

Abschlussbericht

1. Allgemeine Angaben

- **DFG-Geschäftszeichen**

DR812/1-1 und SCHU744/21-1

- **Antragsteller**

Gemeinschaftsantrag

Jean-Francois Drillet, Dr.-Ing. (Federführung DFI)

DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI)

Theodor-Heuss-Allee 25

60486 Frankfurt am Main

Tel.: (069) 7564-476

Fax.: (069) 7564-388

E-mail: drillet@dechema.de

Ferdi Schüth, Prof. Dr. rer.nat

Direktor

MPI für Kohlenforschung

Kaiser-Wilhelm-Platz 1

45470 Mülheim

Tel.: (0208) 306 2372

Fax.: (0208) 306 2995

E-mail: schueth@mpi-muelheim.mpg.de

- **Thema des Projekts**

Nanostrukturierte Bimetall/Kohlenstoff-Trägerkatalysatoren für die Sauerstoffreduktion an der PEMFC- und DMFC-Kathode

- **Berichtszeitraum, Förderungszeitraum insgesamt**

01.05.2010 - 31.05.2013

- **Liste der wichtigsten Publikationen aus diesem Projekt**

a) „Peer reviewed“ Publikationen

1. D.C. Galeano Nunez, J.C. Meier, V. Peinecke, H.-J. Bongard, I. Katsounaros, A. Topalov, A. Lu, K.J.J. Mayrhofer, F. Schüth
Toward Highly Stable Electrocatalysts via Nanoparticle Pore Confinement
J.Am.Chem.Soc. **134** (2012) 20457-20465.
2. M. Sakthivel, J.-F. Drillet
Redox-transmetalation of Pt/Au catalyst for oxygen reduction reaction
Electrochim. Acta, **120** (2014) 73-79

3. D.C. Galeano Nunez, C. Baldizzone, H.-J. Bongard, B. Spliethoff, C. Weidenthaler, J.C. Meier, K.J.J. Mayrhofer, F. Schüth
Carbon-Based Yolk–Shell Materials for Fuel Cell Applications
Adv.Funct.Mater. **24** (2014) 220-232
 4. D.C. Galeano Nunez, J.C. Meier, M. Soorholtz, H.-J. Bongard, C. Baldizzone, K.J.J. Mayrhofer, F. Schüth
Nitrogen-Doped Hollow Carbon Spheres as a Support for Platinum-Based Electrocatalysts.
ACS Catalysis **4** (2014) 3856-3868
 5. C. Baldizzone, S. Mezzavilla, H.W.P. Carvalho, J.C. Meier, A.K. Schuppert, M. Heggen, C. Galeano, J.D. Grunwaldt, F. Schüth, K.J.J. Mayrhofer
Confined-Space Alloying of Nanoparticles for the Synthesis of Efficient PtNi Fuel-Cell Catalysts
Angew.Chem.Int.Ed. **53** (2014) 14250-14254
 6. M. Sakthivel, I. Radev, V. Peinecke and J.-F. Drillet
Highly Active and Stable Pt₃Cr/C Alloy Catalyst in H₂-PEMFC
J. Electrochem. Soc. **162** (8) (2015) F901-F906
 7. S. Mezzavilla, C. Baldizzone, K.J.J. Mayrhofer, F. Schüth
General Method for the Synthesis of Hollow Mesoporous Carbon Spheres with Tunable Textural Properties
ACS Applied Materials and Interfaces **7** (2015) 12914-12922
 8. C. Baldizzone, S. Mezzavilla, N. Hodnik, A.R. Zeradjanin, A. Kostka, F. Schüth, K.J.J. Mayrhofer
Activation of carbon-supported catalysts by ozonized acidic solutions for the direct implementation in (electro-)chemical reactors
Chem.Commun. **51** (2015), 1226-1229
- b) Andere Publikationen
9. M. Sakthivel, I. Radev, V. Peinecke, J.-F. Drillet
Highly Active and Stable Pt₃Cr/C Alloy Catalyst for Oxygen Reduction Reaction
ECS Trans. **61** (31) (2014) 15-24

c) Patente

- Angemeldet

Highly Sinter-Stable Metal Nanoparticles Supported on Mesoporous Graphitic Particles and their Use

Erfinder: F. Schüth, C. Galeano, H.-J. Bongard, K. Mayrhofer, J. Meier, C. Baldizzone
PCT/EP2013/052593, Priorität 8.2.2012

Verwendung von mesoporösen graphitischen Teilchen für elektrochemische Anwendungen

Erfinder: F. Schüth, C. Galeano, H.-J. Bongard, K. Mayrhofer, J. Meier, C. Baldizzone, V. Peinecke, J.-F. Drillet, T. Tesfu, S. Mariappan
PCT/DE2013/100046, Priorität 13.2.2012

