

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Schlussbericht gem. NKBF 98

Verbundprojekt: NeKat

*Neue Elektrokatalysatoren für Anwendung in automobilen
Brennstoffzellenstacks*

Förderkennzeichen 03ET2042A

Zuwendungsempfänger : Daimler AG

Autor : Gabor Toth, RD/EFR

Zuwendungsgeber : Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

Laufzeit : 01.12.2011 – 30.11.2014

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhalt

I. Kurzdarstellung.....	5
1. Aufgabenstellung	5
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	6
3. Planung und Ablauf des Vorhabens.....	6
4. Wissenschaftlicher und technischer Ausgangspunkt des Vorhabens.....	6
5. Zusammenarbeit	7
II. Eingehende Darstellung.....	8
1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Resultate	8
AP1 Zielgrößen, Testmethoden und Protokolle	8
AP4 Prototypen und Evaluierung	13
Fazit	29
2. Zahlenmäßiger Nachweis	31
3. Notwendigkeit / Angemessenheit der geleisteten Arbeit	31
4. Voraussichtlicher Nutzen des Vorhabens / Verwertungsplan.....	32
5. Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen	32
6. Veröffentlichungen / Schutzrechte.....	33

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: NEFZ Fahrprofil.....	11
Abb. 2: Wasserstoff-Luft Leistungskennlinie mit dem NeKat Referenz-Katalysator.....	14
Abb. 3: ADT Versuch mit Kathodenkatalysatoren.....	15
Abb. 4: Überprüfung der Vorhabensziele für den Kathodenkatalysator	16
Abb. 5: MEA mit NeKat Kathodenkatalysator	17
Abb. 6: Gute Stabilität der NeKat-Kathode gegen Platinauflösung.....	17
Abb. 7: ECSA Verluste aus <i>TEM Auswertung</i> nach verschiedenen Degradationsversuchen.....	19
Abb. 8: BOT/EOT - Vergleich der Summenverteilungsdiagramme.	19
Abb. 9: Vergleich der Formfaktoren.....	20
Abb. 10: Formfaktorenverteilung des NeKat-Katalysators (BOT u. EOT).....	21
Abb. 11: Veränderung der Partikel-Partikel-Distanzen während des ADT.....	21
Abb. 12: Häufigkeiten der PPD Klassen. NeKat vs. Referenz.....	22
Abb. 13: PPD Häufigkeiten, vor und nach dem ADT	23
Abb. 14: Vergleich der Kohlenstoff-Primärpartikel BOL und EOL	23
Abb. 15: Zeitlicher Verlauf der Zellspannung beim Cell Reversal Test (CTR).....	25
Abb. 16: Vergleich des Polarisationsverhaltens, vor und nach dem CR-Versuch.....	26
Abb. 17: Vergleich der Stabilität verschiedener Anoden-Konzepte	26
Abb. 18: Veränderung der Zellspannung während eines Fahrzyklusversuchs.....	27
Abb. 19: Fahrzyklusversuch, ohne Air/Air Start Ereignisse	28
Abb. 20: Anwendungsnahe Erprobung mit eine Fahrzyklustest.....	29

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Übersicht der Zielgrößen für den NeKat Kathodenkatalysator.....	9
Tab. 2: Testbedingungen für die anwendungsnahe Leistungserprobung.....	10
Tab. 3: Übersicht der NeKat-MEA Leistungszielgrößen.....	10
Tab. 4: Übersicht der Zielgrößen für die Katalysatorstabilität.....	11
Tab. 5 Kenndaten des Referenzkatalysators	13
Tab. 6.: Eigenschaften von Kathodenkatalysatoren.....	15
Tab. 7: Degradationsstabilität von Pt/C-Kathodenkatalysatoren.....	15
Tab. 8: Katalysator Daten (Herstellerangaben; RDE-Daten; TEM-Daten ^{*)}	18

