DLR Projektträger

Projektträger für das
Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

INDUSTRIELLE GEMEINSCHAFTSFORSCHUNG

Schlussbericht vom 31.08.2026

zum IGF-Vorhaben 22841 BG

Thema

Entwicklung innovativer Kathodenkatalysatorschichten für hochleistungsfähige PEM-Brennstoffzellen mittels templatgestützter galvanischer Abscheidung von Nanodraht-Trägerstrukturen (DRAHT-KATH)

Berichtszeitraum

01.04.2023 bis 30.09.2026

Forschungsvereinigung

Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V. DGO
Giesenheide 15
40724 Hilden

Forschungseinrichtung(en)

GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH
Planckstraße 1
64291
Darmstadt

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH ZBT
Carl-Benz-Straße 201
47057
Duisburg

Platz für ein Logo

INDUSTRIELLE GEMEINSCHAFTSFORSCHUNG

Inhaltsverzeichnis

1 Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen 3

2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse 4

2.1 Arbeitspaket 1: Vorbereitung der Kathodenkomponenten (FE1, FE2) 4

2.2 Arbeitspaket 2: Herstellung von Pt-Nanodraht Trägerstrukturen auf GDS-Systemen (FE1) 8

2.3 Arbeitspaket 3: Entwicklung von Katalysator-Ionomer-Dispersionen und Beschichtung der Pt NDS/GDS-Strukturen (FE2) 16

2.4 Arbeitspaket 4: Ex situ Charakterisierung des Pt-NDS/GDS (FE1, FE2) 18

2.5 Arbeitspaket 5: Herstellung von Cu/Pt Core-Shell Nanodrähten auf GDS (FE1) 39

2.6 Arbeitspaket 6: MEA-Präparation und in situ Charakterisierung (FE2) 39

2.7 Arbeitspaket 7: Finale Optimierung der Pt/C / NDS / GDS-Strukturen und MEAs (FE1, FE2) 42

3 Verwendung der Zuwendung 44

4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 44

5 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten 46

6 Wissenstransfer in die Wirtschaft 47

7 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft 48

7.1 Durchgeführte Transfermaßnahmen (vom Projektstart bis zum Projektende) 48

7.2 Geplante Transfermaßnahmen (nach Projektende) 49

8 Literaturverzeichnis 49

9 Danksagung 50

1 Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

Ziel des IGF-Vorhabens DRAHT-KATH war die Entwicklung einer neuartigen Kathodenkatalysatorschicht für PEM-Brennstoffzellen (PEMFC) auf Basis templatgestützt hergestellter und galvanisch abgeschiedener Pt-Nanodraht-Trägerstrukturen. Durch das geordnete Kompositmaterial aus Kohlenstofffasern und metallischen Nanodrähten sollten die elektrische und die thermische Leitfähigkeit der Kathode erhöht und die Sauerstofftransportverluste in der leistungsbegrenzenden Kathodenkatalysatorschicht verringert werden. Angestrebt wurden dadurch eine höhere Leistungsdichte, eine bessere Platinausnutzung und eine längere Lebensdauer der Membran-Elektroden-Einheit (MEA).

Die Zielsetzung umfasste im Einzelnen:

- Auswahl und Charakterisierung geeigneter Gasdiffusionslagen und Gasdiffusionssysteme sowie Herstellung und Charakterisierung von Referenz-MEAs (AP 1)
- templatgestützte Herstellung von Pt-Nanodraht-Trägerstrukturen auf Gasdiffusionssystemen mittels Ionenspurtechnologie und galvanischer Abscheidung (AP 2)
- Entwicklung von Katalysator-Ionomer-Dispersionen und Beschichtung der Pt-NDS/GDS-Strukturen (AP 3)
- Ex-situ-Charakterisierung der Pt-NDS/GDS hinsichtlich Morphologie, elektrochemisch aktiver Pt-Oberfläche (ECSA) und ORR-Aktivität (AP 4)
- Herstellung von Cu/Pt-Core-Shell-Nanodrähten zur weiteren Verringerung der Pt-Beladung (AP 5)
- MEA-Präparation und In-situ-Charakterisierung in der PEM-Brennstoffzelle (AP 6)
- abschließende iterative Optimierung der Nanodrahtstrukturen und MEAs (AP 7)

Die Ziele des Vorhabens wurden teilweise erreicht. Die Arbeitspakete 1, 3 und 4 wurden vollständig bearbeitet: Geeignete Gasdiffusionssysteme wurden ausgewählt und charakterisiert, Referenz-MEAs wurden hergestellt und unter drei Betriebsbedingungen einschließlich beschleunigter Alterung vermessen, eine Ionomerbeschichtung der Nanodrahtstrukturen wurde entwickelt und ein RDE-Screening von drei Probenchargen wurde einschließlich beschleunigter Alterungstests über bis zu 10.000 Zyklen durchgeführt. Damit stehen eine belastbare Vergleichsbasis und eine erprobte Methode zur Vorauswahl nanodrahtbasierter Kathoden zur Verfügung. AP 2 wurde weitgehend bearbeitet. Die templatgestützte Herstellung der Pt-Nanodraht-Trägerstrukturen (AP 2) wurde umgesetzt und von 3 cm² auf 23 cm² große Flächen hochskaliert. Die großflächigen Proben konnten jedoch nicht mehr rechtzeitig in die MEA-Herstellung und die PEMFC-Untersuchungen einbezogen werden. Das Ziel des AP 5 wurde dagegen nicht erreicht: Die Synthese von Cu/Pt-Core-Shell-Nanodrähten wurde innerhalb der Laufzeit nicht durchgeführt, da die Optimierung und Hochskalierung der reinen Pt-Nanodrahtnetzwerke mehr Zeit beanspruchte als geplant.

Die In-situ-Charakterisierung (AP 6) und die abschließende Optimierung (AP 7) konnten nur eingeschränkt umgesetzt werden. Für die In-situ-Untersuchungen (PEMFC-Test) stand am ZBT innerhalb der Projektlaufzeit ausschließlich die Pt-Nanodrahtkathode (Pr1063.1) mit einer aktiven Fläche von 1 cm² zur Verfügung. Die großflächige Abscheidung von Pt-Nanodrahtnetzwerken wurde gegen Ende der Projektlaufzeit erfolgreich realisiert. Entsprechende Proben konnten nicht mehr rechtzeitig in die MEA-Herstellung und die PEMFC-Testreihe einbezogen werden. Eine systematische Variation der Nanodrahtmorphologie, der Rückelektrode, der Pt-Belegung und der MEA-Kompressionsparameter sowie Wiederholungsmessungen waren daher

innerhalb der Projektlaufzeit nicht möglich. Der angestrebte Nachweis einer gegenüber der Referenz-MEA gesteigerten Leistungsdichte bei gleichzeitig verringerter Pt-Beladung wurde nicht erbracht.

Als wesentliches Ergebnis wurde jedoch gezeigt, dass eine hohe elektrochemisch zugängliche Pt-Oberfläche allein keine hohe PEMFC-Leistung bewirkt. Maßgeblich sind zusätzlich die Gasdurchlässigkeit der leitfähigen Basisschicht, die protonische Anbindung der Nanodrähte an die Membran sowie die Abstimmung von Membran- und aktiver Kathodenfläche. Damit liegen eine experimentell begründete Eingrenzung der maßgeblichen Verlustmechanismen und konkrete Anforderungen an die nächste Material- und MEA-Generation vor.

2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Im Folgenden werden die durchgeführten Arbeiten und die erzielten Ergebnisse den einzelnen Arbeitspaketen des bewilligten Arbeitsplans zugeordnet dargestellt. Die in den Überschriften angegebenen Kürzel bezeichnen die jeweils zuständige Forschungseinrichtung (FE1: GSI, FE2: ZBT).

2.1 Arbeitspaket 1: Vorbereitung der Kathodenkomponenten (FE1, FE2)

Im Rahmen von AP1 wurden am ZBT geeignete Gasdiffusionslagen und Gasdiffusionssysteme für die Herstellung der nanodrahtbasierten Kathoden ausgewählt und charakterisiert. Untersucht wurden die Materialien Freudenberg H2315, H23C8, H23C9, H23C10 und H14C9 sowie AvCarb MB30. Für die weitere Entwicklung wurden insbesondere solche Materialeigenschaften betrachtet, die für die galvanische Abscheidung der metallischen Nanodrahtstrukturen und den späteren Einsatz in der PEM-Brennstoffzelle relevant sind. Hierzu gehörten die Rauheit und Benetzbarkeit der GDL- und MPL-Oberflächen, der PTFE-Gehalt, die Porengrößenverteilung, die Dicken von GDL und MPL sowie der Schichtaufbau, der mittels REM-Querschnittsaufnahmen und Mikrocomputertomographie untersucht wurde.

Für das Gasdiffusionssystem Freudenberg H23C8 wurden Rauheiten von $S_a = 16 \pm 5$µm auf der GDL-Seite und $S_a = 18 \pm 3{,}5$µm auf der MPL-Seite bestimmt. Die Kontaktwinkel betrugen $156 \pm 4°$beziehungsweise $178 \pm 3°$. Die Dicke der GDL lag bei 102 µm und die Dicke der MPL bei 48 µm. Der PTFE-Gehalt betrug 8 Gew.-%. Für Freudenberg H14C9 wurden Rauheiten von $S_a = 14 \pm 4$µm auf der GDL-Seite und $S_a = 6 \pm 1{,}2$µm auf der MPL-Seite gemessen (Abb. 1, Abb. 2). Die Kontaktwinkel lagen bei $154 \pm 5°$beziehungsweise $174 \pm 6°$. Die GDL- und MPL-Dicken betrugen 175 µm beziehungsweise 48 µm; der PTFE-Gehalt lag bei 6,2 Gew.-%.

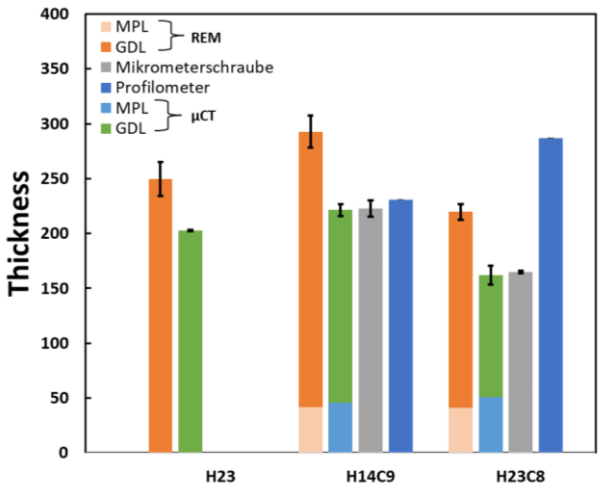


Abbildung 1: Vergleich der mittels REM, µCT, Mikrometerschraube und Profilometer bestimmten Dicken der Gasdiffusionsmaterialien H23, H14C9 und H23C8. Bei REM und µCT sind die Dicken von Gasdiffusionslage (GDL) und mikroporöser Schicht (MPL) getrennt dargestellt; Mikrometerschraube und Profilometer erfassen die Gesamtdicke.

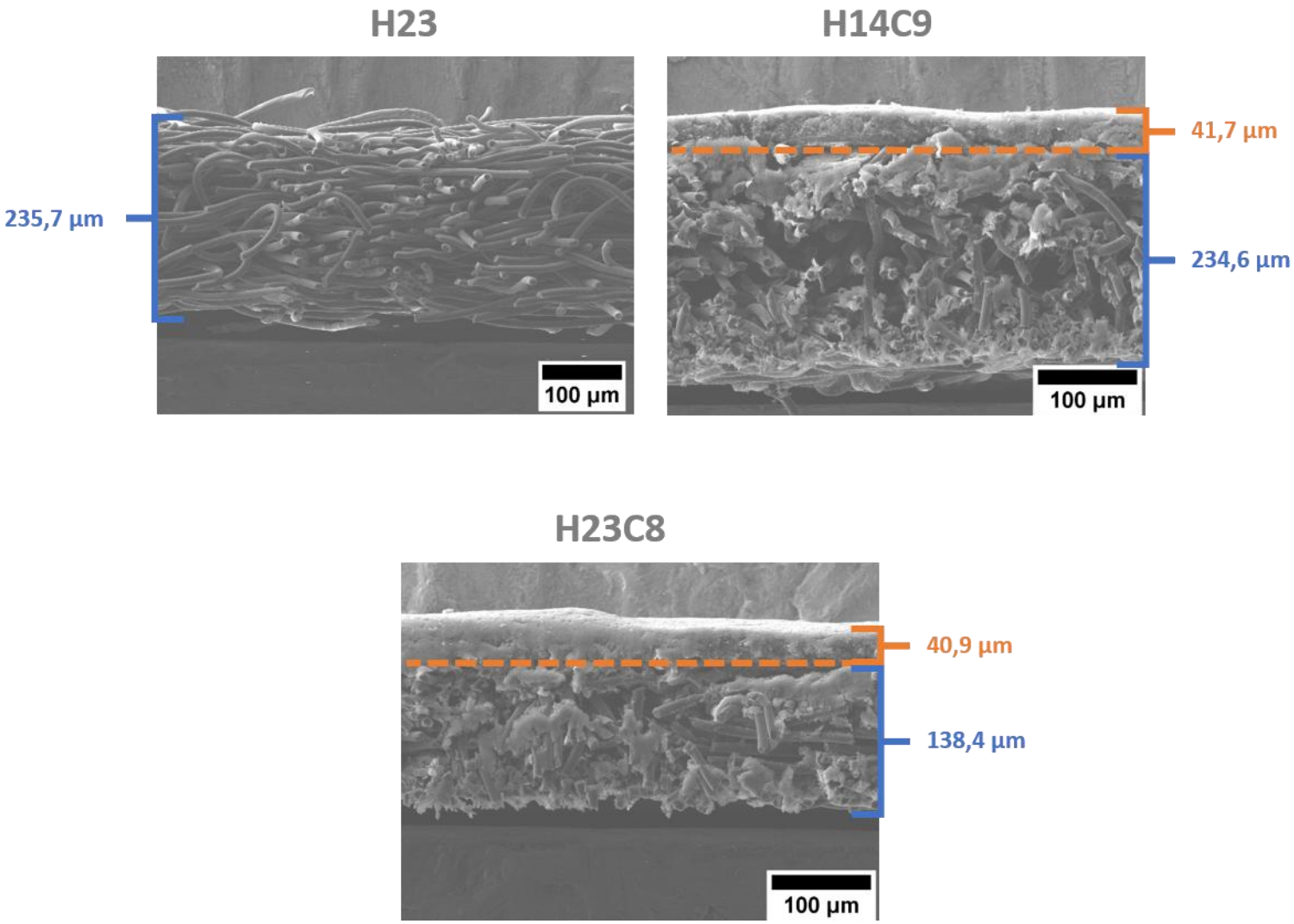


Abbildung 2: REM-Querschnittsaufnahmen der Gasdiffusionsmaterialien H23, H14C9 und H23C8. Die ermittelten Dicken der Gasdiffusionslage (GDL, blau) und der mikroporösen Schicht (MPL, orange) sind in den Aufnahmen gekennzeichnet. Maßstabsbalken: 100 µm.

Parallel dazu wurden am ZBT Referenz-MEAs hergestellt und elektrochemisch charakterisiert, um eine belastbare Vergleichsbasis für die im Projekt entwickelten Nanodrahtkathoden zu schaffen. Hierfür wurden die Gasdiffusionssysteme Freudenberg H23C9 und H23C8 mittels Ultraschallsprühbeschichtung mit einem

kommerziellen 40-Gew.-%-Pt/C-Katalysator und einem protonenleitenden Ionomer beschichtet. Die Pt-Beladung betrug 100 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ auf der Kathode und 50 $\mu g_{Pt}.cm^{-2}$ auf der Anode.

Die Referenz-MEAs wurden nach standardisierten ZBT-Protokollen aktiviert und in einer PEMFC-Einzelzelle mit einer aktiven Fläche von 25 cm² (balticFuelCells GmbH) untersucht. Unter den Peak-Bedingungen von Pol. 1 bei 80 °C, 2,5 bar(abs), 70 % relativer Feuchte auf beiden Elektrodenseiten und einer H_2/Luft-Stöchiometrie von 5/5 zeigten die beiden Gasdiffusionssysteme eine nahezu vergleichbare Leistung (Tab. 1).

Tabelle 1: PEMFC-Testprotokoll einschließlich beschleunigter elektrochemischer Alterung.

Pol. Curve	p [bar abs]	t [°C]	λa = λc	RHc [%]	RHa [%]
1 (Peak)	2.5	80	5	70	70
2 (Medium)	2.5	80	3	15	70
3 (Real)	2.5	80	2	0	70
Aging: 30k triangular cycles 0.40 - 1.00 V, 1 $V.s^{-1}$					
4 (Peak after aging)	2.5	80	5	70	70
5 (Medium after aging)	2.5	80	3	15	70
6 (Real after aging)	2.5	80	2	0	70

Bei 0,6 V erreichten die MEAs mit H23C9 Stromdichten von 1,435–1,532 A cm^{-2} mit einem Mittelwert von 1,476 A cm^{-2}. Für H23C8 wurden 1,403–1,496 A cm^{-2} beziehungsweise im Mittel 1,450 A cm^{-2} bestimmt. Die maximalen Leistungsdichten lagen für beide Materialien bei etwa 1,1 W cm^{-2} (Abb. 3).

Unter den mittleren Betriebsbedingungen von Pol. 2 mit einer H_2/Luft-Stöchiometrie von 3/3, 70 % relativer Feuchte auf der Anodenseite und 15 % auf der Kathodenseite nahm die Leistung ab. Die MEAs mit H23C9 erreichten bei 0,6 V Stromdichten von 1,277–1,396 A cm^{-2} und damit einen Mittelwert von 1,326 A cm^{-2}. Für H23C8 wurden mit 1,229–1,237 A cm^{-2} im Mittel 1,233 A cm^{-2} erzielt. Die aus den U/j-Kennlinien abgeschätzten maximalen Leistungsdichten lagen für beide Gasdiffusionssysteme im Bereich von etwa 0,9–1,0 W cm^{-2}.

Unter den besonders trockenen und stofftransportkritischen Bedingungen von Pol. 3 mit einer H_2/Luft-Stöchiometrie von 2/2, 70 % relativer Feuchte auf der Anodenseite und trockener Luft auf der Kathodenseite zeigten sich deutliche Unterschiede. Die MEAs mit H23C9 erreichten bei 0,6 V lediglich 0,821–1,170 A cm^{-2} bei einem Mittelwert von 0,985 A cm^{-2} und wiesen zugleich eine vergleichsweise große Streuung auf. Demgegenüber wurden mit H23C8 Stromdichten von 1,222–1,289 A cm^{-2} beziehungsweise im Mittel 1,256 A cm^{-2} erreicht. Die abgeschätzten maximalen Leistungsdichten betrugen etwa 0,6–0,7 W cm^{-2} für H23C9 und bis zu etwa 1,0 W cm^{-2} für H23C8.

Während H23C9 unter den Bedingungen von Pol. 1 und Pol. 2 geringfügig höhere mittlere Stromdichten zeigte, erwies sich H23C8 unter den trockenen, praxisnäheren Bedingungen von Pol. 3 als leistungsfähiger und reproduzierbarer. Da H23C9 im Projektverlauf vom Hersteller aus dem Sortiment genommen wurde, wurde H23C8 aufgrund seiner vergleichbaren physikalischen Eigenschaften, der nahezu identischen Leistung unter Peak-Bedingungen und des besseren Verhaltens unter trockenen Kathodenbedingungen als neues Referenzmaterial für die weiteren Arbeiten ausgewählt.

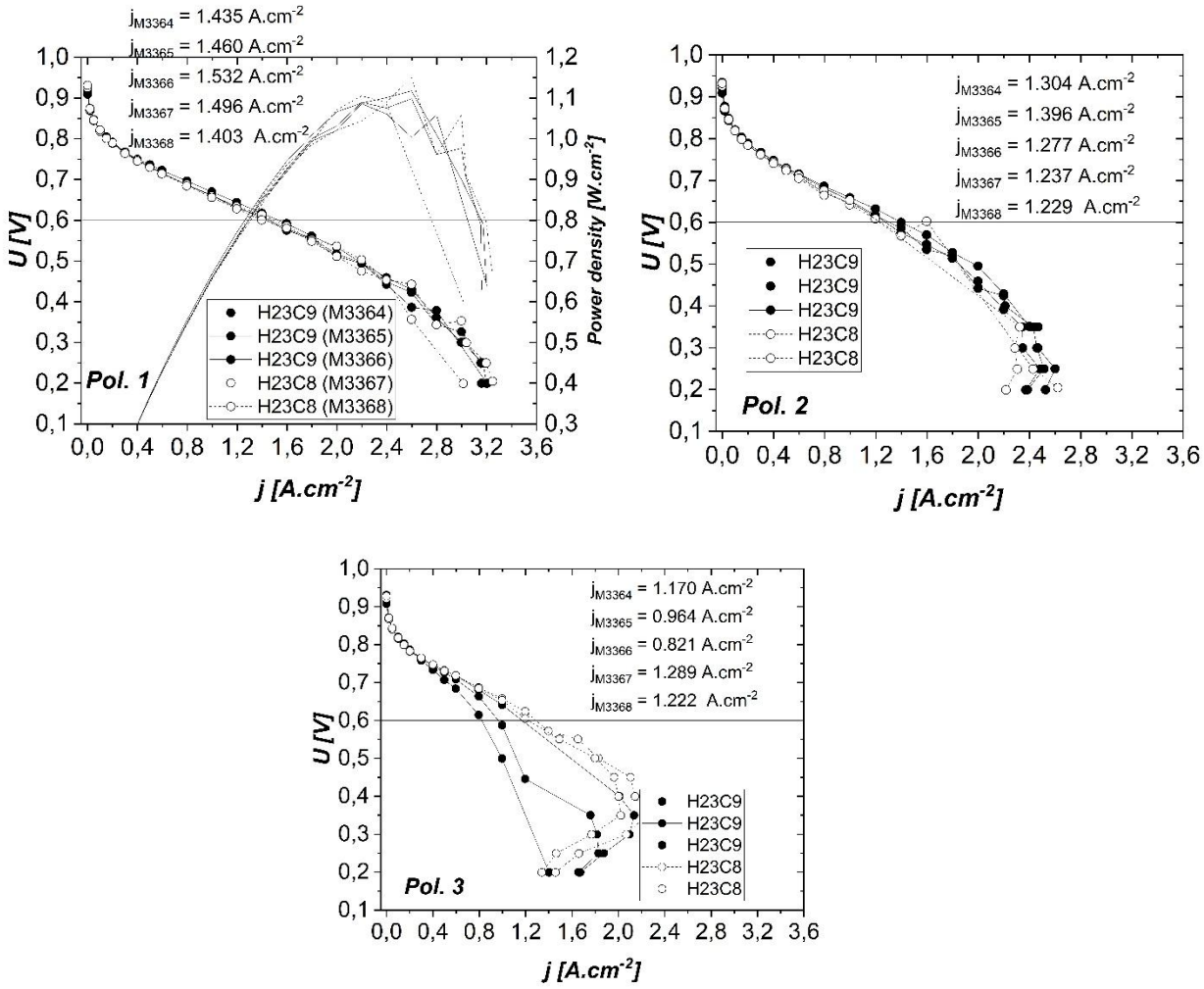


Abbildung 3: U/j-Kennlinien der Referenz-MEAs mit H23C9 (M3364–M3366) und H23C8 (M3367–M3368) unter den Testbedingungen der Polarisationskurven 1–3: 80 °C, 2,5 bar(abs), 70 % relative Feuchte auf der Anodenseite sowie 70, 15 bzw. 0 % relative Feuchte auf der Kathodenseite bei einer H_2/Luft-Stöchiometrie von 5/5, 3/3 bzw. 2/2. Für Polarisationskurve 1 sind zusätzlich die Leistungsdichtekurven dargestellt. Die bei 0,6 V erreichten Stromdichten sind in den Diagrammen angegeben.

2.2 Arbeitspaket 2: Herstellung von Pt-Nanodraht Trägerstrukturen auf GDS-Systemen (FE1)

Herstellung ionenspurgeätzter Polycarbonatmembranen

Pt-Nanodrahtnetzwerke (Pt-NWNWs) wurden durch elektrochemische Abscheidung in ionenspurgeätzten Polycarbonatmembranen hergestellt. Als Ausgangsmaterial wurden Polycarbonatfolien (PC; Makrofol N, Bayer AG) mit einer Dicke von 30 µm verwendet. Die Folien wurden zunächst aus einer großformatigen Polymerrolle zu kreisförmigen Scheiben mit einem Durchmesser von 3 cm ausgestanzt. Im weiteren Verlauf des Projekts wurden zusätzlich quadratische Proben mit einer Kantenlänge von 5 × 5 cm² hergestellt.

Die PC-Folien wurden am Universal Linear Accelerator (UNILAC) des GSI Helmholtz-Zentrums für Schwerionenforschung in Darmstadt mit einem Au-Ionenstrahl einer Energie von etwa 2 GeV aus vier unterschiedlichen Richtungen bestrahlt (Abb. 4). Hierdurch wurden verschiedene Gesamtfluenzbereiche zwischen 4 × 5 × 10^8 Ionen/cm² und 4 × 2 × 10^9 Ionen/cm² realisiert.

