 mm

Eine direkte Skalierung der Membran auf die Zielgröße 72 mm x 72 mm wurde nicht durchgeführt. Grund dafür waren die Überwindung der Herausforderungen für die Skalierung auf 50 mm x 50 mm (AP1.2), inklusive selbstentwickelter Bauteile in Verbindung mit der Ähnlichkeit zur ersten Skalierung.

Die im AP 1.2 beschriebene Skalierung auf 50 mm x 50 mm liefert jedoch die nötige Vorarbeit, um eine entsprechend größere Skalierung mit den entwickelten Methoden durchzuführen.

AP 1.4 (IOM): Analytik

Die im Pressverfahren hergestellten Membranen wurden direkt umfangreich analysiert. Dies erfolgte über elektrochemische Methoden zur Ermittlung der Leerlaufspannung, der Leistungsdichte oder des Elektrolytwiderstandes mittels PEIS. Außerdem wurden die Elektrolytmembranen nach dem Pressen bzw. nach den elektrochemischen Untersuchungen sowohl an der Elektrodenoberflächen als auch im Querschnitt mittels SEM untersucht. Die Ergebnisse fließen in die Optimierung des Pressverfahrens ein. Da die Optimierung und die Analytik schwer trennbar sind und Hand in Hand gingen, sind diese Ergebnisse parallel in AP1.1 und AP1.2 dargestellt.

1.2. AP 2: Erzeugung von Pt/WO₃/Nanographit-Kathoden

AP 2.1 (IOM): Herstellung von Benchmark-Kathoden

Fazit:

Benchmark-Kathoden auf Basis kohlenstoffgetragener Platinnanopartikel wurden hergestellt und zur Bewertung der neuartigen Pt/WO₃/Nanographit-Kathoden charakterisiert. Zur Untersuchung der Stabilität des Katalysatorträgers wurde eine In-operando-Abgasanalyse mittels Massenspektrometrie eingesetzt. Die Benchmarkzellen wurden über einen längeren Zeitraum hinsichtlich Energiedichte, Leerlaufspannung und Widerstand mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Im Rahmen der Zusammenarbeit mit dem INP wurde eine erste Version der neuartigen Katalysatormischung bereitgestellt. Da die Ausgangskonzentration

zu niedrig war, musste die Suspension aufkonzentriert werden, wodurch es jedoch zu starker Agglomeration kam. Dies beeinträchtigte die Homogenität der Schichten und reduzierte die Ausbeute, sodass die hergestellten Kathoden nur wenige Kontaktpunkte zwischen Pt-Partikeln und Elektrolyt aufwiesen, was zu sehr niedrigen Stromdichten führte. Die elektrochemischen Daten zeigen, dass der geringe Pt-Gehalt der aktiven Schicht die unzureichende Zelleistung verursacht.

Die Benchmark-Kathoden wurden auf Basis von kohlenstoffgeträgerten Platinnanopartikeln hergestellt und charakterisiert. Diese Daten dienen zur Evaluierung der neuartigen Pt/WO₃/Nanographit Kathoden. Zur Analyse der Stabilität des Katalysatorträgers (in diesem Fall Kohlenstoff) wurde eine in-operando Abgasanalyseeinheit in den Messaufbau integriert. Der CO₂-Gehalt im Abgasstrom wurde mittels Massenspektrometrie mit hoher zeitlicher Auflösung analysiert. Es wurden fünf identische, kreisförmige Benchmarkzellen mit einem Durchmesser von 18 mm, einem 12 mm Karbonpapier mit Pt-Beschichtung als Anode und einem 12 mm Karbonpapier mit Pt-Beschichtung als Kathode verwendet. Anhand der Ergebnisse wurde ein Pressdruck von 1,6 t und eine Presszeit von fünf Minuten bei 260°C gewählt.

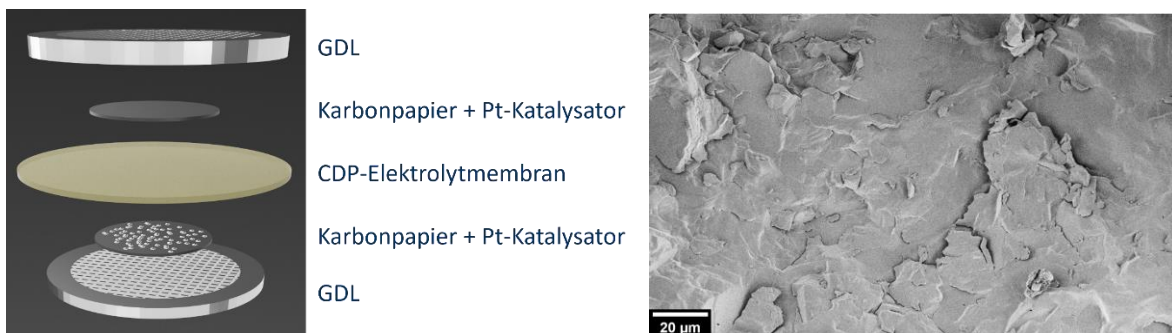


Abbildung 5 (Links): Schematische Abbildung des Aufbaus der Benchmarkzelle. **(Rechts):** REM-Aufnahme der Membranschicht einer Benchmarkzelle nach dem Pressverfahren

Die Benchmarkzellen wurden auf Energiedichte, Leerlaufspannung und Widerstand mittels Impedanzspektroskopie untersucht über einen Zeitraum von jeweils 14 h untersucht.

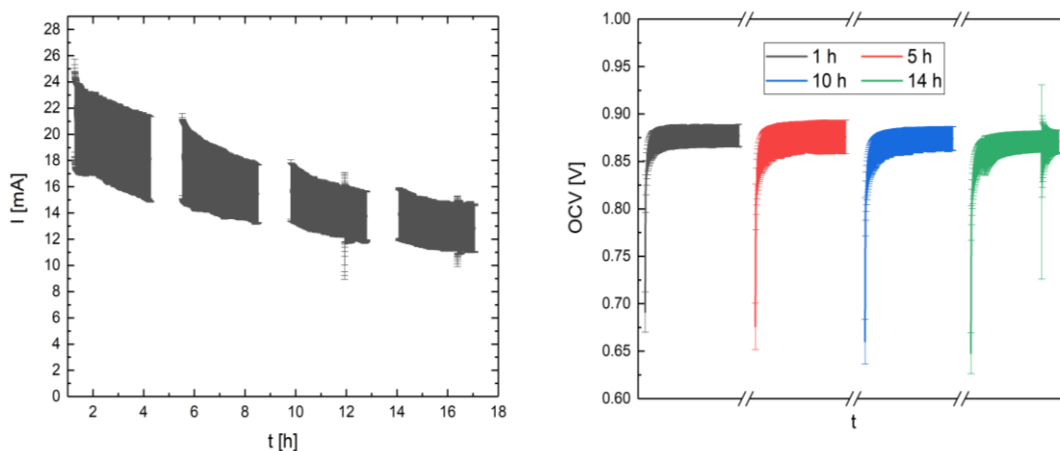


Abbildung 6: (links) Stromfluss mit Standardabweichung von fünf identisch hergestellten Benchmark-Zellen unter Anlegung eines konstanten Potentials von 0,6 V. (rechts) Leerlaufspannungen derselben Benchmark-Zellen. Der Leistungsabfall in der linken Darstellung ist vermutlich auf eine erhöhte Rate der Kohlenstoffkorrosion während der Leerlaufmessungen zurückzuführen.

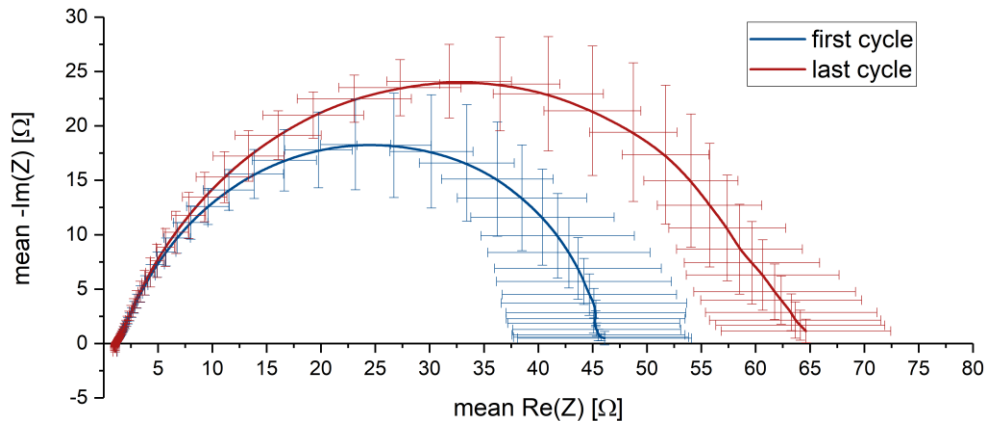


Abbildung 7: Nyquistplot mit Standardabweichung von 5 identisch hergestellten Benchmark Zellen. Die Änderung des Ladungs-Transferwiderstandes bei gleichbleibendem Elektrolytwiderstand bestätigt die Vermutung, dass die beobachtete Degradation auf Veränderungen in der Kathode zurückzuführen ist und nicht einer Verschlechterung der Kontakte oder der Membranleitfähigkeit liegt.

Im Zuge der Zusammenarbeit mit dem INP wurde eine erste Suspension dieser neuartigen Katalysatormischung zur Verfügung gestellt. Aufgrund einer zu geringen Ausgangskonzentration war eine Aufkonzentration notwendig, um den Materialauftrag zu ermöglichen. Dabei traten jedoch signifikante Probleme auf: Die Suspension neigte zur Agglomeration, was sowohl die Homogenität der Schicht als auch die Ausbeute deutlich verringerte. Die so hergestellten Kathoden wiesen kaum Kontaktpunkte zwischen den Pt-Partikeln und dem Elektrolyten auf, was zu sehr niedrigen Stromdichten führte. Die elektrochemischen Daten bestätigen, dass der sehr geringe Pt-Gehalt in der aktiven Kathodenschicht eine Ursache für die unzureichende Zelleistung darstellt.

Begleitend wurden vorbereitende Stabilitätsmessungen an den bestehenden Benchmark-Zellen durchgeführt. Ziel war die Inbetriebnahme und Validierung des massenspektrometrischen Analyseaufbaus zur in-operando Erfassung der CO_2 -Konzentration im Abgasstrom als Indikator für die Kohlenstoffkorrosion. In einem 72-stündigen Experiment wurde das angelegte Potential stufenweise erhöht. Die CO_2 -Signale aus der Massenspektrometrie zeigten einen klaren, stufenweisen Anstieg in Korrelation mit den angelegten Potentialen, welche die Degradation des kohlenstoffbasierten Katalysatorträgers und damit eine Notwendigkeit für neue Elektrodenmaterialien belegen.

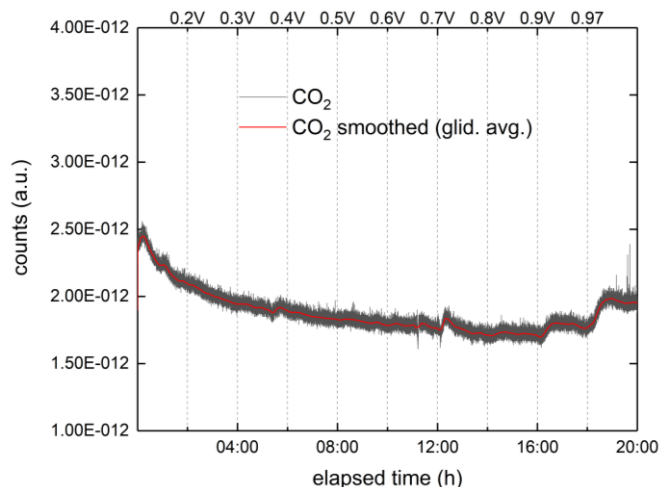


Abbildung 8: Ergebnisse der carbon corrosion-Experimente an den Benchmarkzellen. Über einen Zeitraum von 20 Stunden wurde schrittweise das angelegte Potential erhöht. Sichtbar ist die Zunahme des CO_2 -Massenspektrometrie-Signals bei höheren Potentialen (nahe der OCV). Der stufenweise Anstieg korreliert mit den Potentialstufen.

AP 2.2 (INP): Entwicklung eines Plasma-in-Liquid-(PiL) Verfahrens zur Erzeugung von WO₃ / Nanographit Katalysatorträger

Fazit:

Die Synthese begann mit der Tip-to-Plate-Methode zur Herstellung der Wolframsäure-basierten Ausgangsmaterialien. Röntgendiffraktometrie (XRD)- und Raman-Analysen zeigten, dass das Ausgangsmaterial überwiegend nanokristallin oder teilweise amorph war. REM-Aufnahmen zeigten eine unregelmäßige Morphologie der Ausgangsphase. Der Prozess wurde durch den Einsatz eines geeigneten Vorläufermaterials weiter optimiert, um die Homogenität und Kristallstruktur zu verbessern. Hochtemperatur-Analysen wurden durchgeführt, um die Bildung gewünschter Magnéli-Phasen zu fördern. Plasmabehandlungen führten zu deutlichen Veränderungen im Beugungsbild und erhöhten die Kristallinität. Die neuen Phasen ließen sich hauptsächlich der tetragonalen H_{0.23}WO₃-Phase und monoklinem WO₃ zuordnen. Die Plasmabehandlung bewirkte eine Phasenumwandlung, Deprotonierung und Umordnung des Wolfram-Sauerstoff-Gitters, was die Struktur des Materials stark beeinflusste.

In einem ersten Schritt wurden die PiL-Parameter und die Synthesebedingungen für die Herstellung von Wolframoxid vom Magneli-Typ (WO_{3-x}) in wässriger Lösung angepasst, um die optimalen Bedingungen für die Behandlung des Vorläufers (Wolframsäure, H₂WO₄) zu ermitteln¹. Anhand eines Versuchsplans wurden die optimalen Synthesebedingungen aus einem Prozessfenster ermittelt, die in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1: Prozessfenster für die Modifikation von H₂WO₄ mittels PiL-Behandlung.

Frequenz (kHz)	150-200
Pulsbreite (ns/ μs)	10 ns – 1,6 μs
Spannung (kV)	5-10
Elektrodenabstand (mm)	1 – 4
Gasfluss (mL min ⁻¹)	200
Leitfähigkeit (μS)	mind. 1500
pH	3,0

Für die ersten Versuche wurde eine einfache Tip-to-Plate-Konfiguration verwendet, bei der Wolframsäure (H₂WO₄) in Wasser umgesetzt wurde (Abbildung 9: PiL-Reaktorkonzept mit Tip-to-plate Konfiguration zur Umsetzung von H₂WO₄ in Wasser).

Der Elektrodenabstand betrug 5 mm. Die Anregung erfolgte mit einer Frequenz von 50 kHz und einer Pulsbreite von 500 ns über eine Behandlungsdauer von 10 Minuten. Als Prozessgas wurde ein Gemisch aus 5 % Wasserstoff in Argon mit einem Volumenstrom von 100 sccm eingesetzt. Diese Versuchsreihe diente primär der grundlegenden Erprobung des Systems und der Bewertung der Umsetzung / Ausbeute. Auf Basis der dabei gewonnenen Erkenntnisse wurde das Reaktordesign in den nachfolgenden Experimenten gezielt angepasst und weiterentwickelt.

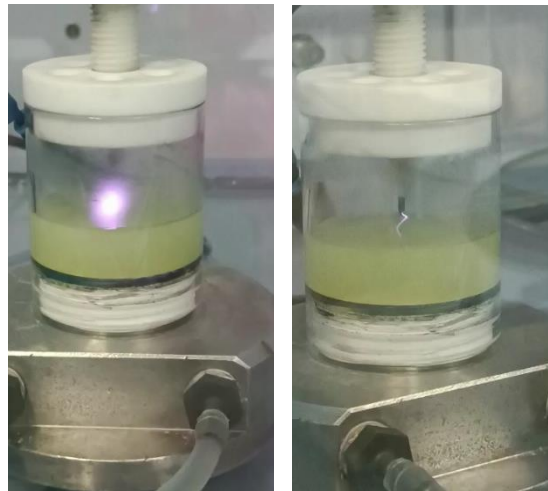


Abbildung 9: Pil-Reaktorkonzept mit Tip-to-plate Konfiguration zur Umsetzung von H_2WO_4 in Wasser.

Abbildung 10 zeigt die mittels XRD (A) und Raman-Spektroskopie (B) aufgenommenen Spektren des Vorläufers H_2WO_4 sowie der beiden ausgewählten Proben PiL1 und PiL2. Beide Proben wurden unter identischen Prozessbedingungen gemäß Tabelle 1 hergestellt. Der Unterschied bestand ausschließlich im verwendeten Arbeitsgas: Während PiL1 unter reinem Argon erzeugt wurde, kam bei PiL2 ein H_2/Ar -Gasgemisch zum Einsatz. Die XRD-Ergebnisse belegen für beide Proben das Vorliegen einer orthorhombischen Phase (PDF 01-084-0886). Darüber hinaus zeigen sich nach dem PiL-Prozess in Argon geringfügige Veränderungen der Gitterparameter. Die Reduktion von H_2WO_4 und dessen Umwandlung in eine Magnéli-Phase wird durch die Zugabe von Wasserstoff zum Arbeitsgas begünstigt. Dies wird durch die Raman-Analyse bestätigt, die auf die Bildung einer Mischphase aus hydratisiertem WO_3 und monoklinem WO_3 ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{m-WO}_3$) hinweist. Charakteristisch hierfür ist ein Peak bei etwa 810 cm^{-1} , der einer O–W–O-Streckschwingung zugeordnet wird.

Die Herstellung des WO_{3-x} /Graphen-Hybridmaterials basierte auf Ergebnissen aus dem vorangegangenen IGF-Projekt „Graphen-Blocker“ (Projekt-Nr. 20738 BG). Die optimale Graphen-Suspension wurde unter folgenden Prozessparametern erzielt: Spannung 4 kV, Pulsbreite 1600 ns, Arbeitsgas Argon mit einem Durchfluss von 1000 mL min^{-1} , Frequenz 300 kHz sowie ein Elektrodenabstand von 8,0 bis 9,0 mm. Wie in Abbildung 6b dargestellt, hat der Elektrodenabstand keinen signifikanten Einfluss auf die Qualität des defekten Graphens. Das Verhältnis der 2D- zu G-Banden beträgt 2,52 bei einem Elektrodenabstand von 9,0 mm und liegt damit geringfügig über dem Wert von 2,48 der bei einem Abstand von 8,0 mm ermittelt wurde. In beiden Fällen handelt es sich um ein- bis zweilagiges Graphen. Allerdings zeigt sich bei einem Elektrodenabstand von 9,0 mm eine deutliche Reduktion organischer Nebenprodukte (Abbildung 11), was zu einer höheren Produktreinheit führt und potenzielle unerwünschte Effekte bei späteren Anwendungen minimiert.