Abkürzungen

ADT	Accelerated Degradation Test – Test zur beschleunigten Katalysatoralterung
ACT	Accelerated Corrosion Test – Test zur Erprobung der Katalysatorträger Korrosionsstabilität
BCV	Basic CV
BOL	Begin of Life – Anfang des Versuches/Produktlebens
BOT	Begin of Test – Anfang des Versuches
BZ	Brennstoffzelle
CAT	Core Automotive Test Cell – CAT Zelle
CV	Cyclic voltammetry – Zyklovoltogramm
ECSA	Electrochemical Surface Area – Elektrochemisch aktive Oberfläche
EIS	Electrochemical Impedance spectroscopy – Elektrochemische Impedanz Spektroskopie
EOL	End of Life – Am Ende des Versuches/Produktlebens
EOT	End of Test – Ende des Versuches
GDL	Gas Diffusion Layer – Gasdiffusionslage
HSC	High Surface Area Carbon – Kohlenstoffträger mit hoher Trägeroberfläche
HSAC	High Surface Area Carbon – Kohlenstoffträger mit hoher Trägeroberfläche
LCT	Load Cycle Test – Lastzyklustest
LSC	Low Surface Area Carbon – Kohlenstoffträger mit geringer Trägeroberfläche
MA	Massenbezogene ORR Aktivität
MEA	Membrane Electrode Assembly – Membran-Elektrode-Anordnung
NB	Normal Betriebsbedingungen (siehe Tabelle 2)
NEFZ	Neuer europäischer Fahrzyklus
OCV	Open circuit voltage – offene Zellspannung
ORR	Oxygen reduction reaction – Sauerstoff Reduktionsreaktion
PFSA	Perfluorosulfonsäure Polymere
PD	Particle Diameter – Partikeldurchmesser
RDE	Rotating Disc Electrode – Rotierende Scheibenelektrode
RH	Relative Humidity – Relative Luftfeuchtigkeit
SA	Spezifische ORR Aktivität
SWC	Square Wave Cycling – Rechteckzyklen
TWC	Triangular Wave Cycling – Dreieckszyklen

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Die Entwicklung alternativer automobiler Antriebstechnologien, und dabei insbesondere die Brennstoffzelle, als umweltfreundlicher Antrieb mit hervorragender Effizienz, verzeichnen kontinuierliche und bemerkenswerte Fortschritte. Mittlerweile sind weltweit mehr als 100 Brennstoffzellen Fahrzeuge von Daimler im Feldversuch unter verschiedensten Bedingungen im Einsatz.

Derartige Erfolge dürfen jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass vor der breiten und kommerziellen Einführung der Brennstoffzelle, als umweltfreundliche Alternative zum Verbrennungsmotor, neben infrastrukturellen Fragen, weitere anspruchsvolle technische Herausforderungen für den Brennstoffzellenstack zu überwinden sind.

So ergeben sich folgende Forderungen.

- Die Lebensdauer muss auf mindestens 5000 h erhöht werden.
- Die Leistungskosten müssen um mindestens eine Größenordnung auf weniger als 20 €/kW gesenkt werden.
- Die Robustheit des Stacks, das heißt die zuverlässige Funktionalität innerhalb eines breiten Fensters von Betriebsbedingungen, muss weiter verbessert werden. Das beinhaltet den problemlosen Start und Betrieb bei Minusgraden, ebenso wie bei sommerlichen Außentemperaturen, über den gesamten Leistungsbereich hinweg

Der Katalysator nimmt für die Erreichung dieser Ziele eine entscheidende Rolle ein.

Um die Kostenziele erreichen zu können, muss die Massenaktivität der Katalysatoren um das 4 fache gesteigert werden. Gleichzeitig machen die häufig auftretenden korrosiven Betriebszustände besonders degradationsstabile Katalysatorkonzepte und Trägermaterialien erforderlich.

Das **technische Arbeitsziel** des Vorhabens ist die Qualifizierung einer für den Automobilbetrieb tauglichen, d.h. leistungsfähigen (spez. Leistung von mindestens 2,9 kW/g Pt) und langzeitstabilen (5000 h), Brennstoffzellen MEA. Dafür sollen besonders alternative Katalysatorträgerkonzepte untersucht werden.

Alle Teilziele sollen final in einer Technologie verwirklicht werden.

Daneben soll als **wissenschaftliche Zielsetzung** die Frage geklärt werden, wie die im Automobil zu erwartenden Betriebsbedingungen die verschiedenen, bei Katalysatoren bekannten, Degradationsmechanismen betonen, und welche Parameter dabei eine besondere Rolle einnehmen. Als besondere Fragestellung soll geklärt werden welche zusätzlichen Degradationsmechanismen bei alternativen Trägerkonzepten eine Rolle spielen, und ob alternative Trägermaterialien auch alternative Elektrodenherstellprozess erforderlich machen.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.

Das Vorhaben wurde im Verbund mit dem Vorhabenspartnern Solvicore und Umicore durchgeführt. Daimler übernahm dabei die Konsortialführerschaft.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben war in 4 Arbeitspakete aufgeteilt.