- Erteilt
- keine

2. Arbeits- und Ergebnisbericht

▪ Ausgangsfragen und Zielsetzung des Projekts

Dieses Vorhaben fand im Rahmen eines gemeinsamen DFG/IGF-Forschungsclusters statt. Ziel war es, innovative Materialien und Verfahren für die im Mitteltemperaturbereich von 100 – 150 °C arbeitenden Brennstoffzellen (MT-PEMFC und MT-DMFC) zu entwickeln. Eines der zu entwickelnden Funktionsmuster sollte mit Methanol und eines mit Wasserstoff als Brennstoff betrieben werden. Das Cluster wurde in vier Teilprojekten ausgegliedert, in denen die Arbeiten bezüglich Membranentwicklung (TP1, DFG), Katalysatorentwicklung (TP2, DFG), Beschichtungsverfahren zur MEA-Herstellung (TP3, IGF 16593 BG) und Stackentwicklung (TP4, IGF 16594 N/1) für die Entwicklung von MT-Brennstoffzellen erfolgten.

Im Teilprojekt 2 „Katalysator“ wurden verschiedene auf Platin basierende Bimetall/Kohlenstoff-Trägerkatalysatoren für die Kathoden-Reaktionsschicht der PEM-Brennstoffzelle synthetisiert und mit Hilfe physikalischer sowie elektrochemischer Messmethoden umfassend und detailliert charakterisiert. Ziel war es, die Aktivität und Selektivität für die Sauerstoffreduktion im Vergleich zum konventionellen Platin/Vulcan-System zu steigern, den Stofftransport in der Reaktionsschicht zu verbessern und die Korrosionsbeständigkeit der bimetalischen Katalysatoren zu erhöhen. Hierzu wurden neuartige Kohlenstoffmaterialien mit besonderen textuellen und elektronischen Eigenschaften als Katalysatorträger am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (MPI) in Mülheim sowie optimierte Präparationsverfahren für nanostrukturierte bimetalische Katalysatoren am DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI) in Frankfurt a.M. entwickelt.

▪ Entwicklung der durchgeführten Arbeiten einschließlich Abweichungen vom ursprünglichen Konzept, ggf. wissenschaftliche Fehlschläge, Probleme in der Projektorganisation oder technischen Durchführung

a) Arbeiten am DFI

Screening der Pt-Bimetall-Katalysatoren

In der ersten Projektphase wurden 20 Gew.% Bimetall-Katalysatoren vom Typ Pt-M/C (M = Cr, Cu, Ni, V, oder Au und C=VulcanXC72R) in Formadehyde bei 80°C synthetisiert und mit Hilfe der rotierenden Scheiben-Elektrode (RDE) in Abwesenheit und Anwesenheit von Methanol auf ihre Aktivität für die Sauerstoff-Reduktion (ORR) untersucht. TEM-Aufnahme der jeweiligen Katalysatoren sind in Abbildung 1 gezeigt. Mit dieser Abscheidungsmethode konnte eine sehr gute Verteilung der Katalysatorpartikeln auf dem Kohlenstoff-Substrat bei einer mittleren Partikelgröße von 3-8nm erzielt werden. Aufgrund der Verschiebung des (111)-Peaks in den XRD-Spektren im Vergleich zum reinen Pt-Spektrum wurde von einem Legieren des Platins mit Ni, Cr, Au und Cu ausgegangen. Im Fall von Cobalt und Vanadium hatte sich anscheinend keine Legierungsphase gebildet.

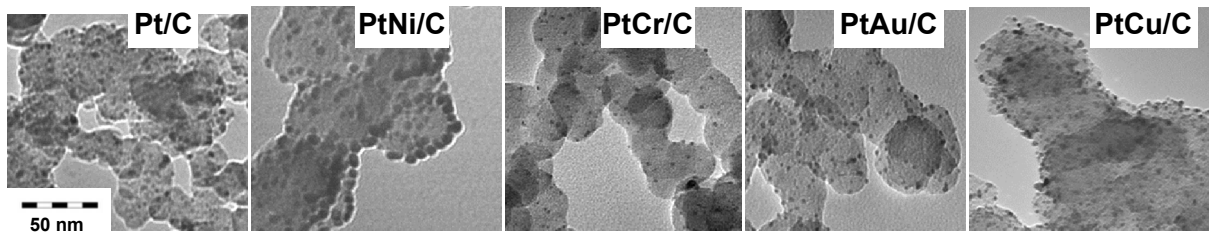


Abbildung 1: TEM-Aufnahmen von unterschiedlichen Pt-M/VulcanXC72R

Es wurde TGA-Analyse zur Ermittlung des tatsächlichen Metallanteils sowie Korrosions-Untersuchungen der jeweiligen Proben vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die nominale Ladung von 20Gew.% wurde nur beim Pt/C und annähernd beim PtAu/C erreicht. Die Proben wurden anschließend 10 Tage lang in 0.5 M H₂SO₄ ausgelagert und der metallische Anteil mit AAS bestimmt. Das PtCr/C erwies sich hierbei als sehr beständig. Dagegen wurde die Beständigkeit von PtCu und PtNi als unzureichend eingestuft. Trotz deutlich geringerer Beladung zeigte das PtCr/C eine etwas höhere Aktivität für die ORR als das Pt/C Standardmaterial. In Anwesenheit von Methanol im Elektrolyten wurde eine hohe Selektivität des PtAu/C für die ORR beobachtet.

