



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2022

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 39 EWN

## Entwicklung einer neuen Materialklasse von hochstabilen Elektrokatalysatoren für Kathoden von PEM-Brennstoffzellen (PEMFC) auf Basis von lasergenerierten Materialien

**Laufzeit:**

01.01.2019 – 31.12.2021

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,  
Duisburg

Universität Duisburg-Essen  
Lehrstuhl für Technische Chemie I

# Schlussbericht vom 31.05.2022

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 39 EWN

## Thema

Entwicklung einer neuen Materialklasse von hochstabilen Elektrokatalysatoren für Kathoden von PEM-Brennstoffzellen (PEMFC) auf Basis von lasergenerierten Materialien (LASKAT)

## Berichtszeitraum

01.01.2019 - 31.12.2021

## Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. - IUTA

## Forschungseinrichtung(en)

FE1:

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Carl Benz Straße 201

47057 Duisburg

FE2:

Universität Duisburg-Essen

Lehrstuhl für Technische Chemie I, Arbeitsgruppe Prof. Barcikowski

Universitätsstraße 7

45141 Essen

Gefördert durch:

## Inhalt

### 1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum 01/2019 - 12/2021

- AP1 Kolloidentwicklung: Parametersatz zur Größeneinstellung des Aktivmaterials Pt (FE2)
- AP2 Kolloidentwicklung: Lasergenerierung von Legierungsnanopartikeln (FE2)
- AP3 Kolloidentwicklung: Parametersatz zur Größeneinstell. des Aktivmaterials Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> (FE2)
- AP4 Parametersatz zur Größeneinstellung des Trägermaterials (FE2)
- AP5 Katalysatorentwicklung: Partikelabscheidung des Aktivmaterials auf Träger (FE2)
- AP6 Charakterisierung der Katalysatoren (FE2)
- AP7 Ex situ-Untersuchungen an Katalysatoren, Teil 1 (FE1)
- AP8 Ex situ-Untersuchungen an Katalysatoren, Teil 2 (FE1)
- AP9 Dispergieren der neuartigen Katalysatoren (FE1)
- AP10 Herstellung von CCMs mit Kathoden basierend auf neuartigen Katalysatoren (FE1)
- AP11 In situ-Charakterisierung von CCMs bzw. MEAs (FE1)

### 2. Verwendung der Zuwendungen 2019, 2020, 2021

### 3. Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse, insbesondere für KMU

### 4. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft. Geplante und bereits durchgeführte Transfermaßnahmen (2019-2021)

### 5. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

### 6. Förderhinweis und Danksagung

## 1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum 01/2019 - 12/2021

### AP1 Kolloidentwicklung: Parametersatz zur Größeneinstellung des Aktivmaterials Pt (FE2)

Die im Durchfluss betriebene Ablation von Platin zur Synthese von Platin-Nanopartikeln (Pt-NP) wurde etabliert und es sind mittels dieser Methode Pt/C-Katalysatoren (20 wt-% Pt) synthetisiert worden. Diese sollen als Referenz zu den späteren Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C- und Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/Hartstoff- sowie den kommerziellen Pt/C-Katalysator dienen. Zur Synthese der Pt-NP wurde in einem initialen Experiment ein Pt-Blech in einer Durchflusskammer (Volumenstrom von 370 mL/min Wasser mit 0,1 mM KOH) für 25 min an einem ps-Laser (Amphos 500flex) mit 500 W Laserleistung ablatiert. Die kolloidalen Platinnanopartikel wurden mit einer Produktivität von 6,8 g/h und einer bimodalen Größenverteilung ( $d_{50, \text{Masse}} = 14 \text{ nm}$ ;  $d_{50, \text{Anzahl}} = 3 \text{ nm}$ ) bzw. einem Massenanteil an Pt-NP < 10 nm von 45% erhalten (Abb. 1a). Die massengewichteten Partikelgrößenverteilungen (mPGV) der Pt-Kolloide sind mittels analytischer Scheibenzentrifuge (ADC) und Transmissionselektronen-mikroskopie (TEM) ermittelt worden und in Abb. 1 zusammengefasst. Da die TEM Analytik durch die begrenzte Statistik eine Gleichgewichtung größerer und kleinerer Partikelgrößenanteile nur bedingt genau zulässt, werden die Anteile im Folgenden nur auf die Ergebnisse aus der ADC bezogen.

Durch eine Kolloidnachbehandlung wurde zu Beginn die Produktivität der Pt-NP mit der Zielgröße 4 nm untersucht. Als Skalierungskennwert dient die laserleistungsspezifische Nanopartikel-produktivität der Zielgröße in g/Wh. Da die Partikel größenverteilt sind, wurde die Produktivität auf den Massenanteil der Fraktion an Pt-NP < 10 nm bezogen, während als mittlere Partikelgröße 4 nm als Zielgröße angesetzt wurde. Die Entfernung des für die Katalyse weniger relevanten Massenanteils von Partikeln > 10 nm wurde vergleichend durch zwei Nachbehandlungsmethoden untersucht. Zum einen wurde eine Laserfragmentierung (LFL) der Pt-Kolloide mittels ps-Laser (355 nm, 80 kHz, 23 W) durchgeführt. Zum anderen wurde eine Auftrennung beider Fraktionen durch kontinuierliche Röhrenzentrifugation verfolgt. Dies ist gemäß aktueller Literatur (hervorgegangen aus dem IGF-Projekt KontiKat) bei einem Betrieb der Zentrifuge mit 38.454 G und einer Verweilzeit von 5 min bzw. einem Volumenstrom von 50 ml/min gegeben.<sup>1</sup>

Nach Etablierung der Trägerungsprozedur wurden die jeweiligen Pt-Kolloide auf einem kommerziellen Kohlenstoffträger Vulcan XC72R adsorbiert, um folgende Referenzkatalysatoren zu erhalten.

- Bimodales Pt-NP-Kolloid direkt nach der Ablation am ps-Laser (Pt\_Ur.)
- Partikel nach der Laserfragmentierung des Ausgangskolloids (Pt\_LFL)
- Pt-NP-Fraktion < 10 nm nach Zentrifugation des Ausgangskolloids (Pt\_klein)
- Pt-NP-Fraktion > 10 nm nach Zentrifugation des Ausgangskolloids (Pt\_groß)

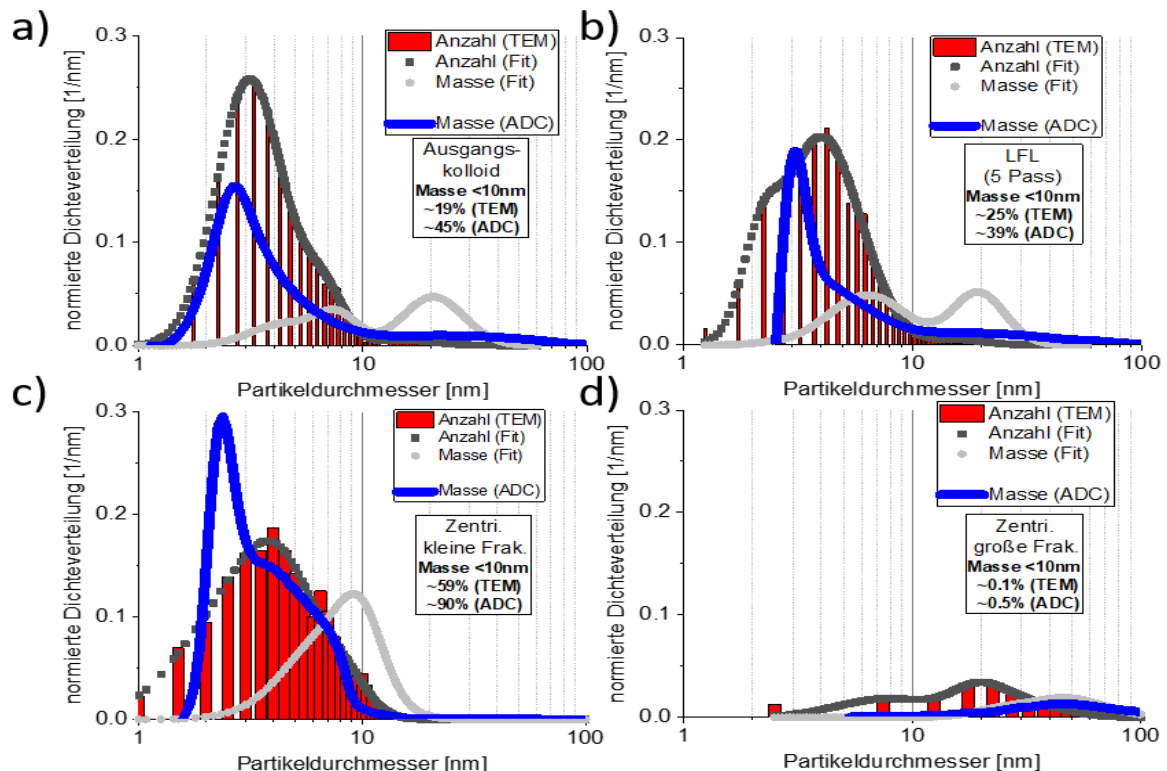
Im Ausgangskolloid (Abb. 1a) beträgt der Massenanteil an Pt-NP < 10 nm 45% (aus ADC-Daten). Die Produktivität der Fraktion an NP < 10 nm beträgt damit 3 g/h (45% von 6,8 g/h Gesamtproduktivität) bzw. der initiale Skalierungskennwert 6 mg/Wh (3 g/h bezogen auf 500 W).

Die LFL des Ausgangskolloids zur Umsetzung größerer Partikel in die Zielfraktion < 10 nm war durch die begrenzte Pulsenergie des UV-ps-Lasers (< 300 µJ) nicht erfolgreich (Abb. 1b). Der Massenanteil der Pt-NP < 10 nm blieb dabei weitestgehend unverändert bzw. sank geringfügig auf 39%. Die verwendbare, durch die Pulsenergie begrenzte Laserfluenz des UV-ps-Lasers (180 mJ/cm<sup>2</sup>) war offensichtlich trotz Fokussierung nicht ausreichend, um die Fragmentierungsschwelle der 10 nm–30 nm Pt-NP zu übersteigen. Stattdessen könnten vereinzelte Schmelzprozesse zur Partikelgrößenerhöhung und damit zum geringeren Massenanteil der Pt-NP < 10 nm beigetragen haben. In einem Großgeräteantrag konnte in der FE2 ein neuer 400 W UV-Laser (Pulsenergie von 30000µJ) beschafft werden, mit welchem zukünftig auch die skalierungsfähige Fragmentierung der größeren Partikelfraktion umsetzbar wird.

<sup>1</sup> S. Kohsakowski, F. Seiser, J. P. Wiederrecht, S. Reichenberger, T. Vinnay, S. Barcikowski, G. Marzun, *Nanotechnology* **2020**, *31*, 1–11.

Durch die Zentrifugation des Ausgangskolloids in einer kontinuierlichen Röhrenzentrifuge (CEPA LE GP) konnte der **Massenanteil der Pt-NP<10 nm im Zentrifugat erfolgreich auf über 90% erhöht** werden (Abb. 1c). **Die Hauptmode der mPGV beträgt ~2,5 nm** und ist damit deutlich unterhalb der Zielgröße (4 nm). Die abzentrifugierte große Partikelfraktion (Abb. 1d), wies einen Massenanteil von nahezu 100% an Pt-NP> 10 nm auf. Der aus der großen Fraktion hergestellte Katalysator diente in den Folgestudien als zusätzlicher Vergleichskatalysator zur Abschätzung des Größeneinflusses auf die Aktivität und Stabilität.

**Zusammenfassend zeigt dieser Versuchsteil, dass eine Größentrennung durch Zentrifugation im kontinuierlichen Durchfluss erfolgreich umsetzbar ist. Die Zielgröße von < 4 nm (Median) wird mit einem Skalierungskennwert (Massenanteil Pt NP < 10 nm) von 6 mg/Wh erreicht.** Im folgenden Abschnitt wird eine Optimierung des Skalierungskennwerts durch Anpassung der Ablationsbedingungen beschrieben.



**Abb. 1:** TEM- und ADC-Größenverteilungen a) des direkt am ps-Lasers hergestellten Pt-Ausgangskolloids (0,1 mM KOH), b) des fragmentierten Pt-Kolloids, c) der kleinen Partikelfraktion und d) der großen Partikelfraktion nach der Zentrifugation.

Zur weiteren Reduktion der Partikelgröße (Abb. 2) für die Pt-NP-Synthese wurden unterschiedliche ionische elektrostatisch-wirkende anorganische Stabilisatorzusätze untersucht, wobei NaOH, KOH und Natriumphosphatpuffer (NaPP) vergleichend gegenübergestellt werden. Die Experimente wurden durch einen längerfristigen Ausfall des ps-Lasers (Amphos 500flex) an einem **ns-Laser** (Edgewave IS-400L, 200W, IR) durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Verwendung von 0,5 mM Natriumphosphatpuffer die Massenausbeute an Pt-NP< 10 nm im Ausgangskolloid bei gleicher Gesamtproduktivität auf bis zu 80wt% steigern konnte. Die Produktivität der Zielfraktion bzw. der Skalierungskennwert beträgt am vorliegenden Fall somit **1,2 g/h** (80% Masse< 10 nm Pt-NP bei 1,5 g/h Gesamtproduktivität) bzw. **10 mg/Wh** (Pt-NP< 10 nm, 120 W Laserleistung). Vergleichend zur Literatur haben Kohnsowski et al.<sup>1</sup> unter ähnlichen Ablationsbedingungen eine Produktivität von 1,5 g/h erreicht, wobei in reinem Wasser bzw. 0,1 mM KOH PtNP 31,5% bzw. 58,7% der Masse an Pt-NP< 10 nm vorlagen. Demnach lag in der Studie von Kohnsowski et al eine Produktivität der Fraktion< 10 nm von 0,5 g/h (H<sub>2</sub>O) bzw. 0,9 g/h (KOH) vor, womit diese einen Skalierungskennwert von nur 4 mg/Wh (H<sub>2</sub>O) bzw. 7 mg/Wh (KOH) erreichen konnten.

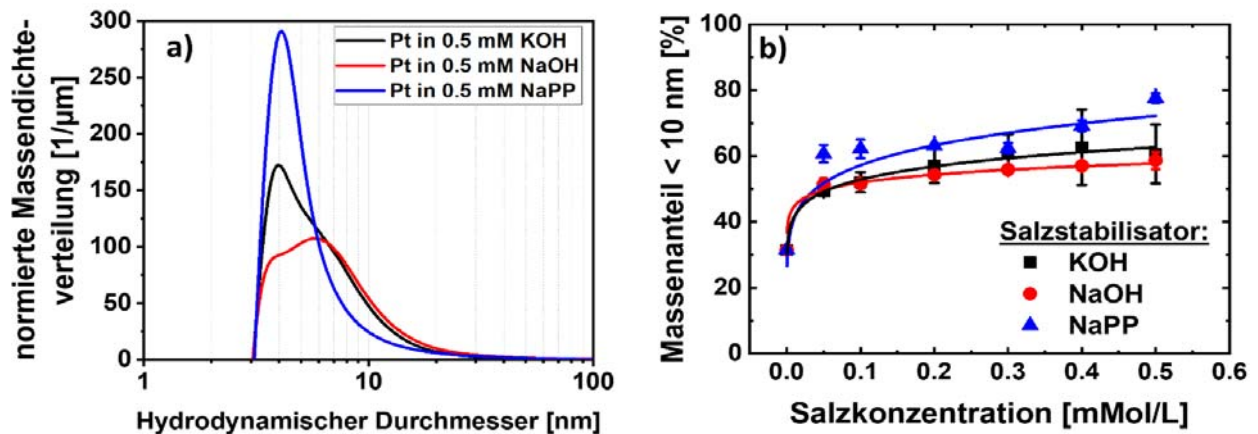


Abb. 2: a) in-situ Größenreduktion von Pt-NP bei Zugabe verschiedener Salze vor der Laserablation und b) Zusammenfassung des Salzkonzentrationsvariation zur Steigerung der Ausbeute an Pt-NP < 10 nm.

Insgesamt konnte die **größenspezifische Produktivität der Zielfraktion** (< 10 nm; mittlere Zielgröße 4 nm) im vorliegenden Bericht **um den Faktor 2 gesteigert** werden (am ps-Laser 6 mg/Wh → 3 g/h, 500 W, am ns-Laser 10 mg/Wh → 1,2 g/h, 121 W). **FE1 standen** damit für das AP8 **Pt/C-Referenzkatalysatoren** mit unterschiedlichen Partikelgrößen (inklusive der Zielgröße 4 nm) und Synthesebedingungen **in ausreichenden Mengen** zur Testung in der **Brennstoffzelle** (1,5 g-Kat./Probe mit 20 wt% Pt-NP) zur Verfügung. **AP 1 wurde somit erfolgreich abgeschlossen.**

## AP2 Kolloidentwicklung: Lasergenerierung von Legierungsnanopartikeln (FE2)

Zur Lasergenerierung der  $Pt_xNi_y$ -NP wurden Targets aus Ni- und Pt-Mikropulvern in verschiedenen Mischverhältnissen (gem. Stoffmenge) hergestellt (Abb. 3). Dies erlaubt ein einfaches und kostengünstiges Screening unterschiedlicher Zusammensetzungen, ohne dass kommerzielle, vorlegierte Targets notwendig sind<sup>2</sup>. Die Gemische wurden jeweils mit 196 MPa zu einem runden Target gepresst und in einem Ofen unter Argonatmosphäre bei 1000 °C für 20 Stunden gesintert. Anschließend fand die gepulste Laserablation in einer Durchflussskammer (100 ml/min) am ns-Laser (1064 nm, 5 kHz, 120 W) und in MilliQ-Wasser statt.

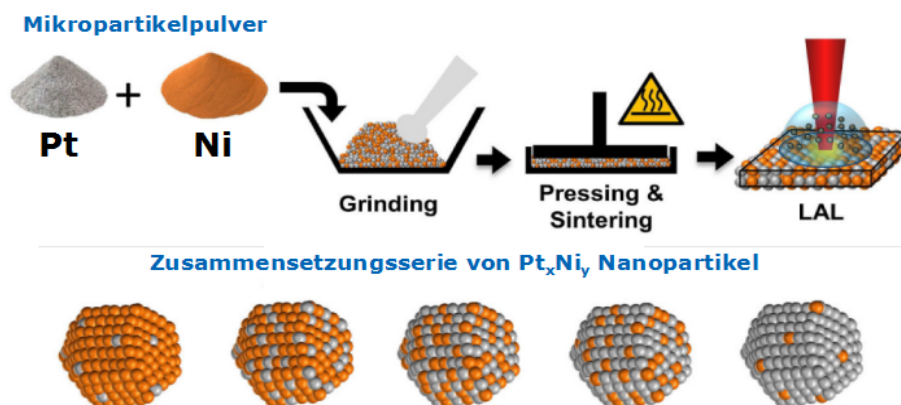


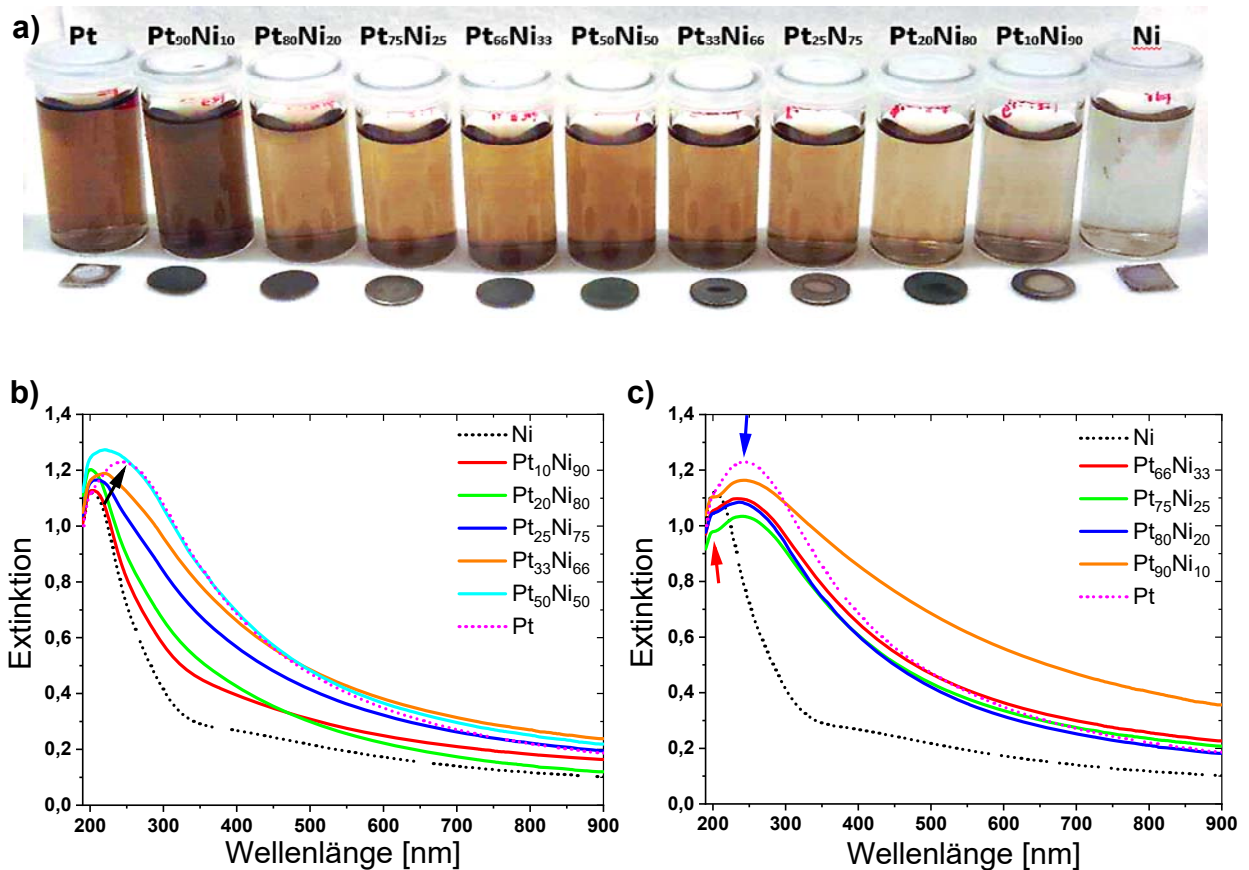
Abb. 3: Herstellungsprozess der  $Pt_xNi_y$ -Targets (aus Ref. <sup>2</sup>)

Im Vergleich zum AP1 hat sich bei der Ablation von Pulvertargets die Verwendung von ns-Lasern (im vgl. zu ps-Lasern) als vorteilhaft herausgestellt. Der ns-Laserpuls legiert dabei die Presslingoberfläche im ersten Ablationszyklus, wodurch die Folgepulse anschließend eine legierte Targetoberfläche ablatieren. Dieser Effekt ist bei ps-Laserpulsen wesentlich weniger ausgeprägt als bei ns-Laserpulsen, weshalb sich letztere deutlich besser zur Synthese von Legierungsnanopartikeln aus gepressten und gesinterten Pulvermischtargeten eignen.