- Das Arbeitspaket 1 „Zielgrößenbeschreibung und Testmethoden“ wurde gemeinsam mit allen Verbundpartnern bearbeitet. Die Koordination lag dabei bei Daimler.
- Das Arbeitspaket 2 „Entwicklung der Pulver-Katalysatoren“ wurde von Umicore bearbeitet.
- Das Arbeitspaket 3 „Entwicklung von Prototypen und Erprobung“ wurde von Solvicore verantwortet.
- Das Arbeitspaket 4 „Entwicklung von Prototypen und Erprobung“ lag wieder in der Zuständigkeit von Daimler.

Die Projektlaufzeit betrug 36 Monate (1 Dezember 2011 bis zum 30 November 2014).

4. Wissenschaftlicher und technischer Ausgangspunkt des Vorhabens.

Daimler arbeitet seit mehr als 20 Jahren an der Forschung und Entwicklung des automobilen Brennstoffzellen-Antriebsstrang. Neben fast 20 Demonstrationsfahrzeugen und Prototypen hat Daimler ab 2003 als erster Automobilkonzern eine Kleinserie von 60 Brennstoffzellenfahrzeugen vorgestellt, welche an ausgewählte Kunden ausgeliefert wurden. Die Erprobung dieser Fahrzeuge

unter Alltagsbedingungen lieferte die Datenbasis für die Auslegung und den Aufbau zukünftiger Brennstoffzellenfahrzeuggenerationen.

Daneben hat Daimler im Rahmen des von der Europäischen Union geförderten „CUTE“ Demonstrationsprojektes 30 europäische Hauptstädte mit Brennstoffzellen-Bussen ausgestattet, die im regulären Linienverkehr im Einsatz sind.

Die Alltagstauglichkeit der Brennstoffzellentechnologie wurde 2011 mit dem sogenannten „Mercedes F-Cell World Drive“ nachgewiesen. Drei Mercedes B-Klasse Brennstoffzellenfahrzeuge hatten dabei in 125 Tagen, und einer Fahrstrecke von mehr als 30000 km, die Welt umrundet.

Am Forschungsstandort Nabern wird an den Brennstoffzellen-Antrieben der nächsten und übernächsten Generation in Zusammenarbeit mit Zulieferern gearbeitet. Die Abteilung „Stack Komponenten-Entwicklung und Forschung“ führt grundlegende Untersuchungen zum Leistungs-, Langzeit- und Kaltstartverhalten von MEAs und Stacks durch, und hat u.a. Lösungen für den sofortigen Betrieb von Brennstoffzellen unterhalb von null Grad Celsius erarbeitet und erprobt. Auf Basis dieses Wissens werden Zielgrößen und Spezifikationen für zukünftige Brennstoffzellen-Antriebskonzepte erarbeitet.

Daimler verfügt über langjährige und umfangreiche Erfahrung in der Entwicklung, Fertigung und Charakterisierung von PEMFC-Stacks, einschließlich deren Komponenten und hat an verschiedenen geförderten nationalen und internationalen BZ-Technologie Programmen teilgenommen.

5. Zusammenarbeit

Das Vorhaben wurde zusammen mit den Partner Solvicore und Umicore geplant und durchgeführt. Es wurden regelmäßig Projekttreffen durchgeführt, um generelle Fragestellungen zu erörtern. Diese Treffen fanden ein bis zweimal pro Jahr an den Standorten Hanau oder Nabern statt. Weiter wurden häufig Telefon-, bzw. WEB-Konferenzen durchgeführt, um schnell aktuelle Fragestellungen und Entwicklungsergebnisse auszutauschen.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Resultate

Im Folgenden werden schwerpunktmäßig die Resultate vorgestellt, für welche Daimler verantwortlich war.

AP1 Zielgrößen, Testmethoden und Protokolle

Im Arbeitspaket 1 sollen die Arbeitsziele für das Projekt, durch Definition von Zielwerten für die Katalysatoren und die resultierende MEA festgelegt werden. Diese Zielgrößen werden aus der Systembeschreibung des zukünftigen Brennstoffzellenantriebsstrangs der Daimler AG abgeleitet.

Die Zielwerte sollen in Form einer Messgrößentabelle für die Komponenten dargestellt werden. Sie soll neben dem eigentlichen Zielwert auch geeignete Messmethode und Messprotokoll enthalten.

Diese Zielgrößen wurden dann im Verlauf des Vorhabens immer wieder auf deren Relevanz für eine qualifizierte Charakterisierung überprüft, und gegebenenfalls angepasst.