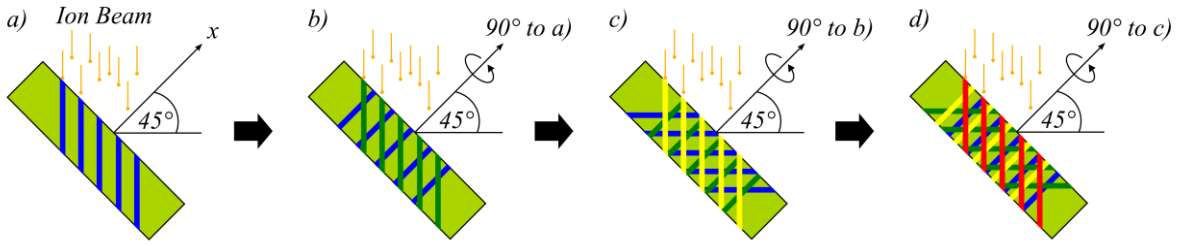


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Bestrahlungsgeometrie mit einer Orientierung der Polymerfolie von 45° relativ zum Ionenstrahl. Zwischen den einzelnen Bestrahlungsschritten wurde die Folie jeweils um 90° um ihre Achse gedreht.

Jedes einfallende Ion erzeugt in der Polymerfolie eine lokal begrenzte, annähernd zylindrische Schädigungszone, die als Ionenspur (Ion Track) bezeichnet wird. Vor dem chemischen Ätzen wurde jede Seite der bestrahlten PC-Folie für jeweils 1 h mit ultraviolettem Licht behandelt (T-30M, UV-Lampe, 30 W, 312 nm, Vilber Lourmat GmbH).

Durch selektives chemisches Ätzen werden die durch die Ionen erzeugten Spuren gezielt herausgelöst und dadurch in zylindrische Nanokanäle umgewandelt. Der Ätzprozess wurde bei 50 °C in einer 6 M NaOH-Lösung (98 %, UN 1823, Carl Roth) durchgeführt. Die Ätzrate betrug etwa 12,5 nm min^{-1}. Durch Variation der Ätzzeit konnten unterschiedliche Kanalgrößen eingestellt werden. Der Kanalradius nimmt dabei mit zunehmender Ätzzeit zu. Anschließend wurde der Ätzprozess durch Überführen der Membranen in mehrere Bäder mit deionisiertem Wasser (18,2 MΩ cm, Merck Millipore) beendet.

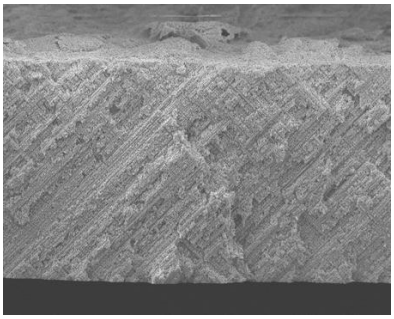


Abbildung 5: REM-Aufnahme eines repräsentativen Querschnitts einer PC-Membran mit miteinander verbundenen Nanokanälen. Die Kanaldichte und der Kanaldurchmesser wurden im Projekt systematisch variiert.

Unter diesen Bedingungen konnten ionenspurgeätzte PC-Templates mit miteinander verbundenen Nanokanälen und kontrollierbaren Kanalgrößen im Bereich von etwa 20 bis 200 nm hergestellt werden. Abb. 5 zeigt eine repräsentative Querschnittsaufnahme einer solchen PC-Membran mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM, SEM).

Synthese von Pt-Nanodrahtnetzwerken und anschließende Übertragung auf den GDS

Anschließend wurden zwei unterschiedliche Ansätze zur Herstellung bzw. Übertragung der Pt-Nanodrahtnetzwerke auf den GDS (Freudenberg H23C8 GDS) verfolgt.

Ionenspurgeätzte Membranen wurden zunächst in klassischer Weise als Templates für das Wachstum der Pt-Nanodrahtnetzwerke eingesetzt. Im Anschluss wurden verschiedene Strategien zur Übertragung der Pt-Nanodrahtnetzwerke auf den GDS entwickelt und untersucht.

Synthese von Pt-Nanodrahtnetzwerken auf metallischen Rückelektroden mittels zyklischer Voltammetrie

Zunächst wurden die Bedingungen für die elektrochemische Abscheidung untersucht und optimiert. Hierfür kamen standardmäßig kreisförmige PC-Templates mit einem Durchmesser von 3 cm zum Einsatz. Die planare Abscheidungsfläche betrug 1,2 cm im Durchmesser.

Eine Seite des Templates wurde entweder mit einer dünnen, aufgesputterten Goldschicht (Au, 100 nm) oder mit einer Platinschicht (Pt, 50 nm) metallisiert. Die Goldschichten wurden mit einem Cressington Sputter Coater (108auto; Druck 10^{-1} mbar, Strom 30 mA, Beschichtungszeit 200 s) aufgebracht. Die Platinschichten wurden ebenfalls mit einem Cressington Sputter Coater (108auto; Druck 10^{-1} mbar, Strom 30 mA, Beschichtungszeit 300 s) abgeschieden.

In einigen Fällen wurde die metallisierte Seite der PC-Membran durch zusätzliche galvanische Abscheidung einer dickeren Au- bzw. Pt-Schicht verstärkt. Eine solche verstärkte Rückelektrode (back-electrode, BE) erhöhte die mechanische Stabilität des Nanodrahtnetzwerks während der Entfernung der PC-Folie in Dichlormethan (DCM) sowie bei den anschließenden Probentransfers zur elektrochemischen Charakterisierung. Für die spätere Anwendung in Brennstoffzellen ist die Ausführung der Rückelektrode von besonderer Bedeutung. Sie kann die mechanische und elektrische Anbindung des Nanodrahtnetzwerks verbessern, bei einer geschlossenen Ausführung jedoch gleichzeitig den Gastransport einschränken.

Die galvanische Abscheidung der Au-Rückelektrode erfolgte bei Raumtemperatur (~23 °C) unter galvanostatischen Bedingungen mit einer Stromdichte von 1,6 mA cm^{-2}. Als Elektrolyt wurde ein kommerziell erhältlicher Goldsulfitelektrolyt (AuSF, 15 g L^{-1} Au, METAKEM) verwendet. Die aufgesputterte Au-Schicht diente als Kathode, während ein Au-Draht (99,95 %, Thermo Scientific, USA) als Anode eingesetzt wurde. Die Abscheidung erfolgte in einer Zweielektrodenanordnung.

Die Abscheidung der Pt-Rückelektrode erfolgte ebenfalls unter galvanostatischen Bedingungen bei Raumtemperatur mit einer Stromdichte von 1,6 mA cm^{-2} in einer Zweielektrodenanordnung. Als Elektrolyt wurde ein kommerziell erhältlicher alkalischer Pt-Elektrolyt auf Basis des Komplexes $[Pt(OH)_6]^{2-}$ mit einer Pt-Konzentration von 15 g L^{-1} (METAKEM) verwendet. Die aufgesputterte Pt-Schicht diente als Kathode und ein Pt-Draht (99,95 %, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland) als Anode.

Das Wachstum der Pt-Nanodrahtnetzwerke erfolgte anschließend mittels zyklischer Voltammetrie (CV) in einer Dreielektrodenanordnung bei 60 °C. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode (gesättigte KCl-Lösung; SE11-S, 2404741, Xylem Analytics Germany GmbH) verwendet. Ein Pt-Draht (99,95 %, Carl Roth

GmbH + Co. KG, Deutschland) diente als Gegenelektrode und die Rückelektrode (BE) als Arbeitselektrode. Als Elektrolyt wurde ein kommerziell erhältlicher alkalischer Pt-Elektrolyt auf Basis von $[Pt(OH)_6]^{2-}$ mit einer Pt-Konzentration von 15 g L^{-1} verwendet. Zusätzlich wurde dem Elektrolyten eine Konzentration von 0,1 Vol.-% des Tensids Dowfax® 2A1 (UN 3082, Reininghaus-Chemie, Deutschland) zugesetzt.

Die Parameter für die zyklovoltammetrische elektrochemische Abscheidung (CV-ED) wurden systematisch optimiert. Das homogenste Wachstum der Nanodrähte wurde bei Potentialzyklen zwischen −1,0 V und +0,2 V gegenüber der Ag/AgCl-Referenzelektrode (SE11-S, 2404741, Xylem Analytics Germany GmbH, gesättigte KCl-Lösung) und einer Scanrate von 100 mV s^{-1} erzielt. Durch die Wahl dieses Potentialbereichs konnten unerwünschte Nebenreaktionen, insbesondere die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, weitgehend vermieden werden.

Wie in Abb. 6(a) dargestellt, ermöglicht die CV-ED die Identifizierung des geeigneten Potentialfensters sowie des Beginns der Metallionenreduktion und damit der Pt-Abscheidung. Darüber hinaus sind der Bereich der Unterpotentialabscheidung (Underpotential Deposition, UPD) im Zusammenhang mit der Adsorption und Desorption von Wasserstoff sowie die Übergänge der Pt-Oxidbildung und -Reduktion erkennbar. Während der kathodischen Potentialscans finden Keimbildung und Wachstum des Metalls statt. Während der anodischen Scans kommt es zu einer partiellen Rücklösung des abgeschiedenen Pt. Dieses wiederholte Abscheiden und partielle Auflösen führt zu einem besonders gleichmäßigen Wachstum der Nanodrahtnetzwerke, wie in Abb. 6(c,d) zu erkennen ist. Abb. 6 zeigt eine (c) Fotografie sowie (d) eine REM-Aufnahme eines unter diesen Bedingungen elektrochemisch abgeschiedenen Pt-NWNWs mit einem Nanodrahtdurchmesser von 100 nm und einer Nanodrahtdichte von 4 × 10^9 cm^{-2}. Die während des Wachstums aufgezeichnete CV (Zyklus Nr. 9) ist in Abb. 6(b) dargestellt.

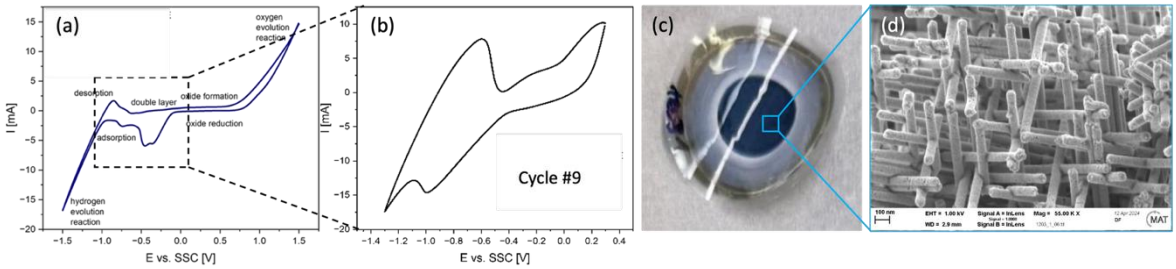


Abbildung 6: (a) Beispiel einer CV-Messung zwischen −1,5 V und +1,5 V. Die verschiedenen elektrochemischen Reaktionen sowie Adsorptions- und Desorptionspeaks sind gekennzeichnet. (b) CV-Zyklus während des Wachstums der Probe 1203.1, d. h. eines Pt-NWNWs mit einem Nanodrahtdurchmesser von 100 nm und einer Nanodrahtdichte von 4 × 10^9 cm^{-2}. (c) Fotografie und (d) REM-Aufnahme des resultierenden Pt-NWNWs. Die Probe wurde anschließend zur weiteren Charakterisierung zum ZBT überführt.

Untersuchung des Wachstums der Pt-Nanodrahtnetzwerke

Um detaillierte Erkenntnisse über das Wachstum der Nanodrähte zu gewinnen, wurde eine Serie von elektrochemischen Abscheidungen in Membranen mit identischen Eigenschaften durchgeführt. Hierbei betrug der Kanaldurchmesser 100 nm und die Kanaldichte 2 × 10^9 cm^{-2}. Die Anzahl der während der Abscheidung durchlaufenen CV-Zyklen wurde systematisch variiert.

Abbildungen 7 und 8 zeigen REM-Aufnahmen der resultierenden Pt-Nanodrahtnetzwerke, die unter Anwendung von 115, 160, 200 und 250 CV-Zyklen abgeschieden wurden. Die Aufnahmen bei niedriger Vergrößerung (Abb. 7) zeigen zunächst ein insgesamt homogenes Wachstum des Nanodrahtnetzwerks. Mit zunehmender

Anzahl an CV-Zyklen treten auf der Oberfläche des Netzwerks zunehmend quadratisch geformte Nanodraht Überstrukturen hervor. Diese werden darauf zurückgeführt, dass die elektrochemische Abscheidung zunehmend in der Nähe der Oberseite der Membran stattfindet. Bemerkenswert ist, dass auch bei fortschreitender Abscheidung das Wachstum der einzelnen Nanodrähte zunächst weiter anhält. Dadurch entstehen mikrometergroße, quadratisch geformte Bereiche mit einer erhöhten Nanodrahtdichte. Mit zunehmender Anzahl an CV-Zyklen nimmt die Höhe dieser mikrometergroßen, quadratischen Strukturen zu. Bei 250 CV-Zyklen beginnen sich schließlich erste kompakte, ebenfalls quadratisch geformte Kappen auf der Oberseite des Nanodrahtnetzwerks auszubilden.

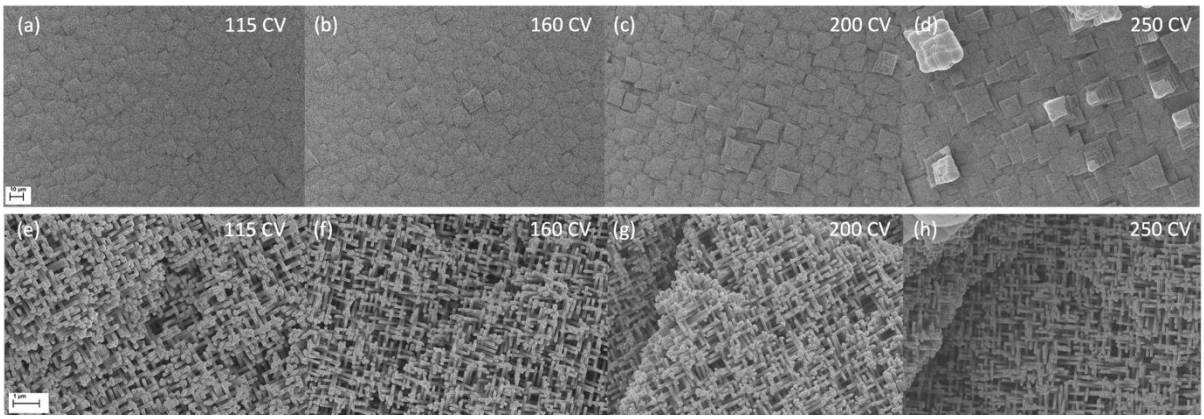


Abbildung 7: REM-Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen: (a–d) 500-fach und (e–h) 10.000-fach für die Proben, die mit (a,e) 115, (b,f) 160, (c,g) 200 und (d,h) 250 CV-Zyklen abgeschieden wurden. Alle Pt-NWNWs wurden in ionenspurgeätzten Membranen mit einem Kanaldurchmesser von 100 nm und einer Kanaldichte von 2×10^9 cm^{-2} hergestellt.

Bezüglich der Morphologie der einzelnen Nanodrähte wurden zwischen den verschiedenen Proben keine signifikanten Veränderungen beobachtet. Die REM-Aufnahmen bei höheren Vergrößerungen (Abb. 8) zeigen, dass die 45°-Orientierung der Nanodrähte in allen Fällen erhalten bleibt (Abb. 8(a–d)). Die einzelnen Nanodrähte weisen eine glatte Kontur sowie eine feinkörnige Morphologie mit annähernd rundförmigen Körnern und Korngrößen von etwa 10–30 nm auf (Abb. 8 (e-h).

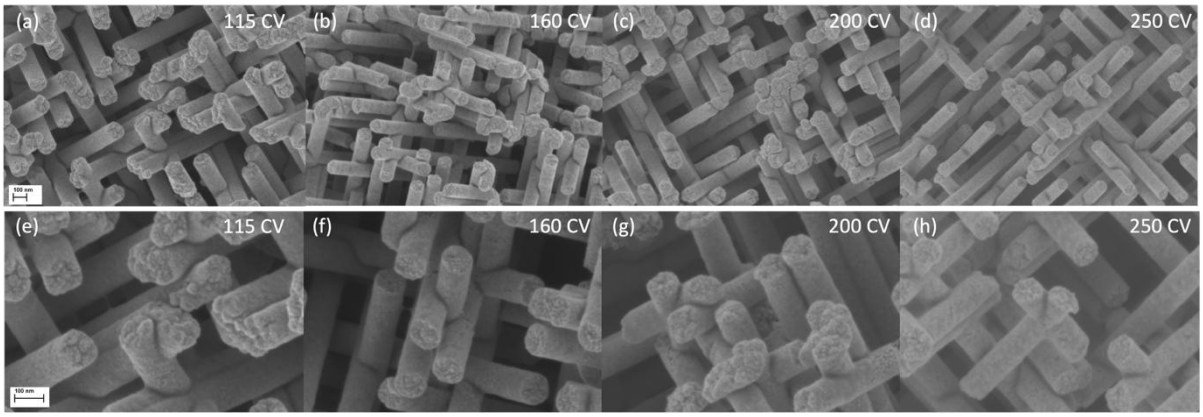


Abbildung 8:. REM-Aufnahmen bei Vergrößerungen von (a–d) 50.000-fach und (e–h) 110.000-fach für die Proben, die mit (a,e) 115, (b,f) 160, (c,g) 200 und (d,h) 250 CV-Zyklen abgeschieden wurden. Alle Pt-NWNWs wurden in ionenspurgeätzten Membranen mit einem Kanaldurchmesser von 100 nm und einer Kanaldichte von 2×10^9 cm^{-2} hergestellt.

Abb. 9 zeigt die zugehörigen CV-Kurven, die während des Wachstums der in den Abb. 7 und Abb. 8 dargestellten Pt-NWNWs aufgezeichnet wurden.

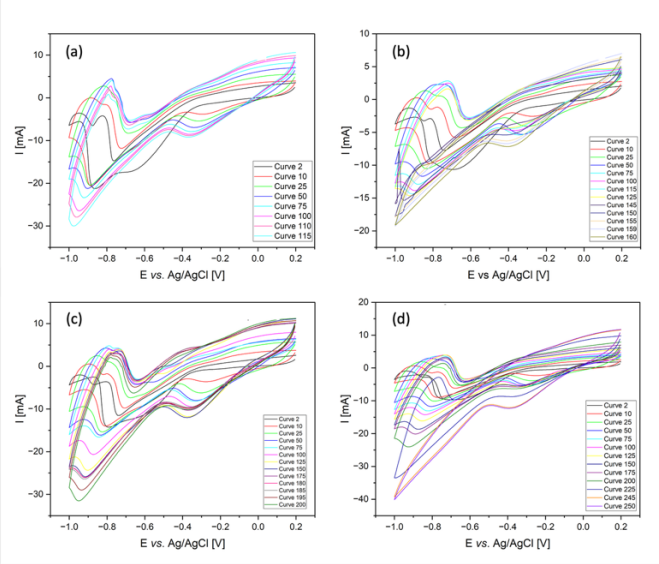


Abbildung 9: CV-Kurven, die während des Wachstums der in den Abb. 7 und 8 dargestellten Pt-NWNWs aufgezeichnet wurden.

Einfluss von Nanodrahtdurchmesser und -dichte auf die Netzwerkstruktur

Die Dichte und der Durchmesser der Nanodrähte bestimmen maßgeblich die Porosität und die elektrochemisch zugängliche Oberfläche der Pt-NWNWs. Die REM-Aufnahmen in Abb. 10 veranschaulichen bei verschiedenen Vergrößerungen den Einfluss einer zunehmenden Nanodrahtdurchmesser von (a,d,g) 50 nm über (b,e,h) 75 nm bis zu (c,f,i) 100 nm bei konstanter Nanodrahtdichte von 2×10^9 cm^{-2}.

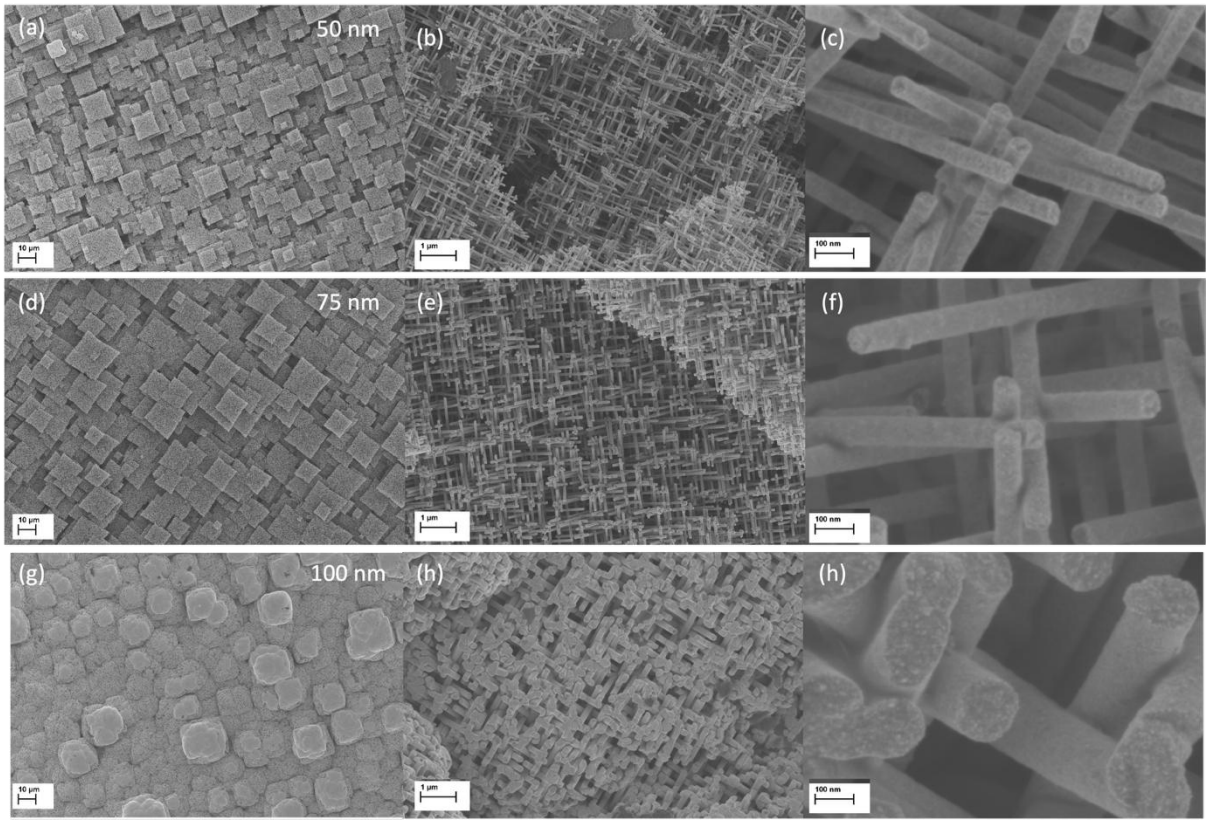


Abbildung 10: REM-Aufnahmen bei Vergrößerungen von (a,d,g) 500-fach, (b,e,h) 10.000-fach, und (c,f,i)) 110.000-fach für Proben, die (a-c) 50 nm- (b,f) 75 nm-, und (c,f,i))100 nm-Durchmesser ausweisen und jeweils mit 250 CV-Zyklen abgeschieden wurden. Alle Pt-NWNWs wurden in ionenspurgeätzten Membranen mit einem Kanaldurchmesser von 100 nm und einer Kanaldichte von 2×10^9 cm^{-2} hergestellt.

Alle Proben wurden unter identischen experimentellen Bedingungen durch Anwendung von 250 CV-Zyklen hergestellt. Die durch die Elektroabscheidungsbedingungen bestimmte Gesamtmorphologie ist für alle drei Proben vergleichbar. Bei niedrigen Vergrößerungen sind die bereits beschriebenen quadratischen Überstrukturen sowie einzelne kompakte Kappen deutlich erkennbar.

Gleichzeitig wird deutlich, dass mit zunehmendem Nanodrahtdurchmesser der verfügbare freie Raum zwischen den Nanodrähten abnimmt. Dadurch werden der Zugang des Elektrolyten zu den inneren Bereichen des Netzwerks sowie der Abtransport der Reaktionsprodukte zunehmend eingeschränkt. Bei Verwendung größerer Nanodrahtdurchmesser sollte daher die Nanodrahtdichte entsprechend reduziert werden, um eine ausreichende Porosität und einen guten Stofftransport innerhalb des Netzwerks sicherzustellen.