Mit der beschriebenen Methode wurden aus einer Molfraktionsreihe  $Pt_xNi_y$ -Targets kolloidal stabile PtNi-Nanopartikel in neun Zusammensetzungen ( $Pt_{90}Ni_{10}$ ,  $Pt_{80}Ni_{20}$ ,  $Pt_{75}Ni_{25}$ ,  $Pt_{66}Ni_{33}$ ,  $Pt_{50}Ni_{50}$ ,  $Pt_{33}Ni_{66}$ ,  $Pt_{25}Ni_{75}$ ,  $Pt_{20}Ni_{80}$ ,  $Pt_{10}Ni_{90}$ ) hergestellt. Exemplarische Fotos der Kolloide und deren UV-VIS-Extinktionsspektren sind in Abb. 4 gezeigt. Ausgehend vom reinen Ni-Kolloid verschiebt sich das Extinktionsmaximum der  $Pt_xNi_y$ -Kolloide entsprechend Abb. 4b mit steigendem Platinanteil von ca. 200 nm ( $Pt_{10}Ni_{90}$ ) auf ca. 220 nm ( $Pt_{50}Ni_{50}$ ). Bei Pt-reichen Proben (Abb. 4c) treten zwei Extinktionspeaks (roter und blauer Pfeil) auf, welche auf eine Mischung von Ni- und Pt-reichen Partikeln hindeuten. Da durch partielle Oxidation der Nickelanteile eine partielle Elementsegregation wahrscheinlich ist, wurde das wässrige System in zusätzlichen Experimenten durch organische Lösungsmittel (z.B. Aceton, Acetonitril, Ethylacetat oder Propylencarbonat) ersetzt. In der Literatur sind bei der Ablation von oxidationsempfindlichen Materialien (wie Nickel) in vergleichbaren Lösungsmitteln typischerweise deutlich homogenere Legierungsnanopartikel und Elementverteilungen beobachtet worden.<sup>3</sup>

<sup>2</sup> S. Reichenberger, G. Marzun, M. Muhler, S. Barcikowski, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4489–4518.

<sup>3</sup> G. Marzun, H. Bçnnemann, C. Lehmann, B. Spliethoff, C. Weidenthaler, S. Barcikowski, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 1 – 11



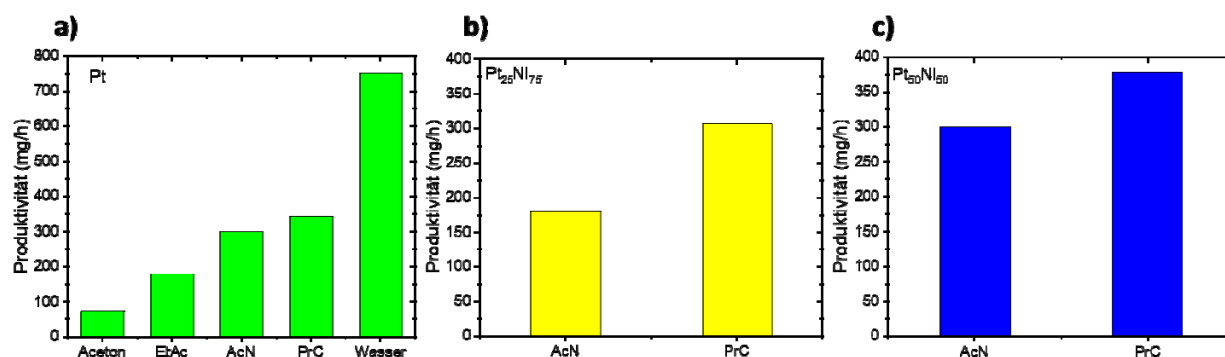
**Abb. 4:** a) Exemplarische Fotos von hergestellten Kolloiden und Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>-Pulvertargets (rund) sowie Ni-, Pt-Blech (eckig). b,c) UV/Vis-Spektren der in Wasser hergestellten Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>-, Ni- und Pt-Kolloide.

Als häufig in der Literatur diskutierte Ursache für die bessere Qualität der Legierung gilt die deutlich geringere Oxidationstendenz von unedlen Metallen in Lösungsmitteln, womit keine Oxidphasensegregation stattfindet. Das Lösungsmittel agiert dabei als Opferagenz, wodurch Teile des Lösungsmittels bei der Ablation selbst oxidiert werden. Somit werden die Materialien im Nanopartikel im elementaren Zustand gehalten und die Legierungsbildung unterstützt (falls vollständige Mischbarkeit vorliegt). Die Lasersynthese in den zuvor genannten organischen Lösungsmitteln erfolgte weiterhin in einer Durchflusskammer (100 ml/min) an einem ns-Laser (1064 nm, 5 kHz, 90 W). Die Massenproduktivität von Pt-NP wurde dabei vorab in den verschiedenen Lösungsmitteln durch die Anpassung des Arbeitsabstands (Abstand Target und f-theta Linse) optimiert. Anschließend wurden die Kolloide unter den optimierten Ablationsbedingungen mit verschiedenen Pt-Ni-Zusammensetzungen hergestellt. Zur Vorabuntersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurden Cyclovoltammetrie (CV)- und Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR)-Messungen an einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) in 0,1 M NaOH durchgeführt. Zusammensetzungen, die eine gute elektrokatalytische Aktivität zeigen, wurden weitergehend in der Brennstoffzelle durch FE1 untersucht. Als Referenz dienen die in Wasser synthetisierten Pt- und Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>-Katalysatoren.

Nach der Optimierung des Arbeitsabstands zeigte sich, dass bei der Laserablation in Acetonitril (AcN) und Propylencarbonat (PrC) eine deutlich höhere Nanopartikelproduktivität von kolloidalen Nanopartikeln (NP) als in Ethylacetat bzw. Aceton vorliegt (Abb. 5). Generell fällt die Produktivität in Lösungsmitteln im Vergleich zur Ablation in Wasser jedoch deutlich niedriger aus, wobei für AcN und PrC die höchste leistungsspezifische Produktivität der



Lösungsmittelreihe (AcN: 3 mg/Wh; bzw. PrC: 4 mg/Wh) erreicht wird. Nach Kalus et al. hängen die Abschirmungseffekte bei der Laserablation stark von der Grenzschicht ab, welche sich bei den Flüssigkeitsströmungsbedingungen in der Durchflusskammer entlang der Target-Oberfläche bildet.<sup>4</sup> In dieser Grenzschicht sammeln sich persistente Gasblasen, welche sich aus dem im Dispersionsmedium physikalisch gelöstem Gas sowie Zersetzungsreaktionen des Dispersionsmediums bilden und nachfolgende Laserpulse streuen bzw. partiell reflektieren und somit die Targetoberfläche mehr oder weniger abschirmen. Ein wichtiger Grund für die hohe Produktivität in Wasser ist dessen geringe Gasvolumenbildungsrate und die deutlich kleinere Diffusionsbegrenzung von persistenten Gasblasen (unter anderem durch die unterschiedliche Viskosität). Dies führt bei Ablation in Wasser sowohl zu kleineren Volumina als auch zu einem besseren Abtransport persistenter Gasblasen. Bei der Laserablation in Lösemitteln wurde kürzlich ein um den Faktor 3 gesteigertes Volumen sowie ein viskositätsbedingtes Verweilen dieser persistenten Blasen in der Ablationszone berichtet. Dies weist darauf hin, dass chemische Reaktionen des Dispersionsmediums eine wichtige Rolle für die Abtragsrate in der frühen Phase der Laserablation in Flüssigkeiten spielen.

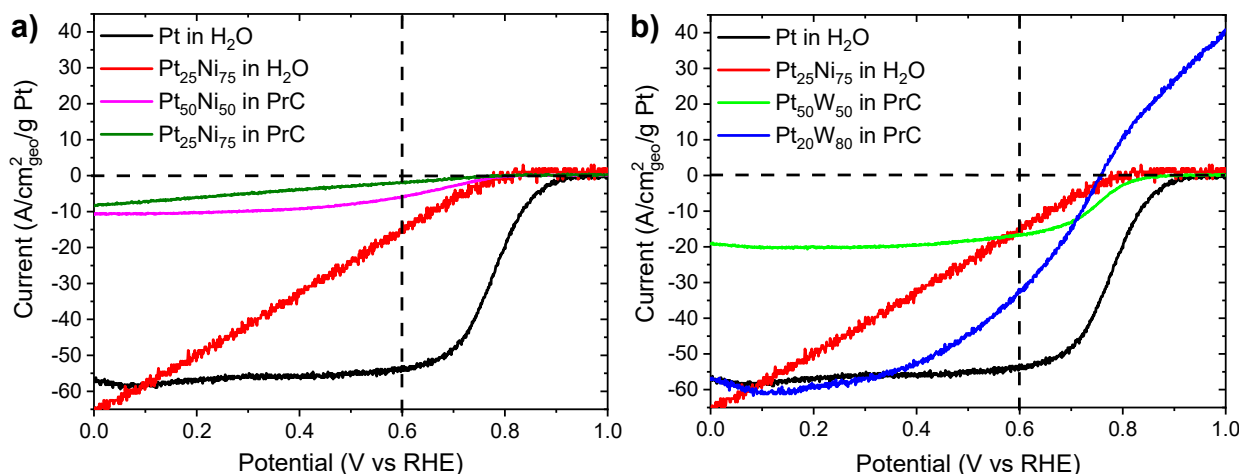


**Abb. 5: Produktivität von a) Pt-, b) Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>- und c) Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>-NP durch die Laserablation in verschiedenen organischen Lösemitteln.**

Die für AcN und PrC gefundene leistungsspezifische Produktivität der Pt und PtNi Kolloide ist mit Blick auf die deutlich bessere Oxidationsinhibierung der Legierung im Vergleich zur Ablation in Wasser (10 mg/Wh) weiterhin akzeptabel und zur Synthese geeigneter Katalysatormengen (**1,5 g-Kat./Probe mit 20 wt% Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>-NP**) zur Brennstoffzelltestung geeignet.

Da PrC von den Lösungsmitteln die höchste Produktivität liefert, sind die in PrC generierten Kolloide weiterführend elektrochemisch untersucht worden. Abb. 6a zeigt die Linear-Sweep-Voltammogramme der in PrC hergestellten Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>- und Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>-NP sowie der in Wasser erhaltenen Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>- und Pt-NP zum Vergleich. Die Stromdichte in Abb. 6 wurde dabei bereits auf die im jeweiligen Katalysator enthaltene Platinmasse normiert. Aus den Ergebnissen zeigt sich jedoch, dass die in PrC hergestellten Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>- und Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>-NP eine niedrigere ORR-Aktivität gegenüber den in H<sub>2</sub>O generierten Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>- und Pt-NP aufweisen.

<sup>4</sup> MR. Kalus, R. Lanyumba, S. Barcikowski, B. Gökce, *J Flow Chem* 2021



**Abb. 6:** ORR-Linear-Sweep-Voltammogramme der a) Pt- und Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>-Kolloide in Wasser, der Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>- und Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>-Kolloide in PrC sowie b) der Pt<sub>50</sub>W<sub>50</sub>- und Pt<sub>20</sub>W<sub>80</sub>-Kolloide in PrC.

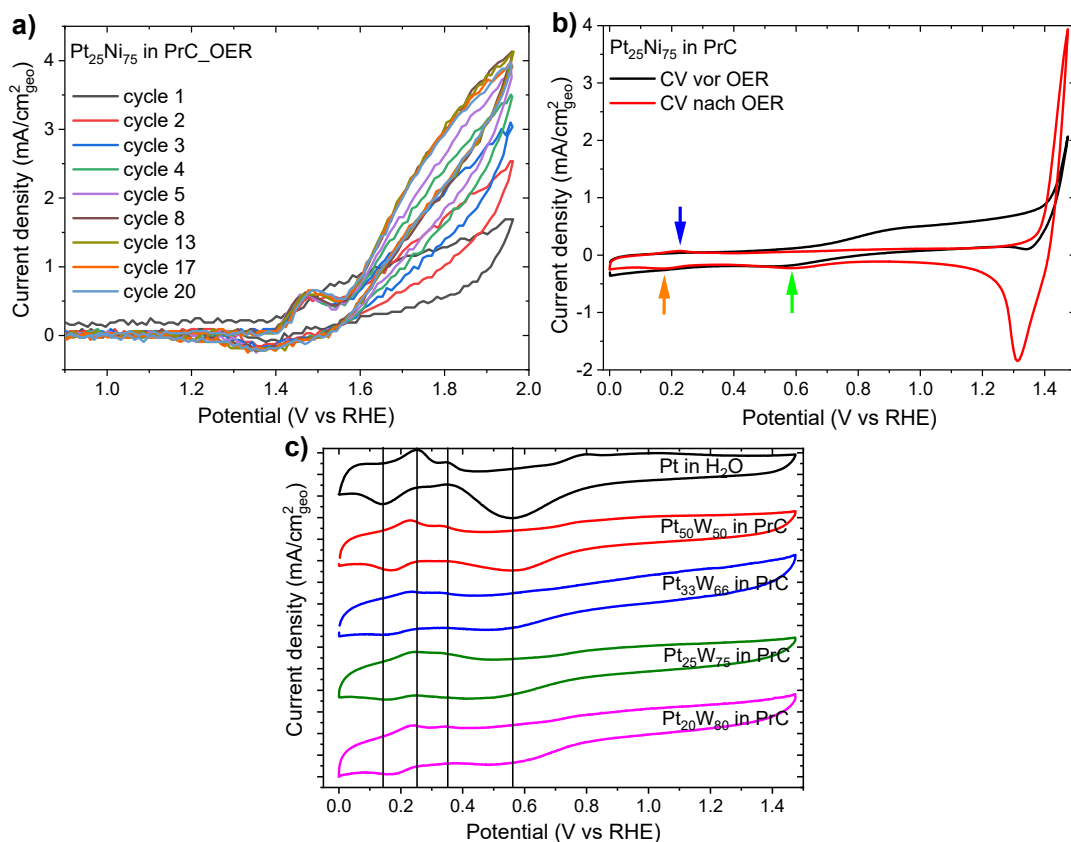
Da bei der Ablation in Lösungsmitteln die Bildung von Kohlenstoffablagerungen um die Nanopartikel bereits literaturbekannt ist<sup>5</sup>, sind die in PrC synthetisierten Katalysatoren vor der ORR-Testung bei oxidierenden elektrischen Potentialen vorbehandelt worden (Abb. 7a). Entsprechend der in Abb. 7b gezeigten zykl voltametrischen (CV) Untersuchungen, nehmen der platinspezifische Wasserstoffdepositionspeak bei ca. 0.15 V vs RHE (orangener Pfeil), der Wasserstoffdesorptionspeak bei ca. 0.25 V vs RHE (blauer Pfeil) und der Oxidationspeak bei ca. 0.55 V vs RHE (grüner Pfeil) durch die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)-Vorbehandlung deutlich zu. Dennoch kann im Folgeversuch zur ORR-Aktivität auch nach oxidativer Vorbehandlung keine weitere Steigerung der Aktivität beobachtet werden. Diese gegenläufigen Beobachtungen sind aktueller Gegenstand weiterer Untersuchungen. Die im CV beobachtbare erfolgreiche Freilegung der Platinoberfläche lässt jedoch eine Aktivierbarkeit der Katalysatoren unter realen Betriebsbedingungen innerhalb der Brennstoffzellapplikation erwarten.

Um die Platinaktivität der Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>-Katalysatoren zu steigern, wurde alternativ ein Ansatz zur Synthese von bimetallic Kern-Hülle-NP verfolgt. Die Synthesestrategie basiert auf einer aktuell für das Gold-Eisen und Gold-Cobalt im Arbeitskreis in einem DFG-Vorhaben erarbeiteten Arbeitshypothese, wonach sich das Element mit der geringeren Schmelz- / Siedetemperatur und Oberflächenenergie in der Hülle anreichern wird, wenn die Zusammensetzung der zu synthetisierenden bimetallic Mischung eine Mischungslücke aufweist.

Da Nickel im Vergleich zum Platin eine geringere Siede- / Schmelztemperatur und Oberflächenenergie, wäre dieser Arbeitshypothese zufolge für Zusammensetzungen in der Mischungslücke eine Anreicherung von Nickel in der Oberfläche zu erwarten. Im Sinne der maximalen Ausnutzung des im Katalysator eingesetzten hochaktiven Platins, ist jedoch eine Anreicherung von Platin in der Hülle anzustreben. Gemäß der vorgenannten Hypothese stellt Wolfram durch seine breite Mischungslücke mit Platin, der hohen Schmelz- / Siedetemperatur und Oberflächenenergie einen idealen Kandidaten dar, um Wolfram-Platin-Kern-Hülle-NP zu erhalten. Folglich wurden Nanopartikel basierend auf mehreren Pt<sub>x</sub>W<sub>y</sub>-Zusammensetzungen hergestellt. Aus den ersten Ergebnissen (Abb. 6b) zeigt sich, dass die in PrC generierten Pt<sub>20</sub>W<sub>80</sub>-NP eine erstaunlich hohe Aktivität bzw. reduziertes Überpotential aufweisen. Die

<sup>5</sup> D. Zhang, C. Zhang, J. Liu, Q. Chen, X. Zhu, and C. Liang *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 28–39, 2019, doi: 10.1021/acsnm.8b01541.

oxidativen Stromdichten bei Potentialen oberhalb von 0,8 V deuten eine initial stattfindende Oxidation von Wolframanteilen an.



**Abb. 7:** a) OER-Behandlung für Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>-NP in PrC zur Entfernung der Kohlenstoffhülle auf NP-Oberflächen, b) Cyclovoltammogramm der Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>-NP in PrC a) vor OER-Behandlung und b) nach OER Behandlung, c) Cyclovoltammogramme der Pt-NP in Wasser und der Pt<sub>x</sub>W<sub>y</sub>-NP in PrC nach der OER-Vorbehandlung.

Diese war jedoch für die Pt<sub>50</sub>W<sub>50</sub> Probe nicht vorhanden, womit diese vielversprechenden Ergebnisse andeuten, dass sich Platin in der Hülle angereichert hat.<sup>6</sup> Gemäß den zykovoltammetrischen Ergebnissen in Abb. 7c weisen alle betrachteten Pt<sub>x</sub>W<sub>y</sub>-NP dieselben Wasserstoffdesorptions- (bei 0,25 V und 0,35 V vs RHE), Wasserstoffdepositions- (bei 0,15 V vs RHE) und Sauerstoffdesorptionspeaks (bei 0,55 V vs RHE) von Pt auf. Dies impliziert eine Pt-reiche Hülle der in PrC synthetisierten Pt<sub>x</sub>W<sub>y</sub>-NP. Hervorzuheben sind die immer noch sehr prägnanten Platinpeaks (bei 0,15 V und 0,25 V vs RHE) im Falle der Pt<sub>20</sub>W<sub>80</sub>-Probe. Da Wolfram deutlich kostengünstiger als Pt ist, könnte eine **Einsparung von Pt** mit dem PtW-Ansatz ergänzend zum PtNi Ansatz weiterverfolgt werden.

Zusammenfassend sind in diesem Arbeitspaket erfolgreich elektrochemisch aktive PtNi Nanopartikel in Wasser sowie in Lösungsmitteln synthetisiert worden. PtNi Katalysatoren zur Testung in der Brennstoffzelle standen FSE somit zur Verfügung. Im folgenden AP3 wurde die Größenoptimierung der PtNi Nanopartikel weiterverfolgt.

<sup>6</sup> Bei Pt<sub>50</sub>W<sub>50</sub> wird kein oxidativer Strom beobachtet → vollständige Pt Hülle, während die Pt<sub>20</sub>W<sub>80</sub> Partikel durch das Auftreten der oxidativen Ströme einen gewissen Wolframanteil vermuten lassen.

### AP3 Kolloidentwicklung: Parametersatz zur Größeneinstellung des Aktivmaterials $Pt_xNi_y$ (FE2)

Während gemäß AP1 in Wasser (mit 0,5 mM NaPP oder KOH) kolloidale Pt NP mit ~4 nm Partikelgröße synthetisierbar waren, wurden die kolloidalen  $Pt_xNi_y$  mit hydrodynamischen Partikelgrößen deutlich oberhalb von 10 nm erhalten (Exemplarisch an der  $Pt_{90}Ni_{10}$  Legierung gezeigt in Abb. 8). Um die mittlere Partikelgröße (und Legierungsbildung) der kolloidalen  $Pt_xNi_y$  Nanopartikel auf die Zielgröße von ~4 nm zu reduzieren (optimieren), wurden wie in AP2 beschrieben, organische Lösemittel als Ablationsmedium eingesetzt. Im ersten Versuch wurde ein  $Pt_xNi_y$ -Target in Aceton am ns-Laser ablatiert. Die mittels ADC bestimmten massengewichteten Partikelgrößenverteilungen sind in Abb. 8 für die in Wasser und in Aceton generierten  $Pt_{90}Ni_{10}$ -Kolloide zusammengefasst. Darin ist bereits eine deutliche Reduktion der Partikelgröße der  $Pt_{90}Ni_{10}$ -Kolloide hin zur Zielgröße von 4 nm zu beobachten, wobei jedoch eine weitere größere 10-13 nm Fraktion auftrat. Wie in AP 2 diskutiert, war die Produktivität der Legierungsnanopartikel in Aceton (ca. 1 mg/Wh) jedoch deutlich niedriger als in Wasser (ca. 10 mg/Wh), während die Ablation in PrC mit 4 mg/Wh eine ausreichende Produktivität zur Herstellung von Katalysatoren (zur Brennstoffzellentestung) ermöglichte. Im weiteren Verlauf wurden die erhaltenen Partikelgrößen nach Synthese in PrC mittels der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Eine Größencharakterisierung mittels ADC war mit PrC als Dispersionsmedium nicht möglich, da der verwendete Dichtegradient in der ADC ausschließlich auf wässrige Systeme ausgelegt ist.