Für die zuverlässige Einordnung der Entwicklungsergebnisse gegenüber dem Stand der Technik wurde der Katalysator TKK TEC10EA50E von der Firma Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K. aus Japan gewählt. Dieses Material wird derzeit bei vielen Veröffentlichungen als Referenz verwendet.

Um die NeKat Katalysatoren im Brennstoffzellenbetrieb erproben zu können, wurde folgende MEA Konfiguration festgelegt:

Die MEA soll eine Katalysatorgesamtbeladung von maximal 0,3 mg Pt/cm² aufweisen. Dazu sollten auf der Anode 0,05 mg Pt/cm² und auf der Kathode 0,25 mg Pt/cm² verwendet werden. Als Membran sollte eine möglichst dünne (10-15 µm) PFSA Membran entsprechend dem Stand der Technik verwendet werden. Für die GDLs kam das Produkt *Sigracet 25 BIH* der Firma SGL Group zum Einsatz.

Katalysator Erprobung

Der **Kathodenkatalysator** sollte folgende Eigenschaften aufweisen:

Eigenschaft	Messprozedur	Messgrösse	Zielwert
Aktivität des Katalysators	RDE: ORR-Messung Vergleichende Messung der Sauerstoffreduktionsaktivität, relativ zum Referenzkatalysator TEC10EA50E	Massenaktivität [A/g]	4 facher Wert des Referenzmaterials
Stabilität des Katalysators gegen Auflösung	RDE: BOT ORR + SWC 0.1-1.0 ; Haltezeiten am unteren Potential 1s, Haltezeit am oberen Potential 1 sec; 20000 Zyklen - EOT ORR	Massenaktivitätsverlust [%]	< 20
Stabilität des Katalysators gegen Agglomeration	RDE: BOT ORR + SWC 0.6-1.2 ; Haltezeiten am unteren Potential 1s, Haltezeit am oberen Potential 1 sec; 10000 Zyklen - EOT ORR	Massenaktivitätsverlust [%]	< 30
Stabilität des Katalysatorträgers gegen Korrosion	RDE: BOT ORR + SWC 0.5-1.5 ; Haltezeiten am unteren Potential 2s, Haltezeit am oberen Potential 10 sec; 450 Zyklen - EOT ORR	Massenaktivitätsverlust [%]	< 20
Spezifische Oberfläche des Trägermaterials (bei alternativen Trägern)	B.E.T.	m ² /g	> 75

Tab. 1: Übersicht der Zielgrößen für den NeKat Kathodenkatalysator.

Als Kriterium für den **Anodenkatalysator** wurde festgelegt, dass dieser die Gesamtpformance nicht negativ beeinflussen darf. Zusätzlich soll er in der Lage sein ein bestimmte Zeit (10h) in einer speziellen Brennstoffzellenstack-Situation, bei der sich einzelne Zellen im Stack umpolen können, zu überleben.

MEA Erprobung

Als Messbedingungen für die MEA Erprobung wurden die sogenannten „Normalbedingungen“ als wesentliches Protokoll festgelegt.

Fahrsituation	Beschreibung	Zelltemperatur	Anodenbefeuchtung	Kathodenbefeuchtung	Druck (A/K)
Normalbetrieb NB	Normale klimatische Bedingungen. Normaler Fahrbetrieb bei mittleren Leistungsanforderungen.	[°C]	RH[%]	RH[%]	[bar]
Einstellung		68	97-79	71-52	variabel

Tab. 2: Testbedingungen für die anwendungsnahe Leistungserprobung.

Um die MEA systemseitig zu unterstützen wird Druck, Befeuchtung und Temperatur dynamisch an die Lastanforderung angepasst.

Die NeKat MEA soll folgende Leistungseigenschaften aufweisen

Eigenschaft	Messprozedur / Zielwertbeschreibung	Messgrösse	Zielwert
Katalysatorbelegung	Verwendete Katalysatormenge in der Summe aus Anode und Kathode pro Flächeneinheit	Flächenbelegung [mg/cm ²]	≤ 0,3
Katalysatorleistung	CAT : Massenaktivität bei 0,9 V mit einer Luft/Sauerstoff Messung ermittelt	Massenaktivität [A/g]	4 facher Wert des Referenzmaterials
MEA Leistung bei Normalbedingungen	CAT : Luft/Wasserstoff Polarisation bei T=60°C / RH-An/Ka=100%; p(A/K)=1,7/1,5 barü	Zellspannung [V]	> 0,84 bei 0,1 A/cm ²
MEA Leistung bei Normalbedingungen	CAT : Luft/Wasserstoff Polarisation bei T=60°C / RH-An/Ka=100%; p(A/K)=1,7/1,5 barü	Zellspannung [V]	0,57 bei 2,4 A/cm ²

Tab. 3: Übersicht der NeKat-MEA Leistungszielgrößen.