Entfernung des Polymer-Templates und Freistellung der Nanodrahtnetzwerke

Nach der elektrochemischen Synthese wurde das PC-Template durch schrittweises Eintauchen der Proben in mehrere Dichlormethan-Lösungen (CH_2Cl_2, 99,5 %, UN 1593, Carl Roth, Deutschland) entfernt. Um freistehende Pt-NWNWs zu erhalten, musste zusätzlich die Au-Rückelektrodenschicht selektiv entfernt werden. Dies erfolgte vor der Auflösung des Polymer-Templates unter Verwendung einer Mischung aus Kaliumiodid (KI, 99 %, Sigma-Aldrich, USA) und Iod (I_2, 99,8–100,5 %, Fluka, Deutschland).

Mehrere Proben mit Flächen von 1 bzw. 3 cm^2 wurden anschließend zur weiteren elektrochemischen Charakterisierung zum ZBT überführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Potentiostatische Abscheidung von Pt-Nanodrahtnetzwerken

Alternativ zur zyklovoltammetrischen Abscheidung wurde auch eine potentiostatische Elektroabscheidung untersucht. Hierbei wurde ein konstantes Potential von −0,9 V gegenüber der Ag/AgCl-Referenzelektrode (SE11-S, 2404741, Xylem Analytics Germany GmbH, gesättigte KCl-Lösung) angelegt. Während der Elektroabscheidung wurden die Strom-Zeit-Kurven aufgezeichnet. Die Abscheidungszeiten lagen je nach Probe zwischen 2 und 3 h. Das Wachstum war insgesamt, für die getesteten Paramegtern, weniger reproduzierbar.

Herstellung von Pt-Nanodrahtnetzwerken auf größeren Flächen für ZBT-PEMFC-MEA-Systeme

Ein wesentlicher Schwerpunkt der Arbeiten lag auf der Vergrößerung der Abscheidungsfläche von zunächst 1 cm^2 auf 23 cm^2. Diese Skalierung war erforderlich, um die Pt-Nanodrahtnetzwerke (Pt-NWNWs) auf die standardisierten ZBT-PEMFC-MEA-Systeme übertragen und für deren elektrochemische Charakterisierung einsetzen zu können.

Die Vergrößerung der Abscheidungsfläche erfolgte schrittweise. Zunächst wurden weiterhin die zuvor beschriebenen bestrahlten Polymerfolien mit einem Durchmesser von 3 cm verwendet. Hierfür wurde eine maßgeschneiderte elektrochemische Zelle entwickelt und die Prozessparameter angepasst, sodass die Abscheidungsfläche von ursprünglich 1 cm Durchmesser auf eine kreisförmige Fläche mit 2 cm Durchmesser vergrößert werden konnte (Abb. 13(a,b). Mit diesem Aufbau wurden die Bedingungen für die Elektroabscheidung systematisch untersucht und optimiert, wie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben.

In einem weiteren Schritt wurde die Abscheidungsfläche von 3 cm² auf 23 cm² vergrößert. Diese deutliche Skalierung erforderte eine Anpassung bzw. Vergrößerung der Aufbauten für sämtliche relevanten Prozessschritte – von der Bestrahlung der Polymerfolien bis hin zur chemischen Ätzung und Elektroabscheidung. Für die Ionenbestrahlung wurden neue quadratische Probenhalter mit einer Größe von 5 × 5 cm² entwickelt und gefertigt (Abb. 11(a)). Die Halter wurden so ausgelegt, dass sie mit dem am UNILAC-X0 verfügbaren semiautomatischen Probenaustauschsystem kompatibel sind. Insgesamt wurden 20 dieser Halter in ein Standardmagazin eingesetzt. Jeder Halter wird nacheinander in die Vakuumkammer eingebracht und für eine zuvor festgelegte Zeit dem Ionenstrahl ausgesetzt, bis die gewünschte Ionenfluenz (Ionen/cm²) erreicht ist. Nach Erreichen der vorgegebenen Fluenz löst der Detektor ein Signal aus, welches die Rückführung des Halters aus dem Vakuum und anschließend das Einbringen des nächsten Halters aus dem Magazin startet. Die Bestrahlung eines vollständigen Magazins mit 20 Positionen (auf jeder Position werden 3 Folien gleichzeitig bestrahlt) und vier aufeinanderfolgenden Bestrahlungen mit jeweils unterschiedlicher relativer Orientierung zwischen Polymerfolie und Ionenstrahl dauerte insgesamt etwa 2 h.

Für den chemischen Ätzschritt wurde ebenfalls ein neuer Probenhalter entwickelt (Abb. 11(b)). In diesen Halter können vier einzelne quadratische Proben eingesetzt werden. Der Halter wird anschließend vollständig in die Ätzlösung eingetaucht, sodass alle Proben gleichzeitig und unter identischen Bedingungen geätzt werden können. Abbildung 11(c) zeigt zudem die für die Metallisierung entwickelten Halter. Diese ermöglichen das Aufsputtern einer dünnen elektrisch leitfähigen Schicht auf die zentrale Fläche der Probe von 4,5 × 4,5 cm².

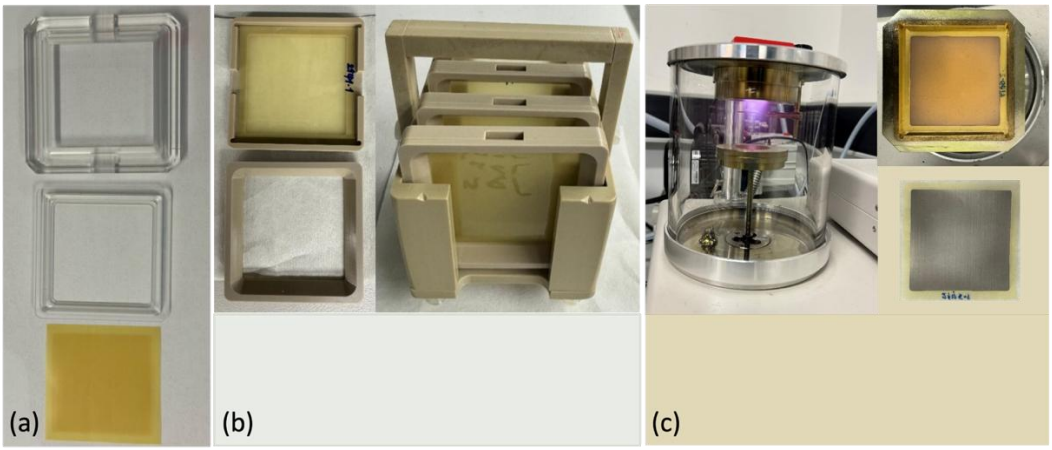


Abbildung 11: (a) Quadratische Probenhalter mit einer Größe von 5 × 5 cm² für die Ionenbestrahlung. Insgesamt 20 Halter werden in ein Magazin eingesetzt.

Für die großflächige Elektroabscheidung wurde ebenfalls eine neue elektrochemische Zelle entwickelt (Abb. 12). Die Zelle besteht aus einem Gehäuse, einem Teflon-Kompartiment mit zwei Öffnungen zur Befüllung mit Elektrolyt bzw. zur Positionierung der Gegen- und Referenzelektrode sowie einem massiven Kupferblock zur elektrischen Kontaktierung des GDS (Abb. 12(b)). Die gegenüberliegende Seite des GDS steht in elektrischem Kontakt mit der aufgesputterten leitfähigen Schicht der Membran (Abb. 12(a)) und ist dem Elektrolytkompartiment zugewandt. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 12(c) dargestellt.

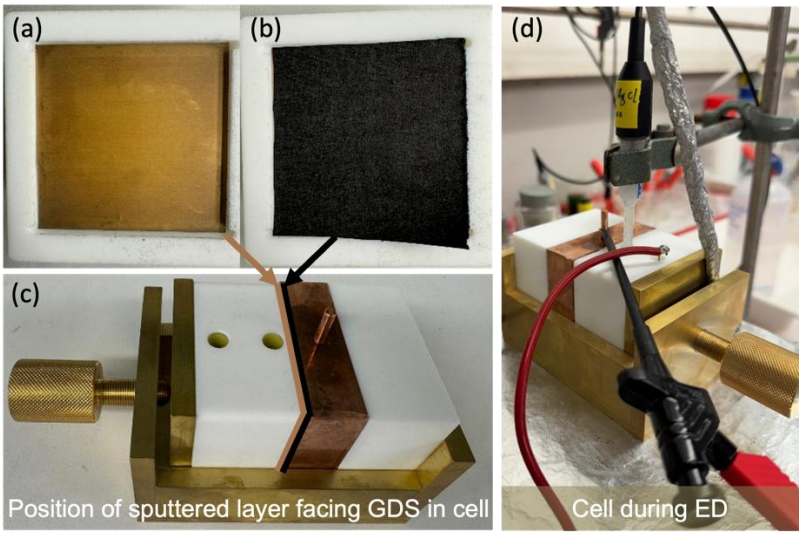


Abbildung 12: Halter mit PC Membrane und aufgesputterte Schicht. (b) GDS (Freudenberg). (c,d) Zelle für 5x5 cm2 Folien. In (c) ist die Position der Folien skizziert. In (d) sind die Elektrode während der Abscheidung zu sehen.

Der entwickelte Aufbau gewährleistete einen gleichmäßigen Zugang des Elektrolyten zur gesamten Abscheidungsfläche und ermöglichte damit das homogene Wachstum von Pt-Nanodrahtnetzwerken auf einer Fläche von 23 cm². Abbildung 13(c) zeigt eine Fotografie einer repräsentativen Probe mit einer Nanodrahtdichte von 4×10^8 Pt-Nanodrähten/cm² und einem mittleren Nanodrahtdurchmesser von 125 nm. Das Nanodrahtnetzwerk wurde mittels zyklischer Voltammetrie bei 60 °C elektrochemisch abgeschieden.

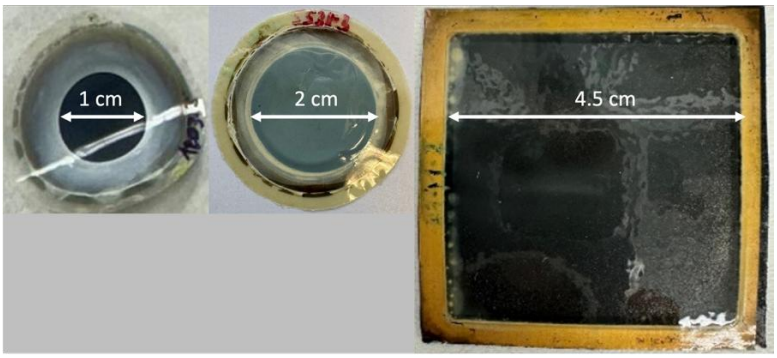


Abbildung 13: Fotografien repräsentativer Proben mit elektrochemisch abgeschiedenen Pt-NWNWs (dunkler Bereich) in unterschiedlich großen ionenspurgeätzten Membranen. (Links) Abscheidungsfläche von 1 cm² in einem kreisförmigen PC-Template mit 3 cm Durchmesser. (Mitte) Abscheidungsfläche von 3 cm² in einem kreisförmigen PC-Template mit 3 cm Durchmesser. (Rechts) Abscheidungsfläche von 23 cm² in einem quadratischen PC-Template mit einer Größe von 5 × 5 cm².

Für die Entfernung des PC-Templates nach der Elektroabscheidung wurden ebenfalls neue Probenhalter entwickelt. Dieser Prozessschritt stellte sich jedoch insbesondere bei den großflächigen Proben als herausfordernd heraus. Aufgrund der großen Oberfläche führte das anfängliche Quellen der PC-Membran in Dichlormethan (DCM) zu einer mechanischen Schädigung bzw. zum Bruch des Nanodrahtnetzwerks. Zur Lösung dieses Problems wurden verschiedene Ansätze untersucht. Hierzu gehörten unter anderem eine mechanische Stabilisierung der Membran während des Auflösens durch Auflegen eines Netzhalters sowie eine vorgeschaltete Plasmabehandlung der Polymermembran. Beide Ansätze führten jedoch nicht zu einer

zufriedenstellenden Verbesserung. Für zukünftige Arbeiten soll daher ein Sauerstoff-Plasmaätzschritt eingesetzt werden. Dieser Ansatz konnte bereits erfolgreich für kleinere Probenflächen angewendet werden und soll insbesondere die mit dem Quellen der PC-Membran in DCM verbundenen mechanischen Spannungen und damit die Schädigung der großflächigen Nanodrahtnetzwerke reduzieren.

Zusammenfassend konnte die Abscheidungsfläche der Pt-Nanodrahtnetzwerke erfolgreich von zunächst 1 cm² auf 23 cm² vergrößert werden. Hierfür wurden sowohl die Probenhalter und Prozessschritte für die Ionenbestrahlung und chemische Ätzung als auch der Aufbau für die großflächige Elektroabscheidung angepasst. Die Herstellung homogener Pt-NWNWs auf der für die ZBT-PEMFC-MEA-Systeme erforderlichen Fläche von 23 cm² konnte damit grundsätzlich realisiert werden.

Wachstum von Pt-Nanodrahtnetzwerken direkt auf GDS-Systemen

Aufgrund der elektrisch leitfähigen Eigenschaften des GDS konnte alternativ auch die direkte Elektroabscheidung von Pt-Nanodrahtnetzwerken auf dem GDS untersucht werden. Bei diesem Ansatz führt die Elektroabscheidung gleichzeitig zum Wachstum der Pt-Nanodrähte und zur Ausbildung einer dünnen Pt-Schicht auf der Oberfläche des GDS.

Die Montage der kreisförmigen Proben mit einer Elektroabscheidungsfläche von 3 cm², die anschließend zur weiteren Charakterisierung zum ZBT überführt wurden, erfolgte analog zu dem für die größeren quadratischen Proben beschriebenen Aufbau (Abb. 12).

Abb. 14 zeigt REM-Aufnahmen einer repräsentativen Probe, die anschließend zur weiteren elektrochemischen Charakterisierung zum ZBT überführt wurde, sowie die während der Elektroabscheidung aufgezeichneten CV-Kurven.

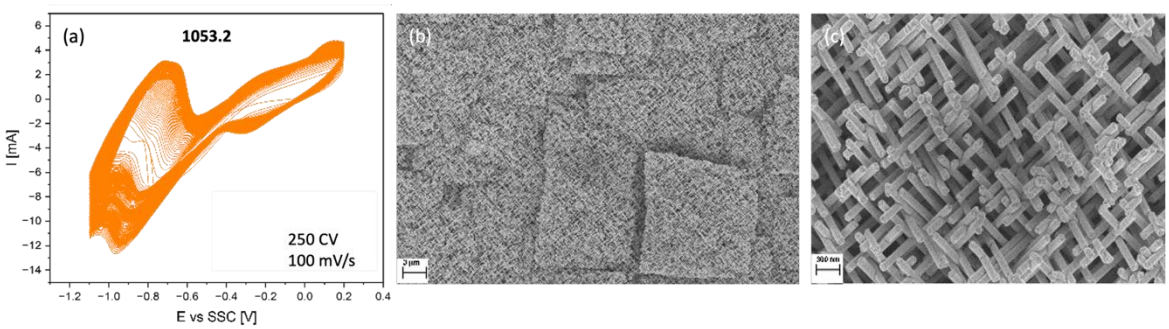


Abbildung 14: (a) Die während des Wachstums des Pt-NWNWs (Probe 1053.2) in einem auf dem GDS montierten PC-Template aufgezeichneten 250 CV-Zyklen. Die REM-Aufnahmen in (b) und (c) zeigen eine gute Homogenität der Probe sowie eine stabile und zusammenhängende Struktur des Pt-NWNWs.

2.3 Arbeitspaket 3: Entwicklung von Katalysator-Ionomer-Dispersionen und Beschichtung der Pt NDS/GDS-Strukturen (FE2)

Im Rahmen von AP3 wurde die Ionomerbeschichtung der in AP2 hergestellten Pt-Nanodraht-/Gasdiffusionsstrukturen (Pt-NDS/GDS) entwickelt. Da die Pt-Nanodrähte galvanisch direkt auf der mikroporösen Schicht des Gasdiffusionssystems Freudenberg H23C8 abgeschieden wurden, war keine konventionelle Pt/C-Katalysatordispersion erforderlich. Die MPL übernahm in diesem Aufbau die Funktion der elektrisch leitfähigen Träger- und Stromkollektorstruktur. Ziel der Beschichtung war eine ausreichende protonische Anbindung der Pt-Nanodrähte an die Membran bei möglichst geringer Beeinträchtigung der zugänglichen Pt-Oberfläche

sowie der Gas- und Wassertransportwege. Von den von GSI dem ZBT zur Verfügung gestellten Proben wurde ausschließlich die Probe Pr1063.1 für die anschließenden PEMFC-Untersuchungen ausgewählt. Bei dieser Kathode waren die Pt-Nanodrähte galvanisch direkt auf der mikroporösen Schicht des Gasdiffusionssystems Freudenberg H23C8 abgeschieden. Die Kathode verfügte zusätzlich über eine metallische Rückelektrode.

Auf Grundlage ZBT-eigener Erfahrungen mit galvanisch abgeschiedenen PEMFC-Kathoden wurde Nafion D521 mit einem Äquivalentgewicht von 1100 g mol^{-1} als Ionomer eingesetzt. Bei einer angenommenen Dichte des trockenen Ionomers von 2,1 g cm^{-3} wurde eine trockene Ionomerbelegung von 0,4 mg cm^{-2} festgelegt. Für die nachfolgende Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten wurde eine Nafion-HP-Membran verwendet.

Zur Einordnung der gewählten Ionomerbelegung wurde eine konventionelle Pt/C-Kathode mit einer Pt-Belegung von 250 µgPt cm^{-2} und einem Katalysator mit 40 Gew.-% Pt zugrunde gelegt. Daraus ergibt sich eine Kohlenstoffbelegung von 375 µgC cm^{-2}. Bei einer Kohlenstoffdichte von 1,8 g cm^{-3} beträgt das berechnete Kohlenstoffvolumen $2{,}083 \cdot 10^{-4}$ cm^3 cm^{-2}. Eine trockene Ionomerbelegung von 0,4 mg cm^{-2} entspricht bei einer Ionomerdichte von 2,1 g cm^{-3} einem Ionomervolumen von $1{,}905 \cdot 10^{-4}$ cm^3 cm^{-2} und damit einem Ionomer-zu-Kohlenstoff-Volumenverhältnis von 0,914 beziehungsweise gerundet 0,9. Umgekehrt ergibt ein Verhältnis von exakt 0,9 eine trockene Ionomerbelegung von 0,394 mg cm^{-2}. Die gewählten Werte von 0,4 mg cm^{-2} und I/C = 0,9 sind somit rechnerisch konsistent.

Bei den Pt-NDS/GDS-Elektroden dient dieses Verhältnis als aus konventionellen Pt/C-Kathoden abgeleitete Referenzgröße. Da die gesamte Kohlenstoffmasse der MPL nicht in diese Vergleichsrechnung eingeht, wurde für die praktische Beschichtung die flächenbezogene trockene Ionomerbelegung von 0,4 mg cm^{-2} als maßgebliche Zielgröße verwendet. Die am ZBT verfügbare Prozesskette zur Herstellung von Katalysatorschichten, Elektroden und Membran-Elektroden-Einheiten ist schematisch in Abb. 15 dargestellt. Für die Pt-NDS/GDS-Elektroden wurde die Ionomerdispersion mit dem automatisierten Ultraschallsprühsystem ExactaCoat (Sono-Tek Corporation) direkt auf die Pt-NDS/GDS-Strukturen aufgebracht.

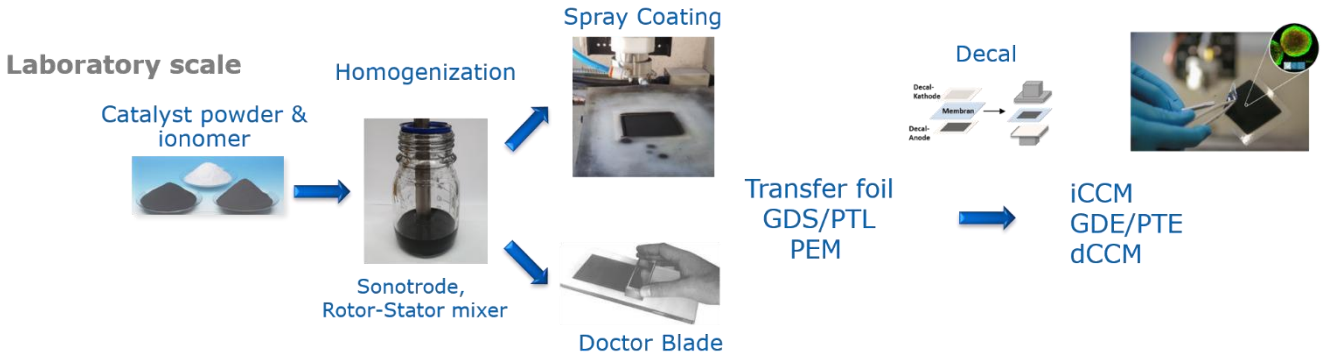


Abbildung 15: Schematische Darstellung der am ZBT verfügbaren Prozesskette zur Herstellung von Katalysatorschichten, Elektroden und Membran-Elektroden-Einheiten im Labormaßstab. Nach der Homogenisierung von Katalysator und Ionomer mittels Sonotrode oder Rotor-Stator-Mischer erfolgt die Beschichtung durch Ultraschallsprühen oder Rakeln auf Transferfolie, Gasdiffusionssystem (GDS)/poröse Transportschicht (PTL) beziehungsweise Membran. Abhängig von der Prozessroute werden anschließend iCCMs, GDE-/PTL-Elektroden oder dCCMs hergestellt. In AP3 wurde die Ultraschallsprühroute zur direkten Ionomerbeschichtung der Pt-NDS/GDS-Strukturen eingesetzt.

2.4 Arbeitspaket 4: Ex situ Charakterisierung des Pt-NDS/GDS (FE1, FE2)

Zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche und der intrinsischen Aktivität der Pt-Nanodrahtstrukturen gegenüber der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) wurden Messungen mit einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) durchgeführt. Die RDE ermöglicht durch die definierte Rotation der Elektrode kontrollierte hydrodynamische Bedingungen und damit eine Trennung der kinetischen und stofftransportbedingten Stromanteile. Dies ist erforderlich, da der während der ORR gemessene Strom sowohl durch die Reaktionskinetik an der Pt-Oberfläche als auch durch den Sauerstofftransport aus dem Elektrolyten zur Elektrode bestimmt wird.

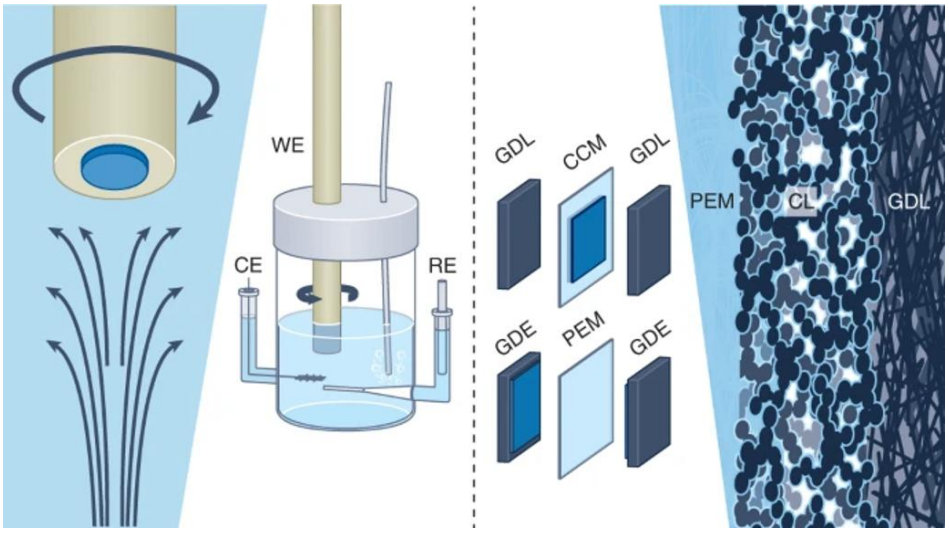


Abbildung 16: Schematische Gegenüberstellung der elektrochemischen Charakterisierung mittels rotierender Scheibenelektrode (RDE, links) und des Einsatzes der Katalysatorschicht in einer Membran-Elektroden-Einheit der PEM-Brennstoffzelle (rechts). Dargestellt sind die kontrollierte Elektrolytanströmung an der rotierenden Arbeitselektrode (WE), die Drei-Elektroden-Anordnung mit Gegen- (CE) und Referenzelektrode (RE) sowie der Aufbau der MEA aus Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM), Katalysatorschicht (CL) und Gasdiffusionslage (GDL) über die CCM- beziehungsweise GDE-Route. Quelle: Lazaridis, T., Stühmeier, B.M., Gasteiger, H.A. *et al.* Capabilities and limitations of rotating disk electrodes versus membrane electrode assemblies in the investigation of electrocatalysts. *Nat Catal* **5**, 363–373 (2022). https://doi.org/10.1038/s41929-022-00776-5

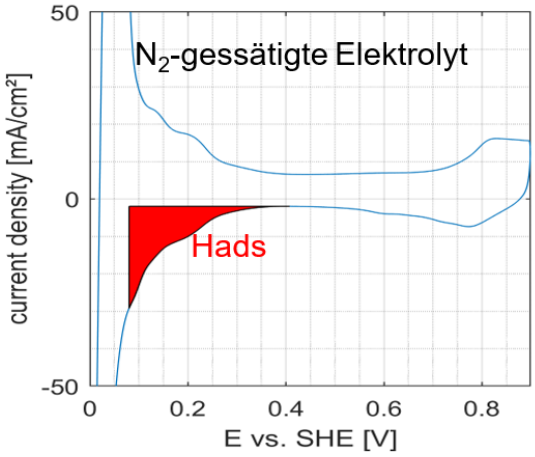
Der prinzipielle Aufbau der RDE-Messung und die Übertragung der Katalysatorstruktur auf eine PEM-Brennstoffzellen-MEA sind in Abb. 16 dargestellt. Während die RDE-Untersuchung die Bewertung der elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche und der ORR-Aktivität unter definierten Stofftransportbedingungen erlaubt, wird die Leistung in der MEA zusätzlich durch die protonische und elektronische Anbindung, den Gas- und Wassertransport sowie die Kontaktwiderstände zwischen Membran, Katalysatorschicht und GDL beeinflusst. Die RDE-Ergebnisse dienen daher der ex situ Bewertung der Pt-Nanodrahtstrukturen vor ihrer anschließenden in situ Untersuchung in der PEM-Brennstoffzelle.