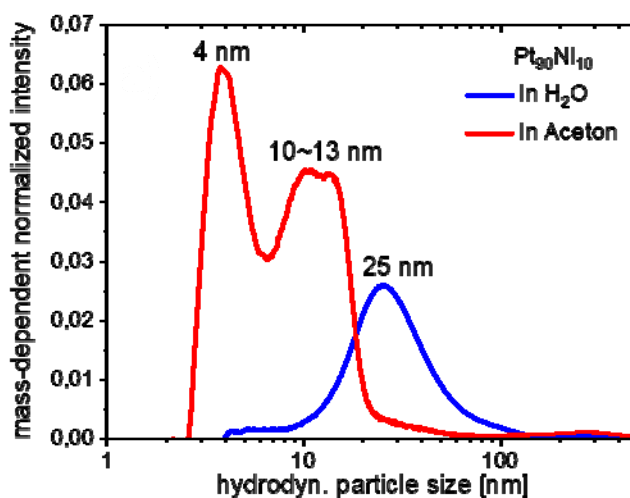


Abb. 8: ADC-Größenverteilungen der in Wasser bzw. Aceton generierten  $Pt_{90}Ni_{10}$ -Kolloide.

Gemäß den Histogrammen in Abb. 9 entspricht die mittlere Partikelgröße der in PrC erzeugten  $Pt_xNi_y$  Kolloide für jede Zusammensetzung der Zielgröße von 4 nm.

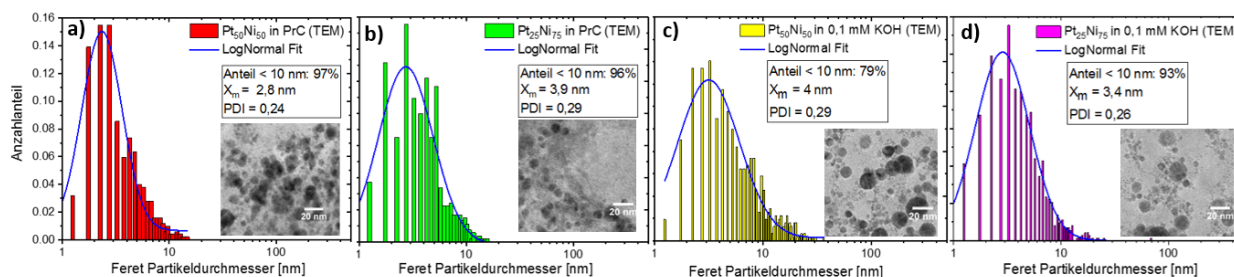
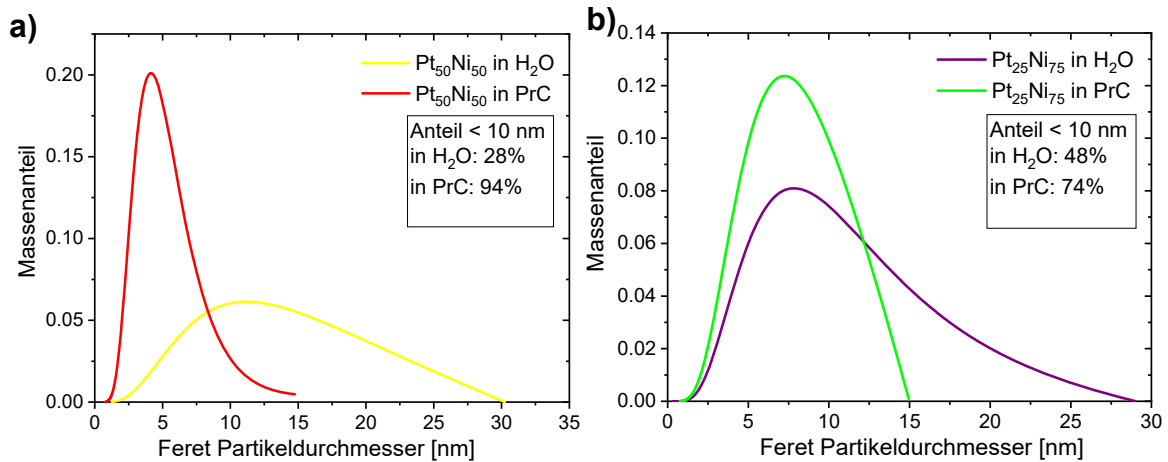


Abb. 9: TEM-Aufnahme (rechts) und Histogramm (links) der in Propylencarbonat generierten a)  $Pt_{50}Ni_{50}$ -NP und b)  $Pt_{25}Ni_{75}$ -NP sowie der in Wasser generierten c)  $Pt_{50}Ni_{50}$ -NP und d)  $Pt_{25}Ni_{75}$ -NP

Zudem beträgt der Anteil der Partikelfraktion < 10 nm stets mehr als 90 % (siehe auch die massengewichteten Verteilungen in Abb. 10). Im Vergleich zu Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>-Kolloid und Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>-Kolloid in Wasser wurde der Massenanteil der Partikelfraktion mit einem Durchmesser < 10 nm durch den Einsatz von PrC jeweils um den **Faktor 2-3** erhöht (von Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>-Kolloid: **28% auf 94%** bzw. Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>-Kolloid: **48% auf 74%**). Für die in PrC erhaltenen kolloidalen Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> NP war eine weitere Optimierung der Partikelgröße mittels einer Röhrenzentrifuge nicht mehr notwendig.



**Abb. 10: Massenabhängige Partikelgrößenverteilung der in Wasser und in Propylencarbonat generierten a) Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>-NP und b) Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>-NP anhand der LogNormal Fit-Linie.**

**Meilenstein 1:** Ermittlung der Parameterstudien und Skalierungskenngrößen zur Größenfraktionierung von legierungs-NPs.

**Mit der Arbeit von AP 1-3 konnte der Meilenstein 1 erfolgreich erfüllt werden. Der Prozess ist etabliert, Skalierungskenngrößen und Prozessbedingungen sind bekannt und können im weiteren Verlauf gezielt optimiert werden.**

#### AP4 Parametersatz zur Größeneinstellung des Trägermaterials (FE2)

Da die Zerkleinerung der hartstoffbasierten Trägermaterialien mit konventionellen mechanischen Methoden wie dem Mahlen nicht möglich ist, soll in diesem Arbeitspaket eine Zerkleinerung durch LFL umgesetzt werden. Zu Beginn wurden dazu ein kommerzielles, mikropartikuläres  $\text{TiB}_2$  (als alterungsstabiles Trägermaterial berichtet)<sup>7</sup> bzw.  $\text{TiCN}$  (gute Leitfähigkeitswerte, AP7) als Ausgangsmaterialien eingesetzt. Die LFL wurde jeweils in einer  $\text{TiB}_2$ /Aceton- (2 g/L) bzw.  $\text{TiCN}$ /Aceton-Dispersion (0,5 g/L) im etablierten Freistrahlpassagenreaktor<sup>8</sup> am ps-Laser (355 nm, 13 W, 80 kHz,  $102 \text{ mJ/cm}^2$ ) durchgeführt. Der Einsatz von Wasser bei der Fragmentierung zeigte in Voruntersuchungen eine die signifikante Ausbildung von oberflächlichem  $\text{TiO}_2$ , weshalb alle weiteren Fragmentierungsexperimente in Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril durchgeführt wurden. Die Partikelgröße wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermittelt.

Die durchgeführten Arbeiten zeigen, dass die applizierte UV-Laserleistung nicht ausreichte, um die  $\text{TiB}_2$ -Partikel mittels LFL (in Aceton) zu fragmentieren. Da kein leistungsstärkerer UV-Laser an der FE2 zur Verfügung stand, musste der Absorptionsquerschnitt der Partikel gesteigert werden. Dementsprechend wurden die zu zerkleinernden  $\text{TiB}_2$  Partikel vor der LFL durch eine kolloidale Trägerungsprozedur mit Pt-NP beladen. Diese sollten als zusätzliche Absorptionszentren eine effizientere Einkopplung des Lasers erlauben. Jedoch auch die Abscheidung von Pt-NP auf  $\text{TiB}_2$  konnte keine signifikante Verbesserung der Fragmentierungsrate hervorrufen. Entsprechend reichte selbst die hier applizierte Laserfluenz von  $102 \text{ mJ/cm}^2$  bzw. die Pulsspitzenintensität von  $\sim 10^{14} \text{ W/m}^2$  (aus  $102 \text{ mJ/cm}^2$  geteilt durch 10 ps Pulsdauer) nicht aus, um die Fragmentierung der Partikel auszulösen. Die Pulsspitzenintensität ist hierbei bereits mehr als zwei Größenordnungen größer als die typischerweise eingesetzten Fluenzen um Goldnanopartikel resonant in den Größenbereich von 3 nm zu fragmentieren<sup>9</sup>.

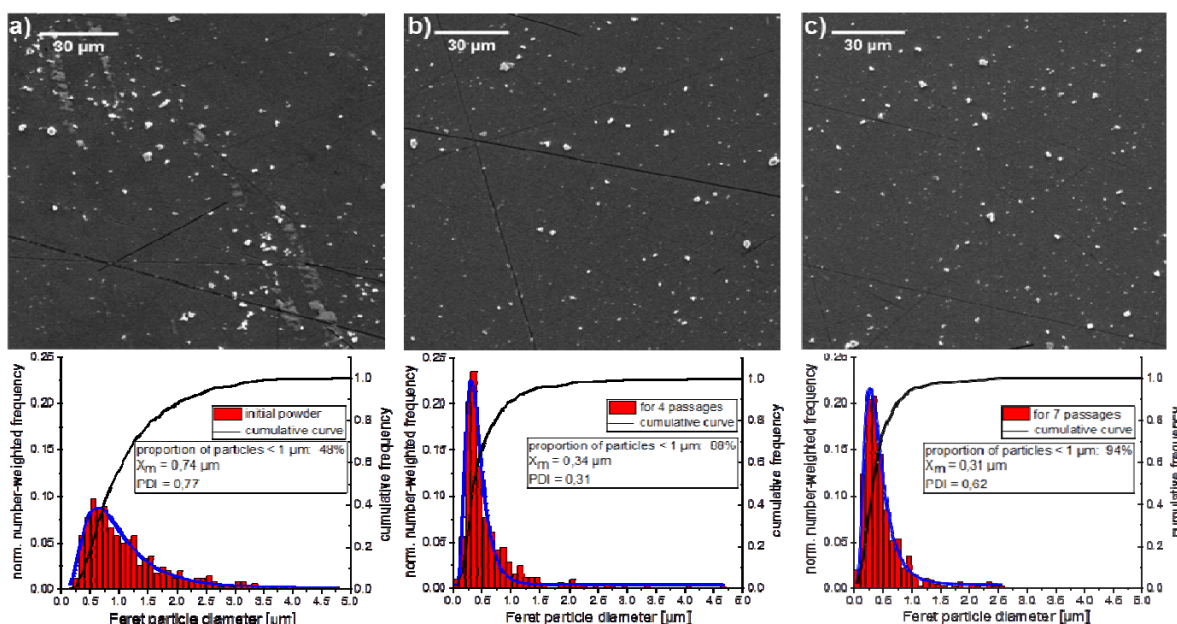


Abb. 11: Die REM-Aufnahme und Partikelgrößenverteilung des (a)  $\text{TiCN}$ -Mikropulvers sowie der  $\text{TiCN}$ -Partikel nach der Laserfragmentierung von (b) 4 und (c) 7 Passagen.

<sup>7</sup> J.Y. Zhang, Z.Y. Fu, W.M. Wang, *J. Mater. Sci. Technol.*, **2015**, 841–844

<sup>8</sup> M. Lau, N. Hartmann, S. Barcikowski, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 6039–6048.

<sup>9</sup> A. R. Ziefuß, S. Reichenberger, C. Rehbock, I. Chakraborty, M. Gharib, W. J. Parak, and S. Barcikowski, *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 38, pp. 22125–22136, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b04374.

**Da TiB<sub>2</sub> die schlechteste Leitfähigkeit (siehe AP7) und somit das geringste Anwendungspotential besitzt wurde es in Abstimmung mit dem Projektpartner ZBT als Material aus der weiteren Versuchsmatrix ausgeschlossen.**

**Im Gegensatz dazu konnten die TiCN-Mikropartikel (eine 50:50-Mischung von TiC und TiN) durch LFL in Aceton zerkleinert werden (Abb. 11). So konnte der mittlere Partikeldurchmesser in 7 Passagen von 0,74 µm auf 0,31 µm reduziert und der prozentuale Anteil an Partikel < 1 µm von 48% auf 94% erhöht werden.**

In weiteren Untersuchungen wurde statt Aceton, Acetonitril (AcN) als Lösungsmittel verwendet, da dieses im Vergleich zu Aceton bessere Ablationsraten bei der Nanopartikelsynthese in AP 2 & 3 zeigte und gleichzeitig durch die verfügbare Nitrilgruppe eine geringere chemische Änderung der TiCN-Partikel erwarten lässt. Das AcN wurde vorab für eine Stunde mit Stickstoff begast, um die Konzentration von darin gelöstem Sauerstoff und damit die potentielle Oxidation der Hartstoffe während der Fragmentierung zu minimieren. Zur weiteren Vermeidung von Sauerstoffabsorption während der Laserfragmentierung erfolgten die Experimente innerhalb einer Durchflussskammer (80 ml/min). Zum Zeitpunkt der Experimente stand durch Verschleiß des Lasers jedoch nur noch die halbe Laserleistung, -fluenz und -intensität des ps-UV-Lasers zur Verfügung (355 nm, 6,4 W, 80 kHz, 51 mJ/cm<sup>2</sup>).

Für die Größeneinstellung des Trägermaterials wurden sowohl TiCN als auch TiC betrachtet. Beide wiesen gemäß AP 7 sehr gute Leitfähigkeiten auf. Die Fragmentierungsexperimente erfolgten im vorliegenden Fall mit je 4 Passagen und einer Feststoffkonzentration von 0,5 g/L. Zusätzlich wurde als Vergleichsexperiment die Laserfragmentierung von mit 1 wt% beladenen TiCN- („Pt/TiCN“) bzw. TiC-Partikeln („Pt/TiC“) bei 4 Passagen durchgeführt. Ähnlich zum TiB<sub>2</sub> sollen die Platinpartikel hierbei die UV-Absorptivität der Hartstoffe und damit die Fragmentierungseffizienz erhöhen. Zur Abschätzung der Skalierbarkeit bzw. Produktivität sind für TiCN zusätzliche Fragmentierungsexperimente bei zwei Konzentrationen (0,5 g/L und 1 g/L) und bei 1, 2, 3 und 4 Passagen durchgeführt worden. Die spezifische oberflächenabhängige Partikelgrößenverteilung der jeweiligen Proben wurde mittels analytischer Scheibenzentrifugation (ADC) ermittelt. Vorversuche zeigten, dass der Gradient bei Einsatz von Proben in Acetonitril bzw. Aceton durch vorheriges Mischen der Kolloide mit Wasser einsetzbar bleibt.

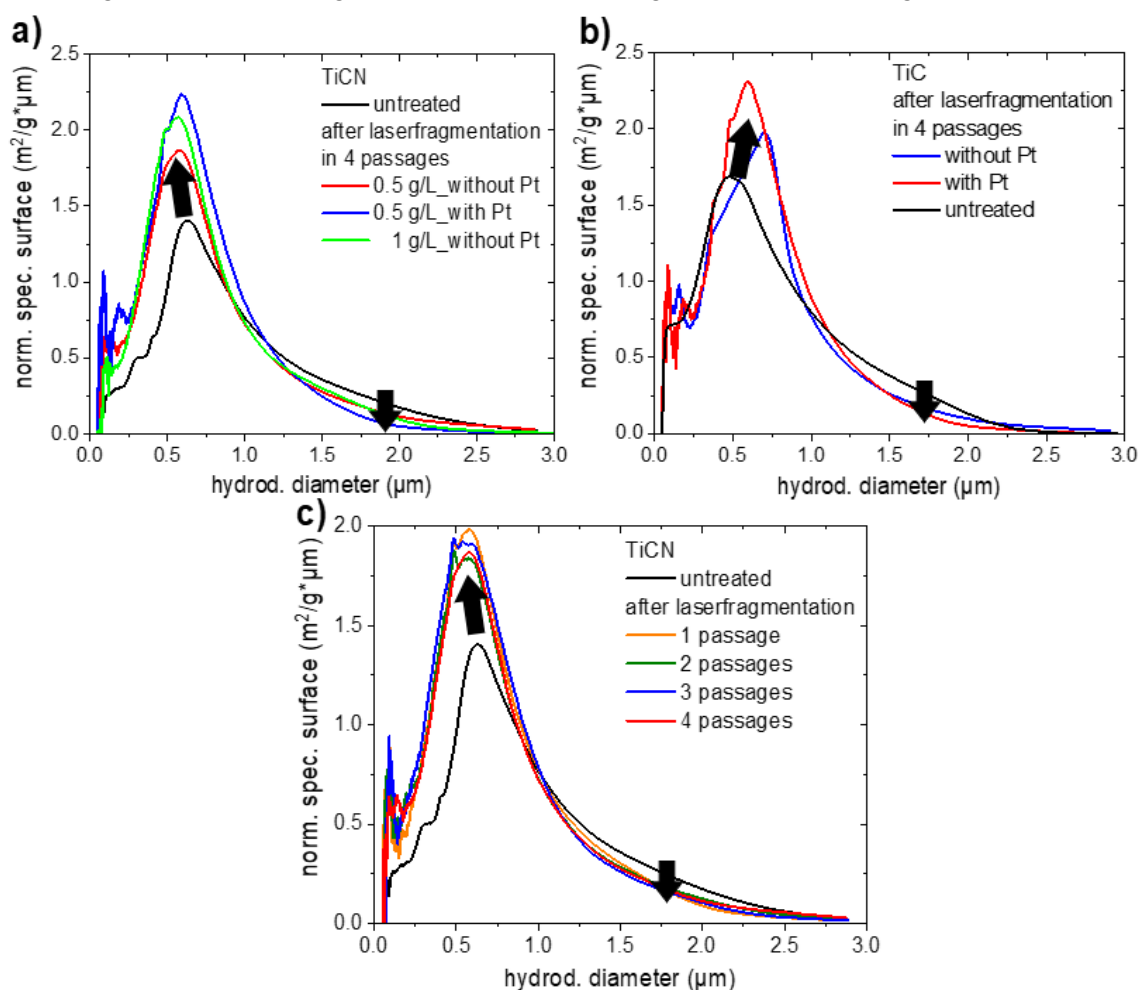
Für beide Materialien konnte die Fragmentierung in 4 Passagen eine Reduktion der Partikelgrößen oberhalb von 1 µm bei gleichzeitiger Erhöhung des Anteils an 500 nm Partikeln erreicht werden (siehe Abb. 12a und b). Die spezifische Oberfläche der TiCN-Partikel konnte dabei um **25%** (auf 1,5 m<sup>2</sup>/g) bzw. für TiC-Partikel um **7%** (auf 1,6 m<sup>2</sup>/g) gesteigert werden. Durch die Beladung der Hartstoffe mit 1 wt.% Pt stieg die spezifische Oberfläche der TiCN-Partikel nach der Laserfragmentierung um **33%**. Der Vergleich der Eduktkonzentration zeigt zudem, dass trotz Verdopplung der Partikelkonzentration die gleiche Fragmentierungseffizienz bzw. Oberflächenerhöhung erreicht wird (Abb. 12a). Der Massendurchsatz steigt somit ebenfalls linear mit der Konzentrationserhöhung von 0,6 g/h<sup>10</sup> auf 1,2 g/h<sup>11</sup>. Die Studie der Passagenzahl, dass bereits eine Passage ausreichende (siehe Abb. 12c), um die finale Produktqualität zu erreichen, was einer Steigerung des Massendurchsatzes auf 2,4 g/h<sup>12</sup> entspricht. Folglich sind Massendurchsätze von mehr als 4,8 g/h denkbar. Aus den Ergebnissen wird ebenfalls ersichtlich, dass insbesondere nur Partikel mit einer Größe von mehr als 1 µm fragmentiert werden konnten. Als Ursache deutet sich hierbei die derzeit begrenzte Pulsenergie

<sup>10</sup> Bezogen auf 4 Passagen zu je 80 ml/min bei 0,5 g/L Feststoffkonzentration

<sup>11</sup> Bezogen auf 4 Passagen zu je 80 ml/min bei 1,0 g/L Feststoffkonzentration

<sup>12</sup> Bezogen auf 1 Passage zu je 80 ml/min bei 0,5 g/L Feststoffkonzentration

bzw. Laserleistung an, womit nur die Fragmentierungsschwelle von Partikelgröße 1  $\mu\text{m}$  erreicht werden konnte. Im Vergleich zum Zeitraum der ersten Versuche verminderte sich jedoch am eingesetzten Laser die Leistung bzw. Pulsenergie, womit zum Zeitpunkt der Experimente nur noch die halbe Laserleistung zur Verfügung stand. Eine offene Frage blieb dadurch, warum die Fragmentierung stets (unabhängig von Material, Konzentration und Passagenzahl) eine Partikelgröße von etwa 500 nm liefert, während in anderen Fragmentierungsexperimenten (z.B. Au<sup>13</sup> oder Ir und IrO<sub>2</sub><sup>Publikation in Arbeit</sup>) üblicherweise Partikelgrößen von  $\sim 3$  nm erhalten wurden. Auch hier bleibt der Effekt der Laserfluenz bzw. -intensität noch offen bis ein neuer UV-Hochleistungslaser in betrieb geht's, welcher als Großgerät bereits bewilligt worden ist.