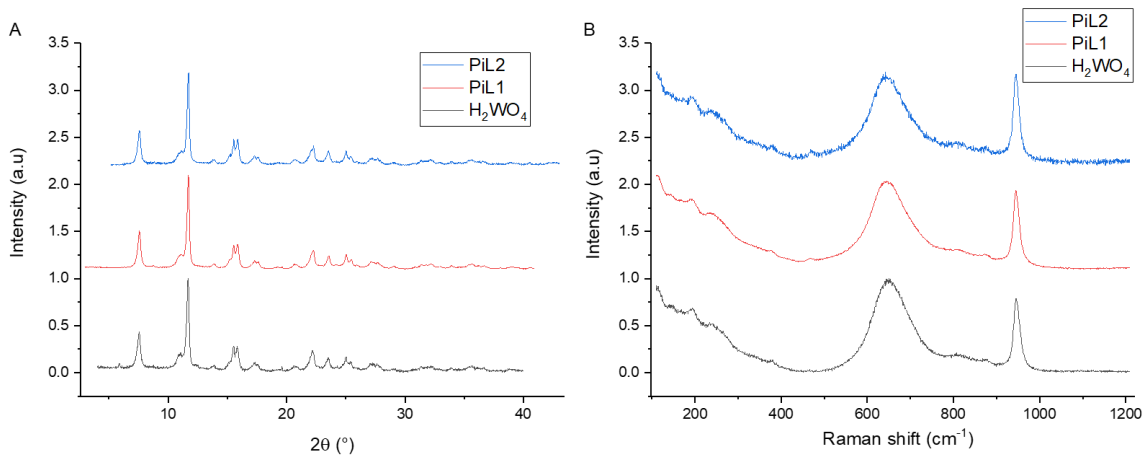


Abbildung 10: XRD-Muster (A) und Raman-Spektren (B) von H₂WO₄ (schwarze Linie) und zwei ausgewählten Proben: PiL1 (Arbeitsgas: Argon) und PiL2 (Arbeitsgas: 5% H₂/Ar).

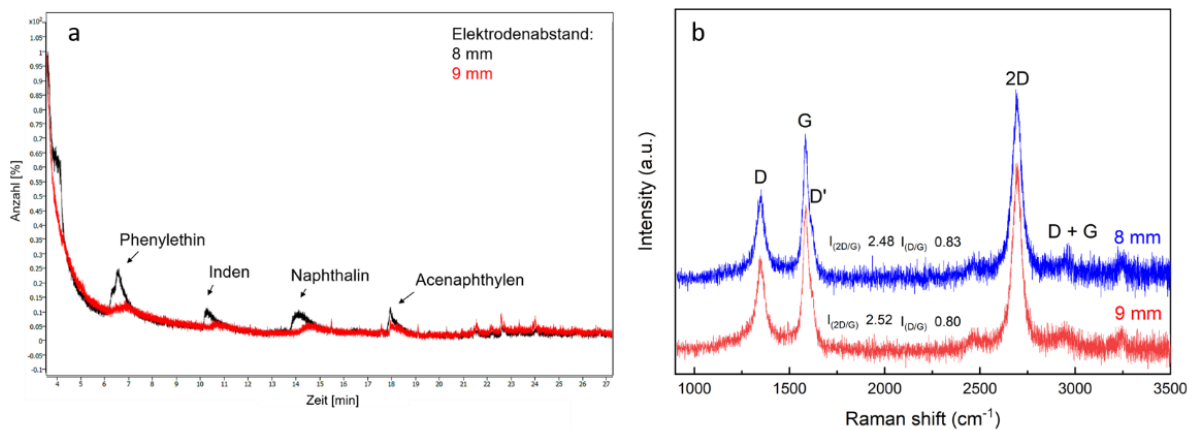


Abbildung 11: GC-MS (a) Raman-Spektren (b) Ergebnisse aus dem GraphenBlocker-Projekt (Nr. 20738 BG).

Die REM-Bilder zeigen die Morphologie der Wolframoxid-Partikel vor (Abbildung 12 a,b) und nach (Abbildung 12 c,d) der Plasmabehandlung. Es sind agglomerierte Partikel mit einer überwiegend nadel- bzw. plättchenartigen Struktur erkennbar, die zu porösen, blumenkohlartigen Agglomeraten im Mikrometerbereich zusammengewachsen sind. Die Oberflächen erscheinen rau und fein strukturiert, was typisch für Wolframoxid-Pulver dieser Art ist. Ein Vergleich der Aufnahmen vor und nach der Plasmabehandlung zeigt keine nennenswerten Veränderungen in der Partikelform, -größe oder Oberflächenmorphologie. Somit konnte durch die durchgeführte Plasmabehandlung unter den anfänglichen gewählten Bedingungen kein signifikanter struktureller Einfluss auf die Wolframoxid-Partikel festgestellt werden.

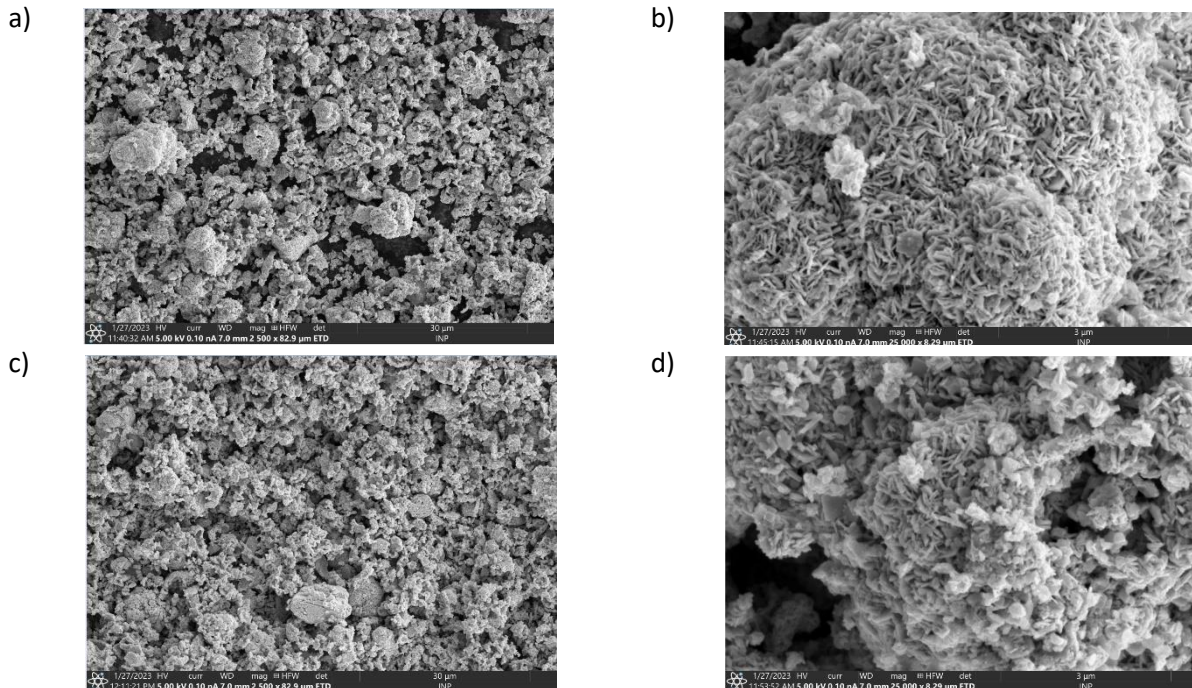


Abbildung 12: REM-Aufnahmen des Wolframoxids vor (a und b) und nach (c und d) der Plasmabehandlung.

Daraufhin wurde die ursprünglich verwendete Tip-to-Plate-Konfiguration (Abbildung 9: Pil-Reaktorkonzept mit Tip-to-plate Konfiguration zur Umsetzung von H_2WO_4 in Wasser.

angepasst. Anstelle einer spitzen Elektrode gegenüber einer planaren Gegenelektrode kamen zwei Wolfram-(W-)Elektroden in Form von Stäben mit einem Durchmesser von jeweils 2,0 mm zum Einsatz, die in einer horizontalen Stab-zu-Stab-Anordnung positioniert wurden (Abbildung 13). Durch diese Geometrie wird ein symmetrischerer Elektrodenzwischenraum erzeugt, der eine gleichmäßigere Ausbildung der Plasmaphase begünstigt.

Das zur Plasmaerzeugung benötigte Gasgemisch aus 5 % H_2 in Argon wurde abweichend von der vorherigen Methode nicht punktuell, sondern vom Boden der Zelle aus in den Reaktionsraum eingebracht. Hierzu wurde eine poröse Al_2O_3 -Platte mit einer Porengröße von $2,0 \mu m$ verwendet, über die das Gas homogen in den Elektrodenzwischenraum eingeleitet wurde. Diese Modifikation der Konfiguration gegenüber der Tip-to-Plate-Anordnung erlaubt eine verbesserte Kontrolle der Gasverteilung und der Plasmaentladung in der Flüssigphase.

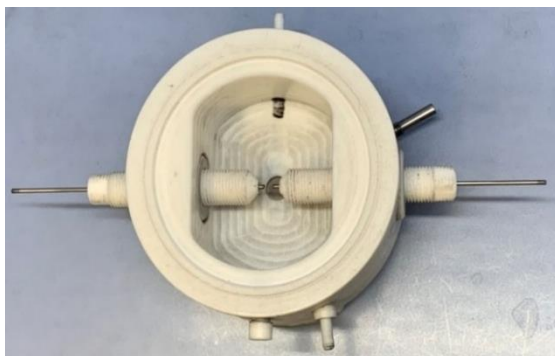


Abbildung 13: Pil-Reaktor mit tip-to-tip Konfiguration in horizontaler Anordnung

Zur weiteren Optimierung des Prozesses wurde dem Präkursor Ammoniumcitrat in unterschiedlichen Konzentrationen zugesetzt. Citrat wirkt dabei als Komplexbildner, der mit Wolframionen (z. B. WO_4^{2-} oder H_2WO_4) interagiert und deren partielle Reduktion begünstigt. Das Fourier-Transformations-Infrarot (FT-IR)-Spektrum (Abbildung 14) von Wolframsäure mit Citrat zeigt deutliche Unterschiede zwischen dem Ausgangsmaterial (schwarze Kurve) und dem nach der Plasmabehandlung in Wasser erhaltenen Material (rote Kurve), was auf eine ausgeprägte chemische Umstrukturierung des Systems hinweist. Charakteristische Schwingungsbanden, die als Indikatoren für eine defektreiche, teilreduzierte $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ -Struktur herangezogen werden können, wurden gefunden. Im Bereich der O–H-Streckschwingungen zwischen etwa 3600 und 3000 cm^{-1} ist beim Rohmaterial eine breite und intensive Absorptionsbande zu beobachten. Diese deutet auf stark wasserstoffgebundene Hydroxylgruppen hin, die sowohl von strukturellem Wasser der Wolframsäure als auch von den Hydroxylgruppen des Citrats stammen. Nach der Plasmabehandlung ist diese Bande deutlich abgeschwächt und weniger breit ausgeprägt, was auf eine Reduktion stark gebundener OH-Gruppen und eine Neuorganisation des Wasserstoffbrückennetzwerks schließen lässt. Dies kann als Hinweis auf eine partielle Entwässerung sowie auf veränderte Protonierungszustände interpretiert werden.

Die stärksten Veränderungen finden sich schließlich im Fingerprint-Bereich zwischen etwa 1200 und 700 cm^{-1} , der charakteristisch für W–O-, W=O- und W–O–W-Schwingungen ist. Das Rohmaterial zeigt hier breite, überlagerte Banden, wie sie für amorphe Wolframsäure typisch sind. Nach der Plasmabehandlung treten hingegen sehr intensive und tiefgehende Absorptionen auf, was auf eine deutliche Umstrukturierung des Wolfram-Sauerstoff-Gerüsts hinweist. Besonders ausgeprägt sind die asymmetrischen W–O–W-Streckschwingungen bei etwa 750 cm^{-1} sowie eine Bande bei rund 950 cm^{-1} , die einer terminalen W=O-Streckschwingung zugeordnet wird und für WO_3 typisch ist. Darüber hinaus wurde eine Verbreiterung und teilweise Verschiebung der Banden, insbesondere im Bereich von $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, beobachtet, was auf eine Störung der Kristallgitter-Symmetrie infolge von Sauerstoffdefekten hinweist.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 14, Vergrößerung $10\,000$ -fach) verdeutlichen, dass die Strukturen nach dem In-Liquid-Plasmaprozess eine veränderte Morphologie aufweisen und teilweise faserartige Ausprägungen annehmen.

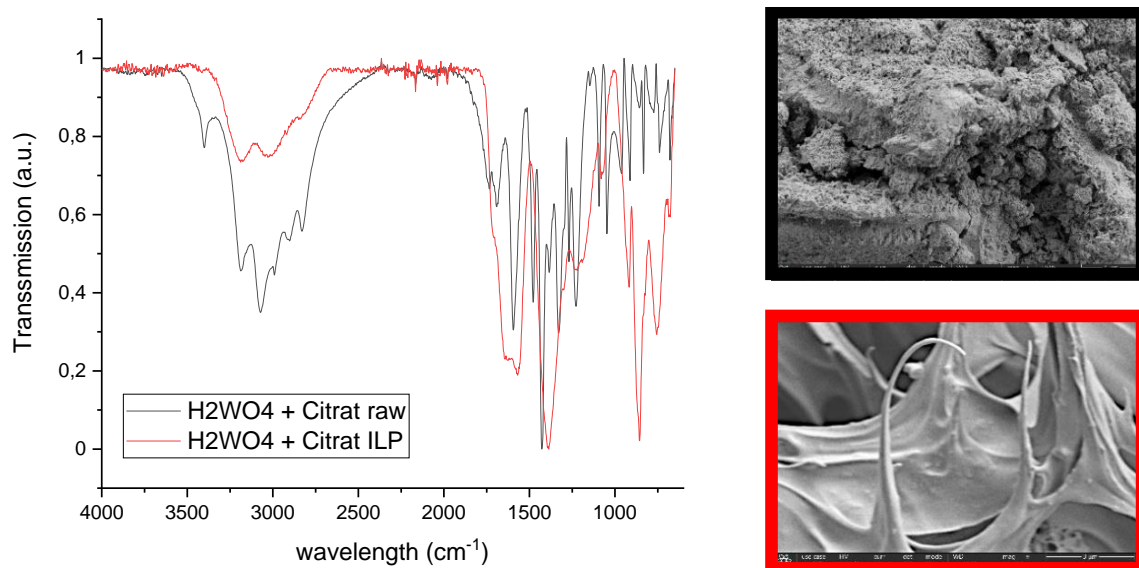


Abbildung 14: FT-IR Spektren des Präkursors (schwarz) und des „In-liquid“ Plasmaprodukts (rot), sowie dazugehörige REM-Aufnahmen rechts.

Ergänzend dazu wurden umfangreiche Temperstudien durchgeführt, um die gezielte Ausbildung von Magnéli-Phasen zu optimieren (Abbildung 15). Hierzu wurden die Proben nach dem Plasmaprozess bei Temperaturen zwischen 300 °C und 800 °C für jeweils 2 h getempert. Die dabei auftretenden Phasenübergänge wurden anschließend mittels REM und XRD systematisch untersucht. Abbildung 15 zeigt exemplarisch thermogravimetrische Analysen des Ausgangsmaterials (a) und des Plasmaprodukts (b). Nach dem Austreten von CO₂ sowie H₂O bei 190 °C – 270 °C, sowie der Zersetzung des Ammoniumcitrats bei 270 °C – 400 °C, folgt die Pyrolyse der Wolframverbindungen von 400 °C – 800 °C. Der Massenverlust mit ca. 33 – 37 % ist ähnlich, sowohl für den Präkursor als auch für das Plasmaprodukt. Die jeweiligen REM-Aufnahmen (20000-fache Vergrößerung) zeigen nach der thermischen Behandlung eine stäbchenförmige Morphologie, wobei die ILP-Produkte feiner strukturiert erscheinen.

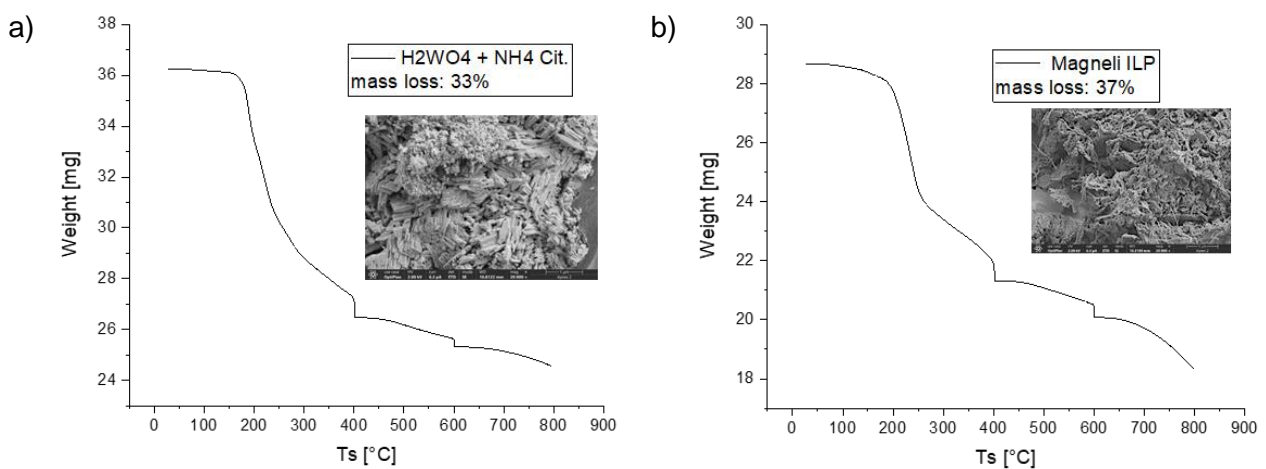


Abbildung 15: Thermogravimetrische Analysen des Präkursors (linke Kurve) und des Plasmaprodukts (rechts) bis 800 °C, mit den jeweiligen REM-Aufnahmen nach 800 °C.