Zusätzlich zur Leistung soll die MEA hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht werden. Dazu wurden verschiedene im Betrieb zu erwartende Betriebsituationen in der MEA überprüft.

Messprotokoll	Messprozedur	Messgröße	Zielwert
PDT : Stabilität der Kathode bei Potentialen bis 1V (Platinauflösung)	Die MEA wird in einem Potentialbereich zwischen 0,1 und 1,0 Volt zyklisiert. Nach jeweils 5000 bzw 10000 Lastzyklen wird eine Polarisationskurve gemessen. Insgesamt sollen mindestens 20000 Lastzyklen gefahren werden.	Änderung des Zellspannungsverlauf entspr. NOC Polarisation.	Leistungsverlust bei 0,1 A/cm ² soll nach dem Test maximal bei 15 mV liegen
CRT : Stabilität der Anode bei Potentialen bis 2V. Der Test simuliert eine Zellspannungsumkehr, wie diese im BZ-Betrieb bei der H ₂ -Unterversorgung von einzelnen Zellen auftreten kann.	Nach einer Einfahrprozedur wird die Anodengasversorgung auf Stickstoff umgestellt. Dabei wird ein konstanter Strom von 0,2 A/cm ² gezogen.	Zellpotentialverlauf über der Zeit.	Das Zellpotential soll für 10 Stunden nicht unter einen Wert von -2,5 V fallen.

Tab. 4: Übersicht der Zielgrößen für die Katalysatorstabilität

Stabilität des Kathodenkatalysators in einem MEA-Fahrzyklustest

Zur umfassenden MEA Charakterisierung sollte auch noch das Polarisationsverhalten der MEA während eines Fahrzyklus überprüft werden. Der Fahrzyklus ist vom NEFZ Fahrzyklus abgeleitet, der typischerweise zur Ermittlung von Fahrzeugverbrauchsdaten verwendet wird. Der als Geschwindigkeitsprofil beschriebene Fahrzyklus wurde in einen Potentialzyklusverlauf übersetzt, da die Potentiallagen den besonderen Stressor für den Katalysator darstellen.