**Abb. 12: Oberflächen-gewichtete hydrodynamische Partikelgrößenverteilungen für a) TiCN- und b) TiC-Dispersionen sowie c) TiCN-Dispersionen nach verschiedener Passagenanzahl.**

Zusammenfassend wurden die Ergebnisse hinsichtlich der durch die Laserfragmentierung „produzierten neuen Oberfläche pro Stunde und pro Watt Laserleistung“ als relevante Skalierungskenngröße bewertet. Diese errechnet sich aus der Erhöhung der spezifischen Oberfläche (in m<sup>2</sup>/g) multipliziert mit dem Massendurchsatz (in g/h) pro eingesetzter Laserleistung.

**Für die vorliegenden Ergebnisse ergibt sich für TiCN eine spezifische Oberflächenproduktivität von 0,05 m<sup>2</sup> h<sup>-1</sup> W<sup>-1</sup>. Mit dem zukünftig verfügbaren 400 W UV-**

<sup>13</sup> A. R. Ziefuß, I. Haxhijaj, S. Müller, M. Gharib, O. Gridina, C. Rehbock, I. Chakraborty, B. Peng, M. Muhler, W. J. Parak, S. Barcikowski, and S. Reichenberger, *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 38, pp. 20981–20990, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c06257.



**Hochleistungs-Laser wird somit eine beträchtliche Produktivität von  $20 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$  Katalysatorträgeroberfläche durch Laserfragmentierung möglich.**

**Meilenstein 2:** Ermittlung der Parameterstudien und Skalierungskenngrößen zur Größenfraktionierung von hartstoffbasierten Trägern.

**Mit der Arbeit von AP 4 konnte der Meilenstein 2 erfolgreich erfüllt werden. Der Prozess ist etabliert, Skalierungskenngrößen und Prozessbedingungen sind bekannt und können im weiteren Verlauf gezielt genutzt werden, um den Prozess weiter zu skalieren.**

## AP5 Katalysatorentwicklung: Partikelabscheidung des Aktivmaterials auf Träger (FE2)

Zur Herstellung der Pt/C-Referenzkatalysatoren mit 20wt% Pt-Massenbeladungen wurden die Pt-Kolloide aus AP1 mit einer wässrigen Kohlenstoffpartikel-Dispersion (XC72R) bei pH~7 vollständig vermischt. Bei dem pH-Wert konnte eine schnelle Sedimentation des Pt/C-Katalysators nach ausschalten des Rührers beobachtet werden. Die **Adsorptionseffizienz (AE, Abb. 13)** der Pt-NP konnte für jede Probe durch UV/Vis-Spektroskopie des Überstandes nach der Sedimentation des Katalysators ermittelt werden.

$$AE = 100 * \frac{Ext.@300nm_{Kolloid} - Ext.@300nm_{Überstand}}{Ext.@300nm_{Kolloid}} [\%]$$

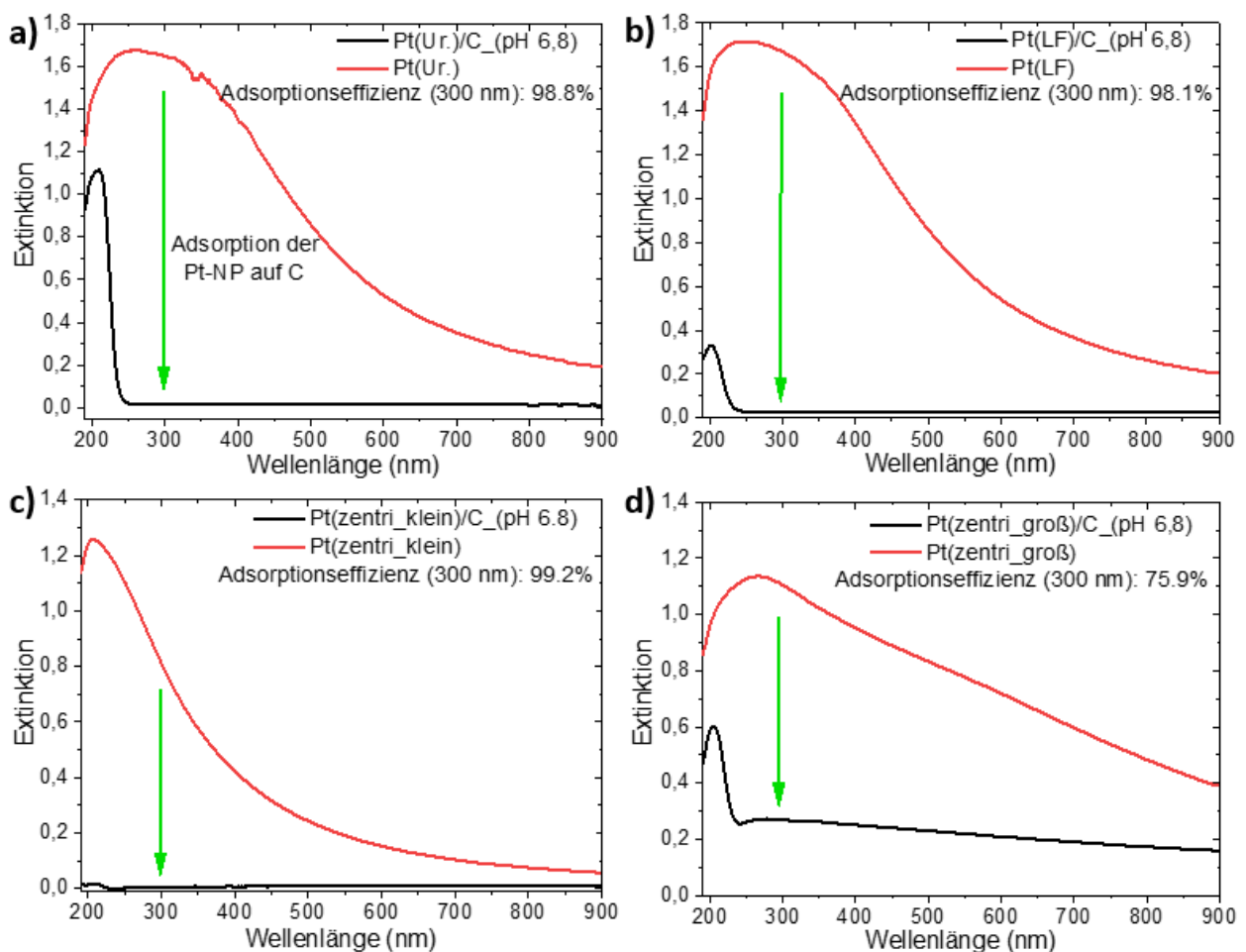


Abb. 13: Adsorptionseffizienz der ursprünglichen (a) und fragmentierten (b) sowie zentrifugierten (c, d) PtNP auf Kohlenstoff-Partikel als Trägermaterial

Die UV-VIS-Analytik der Überstände zeigt, dass für alle Proben eine quantitative Adsorption der Pt-NP mit **98-99% AE** vorlag. Die fehlenden 1-2% sind dabei durch geringfügige Anteile nicht sedimentierter feiner Katalysatorpartikel zurückzuführen, welche im Überstand ein Extinktionssignal durch Breitbandstreuung des Lichts hervorrufen. Besonders deutlich wird dies für die Katalysatorprobe mit Pt-NP > 10 nm, in welchem der Katalysator nur unvollständig sedimentierte.

Vergleichbare Experimente sind ebenfalls für die Trägerung der kolloidalen Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> auf dem Vulcan-Trägerpartikel durchgeführt worden. Die pH-Werte bei denen eine quantitative

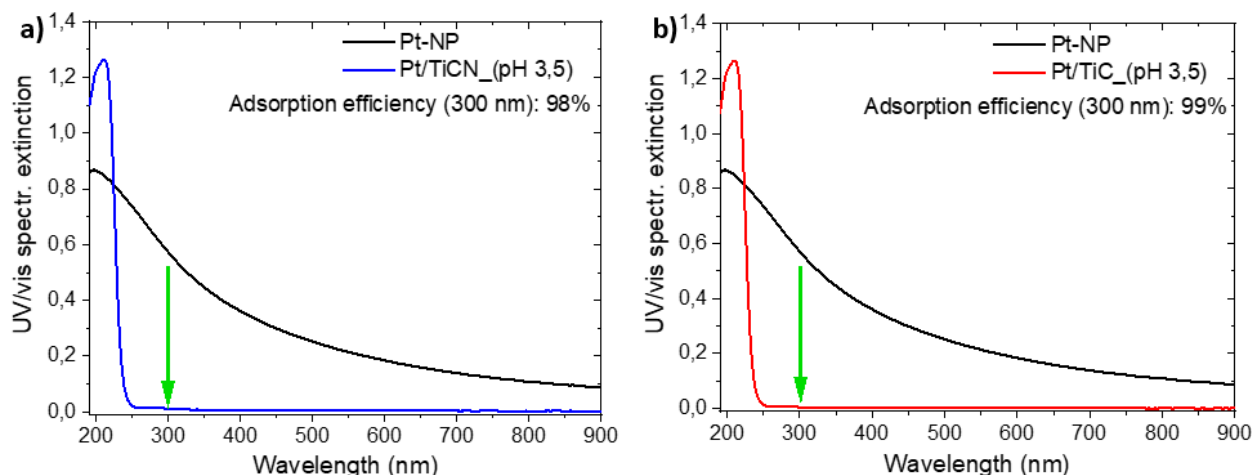
Adsorption auf den Kohlenstoffträgern erreicht wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tab. 1 pH-Werte für die Trägerung der verschiedenen Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>-NP auf den Kohlenstoffträgern**

Material	Pt <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub>	Pt <sub>80</sub> Ni <sub>20</sub>	Pt <sub>75</sub> Ni <sub>25</sub>	Pt <sub>66</sub> Ni <sub>33</sub>	Pt <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	Pt <sub>33</sub> Ni <sub>66</sub>	Pt <sub>25</sub> Ni <sub>75</sub>	Pt <sub>20</sub> Ni <sub>80</sub>	Pt <sub>10</sub> Ni <sub>90</sub>
pH	7,1	9,3	10	9,8	9,3	9,4	9,5	9,2	10

Zur Herstellung der Pt/TiCN- und Pt/TiC-Referenzkatalysatoren mit 20% Pt-Massenbeladungen wurde zunächst das 4 nm Pt-Kolloid aus AP1 in wässrigen Dispersionen der unbehandelten TiCN und TiC Träger bei pH=3,5 vollständig vermischt. Auch bei diesen Trägern wurde die **Adsorptionseffizienz** (Abb. 14) der Pt-NP für jede Probe analog zu Abb 13 mittels UV/Vis-Spektroskopie durch Analyse des Überstandes nach der Sedimentation des Katalysators ermittelt. Der eingestellte pH-Wert bildet das deutlich kleinere pH-Fenster zwischen den isoelektrischen Punkten von Träger und Pt-NP Kolloid ab (ermittelt auf pH-Titrationen des Zetapotentials beider Materialien), wobei ein pH-Wert von 3,5 eine elektrostatisch-getriebene Adsorption des Platins erwarten lässt. Die Analysen der Überstände zeigen, dass bei der Trägerung auf TiCN und TiC die Pt-NP jeweils mit **98%** und **99% AE quantitativ abgeschieden** werden konnten.

Für Aktivitätsstudien mittels RDE (Rotating Disc Electrode) und in der Brennstoffzelle wurden jeweils 30 mg Pt/TiCN(Rohmikropulver<sup>14</sup>), Pt/TiC(Rohmikropulver)-, Pt/TiCN(zentrifugierte<sup>15</sup>, < 500 nm)- und Pt/TiC(zentrifugierte, < 500 nm)-Katalysator sowie zur Referenz 300 mg Pt/TiC(Nanopulver)- (kommerzielles TiC-Nanopulver, Größe: 60 nm) mit einer Metallbeladung von 20wt% hergestellt und dem Projektpartner FE1 zugeführt. Auf den Einsatz von fragmentierten Hartstoffmikropartikeln wurde an dieser Stelle abgesehen, da durch Zentrifugation vergleichbare Partikelgrößen zugänglich waren.



**Abb. 14: Adsorptionseffizienz der Pt-NP auf a) TiCN- und b) TiC-Partikel als Trägermaterial.**

Zur Untersuchung der Stabilität von TiC und TiCN als Trägermaterial wurden die hergestellten Pt/TiCN und Pt/TiC (20 wt% Pt NP, 4 nm) im RDE-Aufbau in der ORR-Messung in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getestet. Abb. 15 zeigt die Ergebnisse von den beiden Proben vor und nach dem Alterungstest (100 Zyklen). Als Referenz sind die Daten von Pt/C in diese Abbildung mit präsentiert. Anhand Abb. 15a ist im Vergleich zum Pt/C Katalysator eine deutlich schlechtere initiale ORR-Aktivität und Zyklenstabilität von Pt/TiCN und Pt/TiC zu beobachten. Der Verlust der Stromdichte (bei 0,6 V vs RHE) durch die Alterung beträgt ca. 0,2% für Pt/C, 4% für Pt/TiC und 9% für Pt/TiCN

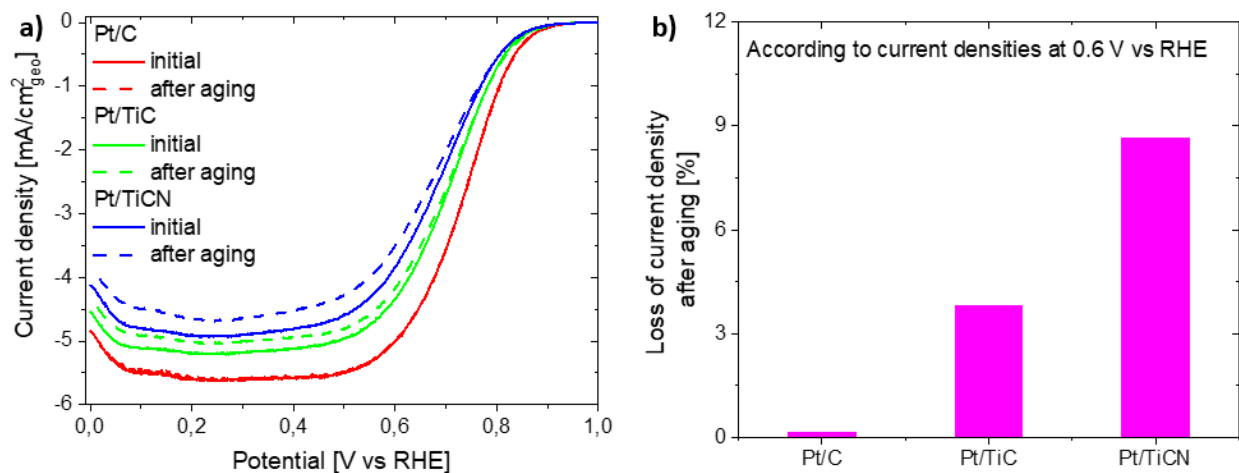
<sup>14</sup> Rohmikropulver beschreibt das TiC bzw. TiCN vor der Fragmentierung

<sup>15</sup> Zentrifugierte beschreibt unfragmentiertes TiC bzw. TiCN Pulver, bei welchem Partikel größer 500 nm zentrifugativ abgetrennt werden, womit die eingesetzten Trägerpartikel Partikelgrößen <500 nm aufweisen

(Abb. 15b). Die geringere initiale Aktivität und der deutliche Aktivitätsverlust bei den Katalysatoren auf TiC- und TiCN-Basis kann auf das Vorhandensein bzw. die Bildung von oberflächlichem  $\text{TiO}_2$  während der Messung zurückgeführt werden. Die  $\text{TiO}_2$ -Bildung führt wiederum gleichzeitig zur Abnahme der Leitfähigkeit und der aktiven Oberfläche der beiden Trägermaterialien. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass TiC und TiCN als Trägermaterial unter sauren Testbedingung weniger stabiler als der traditionelle Kohlenstoffträger sind. Vergleichbare Ergebnisse wurden ebenfalls vom Projektpartner ZBT (FE1) in in-situ Untersuchungen (Brennstoffzelltestung) beobachtet (siehe Abb. 28). Aus diesem Grund wurden die Forschungsaktivitäten (PtNi) auf das Aktivmaterial fokussiert. Obwohl die Untersuchungen nicht zu dem erwarteten Ergebnis geführt haben, können die Erkenntnisse aus den Untersuchungen, Impulse für weitere Forschungsarbeiten bei der Entwicklung von elektrochemisch hochstabilen Trägermaterialien liefern und bilden eine gute Grundlage für Optimierungen. So zeigen die Experimente, dass Oxidbildung einen wesentlichen Beitrag zur Trägerkorrosion beitragen kann, womit die Trägermaterialien nicht nur hinsichtlich elektrochemischer Stabilität sondern ebenfalls bezüglich Oxidationsstabilität ausgewählt werden sollten.

**Meilenstein 3:** Parametersatz zur Partikelabscheidung lasergenerierter Nanopartikel auf Träger bestimmt.

**Mit der Arbeit von AP 5 konnte der Meilenstein 3 erfolgreich erfüllt werden. Der Prozess ist etabliert, Skalierungskenngrößen und Prozessbedingungen sind bekannt und können im weiteren Verlauf gezielt genutzt werden, um den Prozess weiter zu skalieren.**



**Abb. 15:** a) die LSV von jeweiligen Katalysatoren vor und nach der Alterung in ORR-Messungen. b) Verlust der Stromdichte für die jeweiligen Proben nach der Alterung bei 0,6 V vs RHE in ORR-Messungen.

## AP6 Charakterisierung der Katalysatoren (FE2)

In AP 1-3 wurden die in Wasser lasergenerierten kolloidalen Pt- und  $Pt_xNi_y$ -NP über UV-Vis-Spektroskopie (Abb. 4), ADC (Abb. 1, 8) sowie TEM (Abb. 1, 9) analysiert. Zudem wurden die in Wasser bzw. in PrC erzeugten  $Pt_xNi_y$ - und  $Pt_xW_y$ -NP mittels der Linear-Sweep-Voltammetrie und Cyclovoltammetrie elektrochemisch charakterisiert (siehe AP 2). TEM-Messungen ermöglichten die Partikelgrößenbestimmung der in PrC hergestellten Kolloide (siehe AP 3). Die Partikelgröße von TiCN vor und nach der Laserfragmentierung wurde durch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) bestimmt (siehe AP 4). Außerdem wurde die Änderung der spezifischen Oberfläche von TiC- und TiCN-Partikeln nach der Laserfragmentierung durch die Messungen an einer analytischen Scheibenzentrifuge ermittelt (siehe AP 4). Zum Schluss diente ein UV/VIS-Spektrometer zur Ermittlung der Adsorptionseffizienz für die Trägerung von Pt-NP auf Kohlenstoff- und Hartstoffträgern (siehe AP 5). Die erhaltenen Ergebnisse sind in jeweiligen obigen Kapiteln angegeben und diskutiert.

Weiterführend wurden die hergestellten Pt/C-Katalysatoren aus AP1 und AP5 mittels HR-TEM untersucht. Hierbei wurden sowohl Aufnahmen mit atomarer Auflösung als auch Übersichtsaufnahmen zur flächenselektiven Elektronenbeugung (SAED) durchgeführt. Um den Zusammenhang der Gitterebene mit der Partikelgröße zu analysieren, wurden 20-30 Nanopartikel von jeweiliger Probe mittels Fast-Fourier-Transformation (FFT) ausgewertet, um die Anteile der auftretenden Kristallebenen in diesen Katalysatoren vergleichend gegenüberzustellen (Abb. 16, rechts).