Aus dem dargestellten XRD-Diagramm (Abbildung 16) wird deutlich, dass die Plasmabehandlung einen starken Einfluss auf die kristalline Struktur der Wolframsäure hat. Vor der Plasmabehandlung (rote Kurve) zeigt das Diffraktogramm nur wenige, vergleichsweise breite und schwach ausgeprägte Reflexe. Dies weist auf eine geringe Kristallinität des Ausgangsmaterials hin. Die vorhandenen Peaks lassen sich der orthorhombischen Wolframsäure (H₂WO₄) zuordnen, was darauf hindeutet, dass die Ausgangsverbindung überwiegend als schlecht geordnete bzw. nanokristalline Phase vorliegt. Der erhöhte Untergrund unterstützt zudem die Annahme eines teilweise amorphen Charakters. Nach der Plasmabehandlung (schwarze Kurve) verändert sich das Beugungsbild deutlich. Es treten zahlreiche scharfe und intensive Reflexe auf, was auf eine stark erhöhte Kristallinität hinweist. Die neu gebildeten Beugungsmaxima lassen sich überwiegend einer tetragonalen Phase von H_{0,23}WO₃ sowie Anteilen von monoklinem WO₃ zuordnen. Dies deutet darauf hin, dass die Plasmabehandlung eine Phasenumwandlung der ursprünglichen Wolframsäure bewirkt. Gleichzeitig spricht das Auftreten von WO₃-Reflexen für eine partielle Dehydrierung bzw. Deprotonierung der Wolframsäure, begleitet von einer Umordnung des Wolfram-Sauerstoff-Gitters.

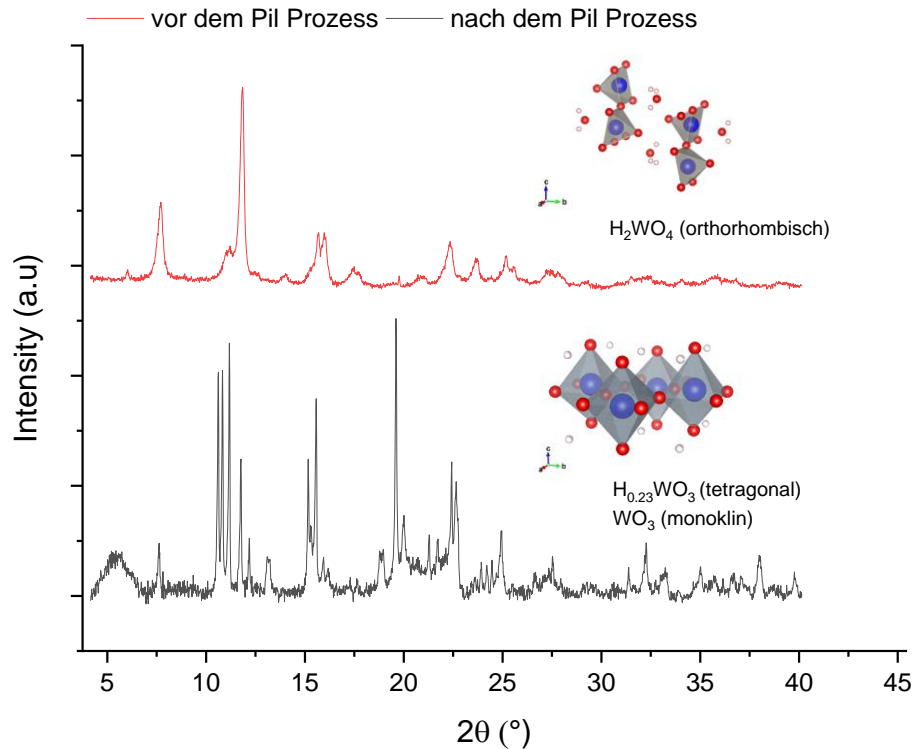


Abbildung 16: XRD-Diffraktogramm von der Vorläuferstruktur H_2WO_4 (rote Linie) und dem Produkt $H_{0,23}WO_3$ nach der Plasmabehandlung (schwarze Linie).

AP2.3 (INP): Entwicklung eines PiL-Verfahrens zur Erzeugung von Pt/ WO_3 /Nanographit Kathoden

Fazit:

Die plasmagestützte Synthese ermöglichte die Herstellung eines Pt/ WO_3 -Nanohybrids mit kristallinen Platin-Nanopartikeln mit einer Größe von etwa 4,7 nm. XRD-Analysen bestätigen die Bildung von Pt sowie einer $H_{0,23}WO_3$ -Phase mit geringem Anteil an WC_2 . Aufgrund verbleibender Chloridionen erwies sich Hexachloroplatinsäure als weniger geeignet, weshalb Platinacetylaceton als alternativer Präkursor eingesetzt wurde, der eine homogenere Partikelbildung ermöglicht. REM- und EDX-Untersuchungen zeigen eine stark poröse, raue Wolframoxidstruktur mit gleichmäßig dispergierten Pt-Partikeln. Während der Plasmabehandlung entsteht durch partielle Reduktion die wasserstoffinterkalierte Wolframbronze $H_{0,23}WO_3$. Nach einer thermischen Behandlung bei 800 °C wandelt sich diese Phase in die sauerstoffdefizitäre Magnéli-Phase $W_{18}O_{49}$ um, wodurch eine kontrollierte und effizientere Syntheseroute im Vergleich zu konventionellen Hochtemperaturverfahren erreicht wird.

Für die ersten Versuche zur Erzeugung von Pt / WO_3 / Nanographit² wurde ebenso eine einfache Tip-to-Plate-Konfiguration (Abbildung 17 a) mit den gleichen Versuchsparametern wie unter AP2.2 verwendet. Als Vorläufer diente Hexachloroplatinsäure (H_2PtCl_6) und H_2WO_4 in Ethanol, um daraus simultan den Nanographitanteil zu synthetisieren.

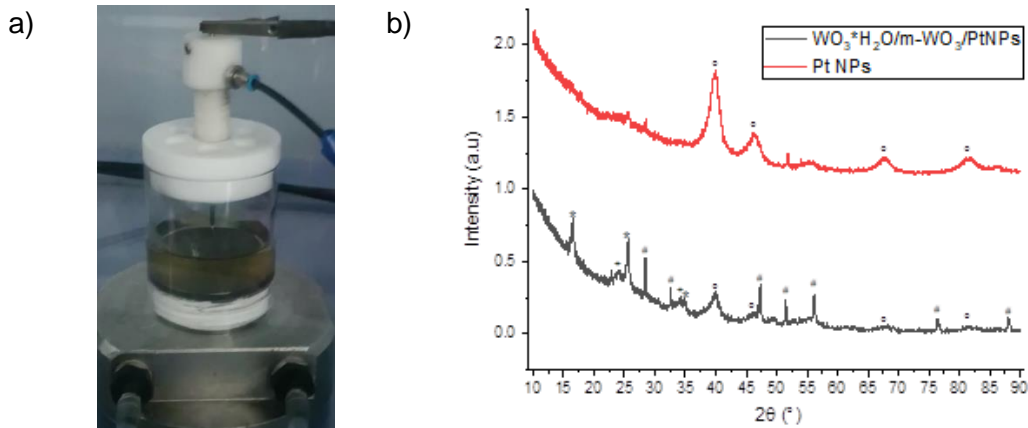


Abbildung 17: a) Pil-Reaktorkonzept mit Tip-to-plate Konfiguration zur Umsetzung von H_2WO_4 und H_2PtCl_6 in Ethanol. b) XRD eines gemischten Materials aus $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{m-WO}_3/\text{Pt NPs}$ (schwarze Linie) und Pt NPs (rote Linie).

Abbildung 17 b zeigt das XRD-Diffraktogramm der synthetisierten Platin-Nanopartikel (Pt NPs), dargestellt durch die rote Linie. Die beobachteten Beugungsreflexe stimmen gut mit der Referenzkarte PDF 00-004-0802 (Platin, kubisch-flächenzentriert) überein und bestätigen somit die erfolgreiche Bildung kristalliner Pt-Nanopartikel. Die mittlere Kristallitgröße wurde anhand der Debye-Scherrer-Gleichung bestimmt und beträgt 4,68 nm. Dieser Wert liegt im Bereich der in der Literatur für konventionelle Syntheserouten berichteten Partikelgrößen und unterstreicht die Vergleichbarkeit der hier angewandten Synthesemethode. Die schwarze Linie zeigt das Diffraktogramm des hergestellten Nanohybridmaterials aus $\text{H}_{0,23}\text{WO}_3$ (68,4 %) und den Pt-Nanopartikeln (26,9 %). Neben diesen Strukturen wurde in einer weiteren Phase ebenfalls WC_2 zu 4,8 % detektiert.

Im weiteren Projektverlauf wurde festgestellt, dass Hexachloroplatinsäure $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ in der Präkursormischung weniger geeignet ist für die Synthese, da die verbleibenden Chloridionen auf der Nanopartikeloberfläche die Katalysatoraktivität negativ beeinflussen und durch zusätzliche Waschschriffe mühsam entfernt werden müssen. Als Alternative wurde Platinacetylacetat $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ eingesetzt³, was eine homogenere Nukleation und kontrollierte Partikelgröße begünstigt, sowie in organischen Lösungsmitteln wie Ethanol löslich ist. Die Kristallitgrößen sind ähnlich wie bei den zuvor hergestellten Hybridmaterialien.

Die REM-Aufnahme Abbildung 18 a zeigt die Oberflächenmorphologie des plasma-synthetisierten $\text{H}_{0,23}\text{WO}_3 / \text{Pt}$. Die Probe weist eine stark raue, poröse und hierarchisch strukturierte Oberfläche auf. Charakteristisch ist eine schwammartige, unregelmäßige Morphologie mit zahlreichen Vertiefungen, Hohlräumen und miteinander vernetzten Strukturelementen im Mikro- und Submikrometerbereich. Diese Struktur ist typisch für plasmainduzierte Umwandlungsprozesse von Wolframsäure, bei denen es infolge von Dehydratisierung, Rekondensation und struktureller Umordnung zu einer offenen, hochporösen Oxidstruktur kommt. Die ausgeprägte Oberflächenrauheit deutet auf eine hohe spezifische Oberfläche hin, die für katalytische Anwendungen besonders vorteilhaft ist. Auf der Oberfläche des Wolframoxids sind fein verteilte Platinpartikel erkennbar, die als helle Kontraste innerhalb der dunkleren Oxidmatrix erscheinen. Die Pt-Partikel liegen überwiegend gut dispergiert vor und sind fest an die Wolframoxidoberfläche gebunden, ohne großflächige Agglomerate auszubilden. Dies weist auf eine effektive Nukleation und Stabilisierung der Platinpartikel während oder nach der Plasmabehandlung hin.

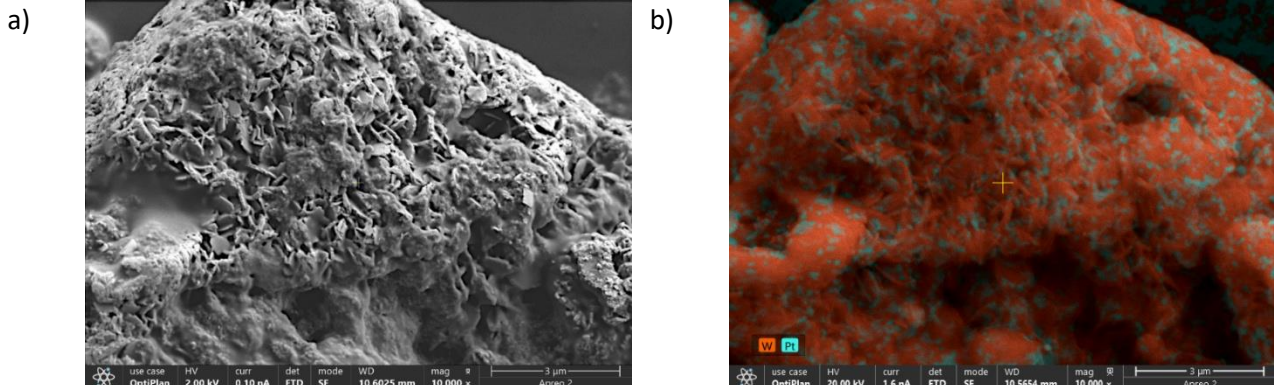


Abbildung 18: REM (a) und EDX-Aufnahme (b) des $H_{0.23}WO_3/Pt$.

Die Abbildung 18 b zeigt eine EDX-Elementverteilungsaufnahme des $H_{0.23}WO_3/Pt$. Die farbliche Kodierung macht die räumliche Verteilung der beiden Elemente W und Pt sichtbar: Wolfram ist überwiegend als zusammenhängende, rot dargestellte Phase präsent und bildet die strukturelle Matrix der Oberfläche. Diese erscheint rau und inhomogen, mit ausgeprägten topographischen Erhebungen und Vertiefungen im Mikrometerbereich. Platin ist in der Aufnahme als blau/türkisfarbene Signale erkennbar und liegt in Form fein verteilter Partikel auf der Wolframoberfläche vor. Lokal treten geringfügige Anreicherungen von Platin auf, die jedoch stets an die Wolframstruktur gekoppelt sind und keine separaten Pt-reichen Phasen bilden.

Nach der Plasmabehandlung der aus Wolframsäure hergestellten Probe konnte die Bildung der wasserstoffinterkalierten Wolframbronze $H_{0.23}WO_3$ mit Platin nachgewiesen werden, was auf eine partielle Reduktion des Wolframoxids durch den Plasmaprozess hinweist. Nach der Temperaturstufe der TGA-Analyse bei 800 °C (vgl. Abbildung 15b) wurde ein weiteres Röntgendiffraktogramm aufgenommen (Abbildung 19). Dieses zeigt zahlreiche scharfe und intensive Beugungsreflexe, die auf eine hohe Kristallinität des Materials nach der Hochtemperaturbehandlung schließen lassen.

Die Auswertung des Diffraktogramms belegt eine Phasenumwandlung in die sauerstoffdefizitäre Wolframoxidphase $W_{18}O_{49}$, womit die Bildung einer Magnéli-Phase bestätigt wird⁴. Die zuvor gebildete $H_{0.23}WO_3$ -Phase fungiert dabei als entscheidende Vorstufe, da der im Gitter interkalierte Wasserstoff mit einer partiellen Reduktion von W^{6+} zu W^{5+} einhergeht und das Material somit bereits in einem vorreduzierten Zustand vorliegt. Während der thermischen Behandlung diffundiert der Wasserstoff aus dem Kristallgitter, wodurch Sauerstoffleerstellen entstehen und sich das Oxidgitter strukturell zu $W_{18}O_{49}$ reorganisiert.

Im Vergleich zu konventionellen Syntheserouten, die lange Hochtemperaturbehandlungen unter stark reduzierenden Atmosphären erfordern, ermöglicht der plasmagestützte Ansatz eine deutlich verkürzte und besser kontrollierbare Herstellung der Magnéli-Phase.

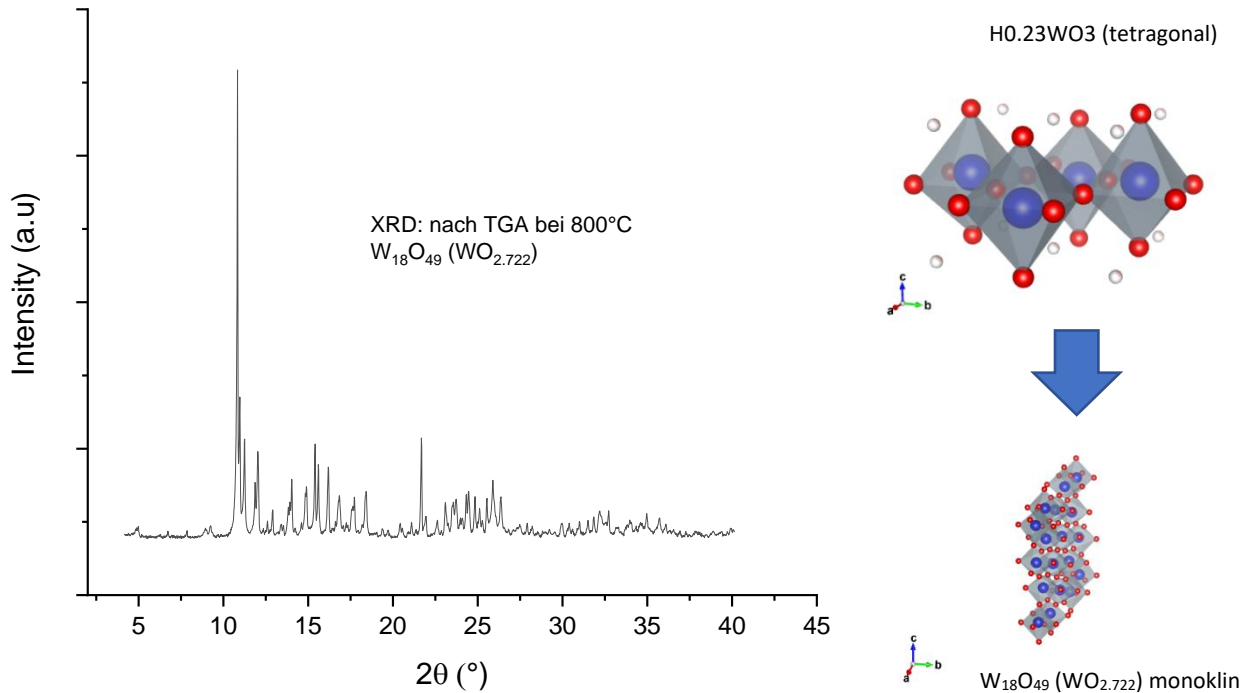


Abbildung 19: XRD-Diffraktogramm von W₁₈O₄₉ nach der 800° C und schematische Darstellung der Kristallstruktur von H_{0.23}WO₃ nach W₁₈O₄₉.