Bestimmung der elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche

Die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) wurde anhand zyklovoltammetrischer Messungen in einem N_2-gesättigten Elektrolyten bestimmt. Hierzu wurde die Ladung im Bereich der unterpotentialen Wasserstoffadsorption beziehungsweise -desorption (Hupd) (Abb. 17) nach Abzug des Doppelschichtstroms integriert:

$$Q_H = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} |i(E) - i_{DL}(E)| \, dE$$

ECSA – elektrochemisch aktive Oberfläche [$cm_{Pt}^2.cm_{geo}^{-2}$], [$m_{Pt}^2.g_{Pt}^{-1}$]



ECSA [$cm^2_{Pt}.cm^{-2}_{electr.}$] = H_{ads} /(V x $Q_{1ML,H}$)

H_{ads} [$A.cm^{-2}.V$] or [$W.cm^{-2}$]

V: scan rate [$V.s^{-1}$]; $Q_{1ML,H}$ = 210 $\mu C.cm^{-2}_{Pt}$

ECSA [$m^2_{Pt}.g^{-1}_{Pt}$] = ECSA [$cm^2_{Pt}.cm^{-2}_{electr.}$]/(L • 100)

L: Pt loading [$\mu g_{Pt}.cm^{-2}_{electrode}$]

Abbildung 17: Hupd-Auswertung und Berechnung der ECSA.

Dabei bezeichnet v die Scanrate, i(E) den gemessenen Strom und iDL(E) den Doppelschichtstrom. Unter Verwendung des konventionellen Bezugswertes von

$$q_{H,ref} = 210\ \mu C$$

ergibt sich die elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche aus

$$A_{Pt} = \frac{Q_H}{q_{H,ref}}$$

Durch Normierung auf die geometrische Elektrodenfläche wird der Rauheitsfaktor beziehungsweise die flächenbezogene Pt-Oberfläche in $cm^2 Pt\ cm^{-2} geo$ erhalten. Die Normierung auf die eingesetzte Pt-Masse ergibt die massenspezifische ECSA in $m^2\ g^{-1} Pt$. Der Bezugswert von 210 µC $cm^{-2} Pt$ stellt eine etablierte Konvention für polykristallines Pt dar. Bei Pt-Nanodrähten mit einer ausgeprägten kristallographischen Vorzugsorientierung ist zu berücksichtigen, dass die tatsächliche Wasserstoffadsorptionsladung von der Verteilung der Oberflächenfacetten abhängen kann.

Levich- und Koutecký-Levich-Auswertung der ORR

Die Sauerstoffreduktion kann im sauren Elektrolyten über den gewünschten Vier-Elektronen-Reaktionsweg zu Wasser verlaufen:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

Daneben ist eine unvollständige Reduktion über einen Zwei-Elektronen-Reaktionsweg unter Bildung von Wasserstoffperoxid möglich. Bei der RDE-Messung nimmt der Diffusionsgrenzstrom mit steigender Rotationsgeschwindigkeit zu. Nach der Levich-Gleichung gilt:

$$i_d = 0{,}62\ nFAv^{\frac{1}{6}}C_{O_2}\omega^{\frac{1}{2}}$$

Dabei sind n die Zahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante, A die geometrische Elektrodenfläche, D_{O_2} der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff, v die kinematische Viskosität des Elektrolyten, C_{O_2} die Sauerstoffkonzentration und ω die Winkelgeschwindigkeit der Elektrode.

Der gemessene Gesamtstrom setzt sich aus dem kinetischen Strom ik und dem diffusionsbegrenzten Strom id zusammen. Dieser Zusammenhang wird durch die Koutecký-Levich-Gleichung beschrieben:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d}$$

Durch Auftragung von i^{-1} gegen $\omega^{-1/2}$ bei einem konstanten Elektrodenpotential wird der kinetische Strom aus dem Ordinatenabschnitt bei $\omega^{-1/2} = 0$, entsprechend einer theoretisch unendlich hohen Rotationsgeschwindigkeit, bestimmt. Aus der Steigung kann unter Verwendung der Stofftransportparameter die mittlere Zahl der übertragenen Elektronen abgeschätzt werden (Abb. 18).

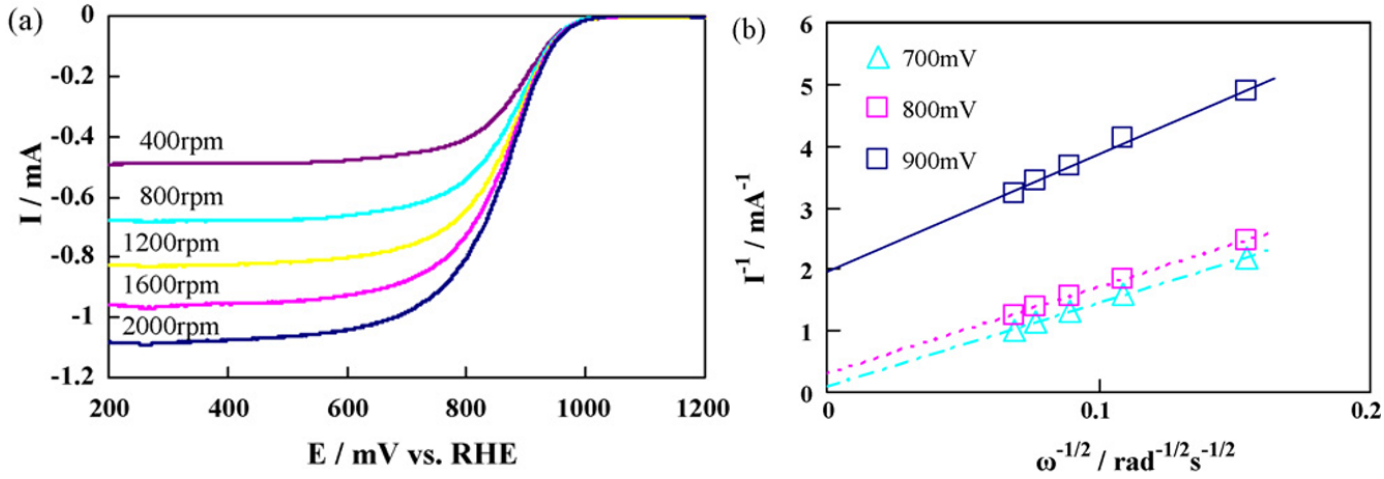


Abbildung 18: ORR-Kennlinien bei unterschiedlichen Drehzahlen und Koutecký-Levich-Auswertung. Quelle: I. Takahashi, S. Kocha, Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes, doi:10.1016/j.jpowsour.2010.04.052

Ein Wert nahe vier ist mit einer überwiegenden Reduktion von Sauerstoff zu Wasser vereinbar. Eine quantitative Bestimmung der H_2O_2-Ausbeute ist mit einer einfachen RDE jedoch nicht möglich und erfordert eine rotierende Ring-Scheiben-Elektrode.

Vor der kinetischen Auswertung wurden der in N_2-gesättigtem Elektrolyten bestimmte Hintergrundstrom und der ohmsche Spannungsabfall berücksichtigt. Die iR-Korrektur erfolgt unter Beachtung der verwendeten Stromvorzeichenkonvention anhand des gemessenen unkompensierten Elektrolytwiderstands:

$$E_{korr} = E_{gemessen} - iR_{\Omega}$$

Als zentrale Aktivitätskennwerte werden der kinetische Strom, die auf die elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche normierte spezifische Aktivität und die auf die Pt-Masse normierte Massenaktivität verwendet:

$$SA = \frac{i_k}{A_{Pt}}$$

$$MA = \frac{i_k}{m_{Pt}}$$

Die spezifische Aktivität beschreibt damit die intrinsische ORR-Aktivität der zugänglichen Pt-Oberfläche, während die Massenaktivität sowohl von der spezifischen Aktivität als auch von der Pt-Ausnutzung beziehungsweise ECSA abhängt.

Einordnung anhand von Literaturergebnissen

Literaturuntersuchungen zeigen einen ausgeprägten Einfluss der Partikelgröße und Oberflächenstruktur auf die ORR-Aktivität von Pt. Mayrhofer et al. bestimmten bei 0,9 V gegen RHE für nanostrukturierte Pt-Dünnschichtkatalysatoren eine nur etwa ein Drittel geringere spezifische Aktivität als für polykristallines Pt. Die spezifischen Aktivitäten von Pt-Partikeln mit Durchmessern von ungefähr 5, 2 und 1 nm waren demgegenüber etwa um die Faktoren 3, 6 beziehungsweise 8 geringer als die Aktivität der polykristallinen Pt-Oberfläche (Mayrhofer et al., 2008. Electrochimica Acta. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.11.057) (Abb. 19). Shao et al. bestätigten für Pt-Partikel zwischen 1 und 5 nm, dass die spezifische Aktivität mit zunehmender Partikelgröße ansteigt. Die Massenaktivität durchlief dagegen aufgrund des gegenläufigen Einflusses der ECSA ein Maximum bei einer Partikelgröße von etwa 2,2 nm (Shao et al., 2011. Nano Letters. DOI: 10.1021/nl2017459).

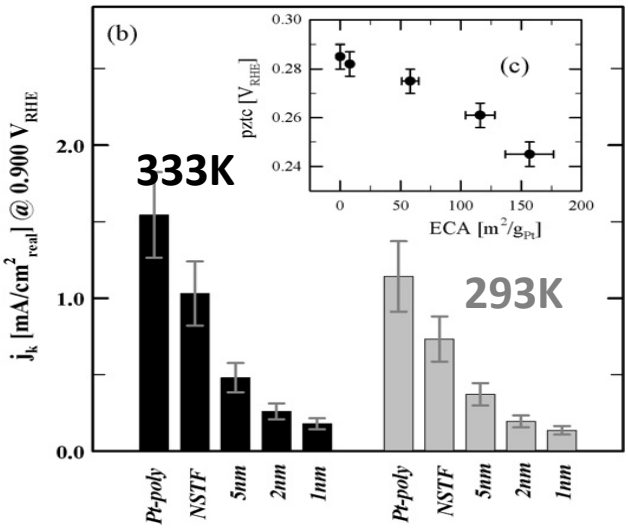


Abbildung 19: Literaturvergleich zum Einfluss von Partikelgröße und Pt-Oberflächenstruktur. Quelle: Mayrhofer, K. J. J., Strmcnik, D., Blizanac, B. B., Stamenkovic, V., Arenz, M., & Markovic, N. M. (2008). Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disk electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. *Electrochimica Acta, 53*(7), 3181–3188.

Neben der Partikelgröße beeinflussen die kristallographische Orientierung, die Zahl niedrig koordinierter Kanten- und Eckatome sowie Gitterspannungen die Bindungsenergie sauerstoffhaltiger Zwischenprodukte und damit die spezifische ORR-Aktivität. Untersuchungen an definierten Kern-Schale-Nanokatalysatoren

zeigten beispielsweise eine besonders günstige ORR-Aktivität moderat komprimierter Pt(111)-Oberflächen (Wang et al., 2009. Journal of the American Chemical Society. DOI: 10.1021/ja9067645). Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die ECSA allein nicht zur Beurteilung eines Pt-Katalysators ausreicht. Eine große Pt-Oberfläche kann mit einer vergleichsweise niedrigen spezifischen Aktivität verbunden sein, während ausgedehnte und kristallographisch günstig orientierte Pt-Oberflächen eine höhere Aktivität pro zugänglicher Pt-Fläche aufweisen können.

Standardisierte RDE-Untersuchungen belegen außerdem den erheblichen Einfluss der Elektrodenpräparation und der Messbedingungen. Shinozaki et al. bestimmten in 0,1 M $HClO_4$ bei 23 ± 2 °C, 100 kPa O_2 und einer Scanrate von 20 mV s^{-1} für hochwertige Pt/HSC-Schichten eine spezifische Aktivität von 0,864 ± 0,056 mA cm^{-2}Pt und eine Massenaktivität von 0,870 ± 0,091 A mg^{-1}Pt. Für Pt/Vulcan wurden 1,120 ± 0,070 mA cm^{-2}Pt beziehungsweise 0,706 ± 0,042 A mg^{-1}Pt ermittelt (Shinozaki et al., 2015. Journal of The Electrochemical Society. DOI: 10.1149/2.0551512jes). Unterschiede in Katalysatorbelegung, Ionomergehalt, Schichtdicke, Benetzung, Temperatur, Sauerstoffdruck, Scanrate und iR-Korrektur können somit den gemessenen Aktivitätswert deutlich beeinflussen. Ein Literaturvergleich ist daher nur bei vergleichbaren Mess- und Auswertebedingungen belastbar (Abb. 20).

	L_{Pt} ($\mu g_{Pt}/cm^2$)	$A_{Pt,cat}$ (m^2/g_{Pt})	$i_{s(0.9\ V),20\ mV/s}$ ($\mu A/cm^2_{Pt}$)
5 mm Ptpc-disk	n.a.	rf = 1.13[a]	2770
5 mm Ptpc-disk	n.a.	rf = 1.17[a]	2460
Pt-black (HiSpec1000, JM)	43.5	5.9	860
Pt-black (HiSpec1000, JM)	43.5	4.9	840
40% Pt/Vu (ETEK)	**13.7**	**36**	**310**
40% Pt/Vu (ETEK)	**13.7**	**31**	**320**
20% Pt/Vu (ETEK)	**14.3**	**72**	**260**
20% Pt/Vu (ETEK)	**14.3**	**65**	**300**
45.9% Pt/HSC-E (TKK)	**12.7**	**82**	**240**
45.9% Pt/HSC-E (TKK)	**12.7**	**78**	**290**
46.5% Pt/HSC-E (TKK)	16.2	79	250
27% Pt/Ketjen (in-house)	16.1	120	160
20% Pt/Vu (ETEK)	14	66	–

Abbildung 20: Literaturvergleich der Pt-Beladung L_{Pt}, der massenspezifischen elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche $A_{Pt,cat}$und der spezifischen ORR-Aktivität $i_s$bei 0,9 V und einer Scanrate von 20 mV s^{-1} für verschiedene Pt-Katalysatoren und polykristalline Pt-Scheibenelektroden. Für die Pt-Scheibenelektroden ist anstelle der massenspezifischen Oberfläche der Rauheitsfaktor $r_f$angegeben. Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B., & Wagner, F. T. (2005). Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. Applied Catalysis B: Environmental, 56(1-2), 9-35.

Für Pt-Nanodrähte besteht das Potenzial, die Eigenschaften ausgedehnter Pt-Oberflächen mit einer vergleichsweise stabilen, zusammenhängenden Struktur zu verbinden. Für durch {111}-Facetten begrenzte Pt-Nanodrähte mit einem geringen Anteil an Kanten- und Eckstellen wurden gegenüber Pt-Nanopartikeln eine erhöhte ORR-Aktivität und eine geringe Aktivitätsänderung über 30.000 Potentialzyklen berichtet (Huang et al., 2016. Nano Research. DOI: 10.1007/s12274-016-1170-2). Für die Bewertung der im Projekt entwickelten Pt-NDS sind daher sowohl die ECSA als Maß für die zugängliche Pt-Oberfläche als auch die spezifische

Aktivität und die Massenaktivität heranzuziehen. Erst ihre gemeinsame Betrachtung ermöglicht eine Unterscheidung zwischen einer hohen Pt-Ausnutzung und einer erhöhten intrinsischen Aktivität der Nanodrahtoberfläche.

GSI-Proben (Charge 1)

Tabelle 2: Präparationsparameter der Polycarbonatfolien und der im Rahmen von Charge 1 untersuchten Pt-Nanodrahtproben des GSI.

GSI sample	PC foil	Ion fluence	Irradiation	UV	Etching	Au sputter layer	Au back electrode	Pt electrodeposition
1203.1	3 × 30 µm PC	4 × 1 × 10^9 ions cm^{-2}	Bi^{26+} 11.4 MeV $nucleon^{-1}$	2 h	6 M NaOH 50 °C 3 min	100 nm Au 30 mA; 0.1 mbar; 200 s	2.4 mA 2700 s	Cyclic voltammetry at different scan rates
1203.3	3 × 30 µm PC	4 × 1 × 10^9 ions cm^{-2}	Bi^{26+} 11.4 MeV $nucleon^{-1}$	2 h	6 M NaOH 50 °C 3 min	100 nm Au 30 mA; 0.1 mbar; 200 s	2.4 mA 2700 s	Cyclic voltammetry at 100 mV s^{-1}
1050.2	3 × 30 µm PC(M)	4 × 5 × 10^8 ions cm^{-2}	Bi^{26+} 11.4 MeV $nucleon^{-1}$	2 h	6 M NaOH 50 °C 6 min	100 nm Au 30 mA; 0.1 mbar; 200 s	2.4 mA 2700 s	Cyclic voltammetry at 100 mV s^{-1}
1053.1	3 × 30 µm PC(M)	4 × 5 × 10^8 ions cm^{-2}	Bi^{26+} 11.4 MeV $nucleon^{-1}$	2 h	6 M NaOH 50 °C 3.5 min	100 nm Au 30 mA; 0.1 mbar; 200 s	2.4 mA 2700 s	Cyclic voltammetry at 100 mV s^{-1}

RDE-Ergebnisse der Probe Pr1203.1

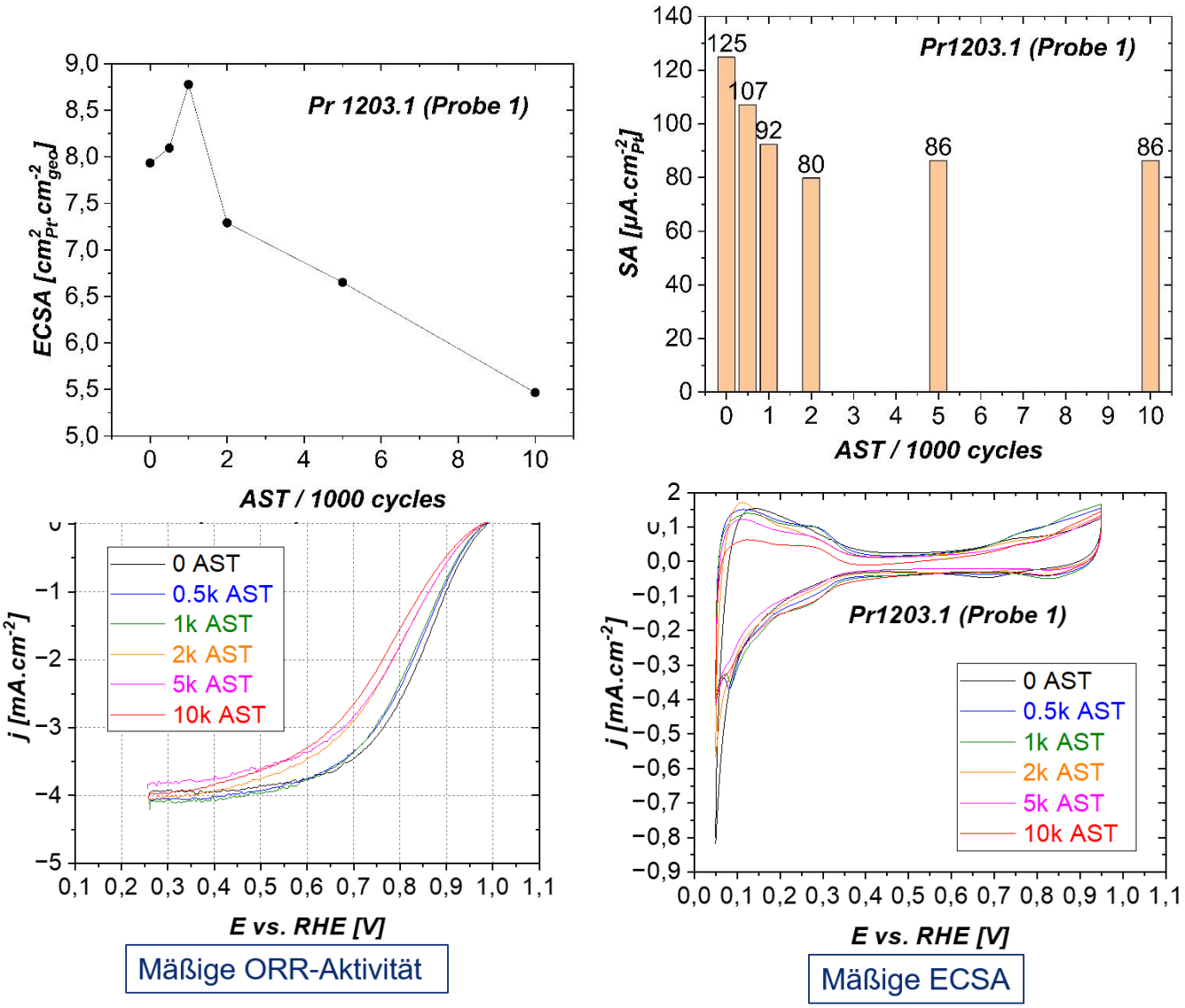


Abbildung 21: Elektrochemische Charakterisierung der Probe Pr1203.1 vor und nach 500, 1.000, 2.000, 5.000 und 10.000 AST-Zyklen: (a) ORR-Polarisationskurven, (b) zyklische Voltammogramme, (c) flächenbezogene elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche (ECSA) und (d) spezifische ORR-Aktivität (SA).

Die elektrochemische Stabilität der Probe Pr1203.1 wurde über 10.000 AST-Zyklen untersucht (Abb. 21). Die ORR-Polarisationskurven zeigen mit zunehmender Zyklenzahl eine Verschiebung des kinetisch und gemischt kontrollierten Bereichs zu niedrigeren Potentialen. Gleichzeitig bleibt der Diffusionsgrenzstrom mit ungefähr −4 mA cm^{-2} weitgehend erhalten. Dies spricht dafür, dass die beobachtete Verschlechterung hauptsächlich mit Veränderungen der zugänglichen Pt-Oberfläche und der ORR-Aktivität verbunden ist und nicht durch eine ausgeprägte Veränderung des makroskopischen Sauerstofftransports verursacht wird.

Die zyklovoltammetrischen Messungen zeigen zunächst eine leichte Zunahme der Wasserstoffadsorptions- und -desorptionsladung. Entsprechend steigt die flächenbezogene elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche von anfänglich etwa 7,9 cm^2Pt cm^{-2}geo auf ein Maximum von etwa 8,8 cm^2Pt cm^{-2}geo nach 1.000 AST-Zyklen an.

Der AST wurde zwischen 0,400 und 1,00 V gegen RHE bei einer Scanrate von 1 V s^{-1}. Dieser anfängliche Anstieg kann auf eine verbesserte elektrochemische Benetzung, eine Reinigung der Pt-Oberfläche oder die Aktivierung zuvor nicht zugänglicher Pt-Bereiche während der ersten Zyklen zurückzuführen sein.

Nach 1.000 Zyklen nimmt die ECSA kontinuierlich ab und beträgt nach 2.000, 5.000 und 10.000 Zyklen etwa 7,3, 6,6 beziehungsweise 5,5 $cm^2Pt\ cm^{-2}geo$. Gegenüber dem Ausgangswert entspricht dies nach 10.000 Zyklen einem Verlust von ungefähr 31 %. Bezogen auf den nach 1.000 Zyklen erreichten Maximalwert beträgt der Rückgang rund 38 %. Die zunehmende Verringerung des Hupd Bereichs in den CV-Kurven bestätigt den Verlust elektrochemisch zugänglicher Pt-Oberfläche.