Catalyst	Metallanteil Gew. %	Größe nm	C _M mg l ⁻¹	Spez. Aktivität mA cm ⁻²	Mass Aktivität mA mg _{Pt} ⁻¹	Mass Aktivität mA mg _{Pt+M} ⁻¹
Pt/C	19,79	3-4	0,2	0,327	89,32	89,32
Pt ₆₀ Ni ₄₀ /C	13,04	7-8	0,045 (Ni)	0,447	147,83	88,43
Pt ₆₀ Cr ₄₀ /C	13,75	4-4,5	0,022 (Cr)	0,619	178,56	107,26
Pt ₆₀ Au ₄₀ /C	19,11	5	*	0,133	30,97	18,11
Pt ₆₀ Cu ₄₀ /C	13,26	4,5-5	5,374 (Cu)	0,232	76,26	45,75

*Keine Messung mit AAS am DFI möglich

Tabelle 1: Zusammenfassung der Analyseergebnisse mit TEM, TGA, AAS und RDE

PtCr-Bimetall-Katalysator

Wie bereits im letzten Abschnitt gezeigt, erwies sich das PtCr als das beste System. Im nächsten Projektabschnitt wurde die Herstellungsmethode durch eine Vorbehandlung der jeweiligen Prekursoren in 10 ml H₂O ergänzt. Dadurch konnten analog zum Pt/C-System deutlich kleinere PtCr-Partikel im Bereich von 4-5 nm und eine Metall-Beladung von 20 Gew.% erzielt werden. Das Pt:Cr-Atomverhältnis wurde in diesem Zusammenhang von 60:40 auf 75:25 modifiziert. Das 20 Gew.% PtCr/C wies eine um 30 mV geringere Überspannung bei 2,5 mA cm⁻² für ORR auf als das reine Pt/C-System. In Hinblick auf eine Anwendung in der Brennstoffzelle bzw. auf eine Reduzierung der Dicke der Reaktionsschicht wurde die gesamte Katalysatorkonzentration weiter auf 40 Gew.% erhöht. Anschließend wurden die mit 20 und 40Gew.% PtCr/C-Katalysatoren einem beschleunigten Stabilitätstest (*Accelerated Degradation Test (ADT)*) unterzogen. Dabei wurde ein ECSA-Verlust von jeweils 80 und 75% nach 7000 Zyklen ermittelt. Anschließend wurde das 40 Gew.% Pt₃Cr/C System in der DMFC am ZSW in Ulm und H₂PEM-Brennstoffzelle am ZBT in Duisburg [6, 9] erfolgreich getestet.

PtAu/C-Bimetall-Katalysator

Um die Stabilität des Katalysators zu erhöhen, wurde im zweiten Projektabschnitt eine auf PtAu basierende Core-Shell-Struktur entwickelt. DFT-Kalkulation [1] deuten auf eine deutlich erhöhte Stabilität durch Interkalation von Au-Atomen in die Pt-Gitterstruktur. Eine tensidfreie Herstellroute wurde angewendet, die aus zwei Schritten bestand; zuerst wurde eine

chemische Reduktion des Au-Prekursors in NaBH_4 vorgenommen gefolgt von der H_2PtCl_6 -Reduktion in H_2O . Letzteres wird als „*redox- transmetalation*“-Reaktion bezeichnet, in der Au-stromlos durch Pt-Atome ersetzt werden. Nach 48h „*transmetalation*“-Dauer wurden die Au-Partikeln mit 30 nm Durchmesser von einer 2-5 nm Pt-Schicht vollständig bedeckt. Dies wurde anhand von UV-vis, TEM und elektrochemischen Untersuchungen bestätigt. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellrouten sowie eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse wurden bereits publiziert [2].