Die Auswertung des Diffraktogramms belegt eine Phasenumwandlung in die sauerstoffdefizitäre Wolframoxidphase W₁₈O₄₉, womit die Bildung einer Magnéli-Phase bestätigt wird. Die zuvor gebildete H_{0.23}WO₃-Phase fungiert dabei als entscheidende Vorstufe, da der im Gitter interkalierte Wasserstoff mit einer partiellen Reduktion von W⁶⁺ zu W⁵⁺ einhergeht und das Material somit bereits in einem vorreduzierten Zustand vorliegt. Während der thermischen Behandlung diffundiert der Wasserstoff aus dem Kristallgitter, wodurch Sauerstoffleerstellen entstehen und sich das Oxidgitter strukturell zu W₁₈O₄₉ reorganisiert.

Im Vergleich zu konventionellen Syntheserouten, die lange Hochtemperaturbehandlungen unter stark reduzierenden Atmosphären erfordern, ermöglicht der plasmagestützte Ansatz eine deutlich verkürzte und besser kontrollierbare Herstellung der Magnéli-Phase.

AP 2.4 (INP): Entwicklung der Kathoden-Suspension

Fazit:

Aus dem Projekt GraphenBlocker (IGF-Vorhaben 20738 BG/1) wurden zwei wichtige Erkenntnisse gewonnen: Die FUMION®-Lösung (Fumatech bwt GmbH), die im entwickelten Prozess verwendet wurde, ermöglicht eine effiziente Dispergierung der Wolframpartikel, jedoch war die Suspension aufgrund ihrer niedrigen Viskosität nicht optimal für die Beschichtung geeignet. Im aktuellen Vorgehen wird das PIL-Produkt vollständig getrocknet und mechanisch zu feinem Pulver verarbeitet. Dies maximiert die Konzentration der aktiven Partikel und ermöglicht eine präzisere Kontrolle über die Formulierung und Applikation auf der Elektrode.

Aus dem Projekt GraphenBlocker (IGF-Vorhaben 20738 BG/1) wurde eine bekannte Formulierung für die Suspensionsherstellung gewählt. Dabei wurde FUMION® Lösung mittels Ultraschall behandelt, während die Wolframpartikel-Suspension aus dem Pil-Prozess kontinuierlich eingetragen wurde. Dieser Ansatz ermöglichte eine effiziente Dispergierung der Wolframpartikel, was sich in der Ausbildung einer vollständig homogenen Suspension ohne erkennbare Phasentrennung widerspiegelte. Zudem konnten keine Agglomerate der

Wolframpartikel nachgewiesen werden. Zwei unterschiedliche Konzentrationen der Wolframpartikel-Suspension in Fumion wurden untersucht (0,3 mg/L und 0,6 mg/L). Beide Konzentrationen zeigten eine vergleichbar hohe und langfristige Stabilität der Suspension, ohne nennenswerte Sedimentation über einen maximalen Zeitraum von einer Woche (≤ 1 mm Sedimentationsgeschwindigkeit). Trotz der hohen Homogenität und Langzeitstabilität der Wolframpartikel-Suspension zeigte sich, dass ihre Viskosität für die weitere Verarbeitung nicht ausreichend war. Die vergleichsweise niedrige Viskosität führte zu einem stark fließfähigen Verhalten, wodurch eine kontrollierte Applikation und gleichmäßige Schichtbildung auf der Elektrode erschwert wurde. Insbesondere für die Elektrodenherstellung erwies sich diese Eigenschaft als nachteilig, da eine definierte Schichtdicke und eine reproduzierbare Beschichtung nur eingeschränkt realisierbar waren.

Aus diesem Grund wurde das nach der Plasmabehandlung erhaltene PIL-Produkt vollständig getrocknet und anschließend mechanisch zu einem feinen Pulver gemörsert. Durch diesen zusätzlichen Verarbeitungsschritt konnte die Konzentration der aktiven Wolframpartikel gezielt maximiert werden, während gleichzeitig eine bessere Kontrolle über die spätere Formulierung und Applikation auf der Elektrode ermöglicht wurde. Dieser Ansatz stellt sicher, dass der Anteil der elektrochemisch aktiven Partikel im Beschichtungsmaterial möglichst hoch bleibt und die Weiterverarbeitung an die Anforderungen der Elektrodenherstellung angepasst werden konnte.

AP 2.5 (INP): PVD-Prozess zur Deposition von Pt auf WO₃/Nanographit-Coated Membranen

Fazit:

Als alternative Methode zur Herstellung von Katalysatorschichten wurde ein Magnetron-Sputterprozess eingesetzt, um Wolfram- und Platinschichten kontrolliert und reproduzierbar abzuscheiden. REM-Querschnittsaufnahmen zeigen einen klaren schichtweisen Aufbau mit insgesamt fünf Lagen und homogener Morphologie sowie guter Haftung auf dem Substrat. Die Wolframoxidschicht (~160 nm) wurde mittels Ar/O₂-Gasgemisch abgeschieden, während die Platinschicht unter reinem Argon erzeugt wurde. Beide Materialien wurden in mehreren Abscheidezyklen (Loops) mit definierter Schichtdicke pro Zyklus abgeschieden. Durch die präzise Kontrolle der Prozessparameter ermöglicht das Magnetron-Sputtern eine reproduzierbare und skalierbare Herstellung von W / Pt-Katalysatorschichten und stellt eine effektive Ergänzung zu nasschemischen Syntheseverfahren dar.

Als alternativer Synthese- und Abscheideschritt für die Herstellung der Katalysatorschichten wurde ein Magnetron-Sputterprozess etabliert, der auf den am INP entwickelten und erprobten Vorarbeiten basiert. Ziel dieses Ansatzes war es, eine kontrollierte und reproduzierbare Abscheidung von Wolfram- und Platinschichten als Katalysatormaterial zu ermöglichen und damit eine alternative Route zur nasschemischen Synthese bereitzustellen⁵.

Abbildung 20 zeigt exemplarisch eine REM-Querschnittsaufnahme der mittels Magnetron-Sputtern hergestellten Schichtsysteme. In der Aufnahme ist der schichtweise Aufbau der Probe deutlich zu erkennen. Insgesamt wurden fünf aufeinanderfolgende Schichten abgeschieden, was eine präzise Kontrolle der Schichtdicke sowie eine homogene Ausbildung der einzelnen Lagen erlaubt. Die Querschnittsanalyse bestätigt eine gleichmäßige Schichtmorphologie und eine gute Haftung der gesputterten Schichten auf dem Substrat. Für die Abscheidung der Wolframschicht mit einer Gesamtdicke von etwa 160 nm wurden optimierte Prozessparameter eingesetzt. Das Prozessgas bestand aus einem Argon-Sauerstoff-Gemisch mit einem Flussverhältnis von Ar:O₂ = 40:10 sccm bei einem Arbeitsdruck von 7 Pa. Die Sputterleistung betrug 50 W. Die Abscheidung

erfolgte in mehreren Zyklen (Loops), wobei pro Loop eine Schichtdicke von etwa 20 nm innerhalb einer Abscheidezeit von 76 s realisiert wurde. Insgesamt wurden fünf solcher Loops durchgeführt, um die gewünschte Gesamtschichtdicke zu erreichen. Durch die Zugabe von Sauerstoff während des Sputterprozesses konnte gezielt eine Wolframoxidschicht mit definierter Zusammensetzung erzeugt werden. Die anschließende Abscheidung der Platinschicht erfolgte unter reinen Argonbedingungen, um eine metallische Pt-Phase sicherzustellen. Hierzu wurde ein Argonfluss von 50 sccm bei einem Arbeitsdruck von 1 Pa und einer Sputterleistung von ebenfalls 50 W verwendet. Die Platinschicht wurde ebenfalls schichtweise in fünf Loops abgeschieden, wobei pro Loop eine Schichtdicke von etwa 10 nm innerhalb einer Abscheidezeit von 25 s erzielt wurde. Auf diese Weise konnte eine Gesamtschichtdicke von circa 240 nm realisiert werden.

Die Kombination aus schichtweiser Abscheidung, kontrollierten Prozessparametern und der Verwendung eines Magnetron-Sputterverfahrens ermöglicht eine präzise Einstellung der Schichtdicken und -zusammensetzungen. Damit stellt dieser Ansatz eine gut reproduzierbare und skalierbare Methode zur Herstellung von Wolfram-/Platin-Katalysatorschichten dar und ergänzt die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten nasschemischen Synthesewege.

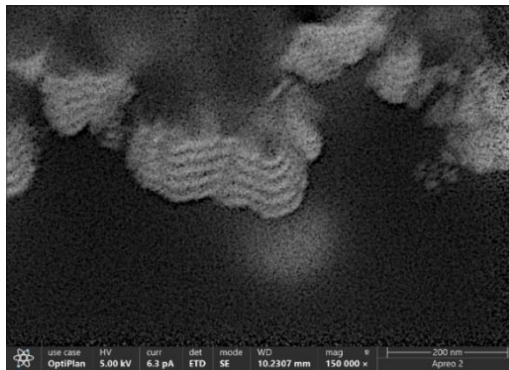


Abbildung 20: REM-Aufnahme eines Querschnitts von Pt/W-Schichten, mittels Plasma-Sputterprozess hergestellt.

AP 2.6 (INP): Analytik (SEM, XRD, FT-IR, TGA)

Fazit:

Die Proben wurden während des Projekts kontinuierlich mittels XRD, REM, FT-IR und TGA charakterisiert. Dadurch konnten Struktur, Morphologie, chemische Eigenschaften und thermische Stabilität untersucht sowie die Entwicklung der Proben bewertet werden.

Während der gesamten Projektlaufzeit wurden die Proben kontinuierlich untersucht, um deren Eigenschaften umfassend zu charakterisieren. Hierfür kamen verschiedene analytische Methoden zum Einsatz. Mittels XRD konnten die Kristallstruktur sowie die Phasenzusammensetzung der Proben bestimmt werden. Die REM diente der Analyse der Oberflächenmorphologie und der Mikrostruktur. Ergänzend wurden FT-IR-Messungen durchgeführt, um funktionelle Gruppen und chemische Bindungen zu identifizieren. Die TGA ermöglichte darüber hinaus Aussagen zur thermischen Stabilität und zur Zusammensetzung der Proben anhand von Gewichtsänderungen bei steigender Temperatur. Durch die fortlaufende Anwendung dieser Methoden konnte die Entwicklung der Proben über den gesamten Projektzeitraum hinweg nachvollzogen und bewertet werden.

1.3. AP 3: MEA-Entwicklung

AP 3.1 (ZBT): Entwicklung der Randverstärkung

Fazit:

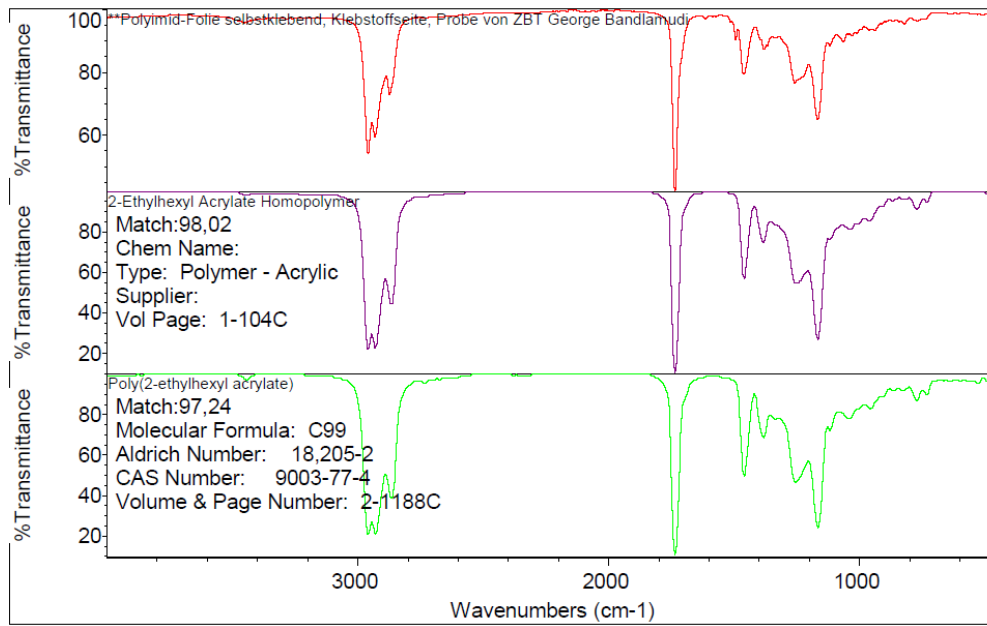
Es wurde ein Verfahren zur Entwicklung einer Randverstärkung für eine bei 250 °C betriebene Zelle erarbeitet. Auf Basis der ausgewählten Materialien ePTFE und Polyimid wurden weiterführende Analysen durchgeführt, um deren Zusammensetzung sowie ihre Verarbeitbarkeit mit den vorhandenen Werkzeugen zu untersuchen. Zudem wurden die relevanten Laserparameter, insbesondere Strahlleistung und Belichtungszeit, definiert. Für die ersten Untersuchungen wurden rechteckige Sub-Dichtungen aus den Materialien ePTFE und Polyimid gefertigt. In insgesamt vier Iterationsschritten konnte der optimale Prozess zur schichtweisen Anordnung der einzelnen MEA-Komponenten sowie zur gezielten und reproduzierbaren Aufbringung der notwendigen Kompressionskraft in den jeweiligen Prozessschritten ermittelt werden. Abschließend wurde eine Muster-MEA aufgebaut. Diese bestand aus einer kaltgepressten CPD-Membran, Carbon-Paper-GDL, Kapton® (DuPont™) sowie ePTFE-Sub-Dichtungen.

In der Solid Acid Fuel Cell (SAFCs) werden Hochtemperatur- und chemisch stabile MEA-Komponenten eingesetzt, deren Membran Phosphorsäure enthält, während bei Niedertemperatur-PEMFCs üblicherweise eine perfluorsulfonsäurehaltige Membran als Protonenleiter verwendet wird. Die eingesetzten Materialien müssen bei Betriebstemperaturen von etwa 250 °C sowie in Phosphorsäure (pH = 3–4) elektrochemisch stabil sein. Die Randverstärkung erfüllt dabei zwei zentrale Funktionen a) mechanische Stabilisierung und eine Verbesserung der Handhabung der MEA und b) die Sicherstellung der Gasdichtigkeit im Übergangsbereich zwischen Elektrode und Membran. Als Material für die Sub-Gasket wurde ePTFE (expandiertes Teflon) der Gore GmbH gewählt. Das Material zur Randverstärkung bestand aus Kapton (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Übersicht der verwendeten Materialien

Bezeichnung	Basismaterial	Temp.beständigkeit	Härte	Dichte
1. ePTFE (Gore)	Teflon	-269°C – 315°C	Shore A - 84	1,21 g/cm ³
2. Kapton (DuPont)	Polyimid	-269°C – 400°C	Shore D - 55	1,42 g/cm ³

Das verwendete ePTFE-Material weist eine Komprimierbarkeit von 56 % (bei 17,2 MPa und 20 °C) auf. Nach Entlastung erholt sich das Material lediglich um 8 % in der Z-Richtung (Dickenrichtung), was für eine dauerhaft stabile Abdichtung vorteilhaft ist. Die ausgewählte Polyimidfolie (Handelsname: Kapton) mit einer Dicke von 75 µm zeichnet sich durch eine hohe Formstabilität sowie eine geringe thermische Schrumpfung aus. Im Temperaturbereich von 200–300 °C beträgt die thermische Schrumpfung etwa 40 ppm K⁻¹ bzw. rund 1 % bei 250 °C. Aufgrund dieser Eigenschaften ist Kapton gut als Material für die Randverstärkung geeignet. Abbildung 21 zeigt die in der verwendeten Polyimidfolie enthaltenen Materialbestandteile des Klebstoffs.



Search results list of matches

Index	Match	Compound Name	Library Name
1	6	98.02 2-Ethylhexyl Acrylate Homopolymer	Coatings Technology
2	127	97.24 Poly(2-ethylhexyl acrylate)	Aldrich Polymers
3	1829	96.86 Resiflow S	Coatings Technology
4	1811	96.62 Dislon 1970	Coatings Technology
5	1827	96.58 Resiflow L	Coatings Technology
6	1817	96.13 Modaflow	Coatings Technology
7	10459	96.12 Poly(2-ethylhexyl acrylate)	HR Aldrich Condensed Phase
8	10184	96.12 POLY(2-ETHYLHEXYL ACRYLATE), SECONDARY STANDARD	HR Aldrich FT-IR Collection Edition I
9	375	96.04 Monsanto Co. PC-1344 defoamer	Surfactants
10	1870	95.94 Byk 358	Coatings Technology

Abbildung 21: FTIR-Transmissionsspektrum der Klebstoffseite der selbstklebenden Polyimidfolie sowie die dazugehörigen Bibliotheksvergleiche. Das gemessene Spektrum (oben, rot) wurde mit Referenzspektren aus einer Spektrendatenbank abgeglichen. Die höchste Übereinstimmung (Match: 98,02 %) wurde mit 2-Ethylhexylacrylat-Homopolymer erzielt. Ein weiterer Treffer (Match: 97,24 %) entspricht Poly(2-ethylhexylacrylat).

Der Randverstärkungsprozess durch Heißpressen umfasst das Fügen der Komponenten unter Druck und Temperatur. Zunächst werden die Kapton- und ePTFE-Materialien auf die erforderliche Größe zugeschnitten (siehe Abb. 22). Wie aus Abb. 22 ersichtlich ist, bestand das ursprüngliche Konzept des ZBT darin, die Membran-GDL-Einheit (rot markiert) sowie die Unterdichtung (schwarzes Material) mithilfe einer Randverstärkungsfolie (blau markiert) miteinander zu verbinden. Hierfür wurden die kaltgepresste CDP-Membran (hergestellt am IOM) im Format 28 × 28 mm² sowie die Sub-Gasket aus ePTFE auf einer Fasermatte positioniert. Anschließend war vorgesehen, die Randverstärkungsfolie aus Kapton durch Heißpressen zu verbinden. Allerdings erwies sich die kaltgepresste CDP-Membran als sehr spröde. Aufgrund dieser Problematik wurde das Assemblierungskonzept angepasst: Die Kapton-Folie wurde lediglich an den Rändern fixiert, ohne Druck auf den Membranbereich auszuüben. Auf diese Weise konnte bei Raumtemperatur eine blasenfreie, handgepresste Randverstärkung erzielt werden (siehe Abb. 22g). Infolge dieser Erkenntnisse änderte das ZBT seine Strategie und setzte anstelle einer vorgepressten CDP-Membran CDP-Pulver ein, um funktionsfähige MEAs herstellen zu können.