Die spezifische ORR-Aktivität nimmt bereits während der anfänglichen AST-Phase deutlich ab. Sie fällt von 125 µA $cm^{-2}Pt$ im Ausgangszustand auf 107 µA $cm^{-2}Pt$ nach 500 Zyklen, 92 µA $cm^{-2}Pt$ nach 1.000 Zyklen und 80 µA $cm^{-2}Pt$ nach 2.000 Zyklen. Anschließend steigt sie geringfügig auf 86 µA $cm^{-2}Pt$ an und bleibt zwischen 5.000 und 10.000 Zyklen auf diesem Niveau. Da keine Fehlerbalken vorliegen, sollte diese geringe Zunahme nicht als signifikanter Aktivitätsgewinn interpretiert werden. Nach 10.000 Zyklen liegt die spezifische Aktivität etwa 31 % unter dem Ausgangswert.

Auffällig ist, dass die ECSA während der ersten 1.000 Zyklen zunächst ansteigt, während die spezifische Aktivität gleichzeitig abnimmt. Der anfängliche ORR-Aktivitätsverlust kann daher nicht ausschließlich durch eine Verringerung der zugänglichen Pt-Oberfläche erklärt werden. Vielmehr weisen die gegenläufigen Entwicklungen auf Veränderungen der Pt-Oberflächenstruktur oder der Verteilung katalytisch unterschiedlich aktiver Oberflächenplätze hin. Nach 2.000 Zyklen bleibt die spezifische Aktivität annähernd konstant, während die ECSA weiter abnimmt. In dieser späteren Phase wird der weitere Verlust der flächenbezogenen ORR-Aktivität somit vor allem durch die abnehmende elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche bestimmt.

Insgesamt weist Pr1203.1 eine mäßige ECSA und einen deutlichen Aktivitätsverlust während der AST-Beanspruchung auf. Die RDE-Ergebnisse allein erlauben jedoch keine eindeutige Zuordnung des ECSA-Verlusts zu einem bestimmten Degradationsmechanismus. Hierfür ist eine gemeinsame Auswertung mit den morphologischen Untersuchungen erforderlich.

RDE-Ergebnisse der Probe Pr1203.1 (Repro 2)

Die Wiederholungsmessung der Probe Pr1203.1 zeigt eine sehr hohe elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche, jedoch nahezu keine auswertbare ORR-Aktivität (Abb. 22).

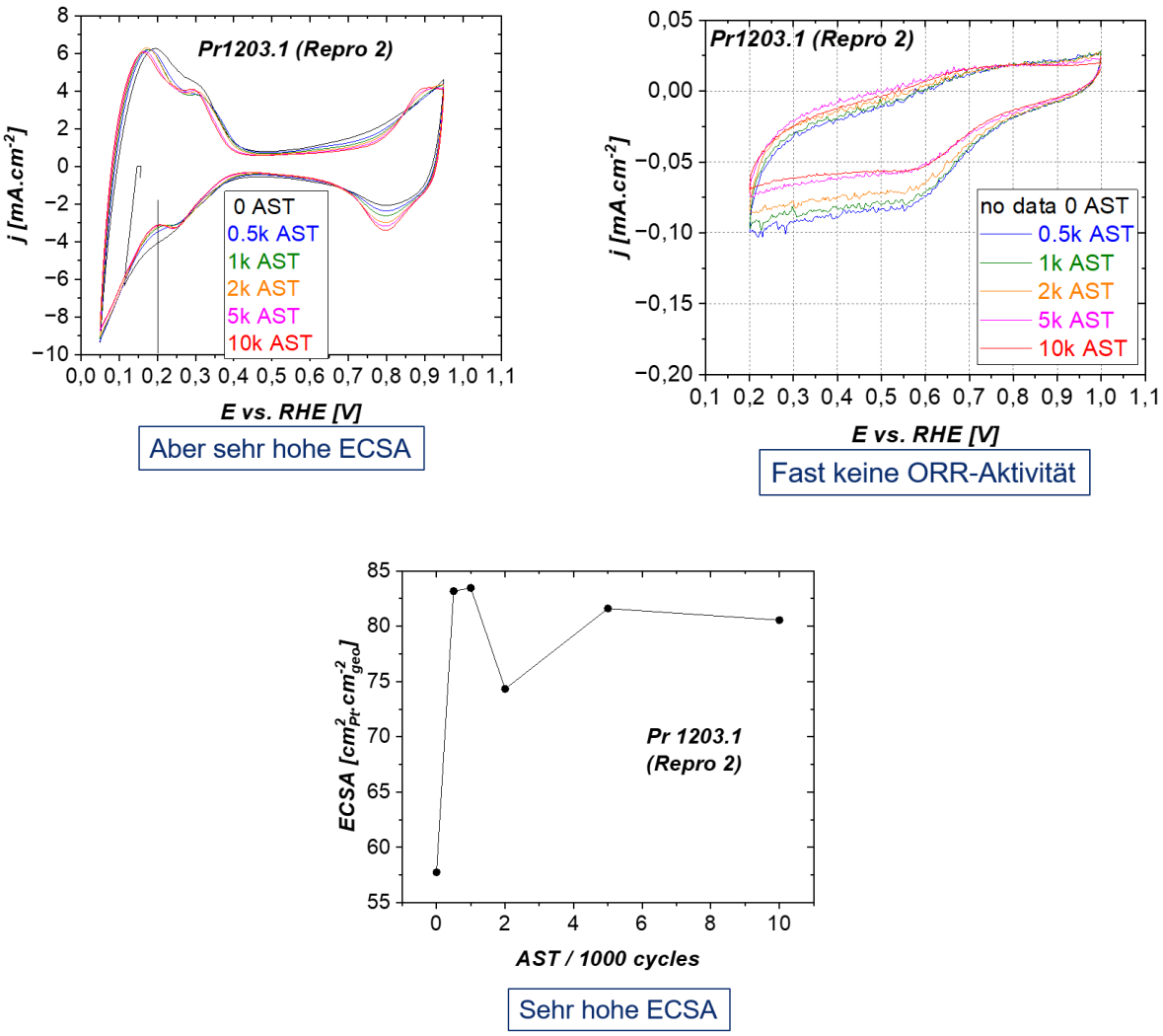


Abbildung 22: Elektrochemische Charakterisierung der Probe Pr1203.1 in der Wiederholungsmessung (Repro 2) während der AST-Beanspruchung: (a) ORR-Polarisationskurven nach 500, 1.000, 2.000, 5.000 und 10.000 AST-Zyklen, (b) zyklische Voltammogramme vor dem AST sowie nach 500, 1.000, 2.000, 5.000 und 10.000 Zyklen und (c) Entwicklung der flächenbezogenen elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche (ECSA). Für den Ausgangszustand vor dem AST liegen keine ORR-Daten vor.

Für den Ausgangszustand vor Beginn des AST liegen keine ORR-Daten vor. Die nach 500 bis 10.000 AST-Zyklen aufgenommenen Polarisationskurven weisen keinen deutlich ausgeprägten, für die Sauerstoffreduktion charakteristischen Verlauf mit erkennbarem Diffusionsgrenzstrom auf. Eine belastbare Bestimmung des kinetischen Stroms sowie der spezifischen und massenspezifischen ORR-Aktivität war daher nicht möglich.

Demgegenüber zeigen die zyklischen Voltammogramme deutlich ausgeprägte Signale der unterpotentialen Wasserstoffadsorption und -desorption Hupd. Die hohe berechnete ECSA ergibt sich aus der Integration dieser Hupd-Peaks. Die hierfür erforderlichen Protonen werden durch den 0,1 M $HClO_4$-Elektrolyten bereitgestellt. Das auf der Elektrode vorhandene Nafion-Ionomer ermöglicht zusätzlich den Protonentransport zu den

elektronisch angebundenen Pt-Nanodrähten. Die große Hupd-Ladung zeigt somit, dass ein erheblicher Anteil der Pt-Oberfläche für Protonen zugänglich und elektrochemisch kontaktiert ist. Sie belegt jedoch nicht, dass dieselben Pt-Bereiche auch ausreichend mit gelöstem Sauerstoff versorgt werden.

Die aus den Hupd-Peaks bestimmte ECSA beträgt im Ausgangszustand etwa 58 $cm^2Pt\ cm^{-2}$ und steigt nach 500 beziehungsweise 1.000 AST-Zyklen auf ungefähr 83 $cm^2Pt\ cm^{-2}$ an. Nach 2.000 Zyklen wird vorübergehend ein niedrigerer Wert von etwa 74 $cm^2Pt\ cm^{-2}$ gemessen. Anschließend steigt die ECSA wieder auf etwa 82 $cm^2Pt\ cm^{-2}$ nach 5.000 Zyklen und beträgt nach 10.000 Zyklen noch ungefähr 81 $cm^2Pt\ cm^{-2}$. Nach der anfänglichen Aktivierung ist somit kein kontinuierlicher Verlust der für die Wasserstoffadsorption zugänglichen Pt-Oberfläche erkennbar.

Die Diskrepanz zwischen der hohen Hupd-ECSA und der nahezu fehlenden ORR-Aktivität deutet auf eine starke Einschränkung des Sauerstofftransports hin. Wahrscheinlich blockiert beziehungsweise begrenzt die geschlossene Au-Rückelektrode die Transportwege des im 0,1 M $HClO_4$-Elektrolyten gelösten Sauerstoffs zu den Pt-Nanodrähten. Während die Protonen über den Elektrolyten und das hydratisierte Nafion-Ionomer zu den Pt-Oberflächen transportiert werden können, benötigt die ORR zusätzlich eine ausreichende Zufuhr des gelösten Sauerstoffs. Die Au-Rückelektrode kann deshalb eine hohe, aus der Hupd-Ladung bestimmte ECSA bei gleichzeitig sehr geringer gemessener ORR-Aktivität erklären.

Eine eindeutige Bestätigung dieser Interpretation erfordert Vergleichsmessungen mit einer geöffneten, porösen oder entfernten Au-Rückelektrode beziehungsweise eine ergänzende Untersuchung der Sauerstofftransportwege innerhalb der Probe.

RDE-Ergebnisse der Probe Pr1203.3 (Probe 1 und Probe 2)

Für die Probe Pr1203.3 wurden zwei separate Teilproben elektrochemisch untersucht (Abb. 23).

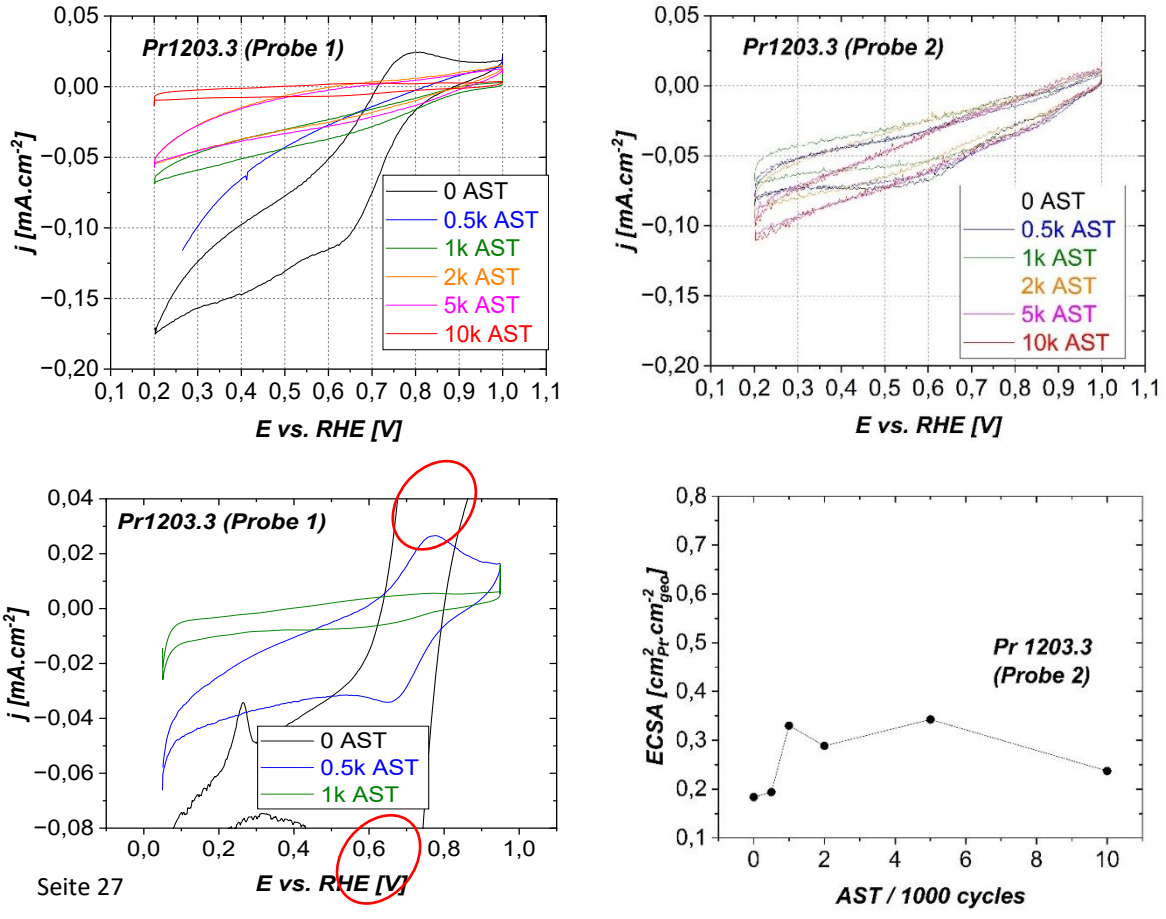


Abbildung 23: Elektrochemische Charakterisierung der Probe Pr1203.3 anhand zweier Teilproben während der AST-Beanspruchung: (a) ORR-Polarisationskurven von Probe 1, (b) ORR-Polarisationskurven von Probe 2, (c) zyklische Voltammogramme von Probe 1 bis 1.000 AST-Zyklen, (d) zyklische Voltammogramme von Probe 2 bis 10.000 AST-Zyklen und (e) Entwicklung der flächenbezogenen elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche (ECSA) von Probe 2. Die markierten Bereiche in den ersten CVs zeigen zusätzliche Oxidations- und Reduktionsprozesse, die adsorbierten, die Pt-Oberfläche vergiftenden Spezies zugeordnet werden.

Die ORR-Polarisationskurven beider Proben zeigen keinen typischen Verlauf mit eindeutigem kinetischem Bereich und ausgeprägtem Diffusionsgrenzstrom. Bei Probe 1 nimmt der gemessene kathodische Strom mit fortschreitender AST-Beanspruchung deutlich ab und liegt nach 2.000 bis 10.000 Zyklen nahezu bei null. Auch bei Probe 2 bleiben die Stromdichten über den gesamten untersuchten Potentialbereich sehr gering. Eine belastbare Bestimmung des kinetischen Stroms sowie der spezifischen und massenspezifischen ORR-Aktivität war daher für beide Proben nicht möglich.

Die ersten zyklischen Voltammogramme weisen zusätzliche Oxidations- und Reduktionssignale auf, die nicht den für eine saubere Pt-Oberfläche typischen Hupd- und Pt-Oxid-Signalen entsprechen. Diese Redoxprozesse werden adsorbierten, die Pt-Oberfläche vergiftenden Spezies zugeordnet. Bei Probe 1 sind die zusätzlichen Signale im Ausgangszustand besonders stark ausgeprägt. Nach 500 AST-Zyklen ist ihre Intensität bereits deutlich reduziert; nach 1.000 Zyklen sind sie weitgehend verschwunden. Dies weist auf eine schrittweise elektrochemische Oxidation, Reduktion beziehungsweise Desorption der Pt-Gift-Adsorbate während der Potentialzyklen hin.

Ein vergleichbares Verhalten zeigt Probe 2. Im Ausgangszustand treten deutliche anodische und kathodische Redoxsignale im mittleren bis hohen Potentialbereich auf. Bereits nach 500 AST-Zyklen sind diese Signale stark abgeschwächt. Die nachfolgenden CVs weisen einen ähnlichen Verlauf auf und zeigen nur noch vergleichsweise geringe Veränderungen. Die AST-Behandlung führt somit zunächst zu einer elektrochemischen Reinigung beziehungsweise Freilegung zuvor durch Adsorbate blockierter Pt-Oberflächen.

Die für Probe 2 aus dem Hupd-Bereich berechnete flächenbezogene ECSA ist insgesamt sehr niedrig. Sie steigt von anfänglich etwa 0,18–0,19 $cm^2_{Pt}\ cm^{-2}geo$ auf ungefähr 0,25 $cm^2_{Pt}\ cm^{-2}geo$ nach 1.000 AST-Zyklen. Nach einem zwischenzeitlichen Rückgang auf etwa 0,29 $cm^2_{Pt}\ cm^{-2}geo$ nach 2.000 Zyklen wird nach 5.000 Zyklen mit ungefähr 0,34 $cm^2_{Pt}\ cm^{-2}geo$ der höchste Wert erreicht. Nach 10.000 Zyklen sinkt die ECSA auf etwa 0,24 $cm^2_{Pt}\ cm^{-2}geo$. Der anfängliche Anstieg ist mit der Entfernung der Pt-Gift-Adsorbate und der dadurch verbesserten Zugänglichkeit der Pt-Oberfläche vereinbar. Aufgrund der Überlagerung durch die zusätzlichen Redoxprozesse ist insbesondere der Ausgangswert jedoch mit erhöhter Unsicherheit verbunden. Für Probe 1 wurde wegen der stark ausgeprägten Redoxsignale keine belastbare ECSA bestimmt.

Die fehlende auswertbare ORR-Aktivität trotz nachweisbarer Hupd-Signale deutet zusätzlich auf eine unzureichende Versorgung der Pt-Nanodrähte mit gelöstem Sauerstoff hin. Wahrscheinlich schränkt die Au-Rückelektrode den Sauerstofftransport aus dem O_2-gesättigten 0,1-M-$HClO_4$-Elektrolyten zu den Pt-Nanodrähten stark ein. Protonen können die Pt-Oberflächen dagegen über den Elektrolyten und das hydratisierte Nafion-Ionomer erreichen. Dadurch können Hupd-Signale und eine messbare ECSA auftreten, obwohl unter den angewandten Bedingungen nahezu keine ORR-Aktivität erfasst wird.

RDE-Ergebnisse der Probe Pr1050.2 (Probe 1 und Probe 2)

Für Pr1050.2 wurden zwei Teilproben elektrochemisch charakterisiert, die ein deutlich unterschiedliches ORR-Verhalten zeigen (Abb. 24).

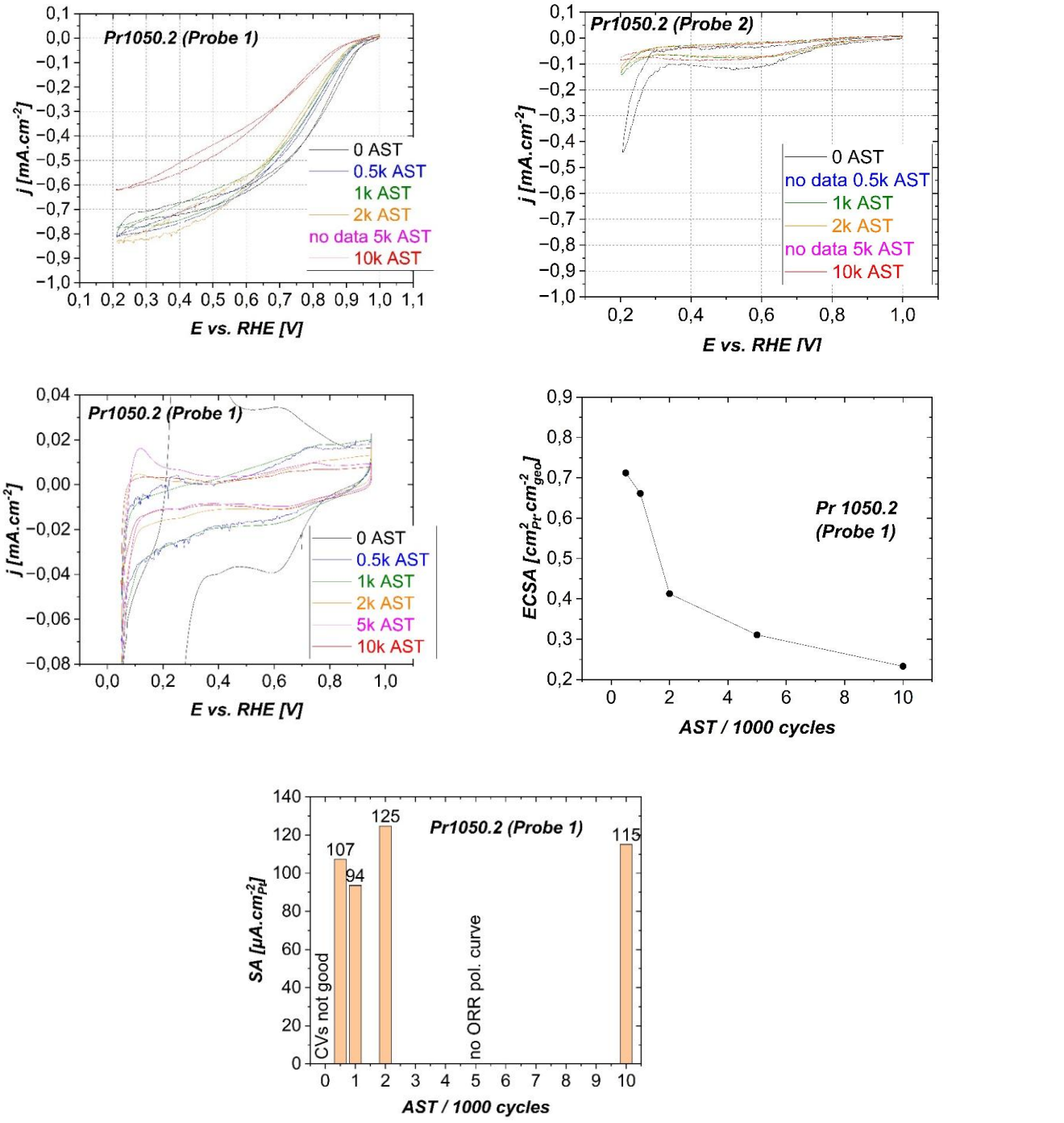


Abbildung 24: Elektrochemische Charakterisierung der Probe Pr1050.2 anhand zweier Teilproben während der AST-Beanspruchung: (a) ORR-Polarisationskurven von Probe 1, (b) ORR-Polarisationskurven von Probe 2, (c) zyklische Voltammogramme von Probe 1, (d) Entwicklung der flächenbezogenen elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche (ECSA) von Probe 1 und (e) spezifische ORR-Aktivität von Probe 1. Das erste CV von Probe 1 zeigt zusätzliche Oxidations- und Reduktionsprozesse, die Pt-Gift-Adsorbaten zugeordnet werden. Für Probe 1 liegen bei 5.000 AST-Zyklen und für Probe 2 bei 500 und 5.000 AST-Zyklen keine ORR-Daten vor.

Probe 1 weist ausgeprägte ORR-Polarisationskurven mit einem erkennbaren kinetischen beziehungsweise gemischt kontrollierten Bereich und einem Grenzstrom von anfänglich etwa −0,8 mA cm^{-2} auf. Mit fortschreitender AST-Beanspruchung nimmt der Betrag des gemessenen Stroms ab. Nach 10.000 Zyklen beträgt der Grenzstrom nur noch ungefähr −0,6 mA cm^{-2}. Für 5.000 AST-Zyklen liegen keine ORR-Daten vor.

Das erste zyklische Voltammogramm von Probe 1 zeigt starke zusätzliche Oxidations- und Reduktionsprozesse, die nicht dem typischen Verhalten einer sauberen Pt-Oberfläche entsprechen. Diese Signale werden adsorbierten, die Pt-Oberfläche vergiftenden Spezies zugeordnet. Bereits nach 500 AST-Zyklen sind die zusätzlichen Redoxsignale weitgehend verschwunden. Dies ist mit einer elektrochemischen Oxidation, Reduktion beziehungsweise Desorption der Pt-Gift-Adsorbate und einer teilweisen Freilegung der Pt-Oberfläche vereinbar. Aufgrund der starken Überlagerung der Hupd-Region war für den Ausgangszustand keine belastbare ECSA-Auswertung möglich.

Nach der anfänglichen elektrochemischen Reinigung beträgt die aus der Hupd-Ladung bestimmte ECSA nach 500 AST-Zyklen etwa 0,71 $cm^2_{Pt}\ cm^{-2}_{geo}$. Sie nimmt anschließend kontinuierlich auf ungefähr 0,66, 0,41, 0,31 und 0,23 $cm^2_{Pt}\ cm^{-2}_{geo}$ nach 1.000, 2.000, 5.000 beziehungsweise 10.000 Zyklen ab. Gegenüber dem ersten auswertbaren Wert nach 500 Zyklen entspricht dies einem ECSA-Verlust von etwa 68 %. Die Ergebnisse zeigen somit einen deutlichen Verlust der für Protonen zugänglichen und elektrochemisch angebundenen Pt-Oberfläche.