System	n*	Tafel slopes mV dec^{-1}	Spec. activity mA cm^{-2}	Mass activity $\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$	Mass activity $\text{mA mg}_{\text{Pt+Au}}^{-1}$	ECSA loss %
Pt/C	3,61	75 - 120	0,537	47,96	47,96	93
Pt/Au/C_6h	1,6	96 - 195	0,789	126,47	63,23	89
Pt/Au/C_24h	2,6	91 - 193	0,823	150,59	75,29	86
Pt/Au/C_48h	3,99	85 - 143	1,083	205,27	102,63	74

Tabelle 2: Zusammenfassung der Ergebnissen aus der elektrochemischen Untersuchungen

Temperaturbehandlung

Der Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Stabilität von 30 Gew.% Pt/C- und Pt/HGS-Katalysatoren wurde untersucht. In diesem Fall wurde die Pt-Abscheidung am DFI durchgeführt. Die jeweiligen Proben wurden bei 850°C unter N_2 -Atmosphäre 2 Stunden lang behandelt und anschließend mit XRD und zyklischer Voltammetrie (CV) charakterisiert. Die mittlere Pt-Partikelgröße stieg dabei von ca. 4 auf 8-10 nm für das Vulcan-System und von 4,5 bis zu 5-8 nm für das HGS-System. Zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit wurde ein so genannter beschleunigter Degradationstest (ADT) zwischen 0,4 und 1,4 V bei 1 V s^{-1} in 0,5 M H_2SO_4 durchgeführt. Für die Auswertung wurde der $\text{H}_{2,\text{Des}}$ -Bereich im zyklischen Voltammogramm integriert und die elektrochemisch aktiv Katalysatorfläche (ECSA) berechnet. Nach 7000 Zyklen wurde bei beiden Systemen ein ECSA-Verlust von ca. 60% beobachtet. Am MPI wurde kleinere Pt-Partikel im Bereich von 2 nm auf HGS abgeschieden, die eine höhere Korrosionsbeständigkeit aufwiesen. Dies wurde auf die mesoporöse Struktur des Katalysatorträgers zurückgeführt, der über einen 3-4 nm Porensystem verfügt und deshalb einen optimalen Schutz für die Pt-Nanopartikel bietet [1].

GDE-Untersuchungen

In Hinblick auf den Einsatz in der H_2 -PEMFC wurden $0,25 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ Pt/HGS und Pt/C auf einem $0,5 \text{ cm}^2$ Toray-Papier- Gasdiffusionselektrode gesprüht und hinsichtlich ihre Aktivität für die H_2 -Oxidation (HOR), Methanol-Oxidation (MOR) und Sauerstoffreduktion (ORR) in 1 M H_2SO_4 unter Halbzellen-Bedingungen bei 25°C untersucht. Das Pt/HGS-System zeigte dabei die höchste Aktivität. Dies wurde auf eine bessere Katalysator-Nutzung zurückgeführt. Nach 30 Stunden zeigte die Pt/HGS-GDE ein um etwa 74 mV höheres Potential sowie eine stabileres Potentialniveau im Vergleich zur Pt/C-GDE.

b) Arbeiten am MPI

Kohlenstoff-Hohlkugel-Trägermaterial (HGS)

Das Trägermaterial hat für die Eigenschaften von Brennstoffzellenkatalysatoren eine häufig unterschätzte Bedeutung. Es dient dazu, die Aktivkomponente möglichst hoch zu dispergieren, die Dispersion auch bei den harschen Bedingungen der Brennstoffzelle zu stabilisieren, es muss eine genügend hohe elektronische Leitfähigkeit aufweisen und es muss möglichst ungehinderten Stofftransport erlauben. Diese Ziele konnten mit der Synthese von graphitischen Hohlkugeln mit wohldefiniertem Porensystem am MPI erreicht werden. Dieses Trägermaterial wird unter Nutzung von Opfertemplaten hergestellt, indem zunächst kompakte Kugeln aus Kieselgel mit Durchmessern von etwa 200 nm synthetisiert werden. Diese werden dann mit einer porösen Kieselgelschicht von einigen zehn Nanometern Dicke überzogen. Nach Beladung mit einer Eisenverbindung als Graphitisierungskatalysator wird ein Kohlenstoffprecursor in die Poren der porösen Schicht einpolymerisiert, durch eine Hochtemperaturbehandlung carbonisiert und graphitisiert und schließlich das Kieselgel-Opfertemplat aufgelöst, wodurch poröse graphitische Hohlkugeln entstehen, die in der Hülle Poren mit einer Größe von etwa 4 nm enthalten. Abbildung 1 zeigt die aus unterschiedlichen Vorläufern hergestellten Hohlkugeln.