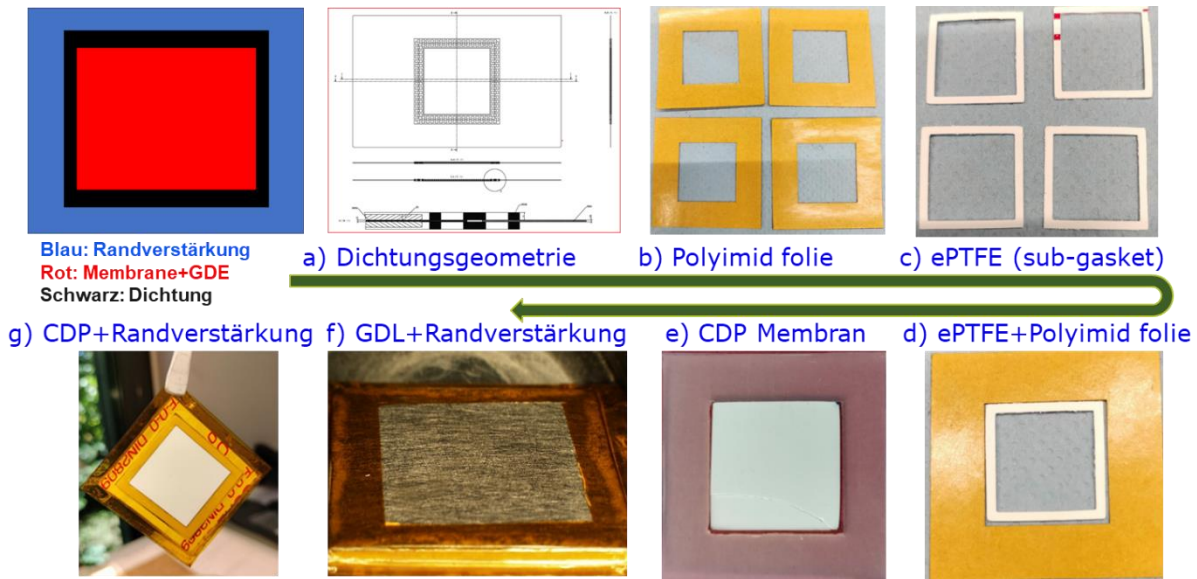


Abbildung 22: Entwicklung der Randverstärkung am ZBT

AP3.2 (IOM): Ultraschall-Sprühprozess

Fazit:

Die mittels Sprühauftrag hergestellten Membranen wiesen eine hohe Porosität und inhomogene Partikelverteilung auf, wodurch sie die Anforderungen an gasdichte Brennstoffzellmembranen nicht erfüllten. Auch höhere Pressdrücke führten nur zu teilweiser Verdichtung. Ursache sind fehlende thermomechanische Nachbearbeitung und begrenztes Sinterverhalten bei Raumtemperatur. Daher wurde die Membranherstellung im weiteren Verlauf auf Heißpressen umgestellt, was bei 250 °C eine deutlich bessere Dichte und Homogenität ermöglicht. Eine Kombination von Sprühen und Heißpressen für ultradünne Membranen wurde nicht weiterverfolgt, da der Fokus auf funktionalen Schichtsystemen für größere Zellflächen lag.

In Zusammenarbeit mit dem ZBT wurden Untersuchungen zur Herstellung von CsH_2PO_4 -Membranen mittels Sprühauftrag durchgeführt. Zwar konnte dabei grundsätzlich eine gleichmäßige Schichtdicke über die gesamte Membranfläche erzielt werden, jedoch erwies sich das Verfahren als nicht geeignet für die Herstellung funktionaler Schichtsysteme im Brennstoffzellmaßstab.

Die durch Sprühauftrag erzeugten Membranen wiesen eine unzureichende Mikrostruktur auf. REM-Analysen zeigten eine hohe Porosität sowie eine inhomogene Partikelverteilung, was zu einem erhöhten Wasserstoffdurchtritt führt. Die erzielten Dichten und der Partikelverbund sind somit nicht ausreichend, um die funktionalen Anforderungen an eine Brennstoffzellmembran zu erfüllen. Auch eine ergänzende Parameterstudie zum Pressdruck zeigte lediglich eine geringe Korrelation zwischen Komprimierung und Porositätsreduktion. Selbst bei einem maximalen Druck von 10 t konnte nur in Teilbereichen der Membran eine zufriedenstellende Verdichtung erreicht werden.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass der Sprühprozess unter den gegebenen Bedingungen und mit den verwendeten Materialien keine zuverlässige Grundlage für die Herstellung gasdichter und mechanisch stabiler

CDP-Membranen darstellt. Eine ausreichende Partikelverschmelzung und Porenreduktion ist mit dem Sprühverfahren allein nicht erreichbar, was vermutlich auf die fehlende thermomechanische Nachbehandlung sowie das begrenzte Sinterverhalten bei Raumtemperatur zurückzuführen ist.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde entschieden, die Membranherstellung im weiteren Projektverlauf ausschließlich über ein Heißpressverfahren umzusetzen. Die Duktilität von CsH_2PO_4 bei Temperaturen von 250 °C ermöglicht dort eine signifikante Reduktion der Porosität sowie eine verbesserte strukturelle Homogenität. Eine kombinierte Anwendung von Sprühauftrag und Heißpressen zur Erzeugung ultradünner Membranen stellt ein grundsätzlich interessantes Konzept dar, wurde jedoch nicht im Rahmen dieses Projekts weiterverfolgt, da der Fokus auf der Entwicklung funktionaler, gasdichter Schichtsysteme für größere Zellflächen lag.

AP3.3 (IOM): Decal-Verfahren für 50 mm x 50 mm MEA mittels Decal-Verfahren

Fazit:

Im Rahmen des Projekts wurde untersucht, ob der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter CsH_2PO_4 -(CDP-)Membranen geeignet ist. Dabei zeigte sich, dass CDP bei Raumtemperatur stark spröde ist, was insbesondere bei dünnen Membranen bereits unter moderater mechanischer Belastung zu Rissen führt. Die Übertragung der Elektrodenschicht von einer Decal-Folie auf die CDP-Membran erwies sich als nicht erfolgreich, da dabei Mikro- und Makrorisse entstanden, die einen erhöhten Wasserstoffdurchtritt ermöglichen und einen sicheren Brennstoffzellenbetrieb verhindern. Technisch ist der Pressvorgang nur als einstufiger Prozess realisierbar, wodurch die klassische Decal-Variante mit separater Transferfolie nicht anwendbar ist. Daher wurde der Decal-Prozess für CDP-basierte Systeme als ungeeignet bewertet.

Im Rahmen des Projekts wurde die Eignung des Decal-Prozesses zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen (CCMs) auf Basis des Festelektrolyten CsH_2PO_4 (CDP) systematisch untersucht. Der Decal-Prozess sieht die Übertragung der Elektrodenschicht von einer beschichteten Trägerfolie auf die Membran vor, wobei ein separater Pressvorgang zur Haftvermittlung dient. Die Versuche zeigten jedoch, dass CDP in gepresster Form bei Raumtemperatur eine ausgeprägte Sprödigkeit aufweist. Besonders bei dünneren Membranschichten kommt es bereits bei moderaten mechanischen Belastungen zu Rissbildungen. Dies stellt eine erhebliche Herausforderung für alle Prozesse dar, die zusätzliche Bearbeitungsschritte nach der Membranherstellung erfordern.

Trotz umfangreicher Vorversuche mit gepressten Zellen konnte kein reproduzierbarer Transfer der Elektrodenschicht von der Decal-Folie auf die CDP-Membran erreicht werden. In nahezu allen Fällen führte der Prozess zu mechanischen Schäden in Form von Mikrorissen oder Makrorissen. Diese Risse ermöglichen die Diffusion von Wasserstoff durch die Membran, was einen sicheren und stabilen Brennstoffzellbetrieb unmöglich macht. Zudem zeigte sich, dass der Pressvorgang technisch nur als einstufiger Prozess realisierbar ist, bei dem Membran, Elektrode, Stromsammler und Gasdiffusionslage in einem einzigen Schritt miteinander verpresst werden müssen. Die Einbindung einer zusätzlichen Transferfolie, wie im klassischen Decal-Verfahren vorgesehen, ist mit der mechanischen Instabilität der CDP-Membran nicht vereinbar. Aus diesen Gründen wurde der Decal-Prozess als für CDP-basierte Systeme nicht geeignet bewertet.

AP3.4 (IOM): Skalierung der leistungsstärksten MEA auf 72 mm X 72 mm Fläche

Die Umsetzung dieser Skalierung erfordert zunächst die Verfügbarkeit geeigneter, leistungsfähiger Kathodenmischungen. Diese standen im Zeitrahmen des Projektes noch nicht in finaler Form für den großflächigen Zellaufbau zur Verfügung.

Die im AP 1.2 beschriebene Skalierung auf 50 mm x 50 mm liefert jedoch die nötige Vorarbeit, um eine entsprechend größere Skalierung mit den entwickelten Methoden durchzuführen.

Darüber hinaus erfolgt die eigentliche Skalierung in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner ZBT, um die technische Umsetzung und Prozessübertragung auf die größere Fläche praxisnah durchzuführen. Erst nach erfolgreicher Validierung der neu entwickelten Kathodenmaterialien können reproduzierbare Herstellungsprozesse für großflächige MEAs etabliert werden.

AP3.5 (ZBT): Electrochemische Charakterisierung der MEA in QuickConnect

Fazit:

Die mittels ex-situ-Kaltpressverfahren hergestellten CDP-Membranen erwiesen sich als spröde und waren daher für den Aufbau einer funktionsfähigen Brennstoffzelle nicht geeignet. Aus diesem Grund führte das ZBT weiterführende Untersuchungen zur Identifizierung geeigneter Alternativen durch. Zunächst wurde das Material einer gebrochenen, kaltgepressten Membranprobe in einem Ofen bei erhöhten Temperaturen behandelt und sein Verhalten bei unterschiedlichen Temperaturstufen analysiert. Im weiteren Verlauf zeigte sich, dass sich mit der am ZBT verfügbaren Heißpresse CDP-Membranen direkt aus dem Pulver durch Heißpressen herstellen lassen. Die ausgeprägte Sprödigkeit der Membranen stellte dabei die zentrale Herausforderung dar. Das hierfür verwendete CDP-Pulver wurde vom IOM bereitgestellt. Im Rahmen der Prozessentwicklung wurden die maßgeblichen Parameter des Heißpressverfahrens systematisch untersucht. Dazu zählten die Aufheizzeit, die Zieltemperatur an der Heißpresse (260–265 °C), die Presskraft (2–15 t) sowie die Haltezeit (60–600 s). Auf Basis dieser Untersuchungen konnten geeignete Prozessparameter definiert werden. Abschließend wurde eine CDP-Membran zwischen zwei Glasfaservliesen heiß verpresst. Die so hergestellte Membran wurde anschließend in die Zellausbaueinheit überführt. Zur Identifikation kritischen Verhaltens wurden elektrochemische Tests durchgeführt.

Wie bereits dargelegt, war die kaltgepresste Membran sehr spröde. Daher wurde ein alternatives Heißpressverfahren zur Membranherstellung gewählt. Zur Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung wurden Probenzellen mit einer aktiven Fläche von 23 × 23 cm² aufgebaut.

Die Zellarchitektur bestand aus vergoldeten metallischen Bipolarplatten (BPP), einer Kapton-Dichtung, Gasdiffusionslagen (GDL) auf Basis von Carbonpapier sowie einer CDP-Membran. Wie vom Partner INP berichtet, erwies sich die Herstellung einer viskosen Katalysatorlösung, die auf die GDL aufgetragen werden kann, als herausfordernd. Daher wurde die elektrochemische Charakterisierung alternativ ohne Beschichtung der GDL durchgeführt (siehe Abb. 23 und 24). Die CDP-Membran wurde durch Heißpressen bei 260–265 °C hergestellt und anschließend in die Zelle integriert. Die Membrandicke betrug in dieser ersten Testzelle 955 µm. Die hergestellten Membranen mit geringerer Dicke ließen sich nur schwer in die Zellausbaueinheit überführen. Bei einem angelegten Anpressdruck von 10 kPa wurde ein Membranwiderstand (gemessen als Hochfrequenzimpedanz) von 115 Ω ermittelt, was auf hohe Kontaktwiderstände zwischen Membran und GDL sowie GDL und BPPs schließen lässt. Ein höherer Anpressdruck führte zum Bruch der Membran und verdeutlichte damit die mechanischen Grenzen des Systems.

Die durchgeführten Tests zeigten, dass ein einstufiger SAFC-Zellensamblierungsprozess ein vielversprechender Ansatz zur Bewältigung der bestehenden Herausforderungen sein könnte. Insbesondere wird eine signifikante Reduktion des Kontakt- und Membranwiderstands erwartet, wenn alle Zellkomponenten – BPP, Dichtungen, GDE und Membran – in einem einstufigen Heißpressverfahren gemeinsam prozessiert werden.

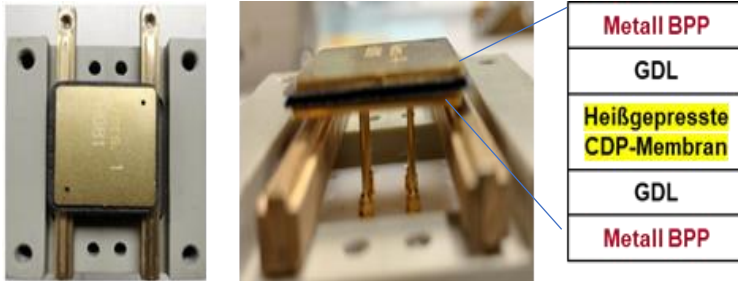


Abbildung 23: Komponenten der elektrochemischen Zelle



Abbildung 24: Heißpressverfahren am ZBT

AP3.6 (ZBT): Charakterisierung der Mikrostruktur der MEA pre- und post-mortem (MIP, Gasadsorption)

Fazit:

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden Quecksilberintrusionsporosimetrie (Mercury Intrusion Porosimetry, MIP) -Messungen sowohl an kaltgepressten als auch an heißgepressten CDP-Membranen durchgeführt. Anschließend erfolgten dreifache MIP-Messungen an katalysatorbeschichteten GDL (GDE). Die heißgepressten CDP-Membranen zeigten im Vergleich zu den kaltgepressten eine deutlich höhere Dichte. Zudem ist eine klare Abnahme der Porosität der GDE von der ersten Messung zu Beginn bis zur dritten Messung am Ende erkennbar, wie in den Abbildungen dargestellt.

Die Quecksilberintrusionsporosimetrie kann zur Bestimmung von Porenkennwerten wie der Porengrößenverteilung und des spezifischen Porenvolumens in Feststoffen eingesetzt werden. Das CDP-Membranmaterial wurde mittels MIP am ZBT analysiert. Eine stark poröse CDP-Elektrolytmembran würde den Übergang von Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) erleichtern und damit eine Vermischung der Gase begünstigen, was letztlich zum Ausfall der Brennstoffzelle führen kann. Die CDP-Membranproben wurden sowohl durch Kaltpressen (ca. 20 °C) als auch durch Heißpressen (260 °C) bei unterschiedlichen Presskräften (0–30 kN) hergestellt, wodurch sich unterschiedliche Porositäten im Elektrolyten ergaben.

Die MIP-Untersuchungen am ZBT zeigten, dass die kaltgepresste CDP-Membran (grüne Kurve bzw. File 4 in Abb. 25) eine sehr hohe Porosität aufweist. Lediglich die oberen und unteren Schichten von etwa 10–15 μm waren verdichtet, während der überwiegende Teil des Kernmaterials (ca. 90 %) porös war. Die gemessenen Porengrößen lagen im Bereich von 2–5 μm . Solch große Porenvolumina begünstigen den Durchtritt von Brennstoff (H_2) und Oxidationsmittel (O_2) durch die Membran und würden beim Einsatz in Brennstoffzellen zu Gasdurchtritt und Zellversagen führen. Im Vergleich dazu waren die heißgepressten CDP-Membranen deutlich dichter (siehe Abb. 25). Die blaue Kurve (File 1) zeigt die Porosität einer bei 5 kN heißgepressten Membran, die orangefarbene Kurve (File 2) die bei 15 kN und die rote Kurve (File 3) die bei 30 kN hergestellte Membran. Die mit 15 kN und 30 kN heißgepressten Membranen zeigten deutlich geringere Porositäten und damit vielversprechende Ergebnisse. Auf dieser Grundlage wurde beschlossen, die Membran während der Entwicklung der MEA mit Randverstärkung bei etwa 260–265 °C heißzupressen. Das IOM übernahm diese Methode und stellte zusätzlich eine kleine runde Zelle mittels Heißpressen im eigenen Labor her. Darüber hinaus wurden TEM-Analysen der heißgepressten Membranen durchgeführt.

Wie vom IOM berichtet, führte ein Erhitzen des CDP-Materials auf Temperaturen über 280 °C während des Schmelzprozesses zur Ausbildung von Hohlräumen in der Membran. Als Ursache wird eine Hydrolyse bzw. die Freisetzung von Wasserspezies aus dem Elektrolyten während des Aufheizens vermutet, die zur Bildung von Poren oder Hohlräumen in der Membranstruktur führt.

Zur Bewertung der Veränderungen der Porosität der SAFC-Elektrode wurden drei verschiedene MIP-Messungen durchgeführt. Als Elektrodenmaterial wurde Pt / WO₃ / Nanographit von INP verwendet. Im Vergleich zum Ausgangszustand der GDE (File 3 in Abb. 26) zeigte sich nach drei Iterationen bei der finalen GDE eine Abnahme des verfügbaren Porenvolumens um 22 %.