Die spezifische ORR-Aktivität von Probe 1 beträgt 107 µA cm^{-2}_{Pt} nach 500 Zyklen und 94 µA cm^{-2}_{Pt} nach 1.000 Zyklen. Nach 2.000 Zyklen steigt sie auf 125 µA cm^{-2}_{Pt} und beträgt nach 10.000 Zyklen noch 115 µA cm^{-2}_{Pt}. Ein kontinuierlicher Verlust der auf die verbleibende ECSA normierten spezifischen Aktivität ist daher nicht erkennbar. Aufgrund der niedrigen und stark abnehmenden ECSA sowie der Unsicherheit ihrer Bestimmung sollten die Unterschiede zwischen den einzelnen SA-Werten jedoch vorsichtig interpretiert werden. Die Abnahme des flächenbezogenen ORR-Stroms wird hauptsächlich durch den Verlust der elektrochemisch zugänglichen Pt-Oberfläche bestimmt.

Probe 2 zeigt dagegen keine charakteristische ORR-Polarisationskurve. Abgesehen von einem starken kathodischen Stromanstieg bei niedrigen Potentialen im Ausgangszustand bleiben die gemessenen Stromdichten gering. Ein eindeutiger kinetischer Bereich und ein Diffusionsgrenzstrom sind nicht erkennbar. Für 500 und 5.000 AST-Zyklen liegen keine Messdaten vor. Eine belastbare Bestimmung der spezifischen und massenspezifischen ORR-Aktivität war für Probe 2 nicht möglich.

Die stark unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Teilproben weisen auf eine inhomogene Zugänglichkeit der Pt-Nanodrähte für gelösten Sauerstoff hin. Insbesondere bei Probe 2 scheint die Sauerstoffzufuhr aus dem O_2-gesättigten 0,1-M-$HClO_4$-Elektrolyten zu den Pt-Nanodrähten stark eingeschränkt zu sein. Eine mögliche Ursache ist eine Blockierung der Sauerstofftransportwege durch die Au-Rückelektrode. Die Ergebnisse verdeutlichen damit eine erhebliche Streuung zwischen den beiden Teilproben hinsichtlich der elektrochemischen Anbindung und des Stofftransports.

Schlussfolgerung zu den GSI-Proben der Charge 1

Die RDE-Untersuchungen der GSI-Proben aus Charge 1 zeigen deutliche Unterschiede hinsichtlich der elektrochemisch aktiven Pt-Oberfläche, der ORR-Aktivität und der Reproduzierbarkeit. Von den untersuchten Materialien weist Pr1203.1 grundsätzlich das größte Potenzial auf. Probe 1 erreicht die höchste ORR-Performance bei 0,9 V und eine spezifische ORR-Aktivität von etwa 125 µA $cm^{-2}Pt$, vergleichbar mit Pr1050.2. Gleichzeitig besitzt sie eine moderate ECSA. Während der beschleunigten Alterung nimmt jedoch sowohl die spezifische Aktivität als auch – nach einer anfänglichen Aktivierung – die zugängliche Pt-Oberfläche ab.

Die Wiederholungsmessung von Pr1203.1 zeigt dagegen eine sehr hohe, aus den Hupd-Peaks bestimmte ECSA, aber nahezu keine auswertbare ORR-Aktivität. Die große Hupd-Ladung zeigt, dass Protonen aus dem 0,1-M-$HClO_4$-Elektrolyten über das hydratisierte Nafion-Ionomer einen großen Anteil der elektronisch angebundenen Pt-Oberfläche erreichen können. Die gleichzeitig sehr geringe ORR-Performance deutet darauf hin, dass die Versorgung dieser Pt-Bereiche mit gelöstem Sauerstoff stark eingeschränkt ist. Als mögliche Ursache kommt eine Blockierung der Sauerstofftransportwege durch die Au-Rückelektrode beziehungsweise durch die Probenbefestigung auf der RDE infrage. Aufgrund der großen Abweichung zwischen Probe 1 und der Wiederholungsmessung sind weitere Messungen mit mehreren Teilproben erforderlich.

Pr1203.3 zeigt zwischen den untersuchten Teilproben ein vergleichsweise ähnliches Verhalten, jedoch eine sehr geringe ECSA und nahezu keine auswertbare ORR-Aktivität. In den ersten CVs treten zusätzliche Oxidations- und Reduktionsprozesse auf. Diese Signale sind mit Pt-Gift-Adsorbaten vereinbar, welche die Pt-Oberfläche zunächst blockieren. Ihre deutliche Abnahme während der ersten AST-Zyklen weist auf eine elektrochemische Reinigung beziehungsweise Freilegung der Pt-Oberfläche hin. Trotz dieser Reinigung bleibt die elektrochemisch zugängliche Pt-Oberfläche sehr klein.

Pr1050.2 besitzt ebenfalls eine niedrige ECSA und eine geringe geometrische ORR-Performance, zeigt in Probe 1 jedoch ein besseres ORR-Verhalten als Pr1203.3. Die auf die verbleibende Pt-Oberfläche normierte spezifische Aktivität liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie bei Pr1203.1. Dies zeigt, dass die elektrochemisch zugänglichen Pt-Bereiche grundsätzlich eine relevante intrinsische ORR-Aktivität besitzen. Die Gesamtperformance wird jedoch durch die sehr geringe Pt-Ausnutzung und den während des AST beobachteten ECSA-Verlust begrenzt. Auch bei Pr1050.2 treten im ersten CV zusätzliche Redoxprozesse auf, die während der Potentialzyklen weitgehend verschwinden und mit einer Reinigung der Pt-Oberfläche vereinbar sind. Die stark unterschiedlichen ORR-Ergebnisse der beiden Teilproben verdeutlichen jedoch auch bei diesem Material die unzureichende Reproduzierbarkeit.

Insgesamt zeigen die AST-Untersuchungen zwischen 0,4 und 1,0 V gegen RHE bei 1 V s^{-1} zwei unterschiedliche Entwicklungen: Bei Pr1203.1 wird nach einer anfänglichen Aktivierung eine Alterung mit abnehmender ECSA und ORR-Aktivität beobachtet. Bei Pr1203.3 und Pr1050.2 dominieren während der ersten Zyklen zunächst Reinigungsprozesse, durch die zusätzliche Redoxsignale abnehmen und zuvor blockierte Pt-Bereiche teilweise freigelegt werden.

Die Ergebnisse der Charge 1 werden wesentlich durch die Probenpräparation und den Stofftransport beeinflusst. Das Aufkleben der dünnen Proben mit einer Ionomerdispersion auf die Glaskohlenstoff-RDE ist schwierig und kann zu Unterschieden in der elektrischen Kontaktierung, der Benetzung und der Sauerstoffzugänglichkeit führen. Für eine belastbare Bewertung sind daher mehrere Teilproben, eine reproduzierbare Befestigung sowie Vergleichsmessungen mit geöffneter, poröser oder entfernter Au-Rückelektrode erforderlich.

Unter den bisher untersuchten Proben bleibt Pr1203.1 der aussichtsreichste Kandidat. Vor einer abschließenden Materialauswahl müssen jedoch die Reproduzierbarkeit bestätigt und der Sauerstofftransport zu den Pt-Nanodrähten verbessert werden. Die RDE-Messungen dienen dabei als Vorauswahlmethode; die tatsächliche Eignung der Nanodrahtstrukturen muss anschließend durch In-situ-Messungen in einer PEM-Brennstoffzelle bewertet werden.

Proben von GSI (Charge 2)

Tabelle 3: Präparationsdetails und elektrochemische Rangfolge der mittels RDE untersuchten Pt-Nanodrahtproben aus der GSI-Charge 2. Alle Proben wurden auf einer Freudenberg-Gasdiffusionslage hergestellt; die Pt-Beladung wurde nicht bestimmt.

GSI-Probe	Sputtern der PC-Grobseite	Rückelektrode (BE)	MPL gesputtert	ORR-Rang	ECSA-Rang	Anordnung / Besonderheit
1058.2	Pt (3×)	nein	nein	**4**	**4**	Freudenberg H23C8 GDS als Substrat
1059.1	Au (1×)	nein	nein	**3**	**3**	Freudenberg H23C8 GDS als Substrat
1059.2	Au (1×)	Au-BE	nein	**1**	**1**	Freudenberg H23C8 GDS als Substrat
1060.2	Pt (1×)	Pt-BE	Pt (1×)	**2**	**2**	Pt-BE der Pt-besputterten MPL zugewandt

RDE-Ergebnisse der vielversprechenden Proben aus GSI-Charge 2

Auf Grundlage des RDE-Screenings werden im Folgenden ausschließlich die drei vielversprechendsten Proben Pr1059.1, Pr1059.2 und Pr1060.2 (Abb. 25) diskutiert. Im Unterschied zu Charge 1 wurden die Proben vor den RDE-Messungen in 1 M H_2SO_4 vorgelaugt, um mögliche Giftadsorbate von der Pt-Oberfläche zu entfernen. Da die Pt-Beladungen nicht bestimmt wurden, ist keine Bewertung der massenspezifischen ORR-Aktivität möglich. Der Vergleich erfolgt daher anhand des geometrischen ORR-Stroms bei 0,9 V, der flächenbezogenen ECSA und der spezifischen ORR-Aktivität.

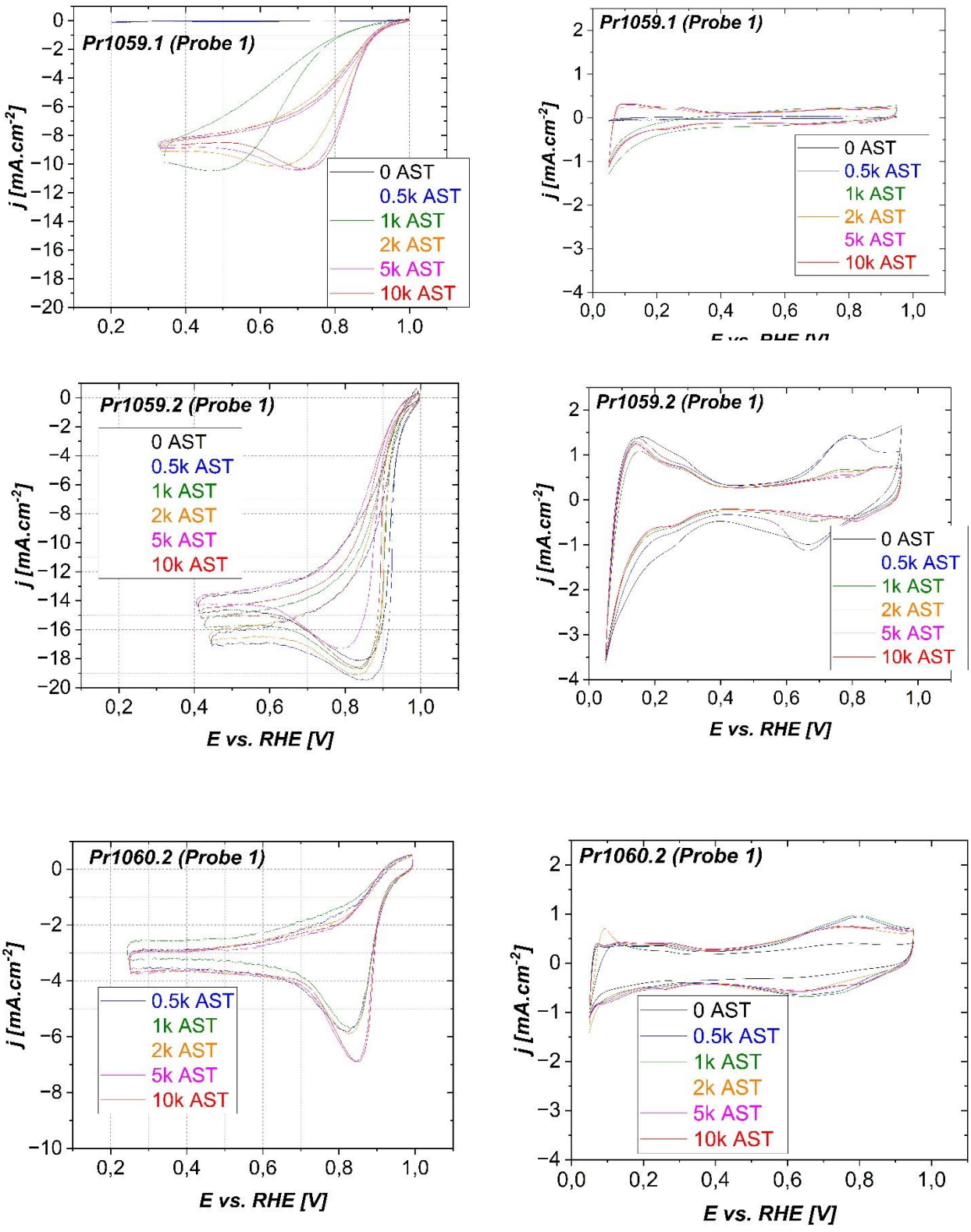


Abbildung 25: RDE-Charakterisierung der ausgewählten Pt-Nanodrahtproben aus GSI-Charge 2 während der beschleunigten Alterung: (a - ORR, b - CV) Pr1059.1 mit Au-besputterter grober PC-Seite ohne Au-Rückelektrode, (c - ORR, d - CV) Pr1059.2 mit Au-besputterter grober PC-Seite und zusätzlicher Au-Rückelektrode sowie

(e - ORR, f - CV) Pr1060.2 mit Pt-besputterter grober PC-Seite, Pt-Rückelektrode und Pt-besputterter MPL. Dargestellt sind die ORR-Polarisationskurven (a, c, e) und die zyklischen Voltammogramme (b, d, f) vor beziehungsweise nach 500, 1.000, 2.000, 5.000 und 10.000 AST-Zyklen. Die AST-Behandlung erfolgte zwischen 0,4 und 1,0 V gegen RHE bei 1 V s^{-1}. Für Pr1060.2 liegt keine ORR-Polarisationskurve vor Beginn des AST vor.

Diskussion (Abb. 26)

Pr1059.1 wurde durch einmaliges Au-Sputtern auf der groben Seite der PC-Membran hergestellt. Eine zusätzliche Au-Rückelektrode sowie eine Pt-Sputterschicht auf der MPL wurden nicht eingesetzt. Die Probe besitzt im Ausgangszustand eine vergleichsweise kleine ECSA und eine geringe ORR-Aktivität. Während der ersten 1.000 bis 2.000 AST-Zyklen wird jedoch eine deutliche elektrochemische Aktivierung beobachtet. Die ECSA steigt zunächst von etwa 2–3 auf ungefähr 12 $cm^2Ptcm^{-2}geo$ und stabilisiert sich anschließend bei etwa 9–10 $cm^2Pt\ cm^{-2}geo$. Gleichzeitig erhöht sich der geometrische ORR-Strom bei 0,9 V auf ungefähr 1,1–1,2 mA cm^{-2}. Ab 2.000 AST-Zyklen bleibt die spezifische Aktivität mit etwa 140–150 µA $cm^{-2}Pt$ weitgehend konstant. Die Probe zeigt somit eine anfängliche Aktivierungsphase, erreicht aber insgesamt eine deutlich geringere ORR-Performance als Pr1059.2.

Pr1059.2 besitzt ebenfalls eine einmalig mit Au besputterte grobe PC-Seite, zusätzlich jedoch eine galvanisch abgeschiedene Au-Rückelektrode. Diese Probe zeigt innerhalb der Charge 2 die höchste ECSA und die beste ORR-Performance. Die ECSA beträgt im Ausgangszustand etwa 47 $cm^2Pt\ cm^{-2}geo$, nimmt während der ersten 1.000 AST-Zyklen auf ungefähr 30 $cm^2Pt\ cm^{-2}geo$ ab und bleibt anschließend bis 10.000 Zyklen annähernd konstant. Die ausgeprägten Hupd- und Pt-Oxid-Signale in den CVs bestätigen die vergleichsweise große elektrochemisch zugängliche Pt-Oberfläche.

Der geometrische ORR-Strom bei 0,9 V beträgt für Pr1059.2 anfänglich etwa 15 mA cm^{-2} und erreicht nach 500 AST-Zyklen ungefähr 18 mA cm^{-2}. Nach 1.000 und 2.000 Zyklen werden noch etwa 13–14 mA cm^{-2} erreicht. Nach 5.000 Zyklen fällt der Wert auf ungefähr 4 mA cm^{-2}, bevor er nach 10.000 Zyklen wieder auf etwa 6 mA cm^{-2} ansteigt. Auch die spezifische Aktivität erreicht mit bis zu ungefähr 500 µA $cm^{-2}Pt$ die höchsten Werte der untersuchten Charge-2-Proben. Da die ECSA nach 1.000 Zyklen nahezu konstant bleibt, während die ORR-Aktivität stärker variiert, können diese Änderungen nicht ausschließlich durch einen Verlust der zugänglichen Pt-Oberfläche erklärt werden. Veränderungen der Pt-Oberfläche, des Sauerstofftransports oder der elektrischen Kontaktierung könnten hierzu beitragen. Die teilweise Erholung nach 10.000 Zyklen sollte aufgrund der fehlenden Wiederholungsmessungen vorsichtig interpretiert werden.

Pr1060.2 wurde auf der einmalig mit Pt besputterten groben Seite der PC-Membran hergestellt. Zusätzlich wurden eine Pt-Rückelektrode abgeschieden und die MPL einmal mit Pt besputtert. Für den Ausgangszustand liegt keine ORR-Polarisationskurve vor. Nach 500 AST-Zyklen zeigt die Probe jedoch reproduzierbare ORR-Kurven, die sich bis 10.000 Zyklen nur geringfügig verändern. Der geometrische ORR-Strom bei 0,9 V liegt über diesen Zeitraum bei ungefähr 2 mA cm^{-2}.

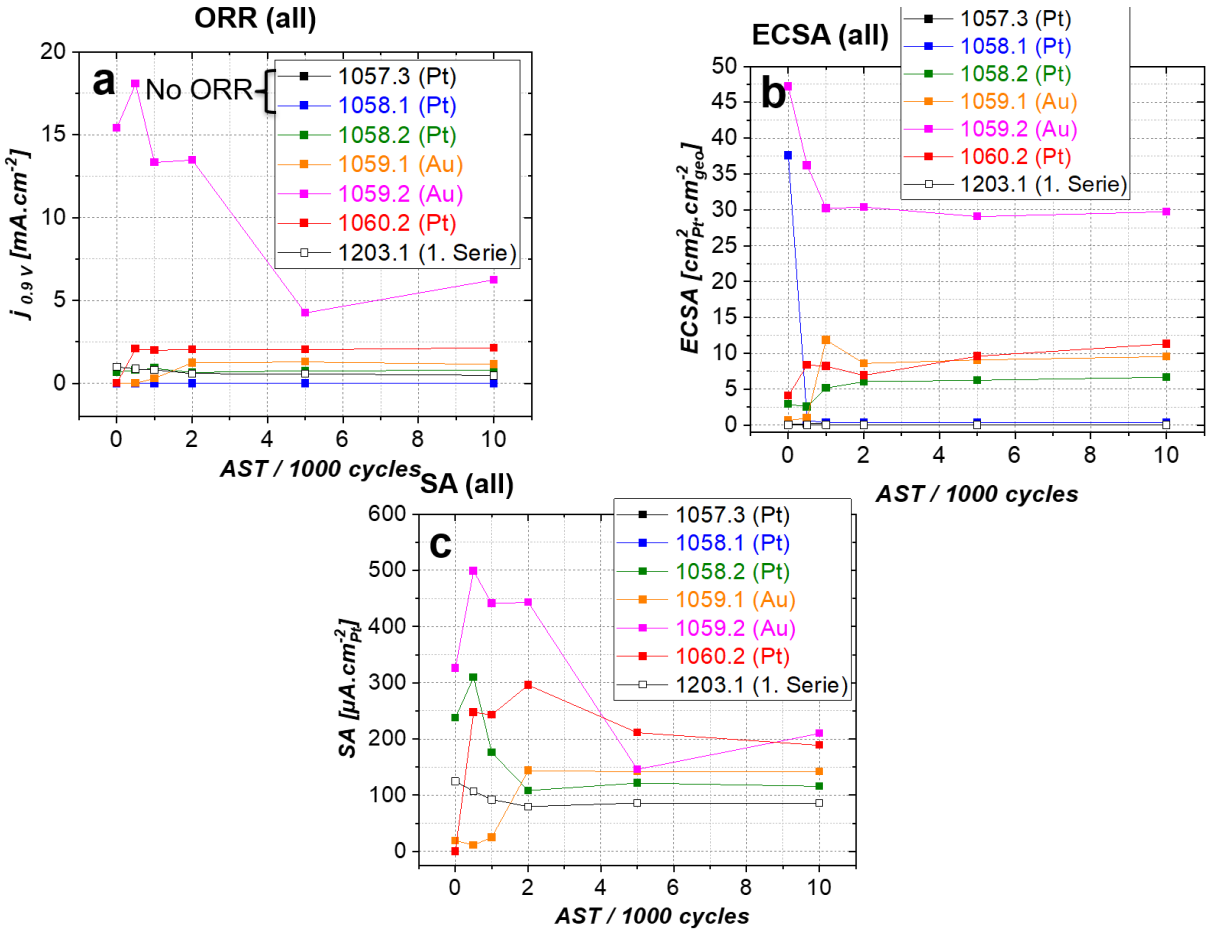


Abbildung 26: Vergleich der vielversprechendsten Pt-Nanodrahtproben aus GSI-Charge 2 (inkl. Probe 1203.1 aus GSI-Charge 1) während der AST-Beanspruchung: (a) flächenbezogene elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche (ECSA), (b) Betrag des geometrischen ORR-Stroms bei 0,9 V gegen RHE und (c) spezifische ORR-Aktivität von Pr1059.1, Pr1059.2 und Pr1060.2. Pr1059.2 erreicht die höchsten Werte für alle drei Bewertungsgrößen, während Pr1060.2 eine vergleichsweise stabile geometrische ORR-Aktivität zeigt.

Die ECSA von Pr1060.2 beträgt nach 500 beziehungsweise 1.000 Zyklen etwa 8 $cm^2Ptcm^{-2}geo$. Nach einem vorübergehenden Rückgang nach 2.000 Zyklen steigt sie auf ungefähr 9,5 $cm^2Pt\ cm^{-2}geo$ nach 5.000 Zyklen und etwa 11 $cm^2Pt\ cm^{-2}geo$ nach 10.000 Zyklen. Gleichzeitig nimmt die spezifische Aktivität von ungefähr 240–300 auf etwa 190 µA $cm^{-2}Pt$ ab. Die weitgehend konstante geometrische ORR-Aktivität bei steigender ECSA führt somit rechnerisch zu einer Abnahme der auf die Pt-Oberfläche normierten spezifischen Aktivität. Insgesamt weist Pr1060.2 eine niedrigere Aktivität als Pr1059.2, jedoch eine vergleichsweise stabile ORR-Performance während der AST-Beanspruchung auf.

Nach 10.000 AST-Zyklen ergibt sich für alle drei Bewertungsgrößen die Rangfolge Pr1059.2 > Pr1060.2 > Pr1059.1. Der direkte Vergleich von Pr1059.1 und Pr1059.2 ist besonders aufschlussreich, da beide Proben eine Au-Sputterschicht auf der groben PC-Seite besitzen und sich hauptsächlich durch die zusätzliche Au-Rückelektrode von Pr1059.2 unterscheiden. Die deutlich höhere ECSA und ORR-Aktivität von Pr1059.2 legen

nahe, dass die Au-Rückelektrode die elektrische Anbindung und die Nutzung der Pt-Nanodrähte verbessert. Zur eindeutigen Bestätigung sind jedoch Wiederholungsmessungen mit mehreren Teilproben erforderlich.

Pr1059.2 stellt damit den aussichtsreichsten Kandidaten der Charge 2 für weiterführende PEMFC-Untersuchungen dar. Pr1060.2 ist aufgrund ihrer stabilen ORR-Performance eine relevante Vergleichsprobe mit Pt-basierter Rückelektrodenkonfiguration. Pr1059.1 dient als wichtige Referenz zur Bewertung des Einflusses der Au-Rückelektrode.

Kurze Schlussfolgerung – Charge 2 mit Pr1203.1 aus Charge 1

- Charge 2 zeigt gegenüber Pr1203.1 aus Charge 1 eine deutliche Verbesserung der elektrochemischen Kenngrößen j0,9,V, ECSA und spezifische ORR-Aktivität. Die Rangfolge lautet:
- Pr1059.2 > Pr1060.2 > Pr1059.1 > Pr1058.2 > Pr1203.1.
- ORR-Aktivität, ECSA und spezifische Aktivität zeigen eine weitgehend übereinstimmende Bewertung. Pr1059.2 ist die vielversprechendste Probe.
- Die AST-Ergebnisse von Charge 1 deuten auf eine anfängliche Reinigung der Pt-Oberfläche von Giftadsorbaten hin. Daher wurden die Proben ab Charge 2 vor den RDE-Messungen in 1 M H_2SO_4 vorgelaugt.
- Die Befestigung der Proben mit einer Ionomerdispersion auf der Glaskohlenstoff-RDE ist schwierig und beeinträchtigt die Reproduzierbarkeit. Für belastbare Ergebnisse sind daher mehrere Teilproben und Wiederholungsmessungen erforderlich.
- Die RDE-Untersuchungen dienen als Vorauswahl. Die vielversprechendsten Proben müssen anschließend unter realitätsnahen Bedingungen in einer PEMFC validiert werden.
- Charge 3 wurde von GSI hergestellt und am ZBT mittels RDE untersucht. Eine ausgewählte Probe (Pr1063.1) wurde zusätzlich erstmals in einer PEMFC getestet (siehe AP 6).