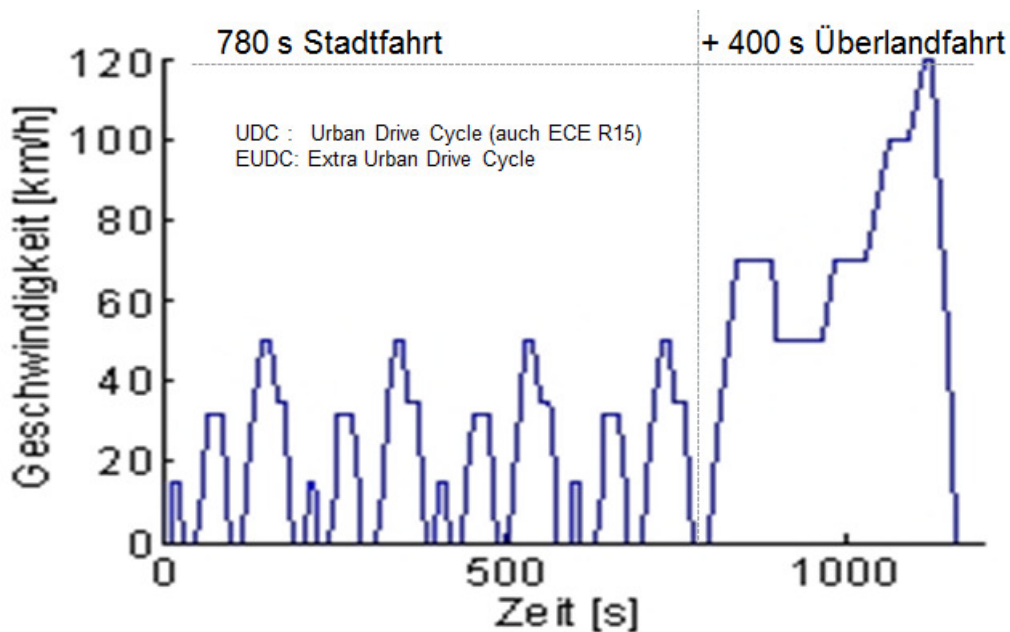


Abb. 1: NEFZ Fahrprofil

Zusätzlich wurde das Fahrprofil noch um weitere Betriebssituationen (Verschiedene Start/Stop Situationen; Vollastanforderung) ergänzt. Um den Test als beschleunigten Alterungstest auszulegen wurden abschließend alle Zyklusanteile entfernt, die keine Relevanz für die Katalysatoralterung haben. Somit konnte ein Fahrprofil beschrieben werden, welches gegenüber der tatsächlichen Fahrzeit eine um den Faktor ~ 4 beschleunigte Alterung darstellt. Dieser Test lässt eine generelle Abschätzung der Kathoden-Katalysatorbedingten Alterung zu.

Stack Erprobung

Für die anwendungsnahe Abschlusserprobung wurde ein „Short“-Stack aufgebaut, und ein spezieller Brennstoffzellen Fahrzyklus ausgewählt, der sich aus verschiedenen Fahrsituationen mit zum Teil hohen und schnellen Lastwechseln zusammensetzt.

Ein Zyklus dauert 2 Stunden, und enthält dabei 4 Start/Stop-Situationen.

Die Betriebsparameter werden bei diesem Fahrzyklus dynamisch an die Lastanforderung angepasst. Dieser Test lässt eine Aussage über die Leistungsstabilität des finalen MEA Konzeptes zu. Versuchsbedingt werden bei dieser Untersuchung nur Referenzpunkte bis $1,2 \text{ A/cm}^2$ erfasst.

AP4 Prototypen und Evaluierung**Evaluierung von Kathodenkatalysatoren****NeKat-Referenzkatalysators.**

Als Referenzkatalysator wurde der kommerziell verfügbare Katalysator TEC10EA50E von der japanischen Firma Tanaka TKK festgelegt. Dieser Platinkatalysator wird auf einem graphitisierten Kohlenstoffträger mit guter Korrosionsstabilität ausgeliefert. Seine tatsächliche Pulver-Edelmetallbeladung beträgt hier 47wt% Platin auf Kohlenstoff.

Als elektrochemisch aktive Oberfläche wurde mit einer *RDE BCV Messung* ein Wert von ca. 67,5 m²/g Platin gefunden. Für die Massenaktivität wurde im Anlieferungszustand ein Wert von 176 A/g_{Pt} (@0,9V) ermittelt. In guter Übereinstimmung damit wurde bei einer Untersuchung der gleichen Messgrößen in einer Einzeller-CAT-Zelle-Messung für die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) ein Wert von 63,6 m²/g Platin gemessen. Die Massenaktivität in der MEA beträgt 153 A/g_{Pt} (@0,9V). Die Unterschiede lassen sich mit unterschiedlichen Messprozeduren, Messaufbauten und den Messtemperaturen erklären.

Referenzkatalysator TEC10EA50E (BOT)	ex situ Messung RDE Experiment	in situ Messung Einzeller CAT Zelle
ECSA [m ² /g Pt]	71	63,6
Massenaktivität ermittelt bei 0,9V [A/g]	176	153

Tab. 5 Kenndaten des Referenzkatalysators

Für die Charakterisierung der MEA mit Referenzkatalysator wurde eine kommerzielle CCM mit folgenden Eigenschaften verwendet. Die Katalysatorbeladung lag für diese erste Charakterisierung bei einer Gesamtbeladung von 0,4 mg/cm² (Anode 0,1 mg/cm² und Kathode 0,3 mg/cm²). Als Membran wurde eine ca. 25 µm dicke PFSA-Membran verwendet. Die verwendeten Gasdiffusionsmedien waren von der Firma SGL Carbon.