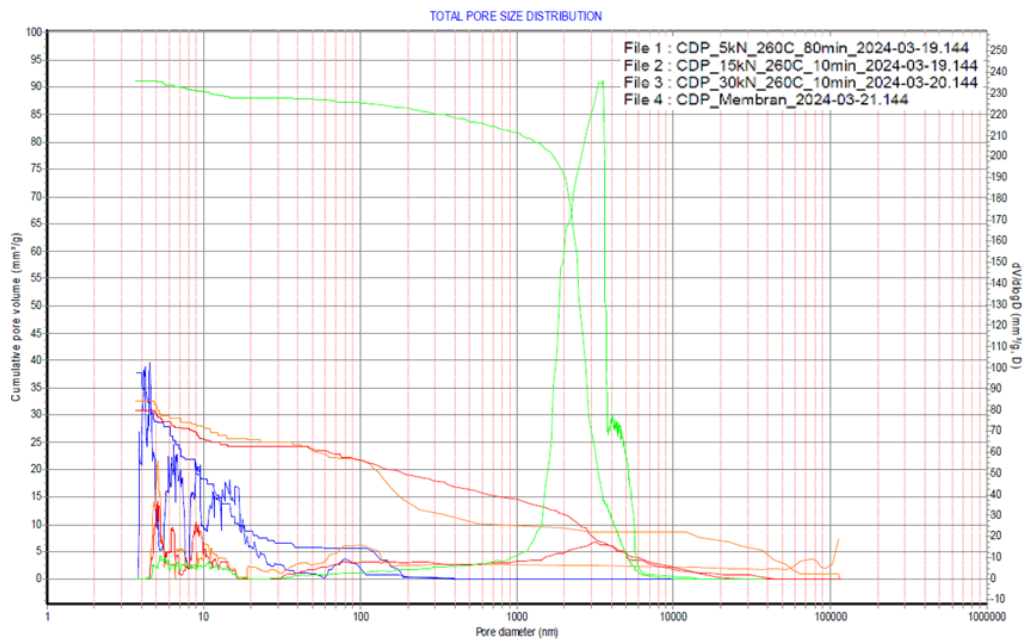


Abbildung 25: Porosität von kalt- und heißgepressten CDP-Membranproben durch MIP

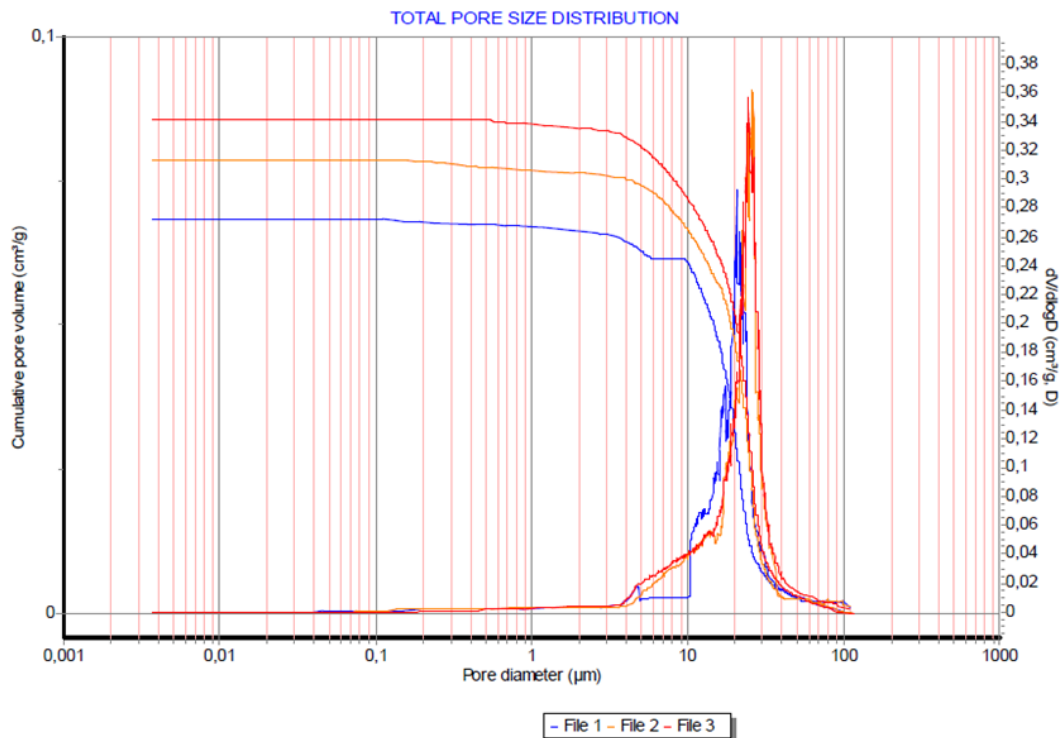


Abbildung 26: Porosität von GDEs (Pt/WO₃/Nanographit-Elektroden auf Kohlenstoffpapier GDL)

1.4. AP 4: Entwicklung der Komponenten des 3-Zeller-Stacks

AP 4.1 (ZBT): Design der Dichtung

Fazit:

Abgesehen von den Dichtungen, die in der Randverstärkung der MEA eingesetzt werden (wie in AP 3.1 beschrieben), werden für Brennstoffzellen zusätzliche Dichtungsmaterialien benötigt, die für einen Betrieb im Temperaturbereich von 200–270 °C geeignet sind. Diese Dichtungen werden hauptsächlich zwischen den Bipolarplatten und der MEA angeordnet. Die entsprechenden Zellkomponenten und Materialien müssen dabei den Heißpresstemperaturen von 265–270 °C standhalten, obwohl die angestrebte maximale Betriebstemperatur der Zelle bei etwa 250 °C liegt. Vor diesem Hintergrund wurden sowohl geeignete Materialklassen als auch kommerziell verfügbare Dichtungslösungen analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden im Folgenden detailliert beschrieben.

Die Materialien wie Polyimid, Bimaleimid, Fluorelastomere, Vermiculit und ePTFE gelten im Allgemeinen als chemisch und thermisch stabil im Temperaturbereich von 220–500 °C. Daher sind sie potenziell geeignete Kandidaten für den Einsatz in der SAFC. Ihre Stabilität in Anwesenheit von NH₃ musste jedoch bewertet werden. Tests in einem kleinen Rohrreaktor (25 mm Durchmesser, 40 cm Länge) am ZBT haben gezeigt, dass die ausgewählten flexiblen Graphit- und Polyimidmaterialien bei 400 °C in Anwesenheit von 400 ppm und 100 % NH₃ während eines 24-stündigen Tests stabil waren.

Die Bearbeitbarkeit der genannten Materialien, insbesondere das Zuschneiden der Dichtungen auf die erforderlichen Abmessungen und Geometrien, wurde bewertet. Es war möglich, die elastomer-, und polyimidbasierten Materialien mithilfe eines Lasers (Trotec Speedy-300) am ZBT zuzuschneiden. Die ePTFE-Dichtungen mit einer Dicke von 1,5 mm wurden mit einem Skalpell geschnitten. Dabei kam ein Polycarbonat-Rahmen

zum Einsatz. Die transparenten PC-Rahmen wurden mithilfe einer Wasserstrahl-schneidemaschine am ZBT zugeschnitten. Nach einigen Iterationen wurden die Parameter für den Laserschnitt identifiziert. Ebenso wurde der optimale Schneidprozess, einschließlich Festlegung von Druck und Schnittfolge, für ePTFE-Dichtungen ermittelt. Es wurde festgestellt, dass empfindliche, flexible Dichtungsmaterialien wie ePTFE, Vermiculit und Graphit am besten mit einem Skalpell zugeschnitten werden, während andere Materialien wie Kapton, Elastomer und Polyimid mithilfe des Lasers bearbeitet werden können.

Neben den Dichtungen, die auf der aktiven Seite (Anode/Kathode) des SAFC platziert werden sollen, musste ein Bindematerial identifiziert werden, um die beiden bipolaren Halbplatten zu einer Bipolarplatte zu verbinden. Technische Beratungen fanden zwischen dem ZBT und dem PA-Mitglied Polymerics GmbH Berlin statt. Das auf Cyanatestern basierende Bindemittel wurde als geeignetes Material zum Fügen der Bipolarplatten identifiziert. Bei den durchgeführten Tests lag der Schwerpunkt auf der Dauerhaftigkeit und Stabilität des Bindematerials bei den angegebenen höheren Zelltemperaturen (220–280 °C). Es wurde festgestellt, dass für die Verbindung von zwei Halbplatten etwa 10–15 mg dieses Bindemittels benötigt werden.

Da festgelegt wurde, die SAFC-Zellen in einem einstufigen Prozess herzustellen, wurde die Auswahl der Dichtungsmaterialien weiter optimiert. Hochtemperaturstabile (ca. 800 °C) Dichtungen auf Vermiculit-Basis (Stärken 0,5 mm, 0,7 und 1,0 mm) wurden kostenlos von Flexitallic aus Großbritannien bereitgestellt. Diese Dichtungen kamen sowohl in der kleinen Quickconnect-Zelle als auch in der großen Zellbaugruppe mit den Abmessungen 72 × 72 cm² zum Einsatz.

AP 4.2 (ZBT): Design der BPPs

Fazit:

Zunächst wurden Graphit-Compound-Bipolarplatten aus PEEK, Graphit und Ruß (Carbon Black) im Heißpressverfahren hergestellt. Platten mit einer Größe von 140 × 140 mm² wurden mithilfe einer neu angeschafften Heißpresse am ZBT gefertigt. Während der Abkühlphase (von 400 °C auf 50 °C) kam es jedoch zunächst zum Bruch der Platten. Nach Optimierung des Abkühlprotokolls konnten in einer dritten Iteration Graphit-Compound-Bipolarplatten hergestellt werden, die grundsätzlich für den Einsatz in einer SAFC bei 250 °C geeignet sind. Eine entscheidende Herausforderung stellte jedoch die Sprödigkeit der CDP-Membran dar, weshalb das Konsortium das Vorgehen anpasste. Nach der Entscheidung für einen einstufigen SAFC-Montageprozess, bei dem BPPs, GDEs und CDP-Pulver (anstelle einer vorgepressten Membran) eingesetzt werden, änderten sich die Anforderungen. In diesem Prozess sind die Zellkomponenten Temperaturen von 265–270 °C ausgesetzt. Kurze Ofentests bei 265 °C zeigten jedoch, dass die PEEK-Graphit-Compound-Platten hierfür nicht geeignet sind.

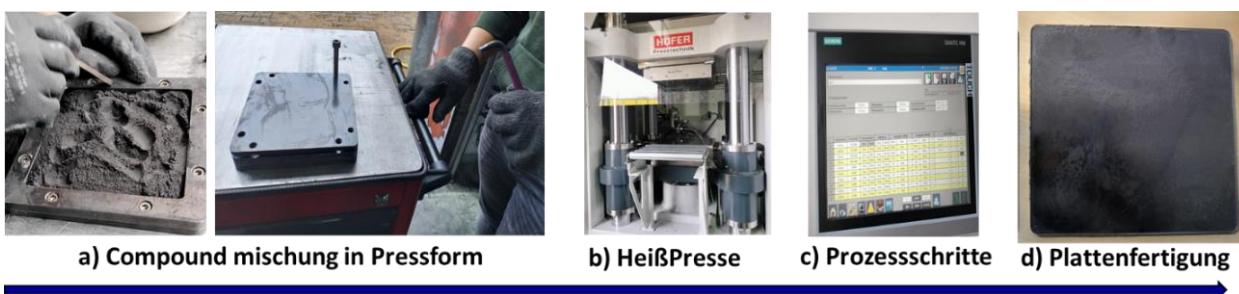


Abbildung 27: Entwicklung von Hochtemperatur-Bipolarplatten am ZBT

Die Graphit-Compound-Bipolarplatten, bestehend aus >80 % Graphit, >10 % Kunststoffbinder und >1 % Ruß (Carbon Black), können grundsätzlich als chemisch stabile Strömungsplatten dienen. Für den Einsatz in SAFC muss das verwendete Kunststoffbindemittel jedoch hochtemperaturbeständig sein und Temperaturen von etwa 250 °C standhalten. Daher wurde PEEK (Polyetheretherketon) mit einer Schmelztemperatur von 343 °C als geeigneter Binder ausgewählt. Zur Herstellung wurde eine Metallform (siehe Abb. 27a) mit einer Größe von 140 × 140 mm² mit dem Graphit-Compound befüllt und mittels Heißpressen (Höfer Presstechnik) am ZBT auf 400 °C erhitzt. Dabei wurde ein Anpressdruck von 150 kN aufgebracht. In den ersten beiden Versuchsreihen kam es jedoch während der Abkühlphase zum Bruch der Platten. Daher mussten die Abkühl Schritte und der Prozess optimiert werden. Die Abkühlzeit wurde von anfänglich 20 Minuten auf 36 Minuten verlängert und erfolgte in Schritten von 50 °C im Temperaturbereich von 400 °C bis 50 °C, um stabile Graphit-Compound-Bipolarplatten zu realisieren.

Die Untersuchungen zur Randverstärkung sowie zur Herstellung heißgepresster CDP-Membranen führten jedoch zu der Entscheidung, Bipolarplatten einzusetzen, die im Temperaturbereich von 260–270 °C stabil sind. Daher beschloss das ZBT, anstelle der zuvor entwickelten Graphit-Compound-Platten, die nur bis etwa 250 °C stabil sind, metallische Bipolarplatten aus Edelstahl 316L (Werkstoff 1.4404) mit einem maximalen Kohlenstoffgehalt von 0,03 % zu verwenden.

Wie bereits vom IOM berichtet, können Membranen und Zellen mit einer Größe von 72 × 72 mm² nicht zuverlässig über den Standard-CDP-Sprühprozess hergestellt werden. Der One-Step-Heißpressprozess, bei dem Bipolarplatte (BPP), GDE und Membranmaterial in einem einzigen Heißpressschritt verarbeitet werden, stellte sich als vielversprechender Ansatz heraus. Dieser Prozess wurde vom ZBT in enger Zusammenarbeit mit dem IOM schrittweise weiterentwickelt. Die zuvor entwickelten Graphit-Compound-Bipolarplatten erwiesen sich für diesen Prozess jedoch als ungeeignet, da sie unter den Heißpressbedingungen von 265–280 °C (mit kurzzeitigen Temperaturspitzen) mechanisch nicht ausreichend stabil sind. Daher wurde als alternative Lösung der Edelstahl 316L gewählt.

Um eine kosteneffiziente Herstellung der Metallplatten zu ermöglichen, wurden die Strömungsstrukturen auf den Bipolarplatten am ZBT durch Fräsen erzeugt (siehe Abb. 9). Die Geometrie des Strömungsfeldes basiert auf einem früheren Projekt (OPIAT, IGF 18233 BG), in dem die Struktur für Brennstoffzellenanwendungen optimiert wurde. Die gefrästen Edelstahlplatten wurden anschließend im Rahmen einer vorhabensbezogenen Aufwendung (vAW) durch die KCS Europe GmbH mit einer korrosionsschützenden und elektrisch leitfähigen Beschichtung versehen. Die genaue Zusammensetzung der Beschichtung ist vertraulich und kann im Rahmen dieses Berichts nicht offengelegt werden. Die Metall-Bipolarplatten für die Einzelzelle sowie für den Drei-Zellen-Stack wurden ebenfalls gefräst und beschichtet. Darüber hinaus wurden weitere Stackkomponenten vorbereitet, darunter Subgaskets, Kompressionsplatten, Hülsen, Stromabnehmerplatten und Isolierplatten (siehe Abbildung 28).

AP 4.3 (ZBT): Design weiterer Komponenten des 3-Zeller-Stacks

Fazit:

Die Materialien für Bipolarplatten, Kompressionsplatten, Stromabnehmerplatten sowie für Isolationsplatten zwischen Kompressions- und Stromabnehmerplatten und für die Gaszufuhrhülsen wurden entsprechend den Anforderungen des Hochtemperaturbetriebs ausgewählt. Die Isolationsplatten bestehen aus Aluminiumplatten mit Al₂O₃-Beschichtung, während die Stromabnehmerplatten aus Kupfer gefertigt und anschließend mit Nickel und Gold beschichtet wurden.

Die Kompressionsplatten besitzen eine Dicke von 10 mm und sind mit Öffnungen für die Gaszuführungsrohre versehen. Die Isolationsplatten weisen an ihrer dünnsten Stelle eine Dicke von 3 mm auf, während die Stromabnehmerplatten eine Dicke von 1 mm besitzen. Auf die Kupfer-Stromabnehmerplatten wurde zunächst eine 20 µm dicke Nickelschicht als Passivierungs- bzw. Diffusionsbarriere zwischen dem Kupfergrundmaterial und der 1 µm dicken Goldbeschichtung aufgebracht. Zum Vergleich beträgt die Dicke der Nickelschicht in LT-PEMFCs typischerweise etwa 2–3 µm.

Wie bereits erwähnt, musste für den einstufigen SAFC-Zellmontageprozess, der bei Temperaturen von über 265 °C durchgeführt wird, das Dichtungskonzept zwischen den beiden bipolaren Halbplatten der Zelle weiter optimiert werden. Abbildung 28 zeigt den inneren Aufbau der SAFC-Zelle sowie weitere Zellkomponenten des Stacks. Zunächst wurden Dichtungen aus FKM hergestellt. Nach der Entscheidung für den einstufigen Montageprozess wurde jedoch stattdessen ein Muskovit-Dichtungsmaterial von Flexitallic eingesetzt, das für höhere Temperaturen geeignet ist. Die Dichtungen wurden mithilfe eines Kunststoffrahmens zugeschnitten, der am ZBT mittels Wasserstrahlschneidanlage gefertigt wurde.

Der Aufbau der Zelle umfasst folgende Komponenten:

1. Bipolarplatten (BPP): beschichtete Edelstahlplatten
2. MEA-Bereich: Membran-Elektroden-Einheit
3. Gaszufuhrhülsen: gefertigt aus PEEK
4. Stromabnehmer: Kupferplatten mit Nickel- und Goldbeschichtung
5. Isolationsplatten: Aluminiumplatten mit Al₂O₃-Beschichtung

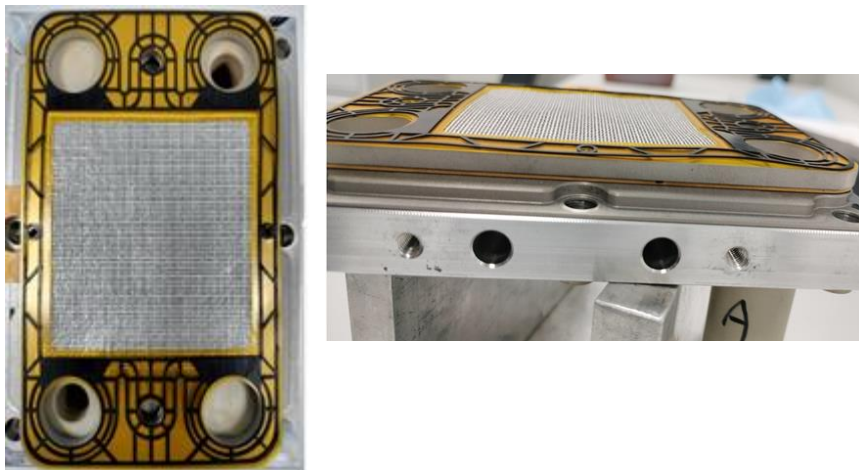


Abbildung 28: (Links): SAFC (innen) ; (Rechts): Weitere SAFC Zellkomponenten

1.5. AP 5: Aufbau des Teststandes und Charakterisierung des 3-Zeller SAFC-Stacks

AP 5.1 (ZBT): Herstellung einer GBU

Fazit:

Der Gefährdungsbeurteilungsprozess (GBU) umfasste eine Analyse der eingesetzten Materialien und Prozessschritte während der SAFC-Testzyklen. Berücksichtigt wurden die Aufheiz- und Abkühlphasen, der Umgang mit CDP, Phosphorsäure, NH₃ und H₂ sowie Zelltesttemperaturen von 160–250 °C. Zusätzlich wurden Stickstoff-Spülszenarien beim Startvorgang, definierte Abkühlprozesse sowie die am Institut entwickelten Gasbefeuchter und deren Betriebszyklen in die Bewertung einbezogen.