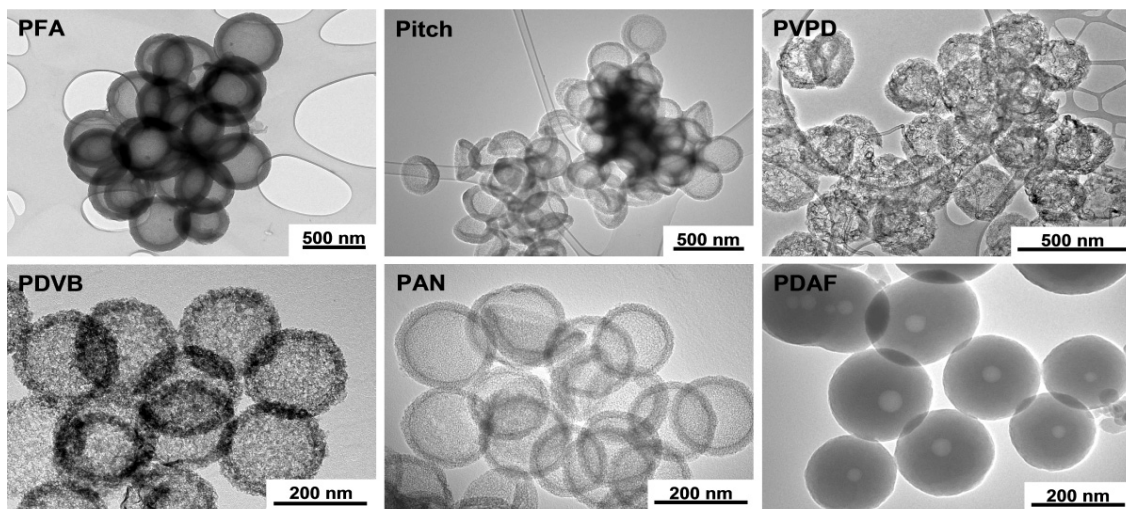


Abbildung 2: Kohlenstoffreplicas mit den Vorläuferverbindungen Poly(furfuryl alcohol) (PFA), Mesophase pitch, Poly(4-vinylpyridine) (PVPD), Poly(divinylbenzene) (PDVB), Polyacrylonitrile (PAN), und als Vergleichsmaterial Poly(2,4-dihydroxybenzoic acid-formaldehyde), das über eine Emulsionspolymerisation hergestellt wurde.

Diese Hohlkugeln haben eine genügend hohe elektrische Leitfähigkeit, um als Träger für Brennstoffzellen-Katalysatoren eingesetzt zu werden.

Einbau von Platin und von Platinlegierungen

Das ursprüngliche Konzept zur Synthese von aktiven und stabilen Katalysatoren sah vor, im Inneren der Hohlkugeln Metallpartikel zu platzieren, die durch die Umhüllung gegen Ablösung oder Koaleszenz geschützt sein sollten. Zwar war es möglich, durch ein modifiziertes Templatverfahren in das Innere der Kohlenstoffhohlkugeln Platinpartikel einzubringen, allerdings war die erzielbare Beladung zu niedrig, um eine hohe elektrokatalytische Aktivität zu erzielen. Verkleinerung der Hohlkugel erlaubte zwar eine höhere Beladung, allerdings war dann die Stabilität nicht mehr ausreichend. Auch das Einbringen von Goldpartikeln im Inneren, die dann mit einer dünnen Platinschicht überzogen wurden, führte nicht zu ausreichend hoher Aktivität [3].

Daher wurde bereits in einem frühen Projektstadium eine alternative Strategie zur Stabilisierung der Katalysatoren parallel verfolgt, da die Schale der Hohlkugeln sehr definierte Poren enthält, die zur Aufnahme von Metallpartikeln geeignet erschienen. Das Porensystem in der Schale der Hohlkugeln kann mit Metallvorläuferverbindungen gefüllt werden, aus denen nach Reduktion und Hochtemperatur-Behandlung Metallpartikel entstehen, deren maximale Größe durch die Porengröße von etwa 4 nm begrenzt wird. Durch diese Verkapselung und die Korrosionsstabilität der graphitischen Hohlkugeln werden die Edelmetalle gegen Degradation in der Brennstoffzelle geschützt, so dass Katalysatoren auf der Basis dieser Trägermaterialien erheblich langsamer altern als kommerzielle Referenzkatalysatoren [1], Abb. 3. Diese Stabilisierung wurde sowohl in „Rotating Disc Electrode“ (RDE) Messungen als auch in Brennstoffzellen-Experimenten mit voll ausgebildeten „Membrane Electroden Assemblies“ (MEA) nachgewiesen [1].

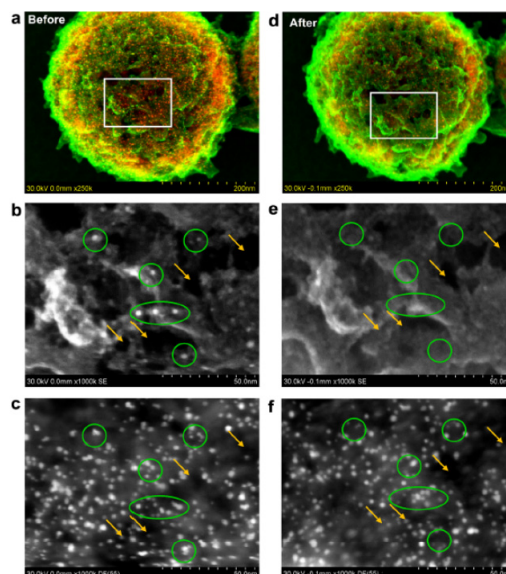


Abbildung 3: „Identical location“ REM/STEM Bilder von mit Platin beladenen Kohlenstoff-Hohlkugeln vor (links) und nach beschleunigten Alterungstests (rechts). Gelbe Pfeile zeigen auf Poren, grüne Kreise zeigen Platin-Partikel auf der äußeren Oberfläche.