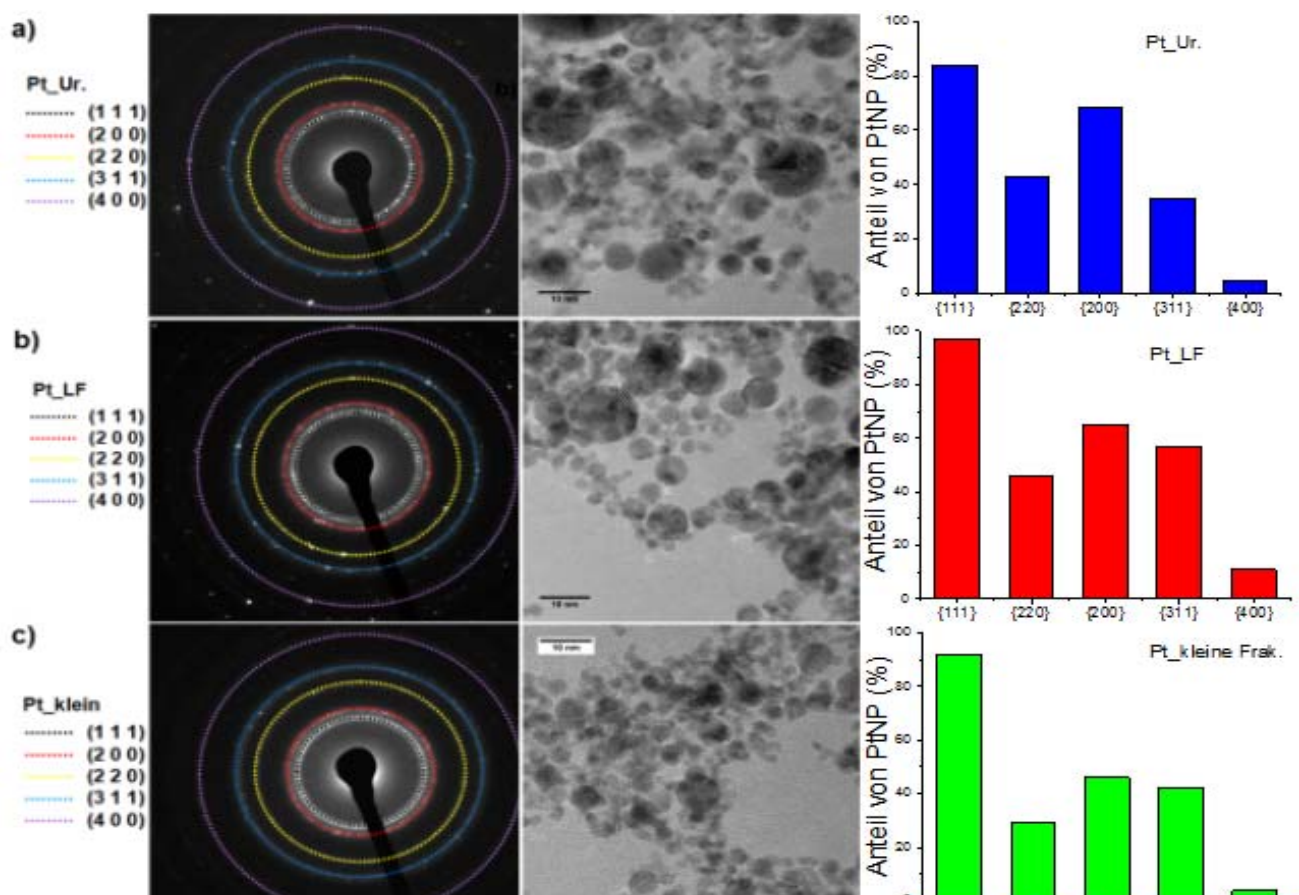


Abb. 16: Darstellung der Ringmuster (links) aus SAED Messung des jeweiligen HR-TEM-Bildes (mitte) und extrahierten Kristallebenenanteile (rechts) für das Ausgangskolloid (a) und das fragmentierte Pt-Kolloid (b) sowie die zentrifugierte kleine Pt-Partikelfraktion (c).

Die Analyse dieser Proben ergab, dass alle Partikel der Proben am häufigsten die dicht gepackte [111]-Gitterebene und die weniger dicht gepackten [200]-, [220]- und [311]-Gitterebenen aufweisen. In jeder Probe wurden zusätzlich [400]-Reflexe detektiert, welche ähnlich den [311] potentiell mit katalytisch relevanten Stufendefekten<sup>2</sup> korrelieren. Die Anteile der Partikel mit diesen [311] und [400] Gitterebenen sind dabei insbesondere nach der LFL (Abb. 16b) und für die zentrifugierten Pt-NP (Abb. 16c) gegenüber den ursprünglichen Pt-NP (Abb. 16a) direkt nach LAL gestiegen. Dies könnte auf die **Ursache der gesteigerten elektrokatalytischen Aktivität** der Reihenfolge „Pr\_kleine Frak“>“Pt-LF“>“Pr\_Ur“ im AP 11 hindeuten und ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

## AP7 Ex situ-Untersuchungen an Katalysatoren, Teil 1 (FE1)

Zur Identifikation von vielversprechenden Hartstoffen, welche als Alternative zu den herkömmlichen, Ruß-basierten Trägerpartikeln dienen und in AP 4 weiterverarbeitet werden sollen, wurden ausgewählte Hartstoffe zunächst hinsichtlich der Pulverleitfähigkeit ex-situ vorcharakterisiert. Die kommerziellen Hartstoffe (Mikropulver) wurden hierzu mit einer am ZBT entwickelten Pulverleitfähigkeitsmesszelle untersucht, um die druckabhängige Leitfähigkeit zu bestimmen. Dies erfolgt durch das Anlegen einer Spannung an den äußeren Kontakten und Messung des durch die Pulverschüttung fließenden Stroms über Kontakte direkt an den Stempeln (siehe Abb. 17 a). Mittels Druckmesssensor kann der Druck verfolgt und geregelt werden. Mit einem kalibrierten Messschieber wird die Pulverhöhe  $H$  bestimmt. Anhand der Fläche des Stempels ( $0,785 \text{ cm}^2$ ) und dem ermittelten Widerstand  $R$  kann somit die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  berechnet werden (siehe Abb. 17 b). Zur Eliminierung der Übergangswiderstände der Apparatur (z.B. Stempel zur Pulverschüttung) wurde aus den Messungen von unterschiedlichen Probenmengen der Parameter  $\Delta R$  bestimmt (siehe Abb. 17 c).

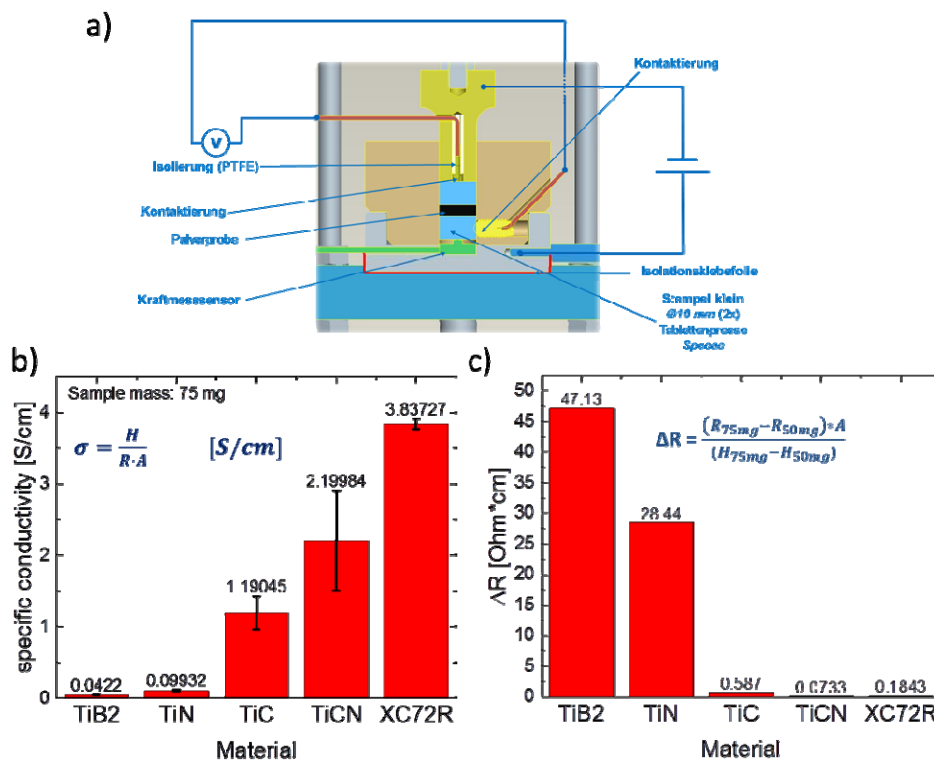
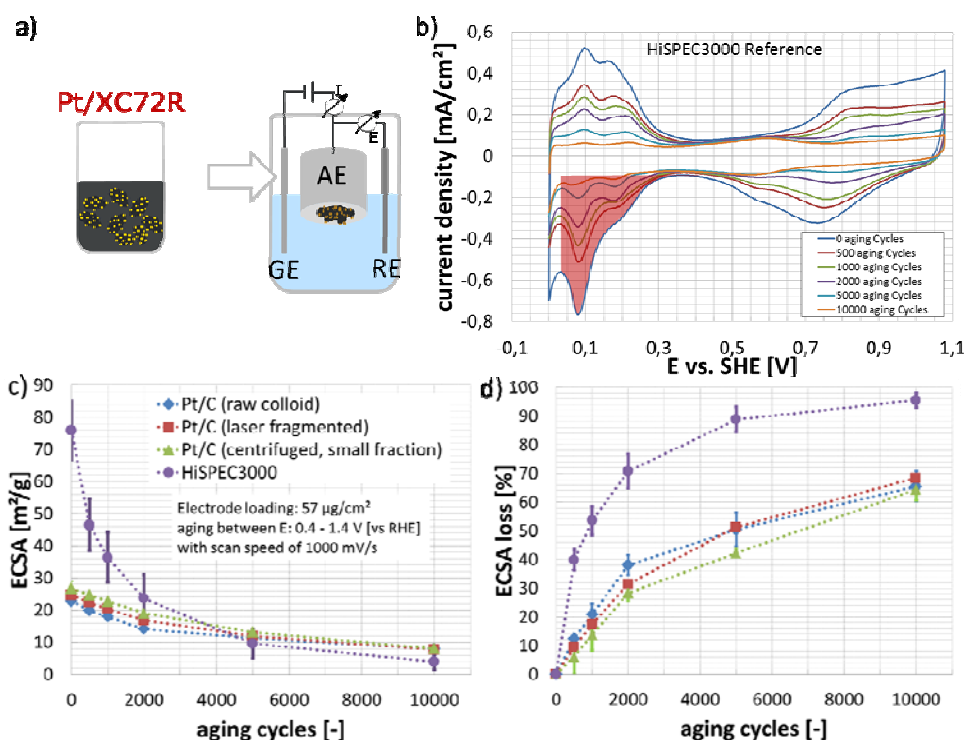


Abb. 17: a) Darstellung des Aufbaus der Pulverleitfähigkeitsmesszelle (a). Ermittelte spezifische (b) Leitfähigkeit  $\sigma$  und  $\Delta R$  (c) für die einzelnen kommerziellen Hartstoffe sowie der Referenz Vulcan XC72R.

Basierend auf den Pulverleitfähigkeitsmessungen können zwei geeignete Hartstoffe identifiziert werden. Sowohl TiC als auch TiCN (eine physikalische 50/50-Mischung aus TiC und TiN) zeigen die besten Leitfähigkeitsmesswerte der kommerziellen Hartstoffe (siehe Abb. 17 b). Vor allem TiCN weist bezüglich des  $\Delta R$ -Werts, im Vergleich zum Standardmaterial Vulcan XC72R, sehr gute Ergebnisse auf. Aus diesem Grund wurde der Fokus in AP 4 auf diese beiden Materialsysteme gesetzt.

## AP8 Ex situ-Untersuchungen an Katalysatoren, Teil 2 (FE1)

Um erste Hinweise über die elektrochemische Aktivität der in AP 5 entwickelten Pt/C-, Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C- bzw. Pt/TiC-Katalysatoren zu erhalten, wurden diese ex situ mittels rotierender Scheibenelektrode bei einer konstanten Pt-Belegung von 20 μg<sub>Pt</sub>·cm<sup>-2</sup> untersucht. Dabei wird zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode eine Spannung angelegt und der fließende Strom zwischen Gegenelektrode und Arbeitselektrode gemessen (siehe Abb. 18 a). Dieser variiert aufgrund von Reaktionen (z.B. Oxidation von Platin) an der Arbeitselektrode und kann abhängig von der angelegten Spannung aufgetragen werden. Mithilfe des kathodischen Wasserstoffadsorptionspeak (H<sub>ads</sub>) und der geflossenen Ladung kann somit die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) bestimmt wurde (siehe Abb. 18 b). Mithilfe der ECSA kann ebenfalls eine Aussage bezüglich der Alterungsstabilität getroffen werden in dem diese vor und nach einer bestimmten Anzahl an Alterungszyklen ermittelt wird.



**Abb. 18:** Schematische Darstellung der verwendeten Dreielektrodenanordnung zur Cyclovoltammetrie-Messung (a). Cyclovoltammogramme der Alterungsprozedur für einen HiSPEC3000-Referenzkatalysator sowie extrahierten ECSA-Werte (Potentialbereich der Alterung: 0,4 – 1,4 V) (b). ECSA-Verlust als Funktion der Anzahl der Alterungszyklen für die lasergenerierten und den kommerziellen Pt/C-Katalysatoren (d). Verwendeter Elektrolyt: 0,1 M HClO<sub>4</sub>.

Für den kommerziellen (HiSPEC3000) als auch für die lasergenerierten Pt/C-Katalysatoren kann eine Abnahme der ECSA mit zunehmender Anzahl der Alterungszyklen beobachtet werden (Abb. 18 c). Dies ist gemäß einer früheren Publikation, welche Gegenstand der projektspezifischen Vorarbeiten war, unter anderem auf eine voranschreitende Kohlenstoffkorrosion zurückzuführen und stellte die Motivation zum Einsatz der Hartstoffmaterialien als Kohlenstoffersatz im vorliegenden Projekt dar.<sup>16</sup> Die deutlich höhere initiale ECSA des kommerziellen Katalysators kann mit der deutlich kleineren mittleren Partikelgröße (2-3 nm) der Pt-NP auf dem Träger erklärt werden. Die laserbasierten Katalysatoren sind jedoch deutlich alterungsstabiler und verlieren im Vergleich zum kommerziellen Katalysator (95% ECSA-Verlust) nur 68% der ECSA im Rahmen der harschen

<sup>16</sup> E. Bertin, A. Münzer, S. Reichenberger, R. Streubel, T. Vinnay, H. Wiggers, C. Schulz, S. Barcikowski, G. Marzun, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 467–468, 1181–1186.

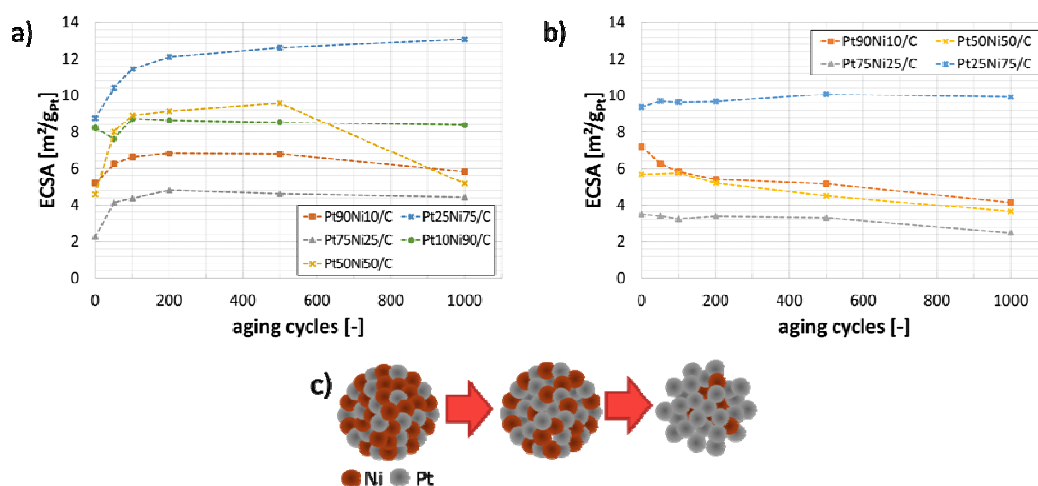


Alterungsbedingungen. Die Daten offenbaren, dass der mittels kontinuierlicher Zentrifugation partikelgrößenoptimierte Pt/C-Katalysator die beste Performanz unter den laserbasierten Pt/C-Katalysatoren liefert. Damit wird für die weitere Untersuchung rein Pt-basierter Pt/C-Katalysatoren diese partikelgrößenoptimierte NP-Fraktion verwendet.

**M4:** Methoden zur ex situ-Charakterisierung anhand von Referenzmaterialien etabliert.

**Zusammenfassend konnte anhand des hergestellten Laser-basierten sowie des kommerziellen Referenzkatalysators die Ex-situ-Charakterisierung etabliert und damit der Meilenstein 4 erfolgreich erreicht werden.**

Neben den rein Pt-basierten Katalysatoren wurden auch die hergestellten  $Pt_xNi_y/C$ -Katalysatoren ex situ hinsichtlich der Alterungsstabilität untersucht. Hierbei wurden bis zu 1000 Alterungszyklen zwischen 0,02 – 1,05 V bzw. 0,02 – 1,39 V vs SHE durchgeführt, um die Alterung der aktiven Komponente ex- bzw. inklusive der Träger-Korrosion zu untersuchen.



**Abb. 19:** Ermittelte ECSA für verschiedene  $Pt_xNi_y/C$ -Proben im Rahmen von 1000 AZ ohne (a; 0,02 – 1,05 V) und mit Kohlenstoffkorrosion (b; 0,02 – 1,39 V). Für die Trägerung wurde jeweils das  $Pt_xNi_y$ -Rohkolloid verwendet. Schematische Darstellung der Freilegung von Pt-Oberfläche durch das Herauslösen von Ni (c).

Nach der Analyse des Wasserstoffadsorptionspeaks inklusive Normierung auf die vorhandene Pt-Menge weist  $Pt_{25}Ni_{75}/C$  die höchste ECSA auf. Im Rahmen der Alterung mit limitierter Kohlenstoffkorrosion zeigt sich eine Steigerung der ECSA von etwa 8,8 auf 12,8  $m^2/g_{Pt}$ , was einer Zunahme von 45 % entspricht (Abb. 19 a).  $Pt_xNi_y$ -NP mit 90, 75, und 50 at% Pt zeigen bis zum 500. Alterungszyklus ebenfalls eine Zunahme der ECSA, wohingegen die darauffolgenden Alterungszyklen wiederum zur Abnahme der aktiven Oberfläche führen, was besonders stark bei  $Pt_{50}Ni_{50}/C$  ausgeprägt ist. Dieser Datenpunkt stellt jedoch vermutlich einen Ausreißer dar, da bei der Alterung bis 1,39 V (b) zwischen 500 und 1000 Zyklen eine deutlich geringere ECSA-Abnahme vorliegt, obwohl hier zusätzliche Träger-Korrosion eintritt. Bei  $Pt_{10}Ni_{90}/C$  kann im Vergleich zu allen anderen Proben nur eine sehr marginale Steigerung bzw. darauffolgende Abnahme der ECSA beobachtet werden. Die Zunahme der ECSA im Rahmen der beschleunigten Alterung unter milden Bedingungen könnte auf das Herauslösen von oberflächlichen Nickel-Atomen aus den  $Pt_xNi_y$ -NP zurückgeführt werden, was bereits mehrfach bei entsprechenden Partikelsystemen beobachtet wurde<sup>17</sup> und die zur Verfügung stehende Pt-

<sup>17</sup> O. Brummel, F. Waidhas, I. Khalakhan, M. Vorokhta, M. Dubau, G. Kovács, H. A. Aleksandrov, K. M. Neyman, V. Matolín, J. Libuda, *Electrochim. Acta* 2017, 251, 427-441  
C. Cui, M. Ahmadi, F. Behafarid, L. Gan, M. Neumann, M. Heggen, B. R. Cuenya, P. Strasser, *Faraday Discuss.*, 2013, 162, 91-112  
T. Jeon, S. K. Kim, N. Pinna, A. Sharma, J. Park, S. Y. Lee, H. C. Lee, S.-W. Kang, H.-K. Lee, H. H. Lee, *Chem. Mater.* 2016, 28, 1879-1887

Oberfläche steigern könnte (siehe Abb. 19 c). Im Rahmen der Alterung inklusive Kohlenstoffkorrosion (siehe Abb. 19 b) zeigt sich bei  $Pt_xNi_y$ -NP mit 90, 75, und 50 at% Pt eine stetige Abnahme der ECSA im Rahmen von 1000 Alterungszyklen (b). Die Kohlenstoffkorrosion überwiegt somit die Aktivitätssteigerung durch das Herauslösen des Nickels. Lediglich für  $Pt_{25}Ni_{75}/C$  kann noch eine geringfügige Steigerung der ECSA beobachtet werden, beide Prozesse scheinen sich hier somit nahezu zu kompensieren. Nach den ermittelten Daten stellt  $Pt_{25}Ni_{75}/C$  aufgrund der höchsten ECSA und besten Alterungsstabilität die vielversprechendste Legierung für weitere elektrochemische Untersuchungen dar.

Folglich wurde die ECSA inklusive Alterungsverhalten von  $Pt_{25}Ni_{75}/C$  mit einer kommerziellen Referenz 20 Gew.%Pt/Vulcan XC72R (HiSPEC 3000) und Pt/C (lasergeneriert, kleine Fraktion) verglichen, wobei die Anzahl der Alterungszyklen verzehnfacht wurde (Abb. 20 a und b).

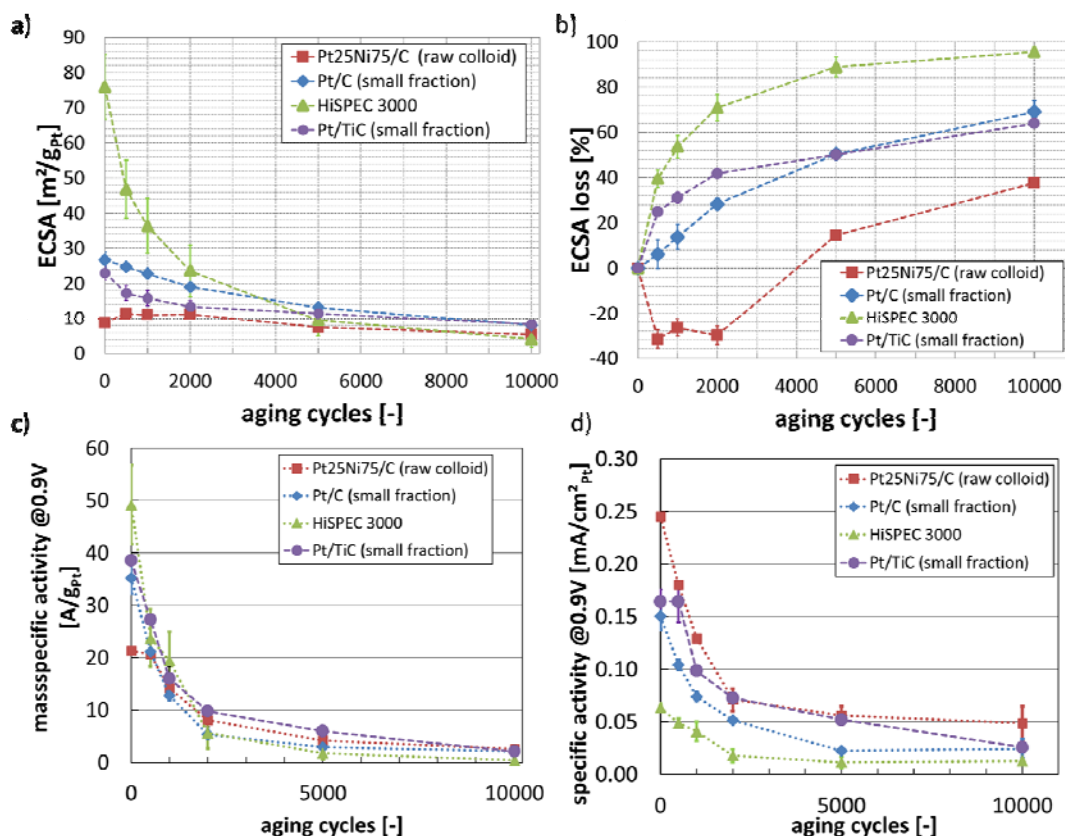


Abb. 20: Bestimmung der ECSA (a) sowie des prozentualen ECSA-Verlustes (b) verschiedener Katalysatoren im Rahmen von 10000 AZ (0,02 – 1,05 V). Massen- (c) und oberflächenspezifische (d) ORR-Aktivität (ermittelt bei 0,9 V). Massenbeladung der Katalysatorpartikel: 20 %; Raw colloid: Lasergenerierte NP direkt nach der Ablation zur Trägerung verwendet; Small fraction: NP wurden vor Trägerung zentrifugiert (Trenngrenze 10 nm).