Am ZBT wurde die für den SAFC-Teststands notwendige Gefährdungsbeurteilung (GBU) erstellt. Das Basis Layout ist in Abb. 29 dargestellt. Die Gefährdungs- und Risikoanalyse (eng. Hazard and Risk Analysis oder HARA) in Bezug auf die Medien H₂, NH₃ sowie Materialien wie CDP (Caesium-Dihydrogenphosphat) und anderen SAFC-Brennstoffzellenkomponenten wurde berücksichtigt.

Aufgrund der mit Software- und Hardwarekosten verbundenen Einschränkungen wurde beschlossen, Massenflussmesser (MFM) zu beschaffen, die ohne eine Programmierung mit Labview und Fieldpoint (Hardware von National Instruments, USA) betrieben werden können. Zusätzlich wurden zwei metallrohrbasierte In-house-Befeuchter integriert, um eine flexible und temperaturstabile Gasbefeuchtung zu ermöglichen. Die Gefährdungsbeurteilung wurde entsprechend der neuen Komponenten und Betriebsbedingungen überarbeitet und an die aktuellen System Konfiguration angepasst.

AP 5.2 (ZBT): Aufbau eines Teststands mit SAFC-Spezifikationen

Fazit: Ein Prüfstand wurde aufgebaut, um die SAFC-Zelle und den Stack zu testen.

Um die SAFC zu testen und zu qualifizieren, wurde am ZBT ein Prüfstand für den Hochtemperaturbetrieb bei 250 °C aufgebaut. Aufgrund der mit Software- und Hardwarekosten verbundenen Einschränkungen wurde beschlossen, Massendurchflussregler (MFC) einzusetzen, die ohne eine Programmierung mit der kostenintensiven LabVIEW-Software und Fieldpoint-Hardware von National Instruments betrieben werden können. Zusätzlich wurden zwei metallrohrbasierte, institutseigene Befeuchter integriert. Die Gefährdungsbeurteilung wurde entsprechend der neuen Komponenten und Betriebsbedingungen aktualisiert.

Die Auswahl geeigneter und kosteneffizienter MFCs erwies sich als zeitaufwendig. Schließlich wurde ein geeignetes System der Firma Bürkert identifiziert. Die bereitgestellte Standardsoftware musste für die spezifische Anwendung angepasst werden, was in mehreren Videokonferenzen mit den technischen Mitarbeitern von Bürkert erfolgte. Nach der Fehleranalyse und Anpassung wurde die Software auf einen USB-Stick übertragen und an den büS (Bürkert System Bus) angeschlossen. Display, MFCs und USB-Stick waren über den ME66-Verteiler verbunden. Die auf dem USB-Stick gespeicherte Software in Kombination mit dem Display bildete das zentrale Steuerungssystem für die MFCs.

Der büS basiert auf dem CANopen-Protokoll. Geräte mit büS-Schnittstellen können miteinander verbunden und über Gateways (z. B. Bürkert Typ ME43) an eine übergeordnete SPS oder ein industrielles Ethernet- bzw. Feldbusnetzwerk angebunden werden. Der büS ist Teil des EDIP-Ökosystems (Efficient Device Integration Platform) von Bürkert, das eine effiziente Integration und Kommunikation von Sensor- und Aktormodulen ermöglicht.

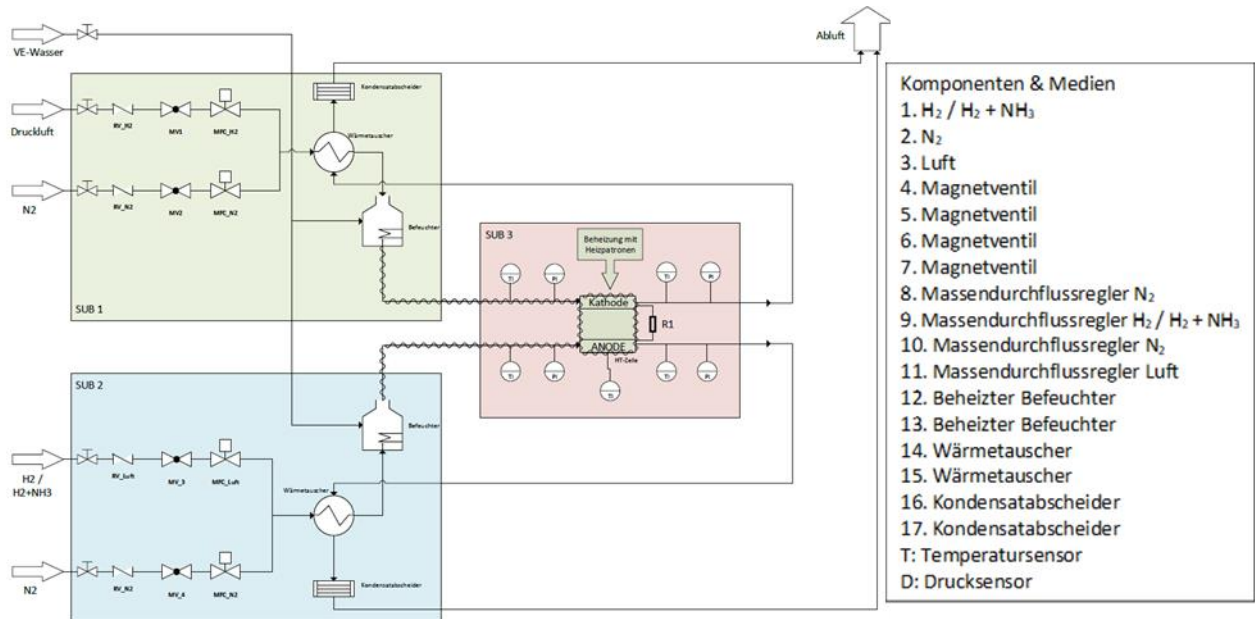


Abbildung 29: Fließdiagramm des SAFC-Prüfstands

Das Fließdiagramm des Prüfstands ist in Abbildung 29 dargestellt. Der vollständig aufgebaute Prüfstand mit der gesamten Hardware, den Zellkomponenten, den Befeuchtern sowie dem Display ist in Abbildung 30 gezeigt.

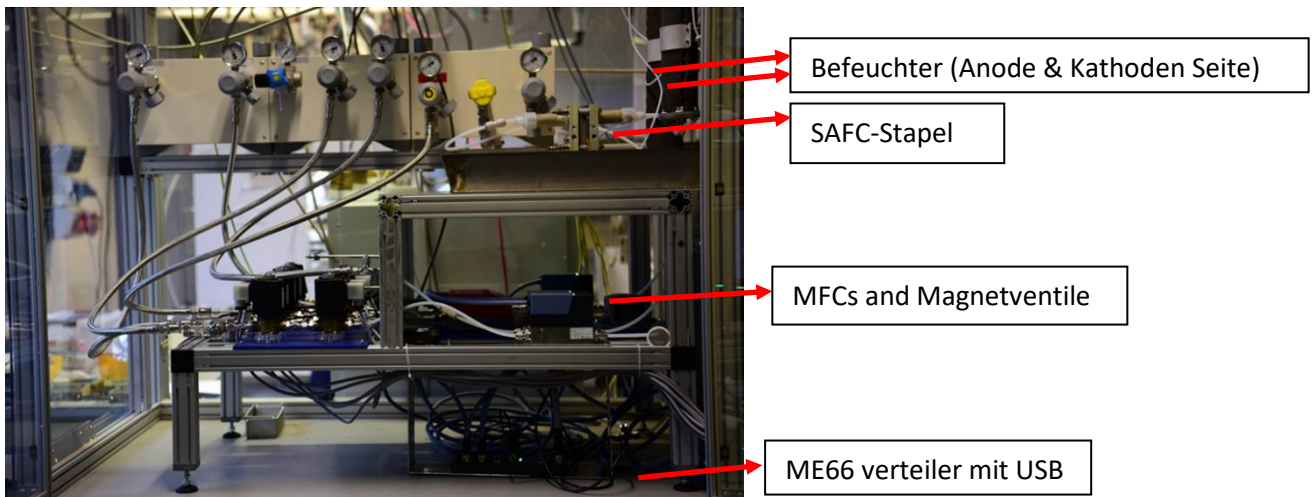


Abbildung 30: SAFC Prüfstand

AP 5.3 (ZBT): Charakterisierung des SAFC-Stacks

Fazit:

Am ZBT wurden erste Tests mit dem aufgebauten SAFC-Prüfstand durchgeführt. Diese erfolgten in zwei Schritten. Wie bereits erwähnt, erwiesen sich die hergestellten CDP-Membranen als mechanisch nicht ausreichend stabil. Zusätzlich traten Herausforderungen bei der Herstellung einer ausreichend viskosen Katalysatorsuspension auf, die für die Produktion großflächiger Elektrodenlagen erforderlich ist.

Daher wurde die ursprünglich in diesem Arbeitspaket geplante Vorgehensweise angepasst und ein alternativer Prozess angewendet. Zwei Zellen mit den Abmessungen 71,5 mm × 32,5 mm wurden aufgebaut (mit und ohne Membranverstärkung) und hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens untersucht. Die Typ-A-Zelle zeigte einen hochfrequenten Gesamtzellwiderstand von 0,1799 Ω, während die Typ-B-Zelle einen Wert von 0,2495 Ω aufwies.

Um die mechanische Integrität der dünnen, im One-Step-Verfahren heißgepressten Zellassemblierung zu gewährleisten, wurde eine zusätzliche Membranverstärkung eingeführt. Ohne diese Verstärkung kann der starre, keramisch wirkende Elektrolyt während längerer Stand-by-Phasen Risse entwickeln. Besonders kritisch sind dabei Übergänge zwischen Stand-by- und Betriebsmodus. In diesen Phasen führen Änderungen der relativen Luftfeuchtigkeit und der Temperatur zu mechanischen Spannungen im Elektrolyten, wodurch die Rissbildung begünstigt wird.

Die Untersuchungen wurden an Zellen mittlerer Größe (71,5 mm × 32,5 mm) durchgeführt. Darüber hinaus wurden die fragilen Kohlenstoffpapier-GDLs durch metallische Nickelschaum-GDLs ersetzt, um die mechanische Stabilität der Zellassemblierung zu erhöhen.

Abbildung 31 zeigt die beiden untersuchten Zellkonfigurationen. Typ A stellt die Zellassemblierung im One-Step-Verfahren dar, während Typ B eine Zellassemblierung mit zusätzlicher Membranverstärkung zeigt. Die Verstärkung besteht aus einer 80 % porösen, 115 µm dicken und hochtemperaturstabilen Muskovitfolie.

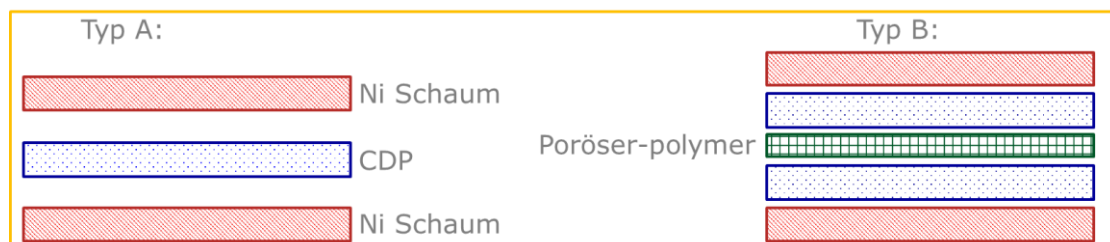


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Zellkonfigurationen Typ A (links) und Typ B (rechts). Typ A besteht aus einer CDP-Elektrolytschicht zwischen zwei Nickel-Schaum-GDLs. Typ B enthält zusätzlich eine poröse Verstärkungsmembran (Muscovit) innerhalb der CDP-Schicht. Die Dicke des Nickel-Schaums beträgt jeweils 2 mm. Die CDP-Schicht weist vor dem Heißpressen eine Dicke von etwa 2 mm auf und reduziert sich nach dem Prozess auf 0,2–0,3 mm. Die poröse Verstärkungsmembran besitzt eine Dicke von 115 µm bei einer Porosität von etwa 40–50 %.

Der gezielte Membranentwicklungsprozess umfasst das Aufbringen von CDP-Pulver auf ein poröses, hochtemperaturstabiles Muscovitmaterial, das zwischen zwei Nickel-GDLs eingebettet ist. Unter kontrollierten Bedingungen von 265–270 °C und einem Anpressdruck von 5–15 kN schmilzt das CDP-Pulver und dringt in die Poren der Verstärkungsmembran ein. Dabei entsteht eine gasdichte Verbindung zwischen Elektrolyt und

Verstärkungsschicht. Dieser Prozess gewährleistet sowohl eine zuverlässige mechanische Stabilisierung als auch eine effektive Abdichtung der Membran.

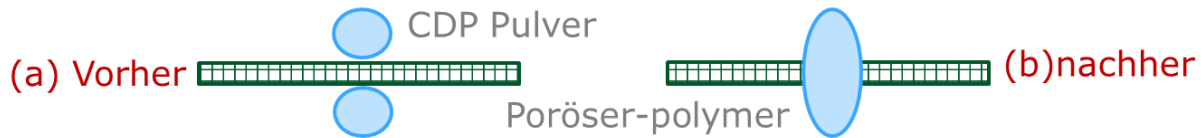
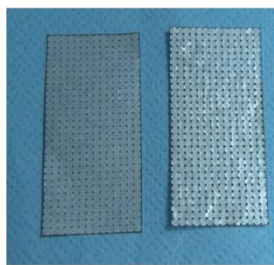
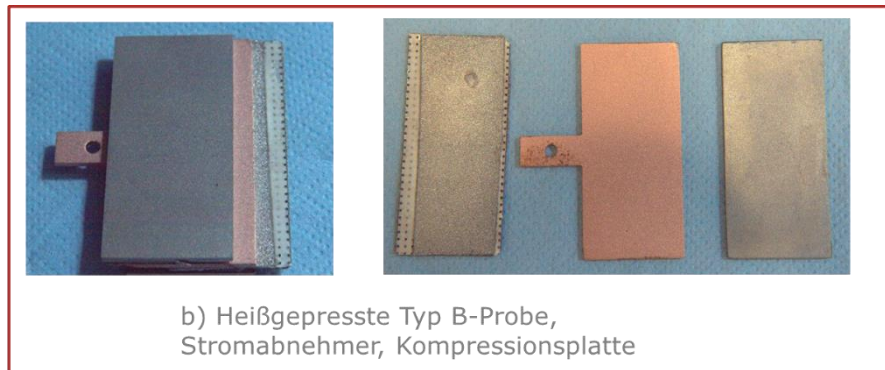


Abbildung 32: Schematische Darstellung des Membranverstärkungsprozesses. Links (vorher): CDP-Pulver wird auf eine poröse Verstärkungsmembran aufgebracht. Rechts (nachher): Nach dem Heißpressprozess dringt das geschmolzene CDP in die Poren der Verstärkungsschicht ein und bildet eine verdichtete, gasdichte Elektrolytschicht.



a) Polymerfolie
Links: ca. 40% porös
Rechts: ca. 50% porös



b) Heißgepresste Typ B-Probe,
Stromabnehmer, Kompressionsplatte

Abbildung 33: Links: Poröse Polymerfolien zur Membranverstärkung mit unterschiedlicher Porosität (links ca. 40 %, rechts ca. 50 %). Rechts: Komponenten der elektrochemischen Zelle, bestehend aus einer heißgepressten Typ-B-Probe, Stromabnehmerplatte und Kompressionsplatte.

Bei einer aufgetragenen Kompression von 20 kN und einer Temperatur von 269 °C über 10 Minuten wurden die Impedanz sowie die Dicke des GDL–CDP–GDL-Sandwichs gemessen. Die dünnen, flexiblen Ni-Schaum-GDLs zusammen mit dem CDP-Pulver wurden in zwei einzelnen Typ-A-Proben auf 0,49 mm bzw. 0,63 mm komprimiert. Die Dicke von zwei Typ-B-Proben (mit Verstärkung) betrug hingegen 0,83 mm bzw. 0,91 mm.

Bei einer aufgetragenen Kompression von 20 kN und einer Temperatur von 269 °C über 10 Minuten wurden die Impedanz sowie die Dicke des GDL–CDP–GDL-Sandwichs gemessen. Die dünnen, flexiblen Ni-Schaum-GDLs zusammen mit dem CDP-Pulver wurden in zwei einzelnen Typ-A-Proben auf 0,49 mm bzw. 0,63 mm komprimiert. Die Dicke von zwei Typ-B-Proben (mit Verstärkung) betrug hingegen 0,83 mm bzw. 0,91 mm. Die Ergebnisse zeigen, dass das CDP-Pulver in Kombination mit den flexiblen GDLs gut komprimiert werden kann. Das verstärkte Typ-B-Sandwich wies einen flächenbezogenen Zellwiderstand von 5,8 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ auf, während das unverstärkte Typ-A-Sandwich einen Zellwiderstand von 4,18 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ zeigte. Obwohl der Zellwiderstand des Typ-B-Sandwichs leicht höher ist, stellt dies aufgrund der verbesserten mechanischen Stabilität einen akzeptablen Kompromiss dar.