Bei Wahl geeigneter Kohlenstoffvorläufer können auch Heteroatome in die Kohlenstoffmatrix eingebaut werden, so etwa Stickstoff bei Nutzung von PAN als Vorläufer. Die Temperatur der thermischen Behandlung bestimmt über den Gehalt und die chemischen Natur der Stickstoffspezies. Diese Experimente beruhen auf der Annahme, dass durch den Einbau von Stickstoff in die Kohlenstoffmatrix eine weitere Stabilisierung der Edelmetallpartikel erreicht werden könnte. Diese Annahme bestätigte sich allerdings nicht. Zwar wurde durch die Stickstoffdotierung des Trägers eine hohe initiale Aktivität durch sehr hohe Dispersion der Platinpartikel erreicht, die Alterungsbeständigkeit konnte aber nicht wesentlich verbessert werden [4].

Platin allein hat für Brennstoffzellenkatalysatoren in der Regel keine ausreichende Aktivität. In der Literatur ist beschrieben, dass die Aktivität grundsätzlich gesteigert werden kann, wenn weitere Übergangsmetalle dem Platin zulegiert werden. Problematisch ist allerdings, dass bei Legierungsbildung durch Hochtemperaturbehandlung die Partikel zu groß werden. Erzeugung von Legierungsnanopartikeln in Lösung mit nachfolgender Deposition auf dem Träger führt in der Regel zu schlecht verankerten Partikeln mit entsprechend schneller Desaktivierung der Katalysatoren. Hier bot die Nutzung der Kohlenstoffhohlkugeln einen interessanten Lösungsansatz: Aufgrund der engen Porengrößenverteilung der Poren in der Schale und der

hervorragenden Verkapselung der Metallpartikel erschien es möglich, die Legierungen in den Poren zu bilden, wobei die Poren einen eingrenzenden Reaktionsraum bilden sollten, um das Wachsen der Partikel zu vermeiden („Confined space alloying“). Dieser Ansatz erwies sich tatsächlich als tragfähig. Es konnten sowohl Platin-Nickel als auch Platin-Cobalt Legierungspartikel mit Größen von nur 3-4 nm erzeugt werden, die eine mehr als doppelt so hohe spezifische katalytische Aktivität aufwiesen als die reinen Platinkatalysatoren, wobei der Stabilisierungseffekt in Alterungstests erhalten blieb [5].

Vereinfachung des Syntheseprozesses

Obwohl die hergestellten Materialien hervorragende elektrokatalytische Eigenschaften aufweisen, ist die Syntheseroute so komplex, dass eine praktische Nutzung schwierig erscheint. Es wurden aus diesem Grunde mehrere Ansätze verfolgt, die Synthese zu vereinfachen. Besonders die Herstellung der Kohlenstoff-Hohlkugeln erfordert eine Reihe von zeitaufwändigen Reaktionsschritten, die zudem bei hoher Verdünnung erfolgt, so dass die Herstellung größerer Katalysatormengen auf große Schwierigkeiten stößt. Eine kontinuierliche Synthese in einem Rohrreaktor erwies sich als möglich, allerdings war ein segmentierter Fluss erforderlich, bei dem aufgrund von Auftriebseffekten der maximale Rohrdurchmesser auf wenige Millimeter beschränkt bleiben musste, was die synthetisierbaren Mengen stark limitiert. Die Einsparung einzelner Schritte ist eine Alternative, um die Synthese zu vereinfachen. Es gelang, die Kohlenstoff/Silica-Komposithülle auf den Silicakugeln in einem Schritt herzustellen, was die Synthese erheblich vereinfacht und verkürzt. Dieses Verfahren erwies sich als sehr vielseitig und ist geeignet, Kohlenstoff-Hohlkugeln über einen breiten Bereich von Größen und Texturparametern herzustellen [7].