Proben von GSI (Charge 3)

Tabelle 4: Präparationsdetails und elektrochemische RDE-Ergebnisse der Pt-Nanodrahtproben aus GSI-Charge 3. Angegeben sind die Probenkonfiguration, die Bedingungen der Pt-Elektroabscheidung, die ORR-Rangfolge, die geometrische ORR-Stromdichte bei 0,9 V gegen RHE und die ECSA. Die für den PEMFC-Test ausgewählte Probe ist zusätzlich gekennzeichnet.

GSI-Probe	Ätzzeit [min]	Sputtern der PC-Grobseite	Rückelektrode (BE)	MPL gesputtert	CV-Zyklen der Elektroabscheidung	ORR-Rang	j bei 0,9 V [mA cm⁻²]	ECSA [cm²Pt cm⁻²geo]
1053.2	**3,5**	**Au (1×)**	**ja, Au**	**nein**	**250 bei 100 mV s⁻¹**	**1**	**6,289**	**68,3 (neu); 143,2 (500 Zyklen)**
1054.1	6	Au (1×)	ja, Au	nein	93 bei 100 mV s⁻¹; 25 bei 10 mV s⁻¹	–	0	–
1056.3	3	Au (1×)	nein	nein	250 bei 100 mV s⁻¹	–	nicht auf RDE befestigbar	–
1057.2	3	Pt (3×)	nein	nein	250 bei 100 mV s⁻¹	–	nur CV; ECSA ≈ 0	–
1063.1	6	Au (1×)	ja, Au	ja, Au (1×)	350 bei 50 mV s⁻¹	**PEMFC-Test (AP6&AP7)**	keine Daten	keine Daten von RDE
1063.2	**6**	**Pt (1×)**	**nein**	**ja, Pt (1×)**	**384 bei 50 mV s⁻¹**	**2**	**2,291**	**–**

Abbildung 27 fasst die geometrische ORR-Stromdichte bei 0,9 V, die elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche (ECSA) und die spezifische ORR-Aktivität der untersuchten GSI-Proben aus den Chargen 1–3 zusammen.

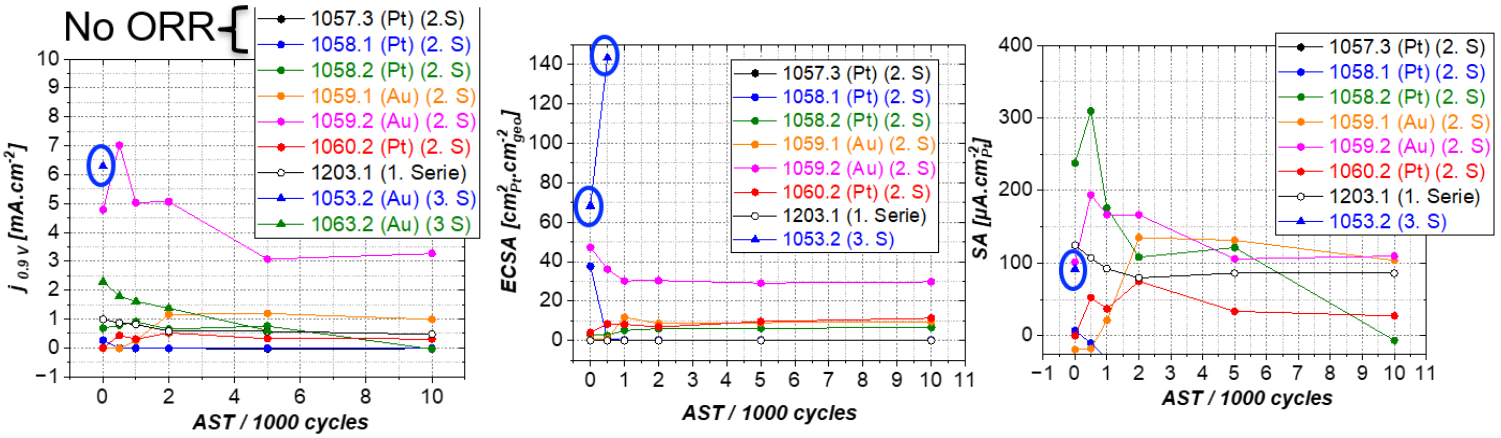


Abbildung 27: Vergleich der elektrochemischen Kenngrößen der Pt-Nanodrahtproben aus den GSI-Chargen 1–3 während der beschleunigten Alterung: (a) geometrische ORR-Stromdichte bei 0,9 V gegen RHE, (b) aus dem Hupd-Bereich bestimmte flächenbezogene elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche (ECSA) und (c) spezifische ORR-Aktivität. Die AST-Behandlung erfolgte zwischen 0,4 und 1,0 V gegen RHE bei 1 V s^{-1} über bis zu 10.000 Zyklen. Für Pr1053.2 liegen die ORR-Aktivität des Ausgangszustands sowie ECSA-Werte vor und nach 500 AST-Zyklen vor; für Pr1063.2 konnte keine belastbare ECSA und damit keine spezifische ORR-Aktivität bestimmt werden. Für Pr1057.3 und Pr1058.1 war keine auswertbare ORR-Aktivität feststellbar.

Insgesamt zeigen die geometrische ORR-Aktivität und die ECSA überwiegend eine vergleichbare Tendenz: Proben mit einer größeren zugänglichen Pt-Oberfläche erreichen in der Regel auch eine höhere geometrische ORR-Aktivität. Die spezifische Aktivität ergänzt diese Bewertung, da sie die ORR-Aktivität auf die elektrochemisch zugängliche Pt-Oberfläche normiert.

Pr1053.2 aus Charge 3 erreicht im Ausgangszustand mit 6,289 mA cm^{-2} die höchste geometrische ORR-Stromdichte der neu untersuchten Proben. Gleichzeitig weist die Probe eine hohe ECSA von 68,3 $cm^2Pt\ cm^{-2}geo$ auf, die nach 500 AST-Zyklen auf 143,2 $cm^2Pt\ cm^{-2}geo$ ansteigt. Dies deutet auf eine ausgeprägte Aktivierung beziehungsweise Freilegung zusätzlicher Pt-Oberfläche während der ersten Potentialzyklen hin. Die spezifische Aktivität des Ausgangszustands beträgt etwa 92 µA $cm^{-2}Pt$. Die hohe geometrische ORR-Aktivität von Pr1053.2 ist daher hauptsächlich auf die große elektrochemisch zugängliche Pt-Oberfläche und weniger auf eine außergewöhnlich hohe intrinsische Pt-Aktivität zurückzuführen. Da keine ORR-Daten nach 500 beziehungsweise weiteren AST-Zyklen vorliegen, kann die Langzeitstabilität dieser Probe noch nicht bewertet werden.

Pr1063.2 erreicht im Ausgangszustand eine geometrische ORR-Stromdichte von 2,291 mA cm^{-2} und stellt damit den zweitbesten Kandidaten aus Charge 3 dar. Die Aktivität nimmt jedoch mit zunehmender AST-Beanspruchung kontinuierlich ab und liegt nach 10.000 Zyklen nahezu bei null. Da für diese Probe keine belastbare ECSA bestimmt wurde, kann nicht unterschieden werden, ob die Abnahme durch einen Verlust der zugänglichen Pt-Oberfläche, eine Verschlechterung der elektrischen Kontaktierung oder Einschränkungen des Sauerstofftransports verursacht wird.

Im Vergleich aller Proben zeigt Pr1059.2 aus Charge 2 weiterhin die beste Kombination aus hoher ORR-Aktivität, großer ECSA und nachgewiesener Aktivität über 10.000 AST-Zyklen. Die Probe erreicht nach 500 Zyklen eine geometrische ORR-Stromdichte von etwa 7 mA cm^{-2}. Anschließend nimmt die Aktivität ab, bleibt nach 10.000 Zyklen mit etwa 3,2 mA cm^{-2} jedoch höher als bei den übrigen vollständig gealterten Proben. Pr1059.1 und Pr1060.2 weisen niedrigere, aber vergleichsweise stabile Aktivitäten auf. Pr1058.2 erreicht während der ersten AST-Zyklen eine hohe spezifische Aktivität, besitzt jedoch aufgrund ihrer kleinen ECSA nur eine geringe geometrische ORR-Performance.

Für Pr1057.3 und Pr1058.1 konnte keine auswertbare ORR-Aktivität bestimmt werden. Besonders bei Pr1058.1 ist trotz einer anfänglich messbaren ECSA keine entsprechende ORR-Performance erkennbar. Dies zeigt, dass eine mittels Hupd bestimmte zugängliche Pt-Oberfläche allein keine ausreichende Sauerstoffversorgung und damit keine ORR-Aktivität belegt. Insgesamt bleibt Pr1059.2 der belastbarste Kandidat, während Pr1053.2 aufgrund ihrer hohen Anfangsaktivität und ECSA besonders vielversprechend ist, jedoch noch durch vollständige AST- und Wiederholungsmessungen validiert werden muss.

- Charge 3 zeigt gegenüber Charge 2 keine eindeutige Verbesserung der ORR-Aktivität bei 0,9 V, der ECSA oder der spezifischen Aktivität. Die Rangfolge lautet:
- Pr1053.2 (Charge 3) ≈ Pr1059.2 (Charge 2) > Pr1063.2 (Charge 3) > Pr1060.2 (Charge 2) > Pr1059.1 (Charge 2) > Pr1058.2 (Charge 2) > Pr1203.1 (Charge 1).
- ORR-Aktivität, ECSA und spezifische Aktivität ergeben eine weitgehend übereinstimmende Bewertung der untersuchten Proben.
- Pr1053.2 weist eine hohe Anfangsaktivität auf, während Pr1059.2 aufgrund der nachgewiesenen Aktivität über 10.000 AST-Zyklen weiterhin der belastbarste Kandidat ist.

- Die RDE-Untersuchungen ermöglichen eine gezielte Vorauswahl der DRAHT-KATH-Kathoden für nachfolgende In-situ-Tests in der PEM-Brennstoffzelle. Die Übertragbarkeit der RDE-Ergebnisse muss durch diese PEMFC-Messungen bestätigt werden.

2.5 Arbeitspaket 5: Herstellung von Cu/Pt Core-Shell Nanodrähten auf GDS (FE1)

Im Rahmen des Projekts konnten erfolgreich Cu-Nanodrahtnetzwerke (Cu-NWNWs) durch Elektroabscheidung hergestellt werden. Da die Entwicklung und Optimierung geeigneter Abscheidungsbedingungen, die Übertragung bzw. Montage der Nanodrahtnetzwerke auf das GDS und insbesondere die Vergrößerung der Elektroabscheidungsfläche von 3 auf 23 cm² einen erheblichen zeitlichen Aufwand erforderten, wird die Herstellung der Cu/Pt-Core-Shell-Nanodrahtnetzwerke im Rahmen einer weiterführenden Masterarbeit durchgeführt.

2.6 Arbeitspaket 6: MEA-Präparation und in situ Charakterisierung (FE2)

Für die In-situ-Untersuchungen stand ausschließlich die Pt-Nanodrahtprobe Pr1063.1 aus GSI-Charge 3 zur Verfügung. Bei ihrer Herstellung wurde die Polycarbonatmembran sechs Minuten geätzt und auf der groben Seite einmal mit Au besputtert. Zusätzlich wurden eine galvanisch abgeschiedene Au-Rückelektrode und eine einmal mit Au besputterte MPL verwendet. Die Pt-Nanodrähte wurden mittels 350 CV-Zyklen bei 50 mV s^{-1} elektrochemisch abgeschieden.

Da die aktive Kathodenfläche lediglich 1 cm² betrug, wurde die Probe in eine PEMFC mit einem Zellformat und einer PEM-Fläche von 25 cm² integriert. Die verbleibende Kathodenfläche wurde mit einer GDL ausgefüllt. Mit dem verfügbaren Probenumfang konnten weder unterschiedliche Pt-Nanodrahtmorphologien und PEM-Typen noch die Heißpressparameter Temperatur, Zeit und Anpresskraft systematisch variiert werden.

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte bei 80 °C und 2,5 bar(abs) unter drei Betriebsbedingungen (Tab. 5).

Tabelle 5: Betriebsbedingungen für die In-situ-Charakterisierung der PEMFC-MEA mit der Pt-Nanodrahtkathode Pr1063.1 vor und nach dem beschleunigten Alterungstest mit 30.000 Dreieckzyklen zwischen 0,40 und 1,00 V bei 1 V s^{-1}.

Pol. Curve	p [bar abs]	t [°C]	λa = λc	RHc [%]	RHa [%]
1 (Peak)	2.5	80	5	70	70
2 (Medium)	2.5	80	3	15	70
3 (Real)	2.5	80	2	0	70
Aging: 30k triangular cycles 0.40 - 1.00 V, 1 V.s^{-1}					
4 (Peak after aging)	2.5	80	5	70	70
5 (Medium after aging)	2.5	80	3	15	70
6 (Real after aging)	2.5	80	2	0	70

Dabei wurden die Gasstöchiometrie und die Kathodenbefeuchtung schrittweise von λ = 5 und 70 % relativer Feuchte bis zu λ =2 und trockener Kathodenzufuhr reduziert. Die Anodenbefeuchtung betrug jeweils 70 %. Nach der anfänglichen Charakterisierung wurde die MEA durch 10.000 Dreieckzyklen zwischen 0,40 und 1,00 V bei 1 V s^{-1} belastet und erneut untersucht.

Die Polarisationskurven zeigen insgesamt eine niedrige PEMFC-Leistung und eine geringe Leerlaufspannung (Abb. 28).

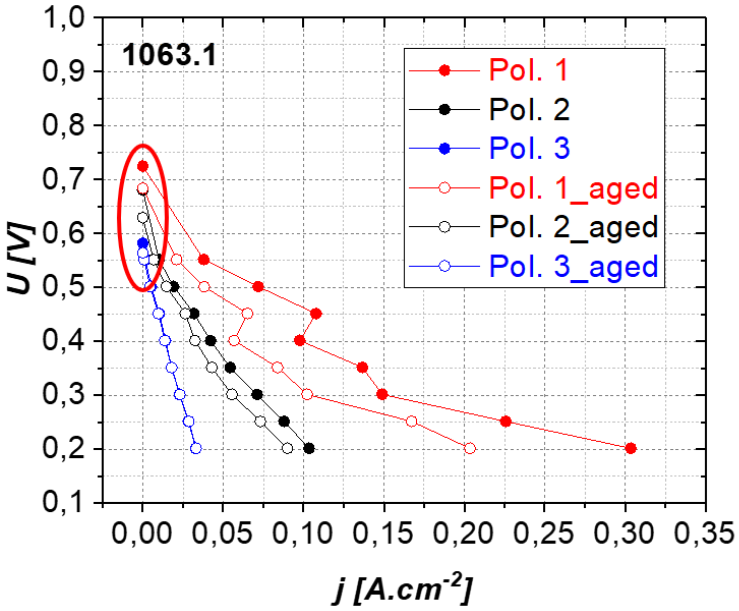


Abbildung 28: Polarisationskurven der PEMFC-MEA mit der Pt-Nanodrahtkathode Pr1063.1 unter den drei in Tabelle 5 definierten Betriebsbedingungen (Pol. 1–3) vor (gefüllte Symbole) und nach (offene Symbole) dem beschleunigten Alterungstest mit 30.000 Dreieckzyklen zwischen 0,40 und 1,00 V bei 1 V s^{-1}.

Unter den günstigsten Betriebsbedingungen wurde vor dem Alterungstest bei 0,20 V eine Stromdichte von ungefähr 0,30 A cm^{-2} erreicht. Nach 10.000 Potenzialzyklen sank dieser Wert auf etwa 0,20 A cm^{-2}. Eine Verringerung der Kathodenbefeuchtung und der Gasstöchiometrie führte zu einer weiteren deutlichen Abnahme der Stromdichte. Nach dem Alterungstest wurde unter allen drei Betriebsbedingungen ein zusätzlicher Leistungsverlust beobachtet.

Gleichzeitig wurde aus dem zyklischen Voltammogramm eine hohe flächenbezogene ECSA von 81,9 cm^2Pt cm^{-2} bestimmt. Ein Mangel an elektrochemisch zugänglicher Pt-Oberfläche kann daher die niedrige Zellleistung allein nicht erklären. Der flächenbezogene 1-kHz-Widerstand lag unter gut befeuchteten Betriebsbedingungen überwiegend bei etwa 11–15 mΩ cm^2. Bei niedriger Kathodenbefeuchtung und kleinen Stromdichten stieg er dagegen auf ungefähr 48–96 mΩ cm^2 an. Dies zeigt den starken Einfluss des Wassermanagements auf die ohmschen Verluste.

Der gemessene H_2-Durchtritt betrug ungefähr 5 mA cm^{-2} und lag damit etwa um den Faktor 2,5 über dem angesetzten Richtwert von 2 mA cm^{-2} für eine 20 µm dicke Nafion-HP-Membran. Da der H_2-Durchtritt über

die gesamte 25-cm²-PEM erfolgt, aber nur eine aktive Kathodenfläche von 1 cm² zur Verfügung steht, wirkt der parasitäre H_2-Oxidationsstrom lokal überproportional stark (Abb. 29). Aus der verwendeten Flächenbetrachtung wurde eine lokale parasitäre Stromdichte in der Größenordnung von 50 mA cm^{-2} abgeschätzt. Da die Au-Basisschicht die lokale Erfassung des H_2-Durchtritts beeinflusst, lässt sich aus dem gemessenen Wert nicht eindeutig auf eine durch die MEA-Kompression veränderte intrinsische Membranpermeabilität schließen.

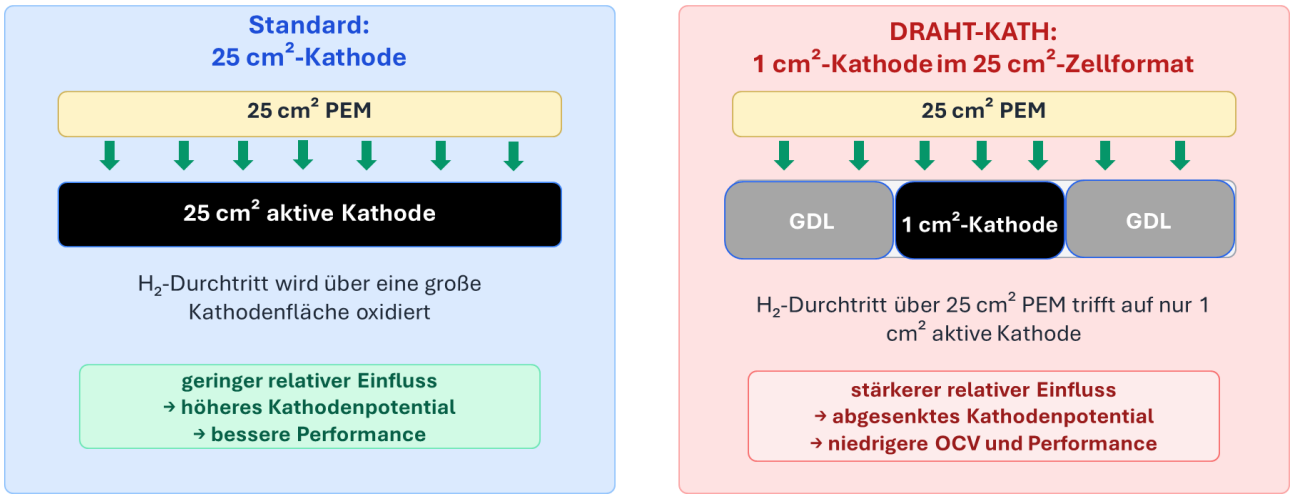


Abbildung 29: Schematische Darstellung des Einflusses des Flächenverhältnisses zwischen PEM und aktiver Kathode auf den relativen H_2-Durchtritt: Vergleich einer Standard-MEA mit 25 cm² aktiver Kathodenfläche (links) und der DRAHT-KATH-MEA mit einer 1 cm² großen Pt-Nanodrahtkathode im 25-cm²-Zellformat (rechts). Bei der DRAHT-KATH-MEA trifft der H_2-Durchtritt durch die gesamte 25-cm²-PEM auf nur 1 cm² aktive Kathodenfläche, wodurch der relative Einfluss des parasitären H_2-Oxidationsstroms zunimmt und Kathodenpotential, OCV und PEMFC-Leistung abgesenkt werden.

Die Kombination aus hoher ECSA (Abb. 30), niedriger Leerlaufspannung (Abb. 17), geringer Leistung und ausgeprägter Abhängigkeit von Gaszufuhr und Befeuchtung deutet darauf hin, dass die Pt-Nanodrähte zwar elektrochemisch zugänglich sind, ihre Nutzung unter PEMFC-Bedingungen jedoch durch Stofftransport- und Integrationseffekte begrenzt wird.

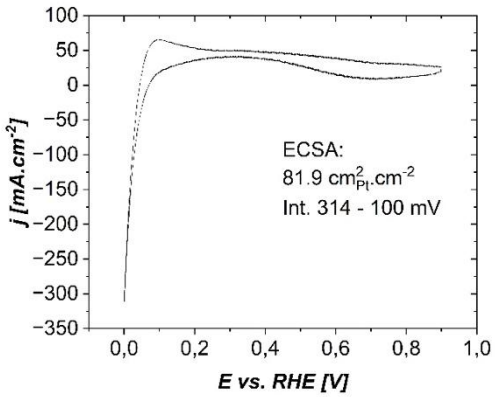


Abbildung 30: Zyklisches Voltammogramm der PEMFC-MEA mit der Pt-Nanodrahtkathode Pr1063.1. Aus der Integration des Hupd-Bereichs zwischen 0,100 und 0,314 V gegen RHE wurde eine flächenbezogene elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche (ECSA) von 81,9 $cm^2Pt\ cm^{-2}$ bestimmt.

Als mögliche Ursachen werden eine eingeschränkte Gaszufuhr durch die Au-Basisschicht, ein erhöhter Protonentransportwiderstand an der Grenzfläche zwischen Kathodenionomer und PEM sowie der über die große PEM-Fläche eingetragene H_2-Durchtritt betrachtet.

Die nach dem Test durchgeführten RFA-Untersuchungen (Abb. 31) zeigten die räumliche Verteilung von Au, Pt und Schwefel als Indikator für das Ionomer.

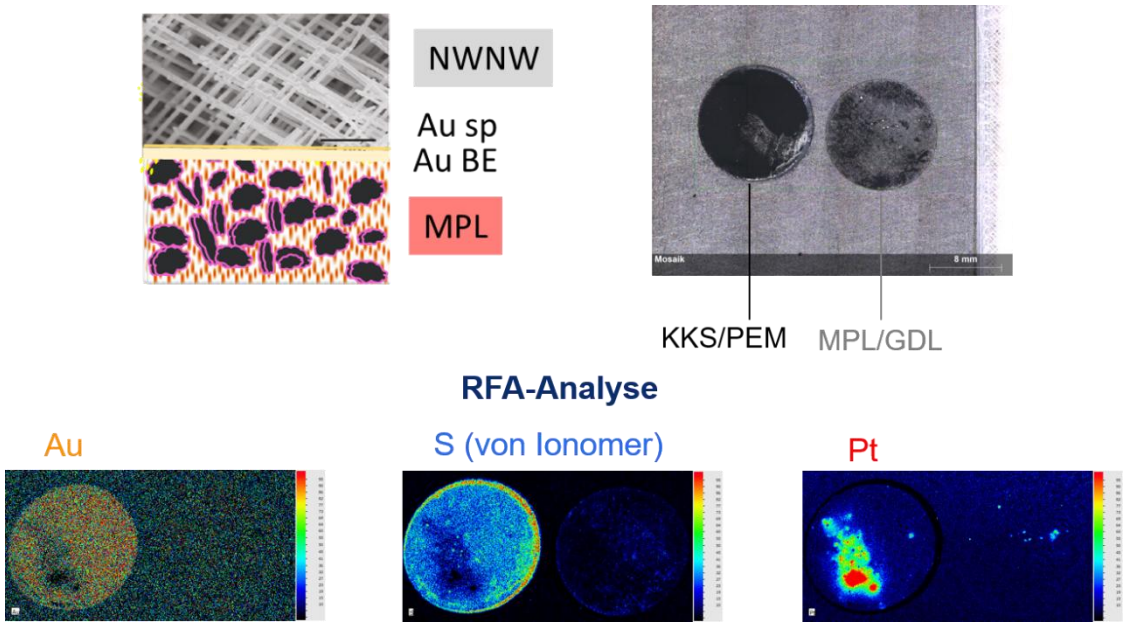


Abbildung 31: Schematischer Aufbau der Pt-Nanodrahtkathode Pr1063.1 aus Pt-Nanodrahtnetzwerk (NWNW) und mikroporöser Schicht (MPL) sowie optische Aufnahme der Kathode nach dem PEMFC-Test. Die RFA-Elementverteilungskarten zeigen die räumliche Verteilung von Au, Schwefel als Indikator für das Ionomer und Pt im untersuchten Kathodenbereich.