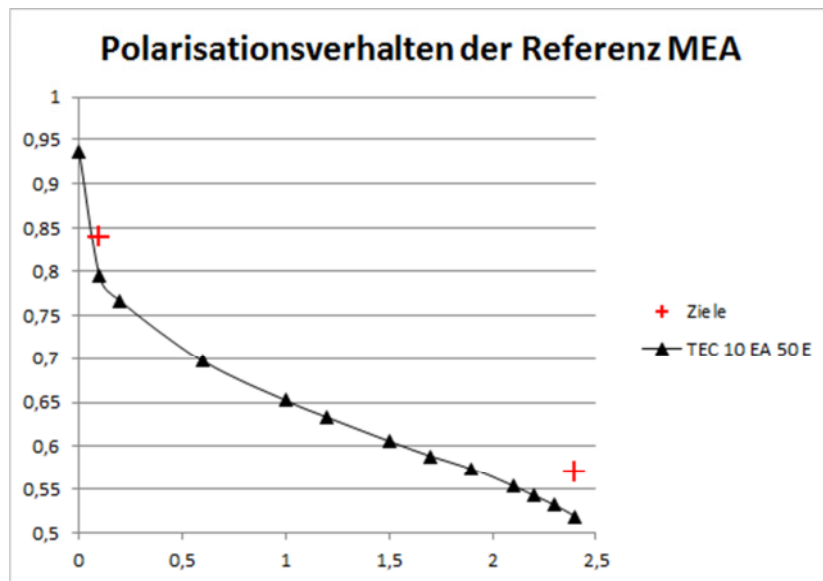


Abb. 2: Wasserstoff-Luft Leistungskennlinie mit dem NeKat Referenz-Katalysator.

Die Untersuchung der Leistungskennlinie zeigt, dass dieser Referenzkatalysator erwartungsgemäß nicht die Leistungsziele des Vorhabens erreicht. Als Ausgangspunkt des NeKat-Vorhabens, stellt dieser Katalysator vor allem ein Konzept dar, welches hinsichtlich seiner Trägerstabilität zum Zeitpunkt des Projektstartes dem Stand der Technik entsprach.

NeKat Kathodenkatalysatoren

Im Verlauf des Vorhabens wurde von Umicore eine ganze Reihe von möglichen Kathodenkatalysatoren identifiziert und charakterisiert. Proben mit interessanten Eigenschaften wurden dann zur weiteren Erprobung zunächst an Solvico und später dann auch an Daimler weiter gegeben. Dabei hat sich gezeigt, dass Kathodenkatalysatoren, welche auf keramischen Materialien geträgert sind, unter Brennstoffzellenbedingungen schnell ihre Eigenschaften verlieren. Besonders die Stabilität der ohnehin gegenüber Kohlenstoff deutlich reduzierten Leitfähigkeit erwies sich dabei als sehr kritisch. Als Konsequenz daraus konzentrierten sich die Umicore *Kathodenkatalysatorarbeiten* im späteren Verlauf des Projektes auf die Qualifizierung von Kathodenkatalysatoren mit wesentlich verbesserten *Katalysatorpartikeleigenschaften*.

Für eine abschließende Auswahl wurden zunächst folgende Kathodenkatalysatorkonzepte gegenübergestellt.

Catalyst	Pt crystallite size / nm [Supplier Data]	ECSA / m ² /g	MA / A/g	ECSA _{XRD} calc. / m ² /g	Particle size calc from ECSA _{RDE}	MA calc. from ECSA _{RDE}
TKK TEC10EA50E Lot# 109-0741	4	71	176	70	3,9	178
Umicore Elyst Pt60 0360	2,8	71	185	100	3,9	178
Umicore 50%Pt A 9029 AA Forschungsmuster	4,6	61	146	61	4,6	153
Pt on Nb-Sn-Oxide 8-HGR-66 (10wt% Pt)	5	21	55	56	14	51
Pt on Nb-Sn-Oxide 8-HGR-61 (35wt%Pt)	5,5	30	71	51	9	75

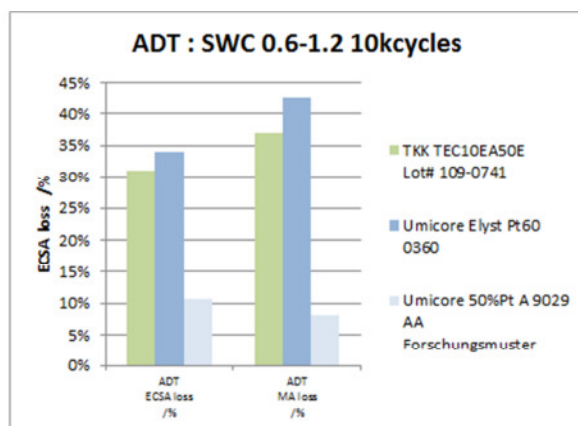
Tab. 6.: Eigenschaften von Kathodenkatalysatoren.