Ein letztes, im Rahmen des Projekts untersuchtes Problem war die Entfernung der nach der Synthese auf den Edelmetallpartikeln vorhandenen Kohlenstoffschicht. Um stabile Katalysatoren zu erhalten, erwies sich eine thermische Behandlung bei 800°C als erforderlich. Bei dieser Behandlung überziehen sich die Edelmetallpartikel mit einer dünnen Kohlenstoffschicht, die für die RDE-Messungen durch mehrere hundert Potenzialzyklen entfernt werden kann. Für die Anwendung in Brennstoffzellen ist dieses Verfahren jedoch nicht praktikabel, sondern es ist eine Aktivierung vor Herstellung der MEA erforderlich. Hierzu wurde ohne durchschlagenden Erfolg eine Reihe von Ätzverfahren in flüssiger Phase untersucht. Auch milde Oxidation durch Luft bei 350°C führte nicht zum Ziel. Als erfolgreich erwies sich schließlich eine Ozonbehandlung, durch die Katalysatoren erzeugt wurden, die unmittelbar zu Beginn des elektrokatalytischen Tests ihre Zielaktivität aufweisen [8].

▪ **Darstellung der erreichten Ergebnisse und Diskussion im Hinblick auf den relevanten Forschungsstand, mögliche Anwendungsperspektiven und denkbare Folgeuntersuchungen**

In diesem Vorhaben wurden mesoporöse Kohlenstoff-Katalysatorträger mit hohem Graphitanteil sowie Bimetall-Katalysatoren für die H₂PEM und DMFC-Kathode im Labormaßstab entwickelt und unter Halbzellen- bzw. Brennstoffzellen-Bedingungen auf ihre Aktivität für die Sauerstoffreduktion untersucht. Die Kohlenstoff-Hohlkugeln wiesen hervorragende Wirteigenschaften für den Katalysator, eine erstaunlich hohe Korrosionsbeständigkeit sowie eine für den An- und Abtransport der Edukte und Produkte optimale Geometrie auf. Legierungskatalysatoren auf dieser Basis weisen spezifische Aktivitäten in RDE-Messungen auf, die die Zielwerte des US DOE für 2020 (allerdings für Brennstoffzellen anstelle von RDE) um mehr als den Faktor zwei übertreffen. Da dieses Material durch eine hochverdünnte „Opfer-template“-Route synthetisiert wurde, stellte sich diese Methode zur Erzeugung großer Mengen allerdings als sehr aufwendig heraus. Eine weitere Herausforderung besteht deshalb darin, eine Strategie zu erarbeiten, die den Weg zum industriellen Maßstab mit Hilfe von vorzugsweise einem kontinuierlichen Prozess

ermöglicht. Dies gilt auch für die Herstellung von großen Katalysatormengen und soll in zukünftigen Vorhaben berücksichtigt werden. Bei dem Katalysatorscreening wies das PtCr/C-System die höchste elektrochemische Aktivität für die ORR und beste chemische Beständigkeit auf. Bei den Voruntersuchungen unter DMFC-Bedingungen am ZSW erwies sich das PtCr/C-System ebenso als vielversprechend und wurde als Kathoden-Material für den Bau des DMFC-Stacks ausgewählt.

- **Stellungnahme, ob Ergebnisse der Vorhaben wirtschaftlich verwertbar sind und ob eine solche Verwertung erfolgt oder zu erwarten ist. Ggf. Angaben zu Patenten, Industriekooperationen o.ä.**

Im Rahmen des Vorhabens wurden zwei Patente angemeldet, zur Verkapselung und zum „*Confined Space Alloying*“. Für die Katalysatoren auf der Basis der Kohlenstoffhohlkugeln gibt es industrielles Interesse, zwei Industrieunternehmen wurden mit Material bemustert. Allerdings erwies sich die komplexe Synthese dabei als erhebliche Hürde, da die Herstellung der benötigten Materialmengen (10 g) mehrere Wochen in Anspruch nahm. Ein Teil der Projektergebnisse fließt in ein gerade vom BMWi bewilligtes Verbundprojekt zwischen dem MPI für Kohlenforschung, dem MPI für Eisenforschung, dem ZBT und der Firma Solvicore ein.

- **Wer hat zu den Ergebnissen des Projekts beigetragen (Kooperationspartner im In- und Ausland, Projektmitarbeiter/innen usw.)**

Neben allen am DFG-AIF Verbundprojekt beteiligten Arbeitsgruppen ist im Verlauf des Projekts eine intensive Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Karl Mayrhofer (MPI für Eisenforschung, jetzt Universität Erlangen-Nürnberg) entstanden, im Rahmen derer zahlreiche detaillierte Untersuchungen zu den elektrokatalytischen Eigenschaften und zur Struktur der Katalysatoren auf der Basis von Kohlenstoff-Hohlkugeln durchgeführt wurden.