HiSPEC 3000 besitzt von den untersuchten Proben mit etwa 80 m<sup>2</sup>/g<sub>Pt</sub> die höchste initiale ECSA, was auf die deutlich geringere Pt-Partikelgröße von 2-3 nm im Vergleich zu den selbsthergestellten Pt- und Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>-NP zurückgeführt werden kann. In Übereinstimmung mit den vorherigen Untersuchungen zeigt Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C zunächst eine Steigerung der ECSA um etwa 30 %, jedoch nimmt diese nach 2000 Zyklen wieder ab und wurde durch die Alterungsprozedur insgesamt um ca. 30 % reduziert. Im Vergleich zu den lasergenerierten NP ist der prozentuale ECSA-Verlust des kommerziellen Katalysators jedoch maßgeblich stärker ausgeprägt, wobei Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C von allen Katalysatoren den geringsten relativen Verlust aufweist.

Ergänzend zur ECSA wurde ebenfalls die Aktivität hinsichtlich der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) analysiert. Dies erfolgte mittels linearer Voltammetrie in O<sub>2</sub>-gesättigter Perchlorsäure (0,1 M) in einem Potentialbereich von 0,125 – 1,1 V vs RHE (bei 1600 RPM). Als Maß für die

ORR-Aktivität wurde die Stromdichte bei 0,9 V vs. RHE herangezogen, wobei das ORR-Alterungsverhalten ebenfalls im Laufe von 10000 Alterungszyklen untersucht wurde. HiSPEC 3000 weist die höchste initiale Pt-massenspezifische ORR-Aktivität auf, was erneut auf die geringere Pt-Partikelgröße von 2-3 nm im Vergleich zu den selbsthergestellten NP (4 nm) zurückgeführt werden kann (siehe Abb. 20 c). Die kommerzielle Referenz zeigt im Vergleich zu den selbsthergestellten Katalysatoren erneut die größte Anfälligkeit gegenüber Alterung. Auf die Pt-Masse normiert besitzt der Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C (*raw colloid*) Katalysator eine deutlich geringe initiale ORR-Aktivität im Vergleich zum Pt/C (*small fraction*), obwohl der Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C Katalysator etwa 50 Gew.-% weniger Pt beinhaltet. Dies kann vermutlich auf die geringere Partikelgröße und dementsprechend größere Oberfläche der Pt-NP nach Zentrifugation zurückgeführt werden. Die Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>-NP lagen im vorliegenden Katalysator jedoch mit einer mittleren Größe von 11-13 nm vor. Eine entsprechende Oberflächennormierung offenbart, mit dieser Vermutung übereinstimmend, die höchste Pt-oberflächenspezifische ORR-Aktivität für Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C (*raw colloid*) (d). Zur Steigerung der massenspezifischen Aktivität wurden im Rahmen der CCM-Herstellung deshalb ebenfalls größenoptimierte Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>-NP eingesetzt (siehe AP 11).

Im Rahmen der Reduktion der Pt-Menge durch die Verwendung von Legierungsnanopartikeln wurde in AP 2 ebenfalls der Ansatz von Kern-Hülle-Partikeln verfolgt. Hierzu wurden die hergestellten Pt<sub>x</sub>W<sub>y</sub>-NP zunächst hinsichtlich der ex-situ Aktivität mit Hilfe der RDE untersucht. Abb. 21 zeigt die ORR-Aktivität der Pt<sub>x</sub>W<sub>y</sub>-NP nach einer OER-Vorbehandlung (zwecks Entfernung der Kohlenstoffschicht). Die Daten offenbaren jedoch, dass unabhängig von der Zusammensetzung bei 0,9 V keine signifikanten Stromdichten auftreten, wohingegen reine Pt- bzw. Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>-NP jedoch eine signifikante ORR-Aktivität aufweisen. Aufgrund dieser ex-situ-Inaktivität der Pt<sub>x</sub>W<sub>y</sub>-Partikel wurden diese für weitere in-situ Tests nicht mit in Betracht gezogen.

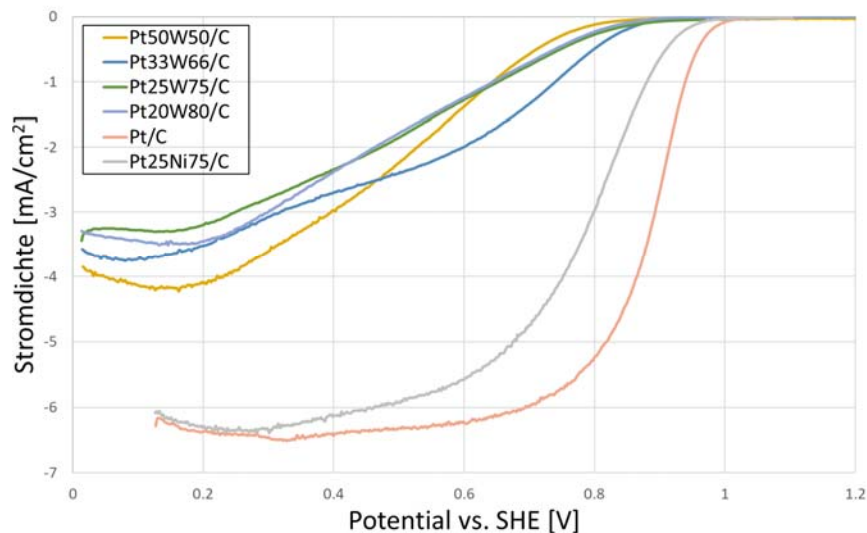


Abb. 21.: Ex-situ ermittelte ORR-Aktivitäten von lasergenerierten Pt-, Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>- und Pt<sub>x</sub>W<sub>y</sub>-NP.

Neben den alternativen Katalysatorpartikeln (Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>) wurden auch die alternativen, Hartstoffbasierten TiC(N)-Trägerpartikel (beladen mit lasergenerierten Pt-NP) ex-situ mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode charakterisiert. Hierzu wurde zunächst kommerzielles TiC-Nanopulver mit zentrifugierten Pt-NP („Pt/TiC (*small fraction*)“) näher untersucht. Pt/TiC (*small fraction*) zeigt mit 25 m<sup>2</sup>/g<sub>Pt</sub> eine ähnliche initiale ECSA wie Pt/C (*small fraction*), trotz der um ca. 90 % geringen BET-Oberfläche des Hartstoffmaterials (siehe Abb. 20 a). Innerhalb der ersten 2000 Alterungszyklen weist der TiC-basierte Katalysator im Vergleich zum Pt/C-System

zwar einen leicht stärker ausgeprägten ECSA-Verlust auf, welcher sich jedoch im Laufe weiterer Alterungszyklen angleicht (siehe Abb. 20 b). Basierend auf den ECSA-Daten scheinen Pt/TiC und Pt/C somit eine vergleichbare Langzeit-Alterungsbeständigkeit aufzuweisen. Die Untersuchung der ORR-Aktivität zeigt jedoch eine höhere massen- und oberflächenspezifische Aktivität des TiC-basierten Pt-Katalysators (Abb. 20 c und d). Dies könnte möglicherweise auf einen in der Literatur<sup>18</sup> bereits beobachteten förderlichen SMSI-Effekt (SMSI = Strong-Metal-Support Interaction) zwischen Pt und TiO<sub>2</sub> hindeuten, wobei Letzteres nach XRD-Daten (hier nicht gezeigt) in sehr geringem Anteil im TiC vorhanden ist.

Des Weiteren wurden auch die im Rahmen von AP 4 mittels Zentrifugation bzw. Laserfragmentierung gewonnen TiC(N)-Partikelfractionen nach der Beladung mit lasergenerierten Pt-NP ex-situ hinsichtlich der elektrochemischen Aktivität untersucht. Die kommerziell erworbenen TiC- und TiC(N)-Eduktpartikel zeigen sowohl vor als auch nach der Zentrifugation elektrochemisch aktive Oberflächen bzw. ORR-Aktivitäten von lediglich 1 – 2 m<sup>2</sup>/g bzw. 0,1 - 2 A/g<sub>Pt</sub>. Im Vergleich dazu weisen die kommerziellen, als Referenz verwendeten TiC-NP, welche nachträglich mit lasergenerierten Pt-NP beladen wurden, mit etwa 25 m<sup>2</sup>/g bzw. 40 A/g<sub>Pt</sub> eine erheblich bessere elektrochemisch aktive Oberfläche bzw. ORR-Aktivität auf (Abb. 22 a und b). Eine signifikante Verbesserung der ex-situ Performance durch die vorherige der Reduktion der Partikelgröße mittels Zentrifugation kann hierbei nicht beobachtet werden.

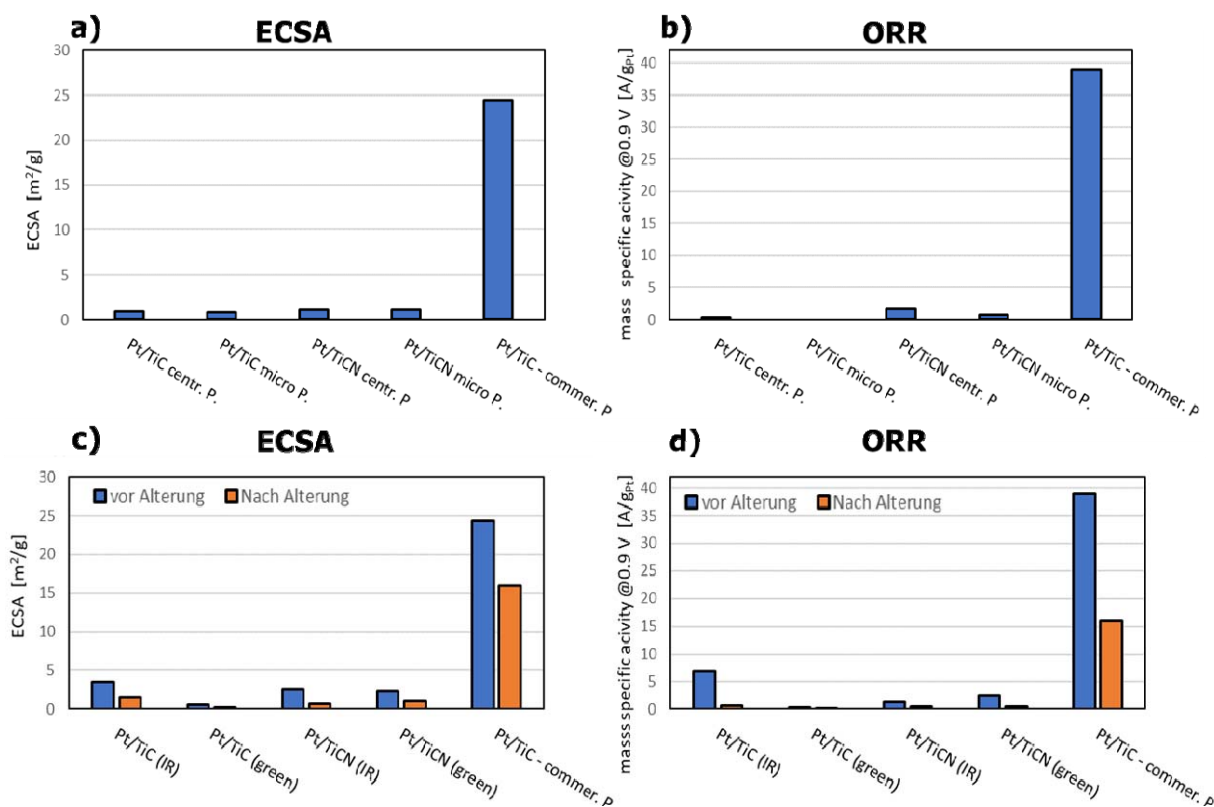


Abb. 22: Bestimmung der ECSA und ORR-Aktivität von Pt/TiC(N) mit und ohne vorherige Zentrifugation der Hartstoff-Partikel (a, b) bzw. nach der Laserfragmentierung („IR“:  $\lambda=1064$  ; „green“:  $\lambda=532$  nm) inkl. anschließender Reduktion in H<sub>2</sub>-Atmosphäre (c, d); Im Rahmen der beschleunigten Alterung wurden 1000 Alterungszyklen durchgeführt).

Die Laserfragmentierung der Hartstoffe mit einer Wellenlänge von 1064 bzw. 532 nm inklusive Reduktion in H<sub>2</sub>-Atmosphäre resultiert im Vergleich zu den Eduktmaterialien in einer geringfügigen Verbesserung der ECSA bzw. ORR-Aktivität, welche bei Pt/TiC (IR) am stärksten

<sup>18</sup> B.-J. Hsieh, M.-C. Tsai, C.-J. Pan, W.-N. Su, J. Rick, H.-L. Chou, J.-F. Lee, B.-J. Hwang, *Electrochim. Acta* 2017, 224, 452-459  
J. Wang, M. Xu, J. Zhao, H. Fang, Q. Huang, W. Xiao, T. Li, D. Wang, *Appl. Catal. B* 2018, 237, 228-236

ausgeprägt ist und zu Leistungsdaten von ca. 4 m<sup>2</sup>/g bzw. 6,5 A/g<sub>pt</sub> führt (Abb. 22 b und c). Sowohl die ECSA als auch die ORR-Aktivität fallen bei den kommerziellen TiC-Partikeln jedoch etwa um den Faktor 6 größer aus. Des Weiteren weisen die fragmentierten Hartstoffe nach 1000 Alterungszyklen kaum noch elektrochemisch aktive Oberfläche bzw. ORR-Aktivität im Vergleich zum kommerziellen TiC auf (c und d, orange Balken). Folglich wurde für die in-situ Performance-Tests lediglich mit lasergenerierten Pt-NP beladenes kommerzielles TiC verwendet (siehe AP 11).

**Zusammenfassend konnte in diesem AP gezeigt werden, dass Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C ex-situ eine vergleichsweise hohe Pt-oberflächenspezifische ORR-Aktivität und die beste Alterungsstabilität von den untersuchten Katalysatoren aufweist. Weiterhin konnte die elektrochemische Aktivität des hartstoffbasierten Katalysators erfolgreich bestätigt werden, welche mit der Aktivität des Platin-Kohlenstoffkatalysators vergleichbar ist.**

### **AP9 Dispergieren der neuartigen Katalysatoren (FE1)**

Für die MEA-Herstellung mit Kathodenkatalysatoren bestehend aus lasergenerierten Pt- bzw.  $Pt_xNi_y$ -NP sowie aus C- bzw. TiC-basierten Trägerpartikeln wurden die von der FE 2 gelieferten Pt/C,  $Pt_xNi_y/C$  und Pt/TiC-Pulver nach einem ZBT-Standardrezept (Dispergierung in einem Isopropanol/Wasser-Gemisch mit Zugabe von Nafion) dispergiert und weiterverarbeitet. Hierbei konnten die neuartigen Katalysatorsysteme effektiv dispergiert und zur Herstellung von Kathodenkatalysatorschichten mittels Ultraschallsprühverfahren eingesetzt werden.

## **AP10 Herstellung von CCMs mit Kathoden basierend auf neuartigen Katalysatoren (FE1)**

Die in AP9 hergestellten Dispersionen konnten erfolgreich eingesetzt werden, um mittels Ultraschallsprühverfahren entsprechende Kathodenkatalysatorschichten herzustellen. Diese wurden anschließend unter Einsatz einer Heißpresse zu Membran-Elektroden-Einheiten weiterverarbeitet und in-situ hinsichtlich der PEMFC-Performance charakterisiert. Die entsprechenden Ergebnisse sind in AP11 dargestellt.

## AP11 In situ-Charakterisierung von CCMs bzw. MEAs (FE1)

Die mittels Ultraschallsprühverfahren auf Transferfolien hergestellten Kathodenkatalysatorschichten konnten erfolgreich auf Gore®-Membranen übertragen und zu entsprechenden MEA assembliert werden (Abb. 23 oben). Im Anschluss wurden diese in-situ im realitätsnahen Brennstoffzellenbetrieb charakterisiert. Die Probe 'Automotive-CCM (LB)' stellt eine von Laufenberg kommerziell, mittels Rollo-zu-Rolle-Verfahren hergestellte CCM mit vergleichbarer Pt-Beladung dar.

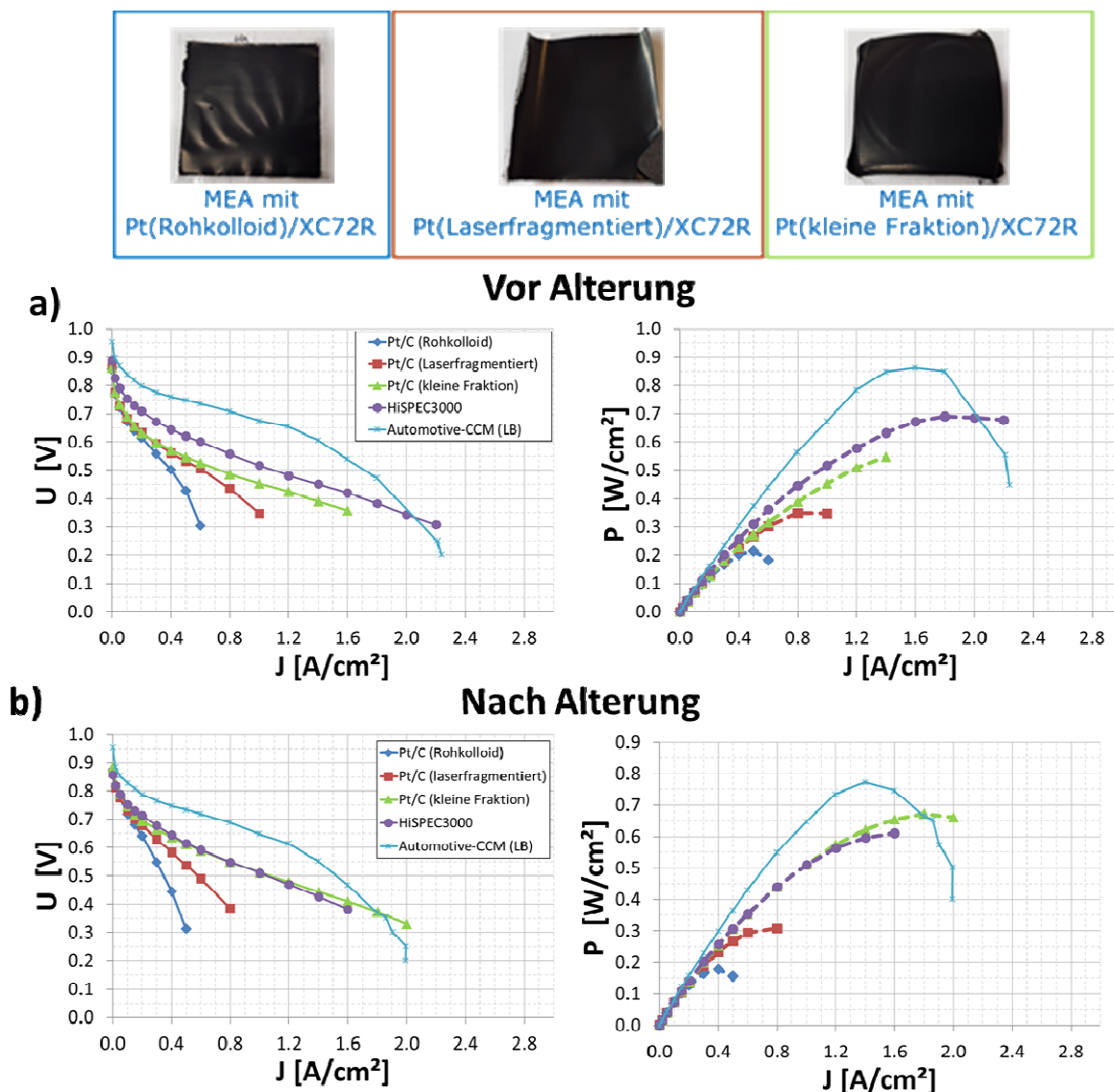


Abb. 23: Fotografische Aufnahmen der MEAs, welche mithilfe von lasergenerierten Pt-NP und kommerziellem Ruß hergestellt wurden. Polarisationskurven und Leistungsdichten für die lasergenerierten und den kommerziellen Pt/C-Katalysator vor (a) und nach (b) beschleunigter Alterung (1000 dreieckige Potential-Zyklen 0,40 – 1,40 V vs. RHE, 1 V·s<sup>-1</sup>); (LB = Laufenberg).