Zusätzlich wurden Dreipunkt-Biegeversuche an den Typ-A- und Typ-B-Proben durchgeführt. Das am ZBT verfügbare Messgerät ist jedoch für die sehr geringen Belastungskräfte in diesem Anwendungsfall nur eingeschränkt geeignet. Lediglich ein Versuch lieferte ein verwertbares Ergebnis, das in Abbildung 34 dargestellt ist.



Abbildung 34: (Links): 3-Punkt-Biegespannungsmessgerät; (Rechts): Versuch mit verstärkter Membran

Beispielsweise betragen bei 5 A die IR-Verluste in der Typ-A-Zelle 0,8997 V. In der Typ-B-Zelle (mit Membranverstärkung) betrug der IR-Verlust bei 3,5 A 0,87325 V. Die für die Tests eingesetzte elektronische Last besitzt einen Messbereich von 100 A. Die Messgenauigkeit bei den hier verwendeten niedrigen Stromwerten von 3,5 A bzw. 5 A ist daher eingeschränkt. Die Herausforderungen bei der Realisierung geeigneter Elektrolyt- und Elektrodenmaterialien erschwerten zudem die Herstellung einer funktionsfähigen großen Zelle mit einer aktiven Zellfläche von 50 cm². Selbst bei erfolgreicher Realisierung würden die beobachteten hohen Zellimpedanzen einen alternativen Ansatz erforderlich machen, der primär auf eine Reduzierung des Gesamtzellwiderstands abzielt. Mögliche Ursachen für den erhöhten Zellwiderstand sind unter anderem Dehydratisierung des Elektrolyten, Verdampfung bzw. Verlust der Protonenleitpfade über Phosphorsäurebindungen sowie weitere material- und prozessbedingte Effekte. Schließlich wurde auch eine größere SAFC-Zelle mit Metall-Bipolarplatten von 72 × 72 mm² sowie metallischen GDLs aufgebaut. Weitere Tests wurden jedoch nicht durchgeführt, da der gemessene Zellwiderstand weiterhin hoch war. Zusätzlich traten Schwierigkeiten bei der Realisierung geeigneter Elektroden auf, insbesondere bei der Herstellung einer Katalysatorbeschichtungssuspension mit geeigneter Viskosität.

2 Verwendung der Zuwendung

Forschungseinrichtung 1 (ZBT)

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

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A) im zeitlichen Umfang von 25,6 Personenmonaten eingesetzt. Die leichte Überschreitung der bewilligten 25 PM wurde rechtzeitig angezeigt.

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

Aufwendungen für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): nicht beantragt

Forschungseinrichtung 2 (Leibniz IOM)

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

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und -B) im zeitlichen Umfang von 31,45 Personenmonaten eingesetzt. Die leichte Überschreitung der ursprünglich bewilligten 28 PM wurde angezeigt.

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

Aufwendungen für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): nicht beantragt

Forschungseinrichtung 3 (Leibniz INP)

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

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und -B) im zeitlichen Umfang von 28,37 PM eingesetzt.

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

Aufwendungen für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): nicht beantragt

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

ZBT: Die durch das ZBT durchgeführten Arbeiten entsprachen im Berichtszeitraum weitgehend den im Forschungsantrag vorgesehenen Arbeitspaketen und waren für die Umsetzung des Vorhabens notwendig und angemessen. Aufgrund der hohen Sprödigkeit der CDP-Membranen mussten zusätzliche Untersuchungen zur Entwicklung geeigneter Heißpressprozesse sowie zur mechanischen Stabilisierung der Membran durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang wurden alternative Zellassemblierungsstrategien entwickelt und getestet. Darüber hinaus wurden metallische Bipolarplatten sowie weitere Stackkomponenten ausgelegt und gefertigt, um den Betrieb der Zelle bei Temperaturen von bis zu 250 °C zu ermöglichen. Ergänzend wurden kleine Probenzellen aufgebaut und mittels Impedanzmessungen charakterisiert, um das elektrochemische Verhalten der entwickelten Zellkomponenten zu bewerten. Zur Durchführung der geplanten Untersuchungen wurde außerdem ein geeigneter Hochtemperatur-Prüfstand aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Entwicklung und Anpassung des Prüfstands sowie die Durchführung der elektrochemischen Tests waren notwendig, um die Funktionalität der entwickelten SAFC-Zellarchitektur experimentell zu überprüfen und die Prozessparameter für zukünftige Entwicklungen zu identifizieren.

IOM: Alle durchgeführten Arbeitsschritte waren notwendig, in ihrem Umfang angemessen und orientierten sich eng an den Zielen der Vorhabenbeschreibung. Der Sprühprozess sowie das Decal-Verfahren wurden entsprechend geprüft und auf Grundlage der Ergebnisse nicht weiterbearbeitet. Für beide Verfahren wurden Alternativen gefunden, die stattdessen bearbeitet und evaluiert werden.

INP: Die geleisteten Arbeiten des INP entsprachen weitgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Es kam zu Verzögerungen durch einen Personalweggang sowie durch Herausforderungen bei der Anpassung des PiL Reaktors. Obwohl einige der Verzögerungen aufgeholt werden konnten wurde eine kostenneutrale Verlängerung beantragt und bewilligt, um die Arbeiten erfolgreich abschließen zu können. Der Antrag auf wurde von allen Partnern (ZBT, IOM und INP) eingereicht.

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

Der wissenschaftliche, technologische und wirtschaftliche Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen (KMU) sowie für die beteiligten Forschungseinrichtungen ZBT, IOM und INP ist hoch. In der Forschungsgemeinschaft ist bekannt, dass CDP-basierte Elektrolyte eine hohe Sprödigkeit aufweisen, wodurch sowohl die Membranherstellung als auch eine mögliche Skalierung mit erheblichen Herausforderungen verbunden sind. Das im vorliegenden Projekt untersuchte Verfahren des Heißpressens von geschmolzenem CDP – auch unter Verwendung einer Verstärkung – stellt daher einen wichtigen Fortschritt dar.

Bislang haben Forschungsgruppen verschiedene Ansätze verfolgt, bei denen harz- oder klebstoffähnliche Materialien eingesetzt wurden, um CDP-Partikel bzw. -Plättchen zu binden und dicke Membranen herzustellen. Das im Rahmen dieses Projekts entwickelte neuartige Verfahren ermöglicht hingegen die Herstellung dünner (< 0,3 mm) Membranen in einem einstufigen Prozess. Die durchgeführten MIP (Mercury-Intrusion-Porosimetry) Untersuchungen haben gezeigt, dass die heißgepressten CDP-Membranen dichter sind und eine geringere Porosität aufweisen als kaltgepresste CDP-Membranen.

Die gewonnenen Erkenntnisse zum Katalysatorsystem ($\text{Pt}/\text{W}_x\text{O}_y$, mit den Zielwerten $x = 18$ und $y = 49$) sind ebenfalls von großem Wert. Die Herstellung eines stabilen, Magnéli-phasigen Katalysatorträgers ist zeitaufwendig und anspruchsvoll. Im Rahmen des Projekts konnten wichtige Erkenntnisse im Umgang mit diesem entscheidenden Katalysatorträger gewonnen werden.

Im Rahmen des Vorhabens konnte das Plasma-in-Liquid-(PiL)-Verfahren erfolgreich zur gezielten Herstellung defektreicher Wolframoxidphasen (WO_{3-x}) bis hin zu Magnéli-Phasen weiterentwickelt und optimiert werden. Es wurde gezeigt, dass durch die Variation der Prozessparameter, insbesondere der Arbeitsgaszusammensetzung (Ar bzw. H_2/Ar), der Pulsbedingungen sowie durch den Zusatz komplexbildender Additive wie Ammoniumcitrat, der Reduktionsgrad und die Defektstruktur gezielt eingestellt werden können. Darüber hinaus konnte durch eine anschließende thermische Behandlung unter reduzierenden Bedingungen die kontrollierte Ausbildung definierter Magnéli-Phasen realisiert werden. Der wissenschaftlich-technische Nutzen liegt insbesondere im verbesserten Verständnis plasmagestützter Reduktions- und Kristallisationsprozesse in

flüssiger Phase sowie in der Möglichkeit, Sauerstoffdefekte und W^{5+}/W^{6+} -Mischvalenzen gezielt zu erzeugen. Das Verfahren stellt eine energie- und prozesstechnisch attraktive Alternative zu konventionellen Hochtemperatur-Reduktionsrouten dar, da lokal hohe Reaktivität bei vergleichsweise moderaten Gesamtprozessbedingungen erreicht wird. Für kleine und mittlere Unternehmen (KMU) ergibt sich ein besonderer wirtschaftlicher Vorteil durch die vergleichsweise kompakte, modulare Anlagentechnik, reduzierte Investitionskosten gegenüber großtechnischen Ofen- oder Vakuumanlagen sowie die gute Integrierbarkeit in bestehende nasschemische Prozessketten. Die hergestellten WO_{3-x} - und Magnéli-Phasen sind insbesondere für Anwendungen in der Sensorik, Katalyse, Energiespeicherung sowie in funktionellen Beschichtungen von Interesse. Damit bilden die erzielten Ergebnisse eine belastbare Grundlage für die industrielle Umsetzung des PiL-Verfahrens im KMU-Umfeld.

Für KMU ist diese Entwicklung von besonderem Interesse und hoher Relevanz, da sich hieraus ein potenziell neuer Ansatz zur Integration flüssiger (Methanol, Ethanol) und gasförmiger (Ammoniak, LOHC) Reformer in Brennstoffzellensysteme ergibt, die bei Temperaturen von über 230 °C betrieben werden können. Die bei diesen Temperaturen anfallende Wärme kann in den Reformierungsprozess (Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in wasserstoffhaltiges Reformatgas) zurückgeführt und energetisch genutzt werden. Allerdings müssen Skalierungseffekte in einem Folgeprojekt weitergehend untersucht werden, wobei die im aktuellen Projekt gewonnenen Erkenntnisse entsprechend zu berücksichtigen sind.

5 Wissenstransfer in die Wirtschaft

Der Wissenstransfer in die Wirtschaft erfolgte während der Projektlaufzeit über verschiedene Maßnahmen. Die erzielten Ergebnisse wurden regelmäßig im Rahmen von Treffen mit dem projektbegleitenden Ausschuss (pbA) vorgestellt und diskutiert, um eine praxisnahe Bewertung der entwickelten Ansätze zu ermöglichen. Darüber hinaus wurden die Projektergebnisse im Rahmen von Fachvorträgen auf internationalen Konferenzen präsentiert und damit einem breiteren Fachpublikum aus Wissenschaft und Industrie zugänglich gemacht. Ein weiterer Wissenstransfer erfolgte durch Lehrveranstaltungen im Bereich Elektrochemie und SAFC-Technologien an der Universität Leipzig, wodurch die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse direkt in die akademische Ausbildung eingebracht wurden. Die genannten Maßnahmen trugen dazu bei, die Projektergebnisse sowohl in die industrielle Praxis als auch in die wissenschaftliche Gemeinschaft zu überführen. Die wichtigsten Aktivitäten zum Ergebnistransfer sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Die Industriepartner interessierten sich insbesondere für aktuelle Entwicklungen im Bereich Brennstoffzellkatalysatoren und deren Relevanz für das Projekt. Dabei wurden Themen wie Pt-basierte Katalysatoren, Pt-Legierungen, Core-Shell-Katalysatorstrukturen, Katalysatorträger, deren Stabilität in Bezug auf Temperatur und pH-Wert sowie die Potenziale von Magnéli-Phasen-Katalysatorträgern diskutiert. Die Industriepartner haben besonderes Interesse an der Herstellung modularer Brennstoffzellen-Stapel (z. B. 5 oder 10 Zellen) als einzelne, abgedichtete Einheiten mit definierten Ausgangsspannungen (z. B. 5 V) und spezifischer Leistung (z. B. 50 oder 100 W) bekundet.

ZBT hat das Thema intern in verschiedenen Gruppen diskutiert, sowohl hinsichtlich der Massenproduktion von Bipolarplatten als auch in Bezug auf Katalysator-Suspensionen. Analysen wurden über die Online-Plattform Xometry für 3D-gedruckte Metallteile durchgeführt, um die möglichen Einsatzoptionen zu prüfen. Die Diskussionen mit Extentis Group GmbH über die wirtschaftliche Produktion dünner, kohlenstoffarmer Stahlplatten zeigten, dass nur die Produktion von mindestens 1000 Platten wirtschaftlich sinnvoll ist.

Zudem gab es technische Austausche mit PSL Technik GmbH über schweißbare, dünne, H₂-dichte Metallplatten. Mit KCS Europe wurden Gespräche geführt, um stabile korrosionsschutz-beschichtungen auf gefrästen austenitischen Stahlplatten zu realisieren. Aus Vertraulichkeitsgründen wurden die Inhalte der Beschichtungen in diesem Bericht nicht veröffentlicht. Gleichzeitig wurde die Thematik von Brennstoffzellenbetriebstemperaturen von ca. 250–260 °C erneut behandelt. Es ist anzumerken, dass diese höheren Betriebstemperaturen für die meisten Industriepartner völlig neu sind. Der Austausch mit diesen Unternehmen war sowohl wissenschaftlich als auch technologisch für beide Seiten gewinnbringend. Es wird erwartet, dass die Industriepartner weiterhin die besprochenen Herausforderungen adressieren, insbesondere die Entwicklung kosteneffizienter, dünner, kohlenstoffarmer und korrosionsbeständiger Metall-Bipolarplatten.

Ein weiterer Diskussionspunkt war die massenproduzierbare Spray-Beschichtung geeigneter Magneli-Materialien, die zwischen ZBT, INP und Industriepartnern thematisiert wurde. Beim PA-Meeting in Leipzig gewann zudem die Thematik der Herstellung und Prototypentwicklung dünner CDP-Membranen an Bedeutung. RelyOn Plasma GmbH und Polymeric GmbH zeigten besonderes Interesse an den im Projekt verwendeten Materialien. Generell wurden der Einsatz von Plasma- und Lasertechnologien zur Entwicklung geeigneter SAFC-Komponenten, insbesondere für MEAs, diskutiert. Die Partner kündigten weitere interne Diskussionen in ihren Unternehmen an. Darüber hinaus fanden technische Gespräche mit anderen Industriepartnern statt, z. B. Lieferanten von Polyimid- und Vermiculit-Materialien. Flexitallic GmbH zeigte großes Interesse und stellte über ihre UK-Niederlassung kostenfrei Dichtungen zur Verfügung. Während der Hannovermesse 2025 erfolgte ein Austausch zwischen ZBT und BASF Catalysts Germany GmbH über die weltweiten Entwicklungen im HT-PEMFC-Bereich. Als Lieferant kommerzieller HT-PEM-MEAs zeigte BASF Catalysts Germany GmbH besonderes Interesse am Projekt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass während der Projektlaufzeit zahlreiche Plattformen und Ereignisse für den Technologietransfer erfolgreich realisiert wurden.

6 Durchgeführte Transfermaßnahmen

Tabelle 3: Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Beschreibung Maßnahmen zum Ergebnistransfer	Datum/Zeitraum
Treffen mit dem pbA	Validierung der Praxistauglichkeit der Ergebnisse	Kick-Off-Meeting (in Präsenz)	11.01.2023
		pbA-Treffen (Online)	26.04.2023
		pbA-Treffen (in Präsenz)	13.10.2023
		pbA-Treffen (in Präsenz)	07.08.2025
Lehrveranstaltung zum Thema Elektrochemie und SAFCs (IOM)	Vermittlung der Ergebnisse aus erster Hand an Studierende	Lehrveranstaltung, Universität Leipzig	SS 2023
Präsentation auf Fachtagungen, Messen	Wissenstransfer durch Vorträge auf Fachtagungen, Messen	7th International Conference-CARISMA 2023, Griechenland	02.10.2023 - 05.10.2023
Poster oder Flyer für die Hannover Messe	Darstellung von Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Hannover Messe	04/2024 04/2025

7 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Poster oder Vortrag bei ECS Meeting	Darstellung von Zielen und Ergebnissen	Boston	vorauss. 10/2026
Poster oder Flyer für die Hannover Messe	Darstellung von Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Hannover Messe	04/2026
Poster Innovationstag Mittelstand (BMW/AIF)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Information für interessierte Firmen	Berlin	vorauss. 07/2026
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Informationen zu Zielen und Ergebnissen des Projektes mit Ziel des direkten Know-how Transfers in die Unternehmen		Fortlaufend
Veröffentlichung der Projektinformationen und Schlussberichte	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Internetseiten der Forschungsvereinigung und der beteiligten Forschungsstellen	Fortlaufend
Veröffentlichung der Projektinformationen in Tätigkeitsberichten der FV und der FSt.	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Abschlussbericht (Publikation im Shaker Verlag)	Fortlaufend
Beratung von Unternehmen	Hilfe bei der Anwendung und Umsetzung der Forschungsergebnisse	Partner des INP, ZBT und IOM	ab 01/2026
Pressemitteilung	Bekanntmachung des Forschungsvorhabens	Firmenzeitschriften und Zeitschriften der Energie und Chemie Branchen	01/2026
Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre	Ausbildung von wissenschaftlichem Nachwuchs	Weiterentwicklung von Vorlesungen und Übungen für Studenten der Universität Greifswald, Duisburg	ab 01/2026

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] Hattori, Y., Nomura, S., Mukasa, S., Toyota, H., Inoue, T., & Usui, T. (2013). Synthesis of tungsten oxide, silver, and gold nanoparticles by radio frequency plasma in water. *Journal of alloys and compounds*, 578, 148-152.
- [2] Alsaeedi, A., & Show, Y. (2019). Synthesis of nano-carbon by in-liquid plasma method and its application to a support material of Pt catalyst for fuel cell. *Nanomaterials and nanotechnology*, 9, 1847980419853159.
- [3] Marcinek, M., Song, X., & Kostecki, R. (2007). Microwave plasma chemical vapor deposition of nano-composite C/Pt thin-films. *Electrochemistry communications*, 9(7), 1739-1743.
- [4] Aliannezhadi, M., Doostmohamadi, F., Jamali, M., & Tehrani, F. S. (2024). The interaction of light with oxygen-vacancy-rich W18O49 nanoparticles synthesized using different acid molarities for acidic and neutral water treatments. *Optical Materials*, 155, 115909.
- [5] Murata, A., Oka, N., Nakamura, S., & Shigesato, Y. (2012). Visible-light active photocatalytic WO₃ films loaded with Pt nanoparticles deposited by sputtering. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(6), 5082-5086.