- **Qualifikation des wissenschaftlichen Nachwuchses im Zusammenhang mit dem Projekt (z.B. Diplome, Promotionen, Habilitationen usw.)**

Dissertationen:

Carolina Galeano, „*Nanostructured carbon materials for applications in polymer electrolyte membrane fuel cells*“. Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 2013 (ausgezeichnet mit dem Forschungspreis Wasserstoff NRW 2015)

Stefano Mezzavilla, „*Nanostructured Catalysts for the Application in Proton Exchange Fuel cells*“. Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 2015

3. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projekts wurden neue Katalysatormaterialien für die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle entwickelt, die im Vergleich zu etablierten Katalysatoren eine erheblich verbesserte Alterungsstabilität bei gleichzeitig hoher spezifischer Aktivität aufwiesen. Die Mehrzahl der im Projektantrag formulierten Ziele konnten durch das Legieren von Pt mit einem Übergangsmetall, die Verwendung eines mesoporösen, kugelförmigen Kohlenstoffsubstrats und die Temperaturbehandlung des geträgerten Katalysators bei bis zu 850°C erreicht werden.

Im Vorfeld wurde die chemische Stabilität unterschiedlicher PtM/C (C=VulcanXR72; M=Cu, Au, Ni, Cr) durch Auslagerungstests in 0,5 M H₂SO₄ untersucht. Nach Bestimmung der gelösten Elemente in der Schwefelsäure mit AAS wurde PtCr/C als das beständigste System identifiziert. Daraufhin wurde dessen elektrochemische Aktivität und Zyklenfestigkeit im Halbzellen- und Vollzellenbetrieb evaluiert und mit kommerziell erhältlichen Pt/C-Produkten verglichen. Bei identischer Metallbeladung zeigte der selbsthergestellte PtCr/C-Katalysator hinsichtlich Aktivität und Stabilität das beste Verhalten. Es konnten zum ersten Mal Pt/Au/C „*core-shell*“ Partikel über eine sogenannte „*redox-transmetalation*“-Route hergestellt werden. Hierfür wird angenommen, dass die Affinität der Cl⁻-Ionen gegenüber Au größer ist als zu Pt, und die Reduktion von Pt⁴⁺ zu Pt⁰ auf der Au-Oberfläche nach folgender Reaktion erfolgt: $4 \text{ Au}^0 + 3 \text{ H}_2\text{PtCl}_6 \rightarrow 3 \text{ Pt}^0 + 4 \text{ HAuCl}_4 + 2 \text{ HCl}$. Dabei werden Au- gegen Pt-Atome ausgetauscht. Unter Halbzellenbedingungen zeichnete sich diese Katalysatorstruktur durch eine höhere Aktivität für die ORR, eine bessere Korrosions-Beständigkeit und eine gute Methanoltoleranz im Vergleich zu herkömmlichem Pt/C aus. Im Brennstoffzellen-Betrieb kehrte sich der Trend leider um.

Ein weiteres in diesem Vorhaben untersuchtes Katalysatorsystem beruht auf Kohlenstoff-Hohlkugeln als Katalysatorträgermaterial, mit Platin und Platinlegierungen als katalytisch aktiver Komponente. Durch Verkapselung der Edelmetallpartikel in nur wenige Nanometer großen Poren werden diese stabilisiert, so dass sie sich weder vom Träger ablösen noch zu größeren Partikeln zusammenwachsen. Zur weiteren Erhöhung der Aktivität wurde ein neues Verfahren zur Herstellung von Legierungs-Nanopartikeln entwickelt, das sogenannte „*Confined Space Alloying*“. Hierbei werden sehr kleine Poren mit Größen im Bereich weniger Nanometer mit den Legierungsvorläufern imprägniert und dann durch Reduktion und Hochtemperaturbehandlung die Legierung selbst erzeugt. Die Durchführung in den begrenzenden Reaktionsräumen verhindert ein Anwachsen der Legierungspartikel, das normalerweise bei den hohen Temperaturen auftritt. Ein Teil der Projektergebnisse wurde in zwei Patentanmeldungen geschützt. Derzeit ist der Syntheseprozess für die Katalysatoren für eine kommerzielle Nutzung noch zu aufwändig, obwohl erste Erfolge bei der Vereinfachung und Beschleunigung der Herstellung bereits erzielt werden konnten. Dennoch gibt es bereits jetzt industrielles Interesse an den Materialien und es wurden bereits Muster an Industrieunternehmen geliefert. Die weitere Vereinfachung der Synthese ist Teil eines vom BMWi geförderten Kooperationsprojekts zur industriellen Nutzung der Katalysatoren.

Mehrere Systeme wie u.a. PtCr/C und Pt/HGS wurden anschließend als Kathodenmaterialien unter Brennstoffzellen-Bedingungen am ZSW Ulm und ZBT Duisburg erfolgreich getestet.

Unser Dank gilt der DFG für die finanzielle Unterstützung dieses Vorhabens und allen Partnern des DFG/AiF-Clusters sowie der Arbeitsgruppe von Karl Mayrhofer (MPI für Eisenforschung) für die hervorragende Zusammenarbeit.