Zunächst wurden die selbst hergestellten Katalysatoren bestehend aus größenoptimierten, lasergenerierten Pt-NP und Ruß-Trägerpartikeln untersucht (siehe Abb. 23). Als Vergleich wurde am ZBT ebenfalls eine CCM mit einem kommerziellen Referenz-Katalysator (HiSPEC 3000) hergestellt. Weiterhin wurde eine von Laufenberg (LB) bereitgestellte Automotive-CCM ebenfalls als Referenzmaterial verwendet. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Partikelgrößenoptimierung der abgeschiedenen Pt-NP eine effiziente Leistungssteigerung bewirkt. Durch die kontinuierliche Zentrifugation und Abtrennung der großen NP (>10nm) kann



im Vergleich zu dem Rohkolloid eine 60%-ige Leistungssteigerung erzielt werden. Ebenso zeigte die elektrochemische Impedanzspektroskopie, dass der Ladungstransferwiderstand (Kathode) durch die Verwendung größenoptimierter NP von 660 auf 460  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  reduziert werden konnte. Vor der Alterung nähert sich der Katalysator mit der kleinen Partikelfraktion der Leistung des kommerziellen Referenzkatalysators (HiSPEC 3000) an. Nach der Alterung (c und b) weist Pt/C (kleine Fraktion) im Vergleich zur kommerziellen Referenz (HiSPEC 3000) sogar eine leicht verbesserte Leistung auf. **Folglich zeigt der Pt/C-Katalysator mit lasergenerierten, größenoptimierten Pt-NP eine höhere Alterungsstabilität**, was sich mit den ex-situ Daten hinsichtlich der ECSA deckt (siehe Abb. 20). Die kommerzielle CCM (Automotive-CCM (LB)) weist im Bereich geringerer und mittlerer Stromdichten eine deutlich bessere Performance auf und erreicht unter allen Proben die höchste Leistungsdichte. Bei höheren Stromdichten liegt jedoch eine ausgeprägtere Leistungsabnahme vor, was vermutlich auf Massentransportlimitierungen zurückzuführen ist. Im Vergleich zur kommerziellen CCM zeigt Pt/C (kleine Fraktion) zwar insgesamt eine schlechtere Leistung, jedoch leidet letztere Probe deutlich weniger und Alterungserscheinungen, sodass diese bei maximal erreichter Stromdichte sogar eine höhere Leistungsdichte aufweist.

**M5:** Katalysatoren aus AP1 auf Referenzträger hergestellt, dispergiert und zu CCMs verarbeitet.

**Zusammenfassend konnte mithilfe der Laserablation und anschließender Größenoptimierung ein leistungsstarker, alterungsstabiler PEMFC Pt/C-Katalysator hergestellt werden. Der Meilenstein 5 konnte somit im Rahmen dieses APs erfolgreich abgeschlossen werden.**

Zur deutlichen Reduktion der Pt-Menge der Pt/C-Katalysatoren wurde im Rahmen dieses Projektes der Ansatz von lasergenerierten  $\text{Pt}_x\text{Ni}_y$ -NP verfolgt. Basierend auf den ex-situ Messung erwies sich hierbei  $\text{Pt}_{25}\text{Ni}_{75}/\text{C}$  als vielversprechend (siehe Abb. 19), weshalb diese Zusammensetzung zunächst für die in-situ Untersuchungen ausgewählt wurde. Abb. 24 zeigt die Polarisationskurven der Kathodenkatalysatorschichten (KKS) mit den selbsthergestellten Katalysatorsystemen und der kommerziellen Referenz (HiSPEC 3000) vor und nach der Alterung. Der  $\text{Pt}_{25}\text{Ni}_{75}/\text{C}$  (*raw colloid*) Katalysator weist im Vergleich zu der kommerziellen Referenz bzw. dem Pt/C (*small fraction*) vor der beschleunigten Alterung eine deutlich schlechtere Performance (starker Spannungsabfall bei erhöhten Stromdichten) auf (Abb 24 a). Der Vergleich des  $\text{Pt}_{25}\text{Ni}_{75}/\text{C}$  (*raw colloid*) mit dem Pt/C (*raw colloid*) Katalysator zeigt hingegen nahezu identische Aktivitäten vor der beschleunigten Alterung. Im Gegensatz zum Pt/C (*small fraction*), wurden die lasergenerierten NP beim  $\text{Pt}_{25}\text{Ni}_{75}/\text{C}$  und dem Pt/C (*raw colloid*) vor den Trägerungen nicht mit einer Trenngrenze von 10 nm zentrifugiert und weisen dementsprechend NP mit Partikelgrößen  $> 10$  nm auf. Wie der Vergleich des Pt/C Katalysators jeweils mit und ohne größenoptimierten NP aufzeigt, führt die Verwendung der kleineren Partikelfraktion zu einer signifikanten Steigerung der Leistungsdichte von etwa 60 %. Folglich wurden ebenfalls größenoptimierte  $\text{Pt}_{25}\text{Ni}_{75}/\text{C}$  hinsichtlich der PEMFC-Performance untersucht. Diese weisen jedoch eine deutlich verschlechterte Leistung auf, unabhängig davon, ob eine 40- $\mu\text{m}$ - oder 20- $\mu\text{m}$ -Kathodenkatalysatorschicht eingesetzt wurde. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte darin liegen, dass bei der nachgeschalteten Zentrifugation eine Fraktion mit Ni-reicheren (folglich

leichteren), kleineren Partikeln gewonnen wurde, welche dementsprechend eine verminderte Aktivität aufweisen.

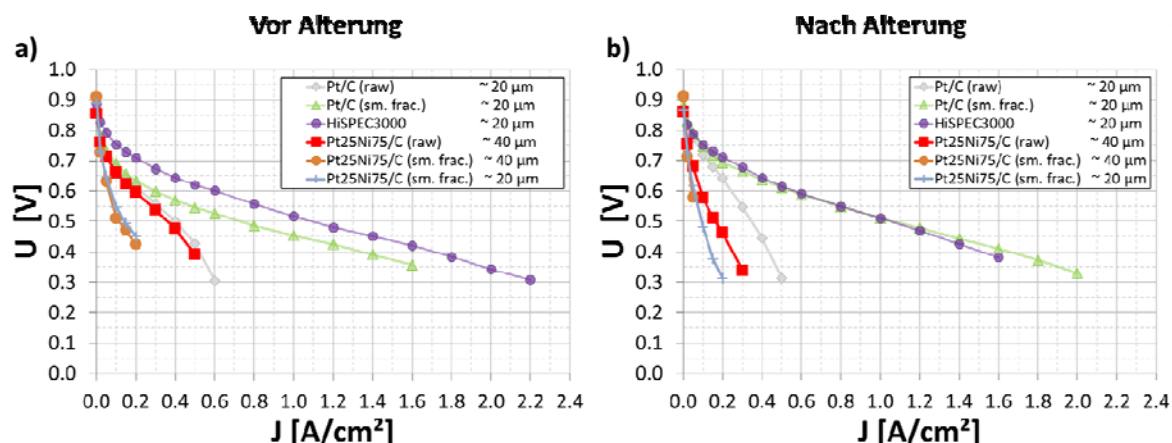


Abb. 24: Polarisationskurven für die lasergenerierten Pt/C- bzw. Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C-Katalysatoren vor (a) und nach (b) beschleunigter Alterung (inklusive Angabe der Schichtdicken der Kathodenkatalysatorschicht).

Weiterhin ist anzumerken, dass für eine möglichst gute Vergleichbarkeit hinsichtlich des verwendeten Pt-Anteils für alle KKS jeweils eine Pt-Belegung von 0,2 mg/cm<sup>2</sup> verwendet wurde (alle Katalysatorpartikel weisen eine Massenbeladung von 20 % an der entsprechenden Aktivkomponente auf). Der Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C Katalysator wurde im Rahmen der Trägerung zwar mit 20 Gew.-% Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> beladen, dies entspricht nominell jedoch nur einer Pt-Belegung von 10,6 Gew.-%. Somit mussten für den Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C Katalysator, im Vergleich zu den Katalysatoren mit reinen Pt-NP, etwa doppelt so viele Schichten bei dem Ultraschallsprühverfahren aufgetragen werden, um ebenfalls eine Pt-Belegung von 0,2 mg/cm<sup>2</sup> zu erzielen. Wie die Literatur jedoch zeigt, können Schichten, welche deutlich dicker als etwa 10  $\mu\text{m}$  sind die Performance der KKS verschlechtern.<sup>19</sup> Basierend auf Konfokalmikroskop-Untersuchungen (hier nicht gezeigt) ist die Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C-KKS mit über 40  $\mu\text{m}$  doppelt so dick wie die KKS mit Pt-Katalysatoren. Vor diesem Hintergrund wurde mit dem Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C (*small fraction*) Katalysator auch eine lediglich 20- $\mu\text{m}$ -dicke Katalysatorschicht untersucht, welche jedoch eine zur 40  $\mu\text{m}$  Schicht vergleichbare Performance aufweist (jedoch bei nur dem halben Platineinsatz). Folglich kann geschlossen werden, dass die verminderte Leistung von Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C nicht auf Massentransportlimitierungen zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu dem ex-situ bestimmten Alterungsverhalten (siehe Abb. 19), weist die Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C-KKS in-situ eine verminderte Alterungsstabilität im Vergleich zu Pt/C auf. Trotz ähnlicher Partikelgröße, ist die MEA mit Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C weniger alterungsstabil, was möglicherweise auf eine Vergiftung der MEA durch die herausgelösten Ni<sup>2+</sup>-Ionen zurückzuführen ist.<sup>20</sup> Um dies näher zu untersuchen, wurden die Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C-Partikel vor der Verarbeitung zur CCM/MEA für 24 h in HClO<sub>4</sub> gelagert, sodass Ni bedingt durch den sauren pH-Wert herausgelöst wird. Nach mehrfachem Waschen und Trocken wurde aus diesen vorbehandelten Partikeln („leached“) ebenfalls eine MEA hergestellt. Vor der Alterung zeigen die behandelten Partikel im Vergleich zu den unbehandelten Partikeln eine etwas verminderte Performance (Abb. 25). Eine Leistungssteigerung, welche durch die Generierung weiterer Pt-Oberfläche hervorgerufen wird (durch das ex-situ Herauslösen von Ni) konnte somit nicht beobachtet werden. Im Gegensatz zur unbehandelten Probe zeigt Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C (*leached*) jedoch eine deutlich gesteigerte Alterungsstabilität. Dies ist aller Voraussicht nach

<sup>19</sup> R. Alink, R. Singh, P. Schneider, K. Christmann, J. Schall, R. Keding, N. Zamel, *Molecules* 2020, 25, 1523  
M.B. Sassin, Y. Garsany, R.W. Atkinson III, R.M.E. Hjelm, K.E. Swider-Lyons, *Int. J. Hydrog. Energy* 2019, 44, 16944-16955

<sup>20</sup> J. Durst, M. Chatenet, F. Maillard, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 13000-13009

darauf zurückzuführen, dass die für die MEA schädlichen  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen bereits zuvor durch die Säurebehandlung herausgelöst wurden, was die im Vorfeld aufgestellte Vermutung unterstützt.

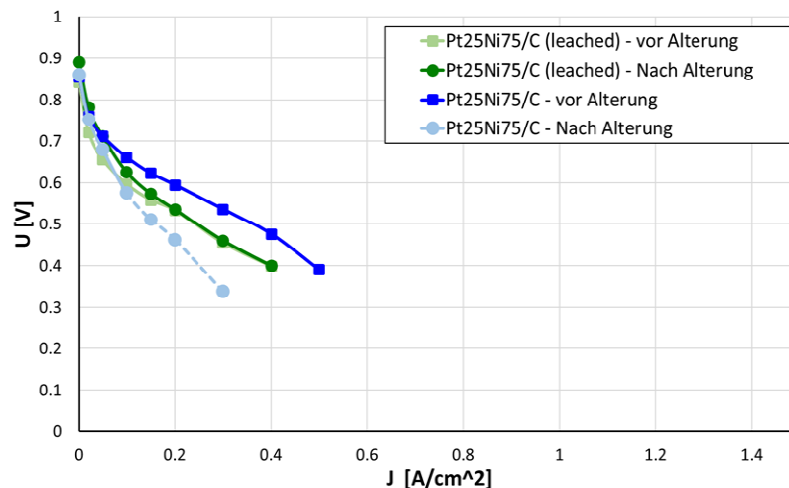


Abb. 25: Polarisationskurven von säurebehandeltem („leached“) und unbehandeltem Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C-Katalysator.

Da Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C keine verbesserte Leistung im Vergleich zu dem lasergenerierten, rein Pt-basierten Pt/C-Katalysator aufweist und die ex-situ ermittelten Leistungsdaten nach den erhaltenen Ergebnissen nur bedingt auf die in-situ Performance übertragbar sind, wurden auch die weiteren Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>-Zusammensetzungen hinsichtlich der realen PEMFC-Performance untersucht. Hierbei wurde für alle Proben stets eine Pt-Belegung von 0,2 mg/cm<sup>2</sup> über die Anzahl an Sprühschritten eingestellt und mittels RFA überprüft, woraus die unterschiedlichen Schichtdicken resultieren. Es zeigt sich, dass Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C, Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/C und Pt/C eine vergleichbare PEMFC-Leistung aufweisen (Abb. 26). Legierungen mit mehr (Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>/C, Pt<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub>/C) bzw. weniger Pt (Pt<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>/C) zeigen eine deutlich verminderte Performance (Abb. 26 a). In Analogie zu den vorherigen Ergebnissen sind alle Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C-Katalysatoren deutlich weniger alterungsstabil im Vergleich zu Pt/C (b), was vermutlich durch das Herauslösen von Ni<sup>2+</sup> bedingt ist. Entsprechende in der Literatur beschriebene Aktivierungsschritte von Katalysatoren im RDE-Setup sind entsprechend für reale CCM-Aufbauten als kritisch und wenig praktikabel zu bewerten. Auch bei dieser Versuchsreihe führt die deutliche Reduktion der Katalysatorschichtdicke zwecks Minimierung von Massentransportlimitierung zu keiner Verbesserung der PEMFC-Performance (c), sodass der Einfluss dickerer Schichten auf den Massentransport bei den hergestellten Schichten offenbar nicht sehr stark ins Gewicht fällt. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass diese Proben eher recht geringe Stromdichten erreichen, somit keine stark ausgeprägte H<sub>2</sub>O-Bildung vorliegt und das Porensystem folglich nicht durch große Mengen H<sub>2</sub>O verstopft wird.

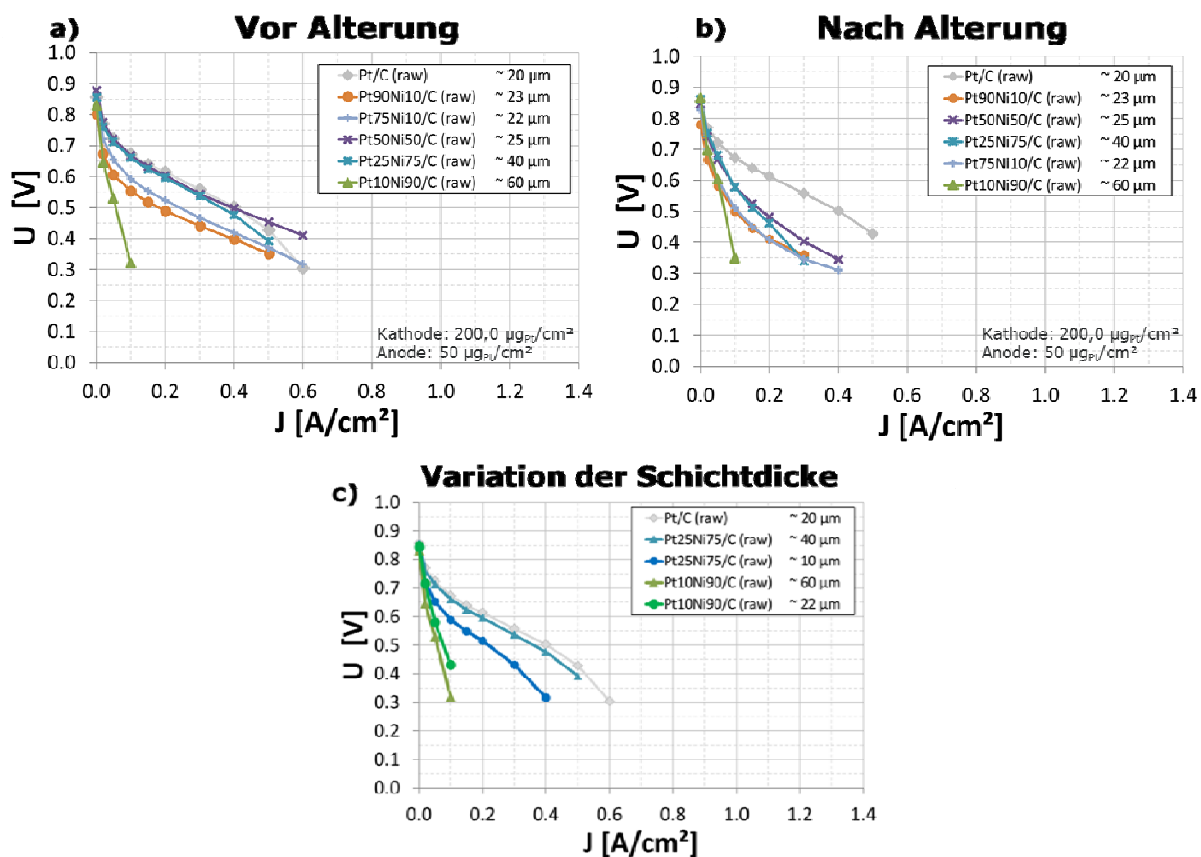


Abb. 26: Polarisationskurven für lasergenerierte Pt/C- bzw. Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C-Katalysatoren vor (a) und nach (b) beschleunigter Alterung (inklusive Angabe der Schichtdicken der Kathodenkatalysatorschicht). Einfluss der Schichtdicke auf die Polarisationskurve für Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>/C und Pt<sub>10</sub>Ni<sub>90</sub>/C.

**M6:** Legierungsnanopartikeln aus AP 2/3 auf Referenzträger hergestellt, dispergiert und zu CCMs verarbeitet.

Zusammenfassend konnte aus den lasergenerierten PtNi-Legierungspartikeln und dem Referenzträger (Vulcan XC72R) ein Katalysator hergestellt werden, welcher erfolgreich zu einer CCM weiterverarbeitet und im realitätsnahem Brennstoffzellenbetrieb untersucht wurde. Meilenstein 6 wurde somit erfolgreich erfüllt. Im Vergleich zu den lasergenerierten Pt-NP zeigen die Pt<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>-Legierungen jedoch durchweg eine verminderte PEMFC-Performance und Alterungsstabilität, weshalb für die weitere in-situ Untersuchungen lediglich lasergenerierte Pt-NP zur Trägerung verwendet wurden.

Neben Alternativen zu den rein Pt-basierten Katalysatornanopartikel wurden im Rahmen dieses Projektes auch Hartstoffe als neuartige Materialklasse für die Verwendung als Trägerpartikel erprobt. Hierbei zeigte lediglich kommerzielles, nanopartikuläres TiC nach der Beladung mit lasergenerierten Pt-NP eine signifikante ex-situ Aktivität (siehe Abb. 20 und 22). Hierbei zeigten die fragmentierten Hartstoffe im Gegensatz zum kommerziellen TiC-Nanopulver bereits nach 1000 Alterungszyklen kaum noch elektrochemisch aktive Oberfläche bzw. ORR-Aktivität. Folglich wurde lediglich mit lasergenerierten Pt-NP beladenes kommerzielles TiC zur in-situ Charakterisierung verwendet. Da sich dieses Trägermaterial hinsichtlich Dichte deutlich von den herkömmlichen Ruß-Systemen unterscheidet (TiC:  $\sim 4,93 \text{ g/cm}^3$  ; Vulcan:  $\sim 1,7\text{-}1,9 \text{ g/cm}^3$ ), wurde zunächst eine Optimierung des Ionomeranteils („I/TiC“, Ionomer:TiC-Verhältnis) und der Katalysatorschichtdicke durchgeführt. Abb. 27 a) zeigt den Einfluss des I/TiC-Verhältnisses im

Bereich zwischen 0,7 und 2,7. Als optimales I/TiC-Verhältnis resultiert hierbei ein Wert von 0,9. Mit diesem Ionomeranteil wurde anschließend die Auswirkung der Schichtdicke (folglich auch der Pt-Belegung) evaluiert. Die für Ruß-basierte CCMs typische Schichtdicke von 10  $\mu\text{m}$  führt bei dem Pt/TiC-System trotz einer höheren Pt-Belegung von 500  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  zu einer deutlich schlechteren Performance als eine Schichtdicke von 4  $\mu\text{m}$  (was einer Pt-Belegung von 200  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  entspricht). Darauf basierend kann vermutet werden, dass sowohl die Massentransportlimitierung als auch der elektrische Widerstand (*trough plane*) für die TiC-Schicht im Vergleich zu einer herkömmlichen Ruß-Schicht deutlich ausgeprägter ist.