Eine eindeutige Beurteilung der Schichtfolge und der Grenzflächenkontakte war anhand der vorliegenden Oberflächenanalysen jedoch nicht möglich. Hierfür sind Querschliffuntersuchungen der MEA erforderlich. Aufgrund der unterschiedlichen aktiven Flächen ist auch ein unmittelbarer quantitativer Vergleich mit einer konventionellen 25-cm²-ZBT-MEA nur eingeschränkt aussagekräftig.

2.7 Arbeitspaket 7: Finale Optimierung der Pt/C / NDS / GDS-Strukturen und MEAs (FE1, FE2)

Die in AP 7 vorgesehene iterative Optimierung der Pt-NDS/GDS-Strukturen und MEAs konnte aufgrund der eingeschränkten Probenverfügbarkeit nicht im ursprünglich geplanten Umfang durchgeführt werden. Für die PEMFC-Untersuchungen wurde nur Pr1063.1 bereitgestellt. Vergleichsproben mit unterschiedlichen Pt-Nanodrahtmorphologien, Rückelektroden, Pt-Beladungen und MPL-Konfigurationen sowie Wiederholungsmessungen standen nicht zur Verfügung. Eine statistisch belastbare Korrelation zwischen

Herstellungsparametern, Ex-situ-Struktur und In-situ-Leistung war daher nicht möglich. Ebenso konnte die angestrebte Reduzierung der Pt-Beladung nicht abschließend bewertet werden.

Dennoch wurde durch die Kombination des RDE-Screenings aus AP 4 mit dem ersten PEMFC-Test eine erste Optimierungsschleife realisiert. Während das RDE-Screening insbesondere Pr1059.2 und Pr1053.2 als vielversprechende Kandidaten identifizierte, zeigte die In-situ-Untersuchung von Pr1063.1, dass eine hohe ECSA allein nicht zu einer hohen PEMFC-Leistung führt. Für die MEA-Performance sind vielmehr auch die Gasdurchlässigkeit der Kathodenstruktur, die Anbindung des Ionomers an die PEM, die elektrische Kontaktierung sowie die Übereinstimmung von Membran- und Kathodenfläche entscheidend.

Aus den Ergebnissen wurden folgende Optimierungsrichtungen abgeleitet:

- Anpassung der wirksamen PEM-Fläche an die 1-cm²-Kathode durch ein Zellkonzept mit definierter Randverstärkung beziehungsweise Bereitstellung größerer Pt-NDS/GDS-Kathoden. Der Einfluss der Randverstärkung auf PEM-Hydratation und Kontaktwiderstand muss dabei separat geprüft werden.
- Erhöhung der Gaspermeabilität der Kathodenstruktur durch Verringerung beziehungsweise Strukturierung der Au-Basisschicht, ohne die elektrische Kontaktierung der Pt-Nanodrähte zu beeinträchtigen.
- Optimierung der Ionomermenge und Ionomerverteilung sowie der Heißpressparameter, um den Protonentransport zwischen Pt-Nanodrähten und PEM zu verbessern.
- Quantitative Bestimmung der Pt-Beladung und Vergleich mehrerer Beladungsstufen, damit die Reduzierung des Pt-Einsatzes anhand der massenspezifischen Leistung bewertet werden kann.
- Herstellung mehrerer identischer Teilproben und systematischer Vergleich von Au- und Pt-Rückelektroden, Varianten ohne Rückelektrode sowie unterschiedlich behandelten MPL-Strukturen.
- In-situ-Validierung der im RDE-Screening priorisierten Proben Pr1059.2 und Pr1053.2 einschließlich Polarisationskurven, ECSA, EIS, 1-kHz-Widerstand, H_2-Durchtritt und beschleunigter Alterungstests.

AP 7 führte somit noch nicht zu einer final optimierten MEA, lieferte jedoch eine experimentell begründete Eingrenzung der maßgeblichen Verlustmechanismen und konkrete Anforderungen an die nächste Material- und MEA-Generation. Entscheidend sind insbesondere eine an die Kathodenfläche angepasste Zellgeometrie, eine gasdurchlässigere leitfähige Basisschicht und eine verbesserte protonische Anbindung der Pt-Nanodrähte.

3 Verwendung der Zuwendung

Die bewilligte Zuwendung wurde ausschließlich für Personalausgaben des wissenschaftlich-technischen Personals (Einzelansatz A.1) sowie für die pauschal abgegoltenen Personal- und sonstigen Ausgaben (Einzelansätze A.4 und D) verwendet. Ausgaben für die Beschaffung von Geräten (Einzelansatz B) und für Leistungen Dritter (Einzelansatz C) wurden von beiden Forschungseinrichtungen weder beantragt noch in Anspruch genommen.

Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben für Personenmonate des wissenschaftlich-technischen Personals

Forschungseinrichtung	HPA-Gruppe	geplant [PM/VZÄ]	eingesetzt [PM/VZÄ]
FE 1: GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH	A	30	28,5
FE 2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)	A	21,20	15,605
FE 2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)	B	2,20	0,00
FE 2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)	C	0,00	3,159
FE 2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)	D	4,20	0,00
FE 2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)	F	6,00	7,60

Bei der Forschungseinrichtung 1 (GSI) konnte die vorgesehene Postdoc-Stelle aufgrund des Fachkräftemangels nicht wie geplant zum Projektbeginn am 01.04.2023, sondern erst zum 15.11.2023 besetzt werden. Für das Haushaltsjahr 2023 wurden daher weniger Mittel als geplant benötigt. Im November 2023 wurde eine entsprechende Ratenumstellung beantragt. Aus dem verzögerten Projektstart resultierte ein Verzug von rund neun Monaten, der durch eine ausgabenneutrale Verlängerung des Bewilligungszeitraums ausgeglichen wurde.

4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Projekt durchgeführten Arbeiten dienten der Bearbeitung der wissenschaftlich-technischen Fragestellung und der Bewertung des Pt-Nanodraht-Kathodenkonzepts. Die einzelnen Arbeitsschritte bauten methodisch aufeinander auf und umfassten die Auswahl und Charakterisierung geeigneter Gasdiffusionssysteme, die Herstellung und strukturelle Untersuchung der Pt-Nanodrahtnetzwerke, deren Ionomerbeschichtung, die elektrochemische Ex-situ-Bewertung mittels RDE sowie die Integration einer ausgewählten Kathode in eine PEMFC-MEA. Durch diese Untersuchungskette konnten erste Zusammenhänge zwischen Herstellungsprozess, Struktur, elektrochemisch aktiver Pt-Oberfläche, ORR-Aktivität und In-situ-Verhalten betrachtet werden.

Die Herstellung konventioneller Referenz-MEAs und deren Charakterisierung unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen dienten als Vergleichsbasis für die Bewertung der neuartigen Kathodenstrukturen. Mithilfe des RDE-Screenings mehrerer Probenchargen einschließlich beschleunigter Alterungstests konnten

geeignete Pt-Nanodrahtstrukturen für weiterführende Untersuchungen ausgewählt werden. Dabei wurden Unterschiede hinsichtlich der ECSA, der geometrischen und spezifischen ORR-Aktivität sowie des Verhaltens während der elektrochemischen Alterung erfasst. Ergänzend wurde eine definierte Ionomerbeschichtung untersucht, um die protonische Anbindung der Pt-Nanodrähte an die Polymer-Elektrolyt-Membran zu unterstützen.

Für die In-situ-Untersuchungen stand zuerst die Pt-Nanodrahtprobe Pr1063.1 zur Verfügung. Der Schwerpunkt der Arbeiten lag daher auf der möglichst umfassenden elektrochemischen Charakterisierung dieser Probe. Die Untersuchung umfasste Polarisationskurven, Zyklovoltammetrie, die Bestimmung des 1-kHz-Widerstands und des H_2-Durchtritts sowie einen beschleunigten Alterungstest. Eine weitergehende experimentelle Variation der Nanodrahtmorphologie, der Rückelektrode, der Pt-Beladung, des PEM-Typs und der MEA-Kompressionsparameter war mit dem verfügbaren Probenumfang nur eingeschränkt möglich.

Die Ergebnisse von Pr1063.1 deuten darauf hin, dass eine hohe elektrochemisch zugängliche Pt-Oberfläche allein nicht unmittelbar mit einer hohen PEMFC-Leistung gleichzusetzen ist. Für die In-situ-Leistung scheinen zusätzlich die Gasdurchlässigkeit der Kathodenstruktur, die protonische und elektrische Anbindung sowie das Verhältnis zwischen Membran- und aktiver Kathodenfläche von Bedeutung zu sein. Aufgrund der Untersuchung einer einzelnen Pt-Nanodrahtkathode lassen sich die jeweiligen Beiträge dieser Einflussgrößen jedoch noch nicht abschließend voneinander abgrenzen.

Die in AP 7 vorgesehene iterative Optimierung wurde auf Grundlage der verfügbaren Proben in ersten Ansätzen umgesetzt. Im Mittelpunkt standen die Verknüpfung der Ergebnisse des RDE-Screenings mit dem In-situ-Test von Pr1063.1 sowie die Ableitung möglicher Optimierungsrichtungen. Eine weitergehende experimentelle Überprüfung unterschiedlicher Material- und MEA-Varianten war aufgrund der begrenzten Probenverfügbarkeit nur eingeschränkt möglich.

Aus den durchgeführten Untersuchungen ergaben sich Hinweise auf mögliche Ansatzpunkte für die weitere Entwicklung. Hierzu zählen insbesondere die Anpassung der Zellgeometrie und der aktiven Flächen, die Verbesserung der Gasdurchlässigkeit der leitfähigen Basisschicht, die Optimierung der Ionomerverteilung sowie die quantitative Bestimmung und schrittweise Reduzierung der Pt-Beladung. Diese Ansätze sollten in weiterführenden Untersuchungen anhand mehrerer Materialvarianten und Wiederholungsmessungen überprüft werden.

Die Aufgabenteilung zwischen den beiden Forschungseinrichtungen orientierte sich an ihren jeweiligen fachlichen Schwerpunkten. GSI übernahm insbesondere die templatgestützte Herstellung und strukturelle Charakterisierung der Nanodrahtnetzwerke und hat erfolgreich die Größe der abgeschiedenen Proben signifikant erhöht. ZBT bearbeitete die Auswahl der Gasdiffusionsmaterialien, die Ionomer- und MEA-Präparation sowie die elektrochemischen Ex-situ- und In-situ-Untersuchungen.

Der Umfang und die methodische Ausrichtung der geleisteten Arbeiten waren unter Berücksichtigung der komplexen Materialstruktur und der verfügbaren Proben angemessen. Die Untersuchungen ermöglichten eine erste Bewertung des Pt-Nanodraht-Kathodenkonzepts und lieferten Hinweise auf mögliche Integrations- und Transportbegrenzungen. Gleichzeitig wurden Fragestellungen und Optimierungsansätze herausgearbeitet, die als Ausgangspunkt für weiterführende Material-, MEA- und PEMFC-Untersuchungen dienen können.

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

Der wissenschaftlich-technische Nutzen der erzielten Ergebnisse liegt in der Entwicklung und Bewertung eines neuartigen Kathodenkonzepts auf Basis dreidimensionaler Pt-Nanodrahtstrukturen für PEM-Brennstoffzellen. Durch die Verknüpfung von Materialherstellung, struktureller Charakterisierung, Ionomerbeschichtung, elektrochemischem RDE-Screening und erster In-situ-Erprobung konnten wesentliche Zusammenhänge zwischen Herstellungsbedingungen, Nanodrahtstruktur, elektrochemisch aktiver Pt-Oberfläche, ORR-Aktivität und PEMFC-Verhalten untersucht werden.

Die RDE-Untersuchungen zeigten, dass einzelne Pt-Nanodrahtproben eine hohe elektrochemisch aktive Oberfläche und ORR-Aktivität erreichen. Gleichzeitig wurden deutliche Unterschiede zwischen den untersuchten Proben und Chargen festgestellt. Die Ergebnisse unterstreichen damit die Bedeutung einer kontrollierten und reproduzierbaren Herstellung der Nanodrahtstrukturen. Das entwickelte RDE-Screening ermöglicht eine vergleichende Vorauswahl geeigneter Kathoden für weiterführende PEMFC-Untersuchungen und kann dazu beitragen, den experimentellen Aufwand bei der Materialentwicklung zu reduzieren.

Die In-situ-Untersuchung der Pt-Nanodrahtkathode Pr1063.1 lieferte wichtige Erkenntnisse zur Übertragung der Ex-situ-Eigenschaften auf die PEMFC. Trotz einer hohen elektrochemisch zugänglichen Pt-Oberfläche wurde nur eine vergleichsweise niedrige Zellleistung erreicht. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass neben der katalytischen Aktivität insbesondere die Gasdurchlässigkeit der Kathodenstruktur, die protonische und elektrische Anbindung, die Ionomerverteilung sowie die Abstimmung zwischen Membran-, Kathoden- und Zellfläche für die In-situ-Nutzung der Pt-Nanodrähte von Bedeutung sind. Aufgrund der Untersuchung nur einer Pt-Nanodrahtkathode sind weiterführende Versuche erforderlich, um die Beiträge der einzelnen Einflussgrößen voneinander abzugrenzen.

Der innovative Beitrag des Projekts besteht insbesondere in der direkten Nutzung dreidimensionaler Pt-Nanodrahtnetzwerke als katalytisch aktive Kathodenstruktur. Im Unterschied zu konventionellen, partikelbasierten Pt/C-Katalysatorschichten eröffnet dieser Ansatz die Möglichkeit, die Katalysatorstruktur, die elektrischen Leitpfade und die Porenstruktur gezielt über den Herstellungsprozess einzustellen. Perspektivisch könnte dadurch die Ausnutzung des eingesetzten Platins verbessert und der Anteil kohlenstoffhaltiger Trägermaterialien verringert werden. Eine Verringerung der Pt-Beladung bei gleichzeitig ausreichender Leistung und Beständigkeit konnte im Projekt jedoch noch nicht abschließend nachgewiesen werden.

Für KMU ergeben sich mögliche Anknüpfungspunkte insbesondere in den Bereichen galvanische und templatgestützte Abscheidung, Herstellung und Funktionalisierung von Gasdiffusionsmaterialien, Beschichtungstechnik, Ionomerauftrag, MEA-Fertigung sowie elektrochemische Charakterisierung. Die gewonnenen Erkenntnisse können KMU dabei unterstützen, geeignete Prozessparameter

und Materialvarianten zielgerichteter auszuwählen und neue Komponenten für Brennstoffzellen zu entwickeln. Von Bedeutung sind dabei auch die im Projekt erarbeiteten Bewertungsmethoden, da sie eine frühzeitige Identifikation ungeeigneter Varianten vor aufwendigen In-situ-Tests ermöglichen.

Wirtschaftliche Potenziale könnten sich langfristig aus einer höheren Pt-Ausnutzung, einer möglichen Reduzierung des Edelmetalleinsatzes und einer vereinfachten Herstellung der Katalysatorschichten ergeben. Voraussetzung hierfür sind jedoch eine ausreichende Reproduzierbarkeit und Skalierbarkeit der Nanodrahtherstellung sowie der Nachweis einer wettbewerbsfähigen Leistung und Beständigkeit im PEMFC-Betrieb. Eine belastbare wirtschaftliche Bewertung ist auf Grundlage des gegenwärtigen Entwicklungsstands noch nicht möglich.

Industrielle Anwendungsmöglichkeiten bestehen grundsätzlich bei der Herstellung von Gasdiffusionselektroden und MEAs für PEM-Brennstoffzellen. Darüber hinaus können die gewonnenen Erkenntnisse zur Gestaltung dreidimensionaler Elektrodenstrukturen auch für andere elektrochemische Anwendungen von Interesse sein. Vor einer industriellen Umsetzung sind insbesondere größere aktive Flächen, reproduzierbare Materialchargen, optimierte Basisschichten und Ionomerverteilungen sowie systematische Dauerhaltbarkeits- und Skalierungsuntersuchungen erforderlich.

Insgesamt stellen die Projektergebnisse eine wissenschaftlich-technische Grundlage für die weitere Entwicklung Pt-effizienter Nanodrahtkathoden dar. Der unmittelbare industrielle Einsatz wurde im Projekt noch nicht erreicht. Es konnten jedoch relevante Material- und Integrationsparameter identifiziert, geeignete Untersuchungsmethoden etabliert und konkrete Optimierungsrichtungen für nachfolgende Entwicklungsarbeiten aufgezeigt werden.

6 Wissenstransfer in die Wirtschaft

Der Wissenstransfer in die Wirtschaft erfolgte projektbegleitend insbesondere über den projektbegleitenden Ausschuss (PA). Im Verlauf des IGF-Projekts DRAHT-KATH wurden insgesamt vier PA-Sitzungen durchgeführt. In diesen Sitzungen stellten die Forschungseinrichtungen den jeweiligen Entwicklungsstand, die durchgeführten Arbeiten und die erzielten Ergebnisse vor. Darüber hinaus wurden die bei der Herstellung, Charakterisierung und Integration der Pt-Nanodrahtkathoden festgestellten Herausforderungen mit den beteiligten Unternehmen diskutiert. Die Rückmeldungen aus dem PA flossen in die fachliche Einordnung der Ergebnisse sowie in die Ableitung des weiteren Entwicklungsbedarfs ein.

Für Unternehmen und insbesondere für KMU sind die Projektergebnisse in mehreren Technologiebereichen von Interesse. Dazu gehören die templatgestützte und galvanische Herstellung dreidimensionaler Pt-Nanodrahtstrukturen, die Funktionalisierung von Gasdiffusionsmaterialien, der Ionomerauftrag, die Herstellung von MEAs sowie die elektrochemische Ex-situ- und In-situ-Charakterisierung. Das im Projekt eingesetzte RDE-Screening erlaubt eine vergleichende Bewertung der Pt-Nanodrahtproben hinsichtlich ihrer elektrochemisch aktiven Oberfläche, ORR-Aktivität und Stabilität. Auf dieser Grundlage können geeignete Materialvarianten für weiterführende PEMFC-Untersuchungen vorausgewählt werden.

Die In-situ-Untersuchung der Probe Pr1063.1 lieferte zudem Hinweise auf wichtige Anforderungen an die Integration von Pt-Nanodrahtstrukturen in eine PEMFC-MEA. Hierzu zählen insbesondere die Abstimmung der aktiven Kathoden- und Membranfläche, die Gasdurchlässigkeit der leitfähigen Basisschicht, die Verteilung und Menge des Ionomers sowie die protonische und elektrische Kontaktierung. Diese Erkenntnisse können Unternehmen bei der Entwicklung vergleichbarer dreidimensionaler Elektroden- und Katalysatorschichtkonzepte berücksichtigen. Aufgrund des begrenzten Probenumfangs ist jedoch eine weiterführende experimentelle Überprüfung anhand zusätzlicher Material- und MEA-Varianten erforderlich.

Über die vier PA-Sitzungen hinaus sollen die Projektergebnisse durch den Schlussbericht, Fachvorträge, wissenschaftliche Veröffentlichungen und den direkten Austausch mit interessierten Unternehmen zugänglich gemacht werden. Dadurch erhalten auch Unternehmen außerhalb des projektbegleitenden Ausschusses die Möglichkeit, die entwickelten Herstellungs- und Bewertungsansätze für eigene Forschungs- und Entwicklungsarbeiten aufzugreifen.

Ein unmittelbarer Transfer des Pt-Nanodraht-Kathodenkonzepts in die industrielle Produktion ist auf dem derzeitigen Entwicklungsstand noch nicht möglich. Vor einer industriellen Anwendung sind insbesondere die reproduzierbare Herstellung größerer Elektrodenflächen, die Optimierung der Pt-Beladung und der MEA-Integration sowie weiterführende Leistungs-, Alterungs- und Dauerhaltbarkeitsuntersuchungen erforderlich. Die erzielten Ergebnisse bilden jedoch eine Grundlage für weiterführende bilaterale Entwicklungsarbeiten, öffentlich geförderte Folgeprojekte und mögliche Kooperationen zwischen Forschungseinrichtungen, Materialherstellern, Galvanik- und Beschichtungsunternehmen sowie Herstellern von Brennstoffzellenkomponenten.

7 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

7.1 Durchgeführte Transfermaßnahmen (vom Projektstart bis zum Projektende)

Maßnahme	**Ziel**	**Ort / Rahmen**	**Datum / Zeitraum**
1. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses (PA)	Kick-off, Vorstellung von Zielsetzung und Arbeitsplan	Online-Meeting	15.05.2023
Vortrag auf Fachtagung	Vorstellung des Vorhabens als Transferprojekt	iFAST Workshop „Superconductivity for Sustainable Energy Systems and Particle Accelerators“, GSI, Darmstadt	20.10.2023
Vortrag auf Fachtagung	Vorstellung des Vorhabens als Transferprojekt	Transferwerkstatt DLR/BMBF, Bonn	17.11.2023
2. Sitzung des PA	Vorstellung des Arbeitsstands, Diskussion des weiteren Vorgehens	Duisburg	10.07.2024
3. Sitzung des PA	Vorstellung der Zwischenergebnisse, Diskussion	Darmstadt	04.02.2025
4. Sitzung des PA	Abschlusspräsentation und Diskussion der erzielten Ergebnisse	Online-Meeting	31.03.2026
Gemeinsame Erfindungsmeldung	Sicherung und spätere Verwertung der Projektergebnisse	GSI / ZBT	[ergänzen]

Internetauftritt	Information einer breiten Öffentlichkeit	Internetpräsenzen von DGO, GSI und ZBT	laufend

7.2 Geplante Transfermaßnahmen (nach Projektende)

Maßnahme	**Ziel**	**Ort / Rahmen**	**Datum / Zeitraum**
Veröffentlichung des Schlussberichts	diskriminierungsfreier Zugang zu den Ergebnissen für alle interessierten Unternehmen	IGF-Portal sowie Internetpräsenzen von DGO, GSI und ZBT	nach Abschluss des Vorhabens
Vortrag oder Poster	Vorstellung der Ergebnisse vor der Fachöffentlichkeit	AiF-Brennstoffzellen-Allianz, ZBT, Duisburg	jährlich im Mai/Juni
Vortrag oder Poster	Information eines breiten Fachpublikums	FC³ Fuel Cell Conference	[nächste Veranstaltung]
Wissenschaftliche Veröffentlichung	Verbreitung der Ergebnisse in der Fachwelt	Peer-Review-Fachzeitschrift	In Bearbeitung
Patentanmeldung	Verwertung der im Vorhaben entstandenen gemeinsamen Erfindungsmeldung	GSI / ZBT	tbd
Technologie-Marketing	Ansprache möglicher Industriepartner	GSI-Technologietransfer (Website, soziale Medien, Technologie-Screening, Firmenbesuche)	laufend
Information der AiF-Mitgliedsvereinigungen	Vorstellung des Vorhabens vor Industrievertretern weiterer Branchen	mehrere	laufend
Bilaterale Entwicklungsarbeiten und Folgeanträge	Weiterentwicklung des Kathodenkonzepts und Übertragung der Ergebnisse in weiterführende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten	z. B. ZIM, öffentlich geförderte Folgevorhaben	Das IGF-Projekt „GALWANi“ wurde zur Förderung bewilligt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Lazaridis, T.; Stühmeier, B. M.; Gasteiger, H. A. et al.: Capabilities and limitations of rotating disk electrodes versus membrane electrode assemblies in the investigation of electrocatalysts. Nature Catalysis 5 (2022), S. 363–373. DOI: 10.1038/s41929-022-00776-5
- [2] Takahashi, I.; Kocha, S. S.: Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes. Journal of Power Sources 195 (2010), S. 6312–6322. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.04.052
- [3] Mayrhofer, K. J. J.; Strmcnik, D.; Blizanac, B. B.; Stamenkovic, V.; Arenz, M.; Markovic, N. M.: Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disk electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. Electrochimica Acta 53 (2008), S. 3181–3188. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.11.057

- [4] Shao, M.; Peles, A.; Shoemaker, K.: Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity. Nano Letters 11 (2011), S. 3714–3719. DOI: 10.1021/nl2017459
- [5] Wang, C.; Chi, M.; Li, D. et al.: Design and synthesis of bimetallic electrocatalyst with multilayered Pt-skin surfaces. Journal of the American Chemical Society 131 (2009), S. 17298–17302. DOI: 10.1021/ja9067645
- [6] Shinozaki, K.; Zack, J. W.; Richards, R. M.; Pivovar, B. S.; Kocha, S. S.: Oxygen reduction reaction measurements on platinum electrocatalysts utilizing rotating disk electrode technique. Journal of The Electrochemical Society 162 (2015), F1144–F1158. DOI: 10.1149/2.0551512jes
- [7] Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T.: Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005), S. 9–35. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.06.021
- [8] Huang, X.; Zhao, Z.; Fan, J. et al.: High-performance transition metal-doped Pt-based nanocatalysts. Nano Research 9 (2016). DOI: 10.1007/s12274-016-1170-2

9 Danksagung

Das IGF-Vorhaben 22841 BG der Forschungsvereinigung Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V. (DGO), Giesenheide 15, 40724 Hilden, wurde im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Die Forschungseinrichtungen danken der DGO für die Betreuung des Vorhabens sowie den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für die fachliche Begleitung, die Bereitstellung von Materialien und die eingebrachten vorhabenbezogenen Aufwendungen der Wirtschaft.