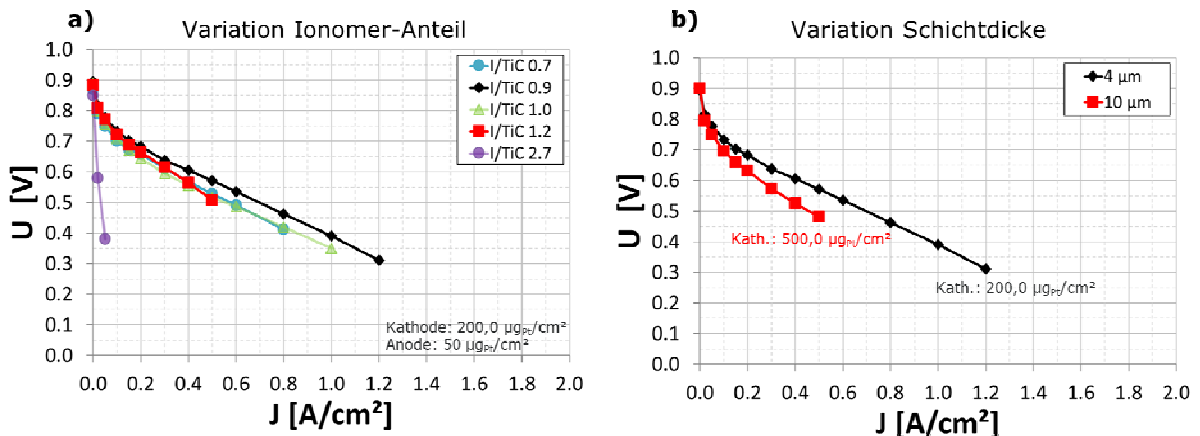


Abb. 27: Polarisationskurven im Rahmen der Ionomer- und Schichtdickenvariation von Pt/TiC-Katalysatorschichten (verwendetes TiC: kommerzielles NP-Pulver).

Die Pt/TiC-CCM mit optimierten Beschichtungsbedingungen (I/TiC: 0,9 und Schichtdicke 4  $\mu\text{m}$ ) wurde nun für einen Vergleich mit den zuvor hergestellten Ruß-basierten CCMs herangezogen (siehe Abb. 28). Bei geringeren Stromdichten weisen Pt/TiC (*small fraction*) und Pt/C (*small fraction*) eine vergleichbare Performance auf, wohingegen die TiC-basierte CCM ab etwa 0,8  $\text{A}/\text{cm}^2$  eine reduzierte Leistung zeigt (a), was darauf hindeutet, dass bei Pt/TiC signifikantere Massentransportlimitierungen vorliegen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie. Hierbei weisen Pt/TiC (*small fraction*) und Pt/C (*small fraction*) vergleichbare ohmsche Widerstände ( $R_{\text{ohm}}$ :  $\sim 57 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) als auch Ladungstransferwiderstände ( $R_c$ :  $\sim 500 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) auf, jedoch besitzt Pt/TiC mit 267  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  einen um den Faktor 20 größeren Diffusionswiderstand. Die PEMFC-Ergebnisse nach der beschleunigten Alterung offenbaren, dass Pt/TiC die geringste Alterungsstabilität aufweist. Aufgrund der Tatsache, dass Pt/TiC (*small fraction*) ein deutlich schlechteres Alterungsverhalten als Pt/C (*small fraction*) zeigt, kann darauf geschlossen werden, dass bei Pt/TiC eine signifikante Korrosion der Träger-Partikel stattfindet. Dieses ausgeprägte Alterungsverhalten von Pt/TiC deckt sich nicht mit den eingangs ermittelten Ex-Situ-Daten hinsichtlich der Alterungsstabilität (siehe Abb. 20), wobei sich nach 10000 Alterungszyklen bei Pt/C und Pt/TiC eine vergleichbare Leistungsabnahme zeigte.

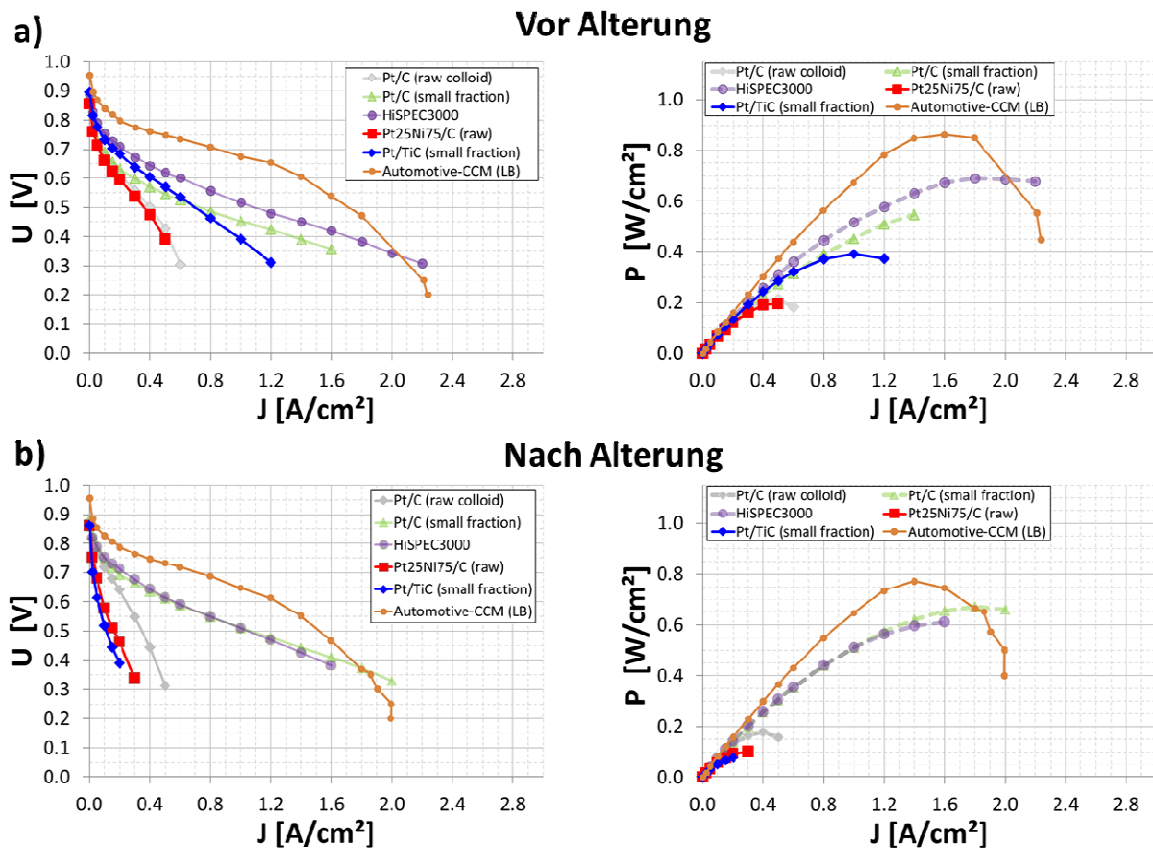


Abb. 28: Polarisationskurven und Leistungsdichten für ausgewählte TiC- bzw. Ruß-basierte CCMs.

Dies verdeutlicht erneut, dass die Ergebnisse der ex-situ Untersuchungen nur zum Teil auf die in-situ Performance der Katalysatoren übertragen werden können. Dies ist vermutlich auf die deutlich komplexere Situation innerhalb der CCM/MEA während des PEMFC-Betriebs (wie z.B. Massentransportlimitierungen, Wärmetransport, elektrische Leitfähigkeit durch Katalysatorschicht) im Vergleich zu den ex-situ durchgeführten RDE-Messungen zurückzuführen.

**M7:** Erste Katalysatoren aus AP 4/5 dispergiert und zu CCMs verarbeitet.

**Zusammenfassend** konnte aus den lasergenerierten Pt-NP und dem kommerziellen TiC-Nanopulver ein Katalysator hergestellt werden, welcher erfolgreich zu einer CCM weiterverarbeitet und im realitätsnahem Brennstoffzellenbetrieb untersucht wurde. Meilenstein 7 konnte im Rahmen dieses APs somit erfüllt werden. Im Vergleich zu den Ruß-basierten Trägern zeigten die Hartstoffe jedoch eine deutlich verminderte Alterungsstabilität.

## 2. Verwendung der Zuwendung

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

Personalausgaben		
Forschungseinrichtung	Geplantes Personal	Eingesetztes Personal
FE1 (ZBT)	HPA-A: 21,6	HPA-A: 25,92
FE2 (UDE)	HPA-A: 36	HPA-A: 34,88

Die Überschreitung der Personenmonate in FE1 um 20% wurde rechtzeitig angezeigt.

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

FE1 (ZBT): keine beantragt

FE2 (UDE): Laserscanner (Scancube inkl. Software für Laserablation). Der Scanner wurde erfolgreich installiert und in Betrieb genommen. Hiermit ist für den im AP2 verwendeten ns-Laser die Verwendung der maximalen Leistung von bis zu 200 W möglich.

Dieses Gerät wurde 17.12.2019 beschafft (Datum der Rechnungsstellung): Kosten - Netto: 7.005 €, Brutto: 8.335,95 €

- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

FE1 (ZBT): keine beantragt

FE2 (UDE): keine beantragt

### 2.1 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungseinrichtungen entsprechen innerhalb des Zeitraums der Berichterstattung dem begutachteten und bewilligten Forschungsantrag und waren für die erfolgreiche Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

### **3. Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse, insbesondere für KMU**

Im Rahmen des Projektes wurde erfolgreich gezeigt, dass durch die gepulste Laserablation in Flüssigkeit (PLAL) vielversprechende, leistungsstarke Pt/C-Katalysatoren für die PEMFC-Anwendung hergestellt werden konnten, welche vor allem im Bereich der relativen Alterungsstabilität den kommerziellen Referenzen überlegen sind. Eine hohe Alterungsstabilität stellt derzeit eine der zentralen Herausforderungen hinsichtlich der breiten Kommerzialisierung der PEMFC dar, ist für einen ressourcenschonenden, materialsparenden sowie nachhaltigen Einsatz der Katalysatoren jedoch unumgänglich.

Mithilfe der Laserablation konnte die Aktivkomponente der PEMFC-Katalysatoren (metallische Nanopartikel) durch gezielte Einstellung der Laserparameter, Wahl des Lösungsmittels, Zugabe von Salzen sowie nachgeschalteter Zentrifugation im Zielgrößenbereich (4 nm) in einer für die Weiterverarbeitung relevanten Produktivität (1 – 2 g/h) erzeugt werden. Ebenso erwies sich die anschließende Abscheidung auf verschiedenen Trägermaterialien als problemlos. Derzeit werden Elektrokatalysatoren weltweit nur von einigen großen Unternehmen wie z. B. Johnson Matthey (J.M.), Tanaka Kikinzoku Kogyo (TKK) sowie Umicore und Heraeus entwickelt und vertrieben. Die grundlegende Möglichkeit funktionsfähige Elektrokatalysatoren mittels PLAL herstellen zu können eröffnet KMU im Bereich der CCM/MEA-Herstellung neue Möglichkeiten in der eigenständigen Forschung und Entwicklung sowie in der Produktion von PEMFC-Katalysatoren. Neben den CCM/MEA-Herstellern profitieren hierbei indirekt auch KMU im Bereich der Herstellung lasergenerierter NP (Particular) oder Anbieter von vollautomatisierten Geräten zur „Vor-Ort“-Herstellung von metallischen Nanopartikeln (AutoProNano, in der Gründung befindlich).

Die PLAL ermöglichte im Laufe des Projektes ebenfalls eine unkomplizierte Untersuchung des Einflusses der PtNi-NP-Zusammensetzung auf die PEMFC-Leistung. Zwar wiesen die lasergenerierten PtNi-NP im Vergleich zu reinen Pt-NP eine verminderte PEMFC-Performance und Alterungsstabilität auf, jedoch zeigte sich hierbei die Stärke des PLAL-Ansatzes ein einfaches und kostengünstiges Screening hinsichtlich der Materialzusammensetzung durchzuführen, was in analoger Weise mit weiteren vielversprechenden Systemen wie PtCo oder PtY erfolgen kann. Auch dies birgt im Bereich der Forschung und Entwicklung von CCM und MEA für KMU ein großes Potential.

Mit dem Hintergrund korrosionsbeständigere Trägersysteme für die PEMFC zu entwickeln wurden im Rahmen des Projekts erstmals Pt-NP-funktionalisierte TiC- bzw. TiC(N)-basierte Trägerpartikel erfolgreich als Kathodenkatalysatoren eingesetzt. Diese für PEMFC-Anwendungen neuartige Trägermaterialklasse zeigte hierbei vergleichbare Leistungsdaten wie die selbst hergestellten Ruß-basierten Systeme, wies in-situ jedoch eine deutlich schlechtere Beständigkeit auf. Zwar wurde das Ziel eines korrosionsbeständigeren Trägersystems in diesem Projekt somit noch nicht erreicht, jedoch kann diese Arbeit Impulse für weitere Forschungsbemühungen bei der Entwicklung von elektrochemisch hochstabilen Trägermaterialien liefern und eine gute Grundlage für Optimierungen bilden. Die bei der Fragmentierung (Zerkleinerung mittels Laserpulsen) der Hartstoffmikropartikel beobachtete Größenänderung war in den vorliegenden Experimenten noch durch die verfügbare Laserleistung (14 W, sank im Projektverlauf auf 6W) begrenzt. Basierend auf dem im Projekt entwickelten Skalierungskennwerten wird mit dem derzeit in der Anschaffung befindlichen Hochleistungs-UV-Laserfragmentierungssystem (400 W UV-Laser) eine deutliche Größenreduktion und Oberflächenproduktivität erreicht werden. Diese wird den erforschbaren Materialvektor weiter aufweiten und neben der deutlich effizienteren Fragmentierung



vergleichbarer Hartstoffsysteme auch für die Fragmentierung von Keramiken sowie die Hochdurchsatzfragmentierung (Durchsatz >10 g/h realistisch) von etablierten Materialien wie Edelmetallpartikel (Au, Pt, Pd), Legierungen (*insbesondere Hochentropielegierungen im Mittelpunkt aktueller Forschungen für Brennstoffzellen → kolloidale Nanopartikel mittel Lasersynthese sehr robust in nahezu beliebigen Zusammensetzungen synthetisierbar*) und Oxiden (Spinelle, Perowskite etc.) sowie Sulfide und Phosphide einsetzbar sein. Die Hochdurchsatzfragmentierung wird in dem Zusammenhang sowohl mit in Flüssigkeit dispergierten Mikro- als auch kolloidalen Nanopartikeln umsetzbar sein. Neuere Ergebnisse weisen für die Fragmentierung von Ir- und IrO<sub>2</sub>-Mikropartikeln zu kolloidalen 3 nm Nanopartikeln bereits jetzt zur Ablation vergleichbare leistungsspezifische Produktivitäten von >8 mg/Wh auf. Der hier verfolgte und weiterentwickelte Ansatz aus separater NP-Herstellung mittels PLAL und anschließender Abscheidung auf einem gewünschten größenoptimierten (fragmentierten) Trägersystem wird somit auf kurzer Zeitperspektive eine große Bandbreite neuartiger Nanopartikel-Träger-Systeme für die PEMFC und darüber hinaus für eine noch größere Palette an Materialien im Maßstab mehrerer g/h bis >10 g/h zur Verfügung stehen. Bei diesem Vorgehen entfällt zudem eine aufwändige nasschemische in-situ-Synthese der Nanopartikel, bei welcher die Beständigkeit der Träger hinsichtlich verschiedener Chemikalien und Lösungsmittel berücksichtigt werden muss. Als Alternatives Trägermaterial ist beispielweise Graphen von Interesse, welches kürzlich eine erhöhte elektrochemische Beständigkeit im Vergleich zu Rußen aufzeigte. Da KMU deutlich flexibler auf solche neuartigen Entwicklungen und Technologien reagieren können, sind diese ein besonders großer Nutznießer der in diesem Vorhaben erzielten Erkenntnisse. Hierbei profitieren neben CCM/MEA-Produzenten, Herstellern von Elektrokatalysatoren und solchen Firmen, die entsprechende Katalysatoren modifizieren, auch Unternehmen aus dem Bereich der Laserverfahrenstechnik sowie der Herstellung und Weiterverarbeitung von Nanomaterialien.

**4. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft**

Geplante und bereits durchgeführte Transfermaßnahmen (2019-2021)

<b>Maßnahme</b>	<b>Rahmen</b>	<b>Zeitpunkt</b>
Informationsaustausch	Arbeitstreffen/ Kick Off Meeting - UDE	23.07.2019
Präsentation von Projektergebnissen	Teilnahme an internationaler Konferenz Warschau/ EMRS-Meeting	16.-19.09.2019
Regelmäßiger Austausch mit den assoz. Industriepartnern und unter den FS	Telefonaustausch mit Industriepartnern	alle 4-5 Monate
1. PA-Sitzung bei FE1	Projektpartner und PA-Mitglieder	13.11.2019
Präsentation des Projekts- und von Ergebnissen	VII Leopoldo Garcia-Colin Mexican Meeting on Mathematical and Experimental Physics (Projekt im Plenarvortrag mit aufgenommen, in Präsenz)	17.02. – 21.02.2020
Präsentation von Projektergebnissen	Cenide Konferenz – Bergisch Gladbach	02.-04.03.2020
2. PA-Sitzung (virtuell)	Projektpartner und PA-Mitglieder	25.08.2020
Präsentation von Projektergebnissen	UltrafastLight 2020, IV International Conference on Ultrafast Optical Science (Online)	28.09. – 02.10.2020
Präsentation der Projektidee und -ergebnissen	Am Institut CICESE (Mexiko, Tijuana) auf Einladung durch Prof. Santiago Camacho-Lopez (Online)	20.09.2021
3. PA-Sitzung (virtuell)	Projektpartner und PA-Mitglieder	09.11.2021
<b>Geplante Maßnahme</b>	<b>Rahmen</b>	<b>Zeitpunkt</b>
Fachvortrag	Sofia Electrochemical Days 2022; Bulgarien	11.-14.05.2022
Publikation	JPCC	2. Hälfte 2022
Seminar zu LASKAT	Laserablations-Katalysator-Seminar" an UDE oder am ZBT	2. Hälfte 2022
Präsentation von Projektergebnissen	ALT-Konferenz	11. – 16.09.2022
alle 4-5 Monate	alle 4-5 Monate	alle 4-5 Monate
Präsentation von Projektergebnissen	NRW Nano-Konferenz	23. – 24.05.2023

## **5. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts**

Während der Projektzeit wurde diverse Transfermaßnahmen trotz der Covid-19-Pandemie durch die Forschungseinrichtungen angestrebt und erfolgreich durchgeführt. Trotz der Vielzahl an corona-bedingten Konferenz-Absagen oder -Verschiebungen konnten die Ergebnisse des Vorhabens in einer nationalen Tagung (Cenide Konferenz) sowie in internationalen Konferenzen (Sofia Electrochemical Days; EMRS Warschau, VII Leopoldo Garcia-Colin Mexican Meeting on Mathematical and Experimental Physics, Mexiko; UltrafastLight 2020, Online) einem nationalen und internationalen Fachpublikum präsentiert werden. Hierbei lag ein besonderer Fokus darauf, die Möglichkeit und Vorteile lasergenerierte, metallische Nanopartikeln, Legierungen und größenoptimierten kolloidalen Materialien aus Laserfragmentierung als Elektrokatalysatoren für PEMFC-Anwendung zu nutzen und Fachleuten aus der Lasertechnik, Kolloidchemie sowie der Katalyse sowie der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnik (häufig auch KMU) in persönlichen Gesprächen näher zu bringen und zu erläutern.

Auch die Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses wurden genutzt, um die Erkenntnisse aus dem Vorhaben KMUs aus verschiedenen Industriezweigen (Katalysatorherstellung, CCM/MEA-Fertigung, Laserverfahrenstechnik, Nanopartikelherstellung, Verarbeitung von kolloidalen Nanomaterialien) zu präsentieren. Corona-bedingt konnte jedoch nur ein jährlicher und kein halbjährlicher Rhythmus der PA-Sitzungen realisiert werden. Ein zusätzlicher regelmäßiger Telefonaustausch mit den Industriepartnern gewährleistete dennoch eine umfangreiche Weitergabe projektspezifischer Ergebnisse und Schlussfolgerungen.

Mit dem Ziel der Dissemination im akademischen Bereich fließen die Projekt-Erkenntnisse in der Lehre an der Universität Duisburg-Essen mit ein (Vorlesungen: Nanopartikel und Kolloide; Lasermaterialbearbeitung). Ebenso wurde im Rahmen des Vorhabens eine Dissertation und eine Bachelorarbeit an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Aufgrund ihrer gemeinnützigen Aktivitäten streben das ZBT und die UDE einen weiteren Ergebnistransfer in die Industrie sowie Kooperationen mit Anwendern der Projektergebnisse im Rahmen weiterer öffentlich geförderter Projekte an. Die derzeitige Dringlichkeit einen Durchbruch der Brennstoffzellentechnik zu realisieren und folglich eine breite Kommerzialisierung zu erzielen, was sowohl von privatwirtschaftlicher als auch von öffentlicher Seite immer mehr forciert wird, ermöglicht eine schnelle Umsetzung entsprechender Projektergebnisse. Darauf basierend ist von einer Gewährleistung der industriellen Umsetzbarkeit sowie Weiterentwicklung nach Projektabschluss auszugehen, vor allem mit Hinblick auf die derzeitigen Möglichkeiten der öffentlich geförderten Forschung und Entwicklung im Bereich der Brennstoffzelle-technik und mit Blick auf das große Interesse der Wirtschaft.

## 6. Förderhinweis und Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz für die Förderung dieses IGF-Forschungsvorhabens mit der Fördernummer 39 EWN. Dem projektbegleitenden Ausschuss sei für die Unterstützung und die wertvollen Hinweise aus den zahlreichen Diskussionen gedankt. Namentlich sind dies:

Dr. Hans-Peter Hampicke	Hampa® Verbundtechnik, 51381 Leverkusen
Dr. Sebastian Kohsakowski	Laufenberg GmbH, 47839 Krefeld
Dr. Dieter Ostermann	Neohysens GmbH, 41468 Neuss
Thomas Vinnay	Carl Padberg Zentrifugenbau GmbH, 77933 Lahr
Jasmin Beverungen	Particular GmbH, 31303 Burgdorf
Dr. Jürgen Kraft	ErlingKlinger AG, 72581 Dettingen/Erms
Prof. Dr. Michael Bredol	FH Münster, Fachbereich Chemieingenieurwesen, 48565 Steinfurt
Dr. Keming Du	EdgeWave GmbH, 52146 Würselen
Dr. Ralf Becker	Venator Germany GmbH, 47189 Duisburg
Dr. Tobias Dierkes	Tailorlux GmbH, 48161 Münster