Für den Vergleich wurden die gemessenen Daten zur Absicherung mit berechneten Werten verglichen. Dabei zeigt sich besonders für die „keramisch“-geträgerten Katalysatoren, dass die XRD-Partikelgrößen nicht mit dem gemessenen RDE-ECSA Wert übereinstimmen.

Weiter wird deutlich, dass die ORR Aktivität der Proben 8-HGR-66 und 8-HGR-61 noch deutlich verbessert werden sollten.

Da für die keramisch geträgerten Katalysatoren noch wesentlich mehr Arbeit erforderlich wäre, um diese zu der erforderlichen Basisreife zu führen, wurden für die anschließenden Bewertungen der Degradationsstabilität der Katalysatorpartikel nur noch Pt/C-Katalysatoren untersucht.

Catalyst	ADT ECSA loss /%	ADT MA loss /%
	SWC 10kcycles 0.6-1.2	SWC 10kcycles 0.6-1.3
TKK TEC10EA50E Lot# 109-0741	31%	37%
Umicore Elyst Pt60 0360	34%	43%
Umicore 50%Pt A 9029 AA Forschungsmuster	11%	8%



Tab. 7: Degradationsstabilität von Pt/C-Kathodenkatalysatoren

Abb. 3: ADT Versuch mit Kathodenkatalysatoren

Diese Untersuchung bestätigt, dass es Umicore gelungen ist mit seinem neuen Forschungskatalysator 50%Pt A 9029 AA die Agglomerationsstabilität der Platinpartikel wesentlich zu verbessern.

So wurde für alle weiteren Arbeiten dieser Kathodenkatalysator gewählt.

Überprüfung der Vorhabensziele für den Kathodenkatalysator

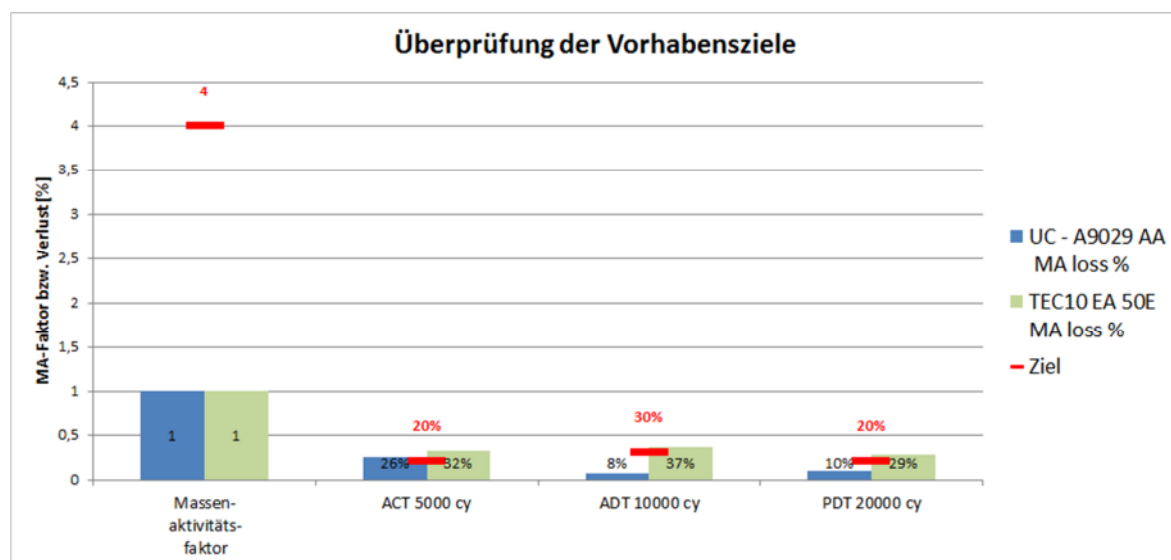


Abb. 4: Überprüfung der Vorhabensziele für den Kathodenkatalysator

Die Überprüfung der Vorhabensziele für den Kathodenkatalysator zeigt, dass der Kathodenkatalysator von Umicore nicht alle Ziele erreicht. So ist die Massenaktivität gegenüber der Referenz nicht gesteigert, und die Trägerstabilitätsuntersuchung hat den Zielwert von kleiner als 20% Massenaktivitätsverlust verfehlt. Dagegen wurden die Ziele für die Stabilität des Katalysatorpartikels sehr gut erreicht.

MEA mit dem NeKat Kathodenkatalysator

Für eine Bewertung der Leistungsfähigkeit von MEA mit diesem NeKat Kathodenkatalysator wurden bei Daimler MEA aufgebaut und untersucht.

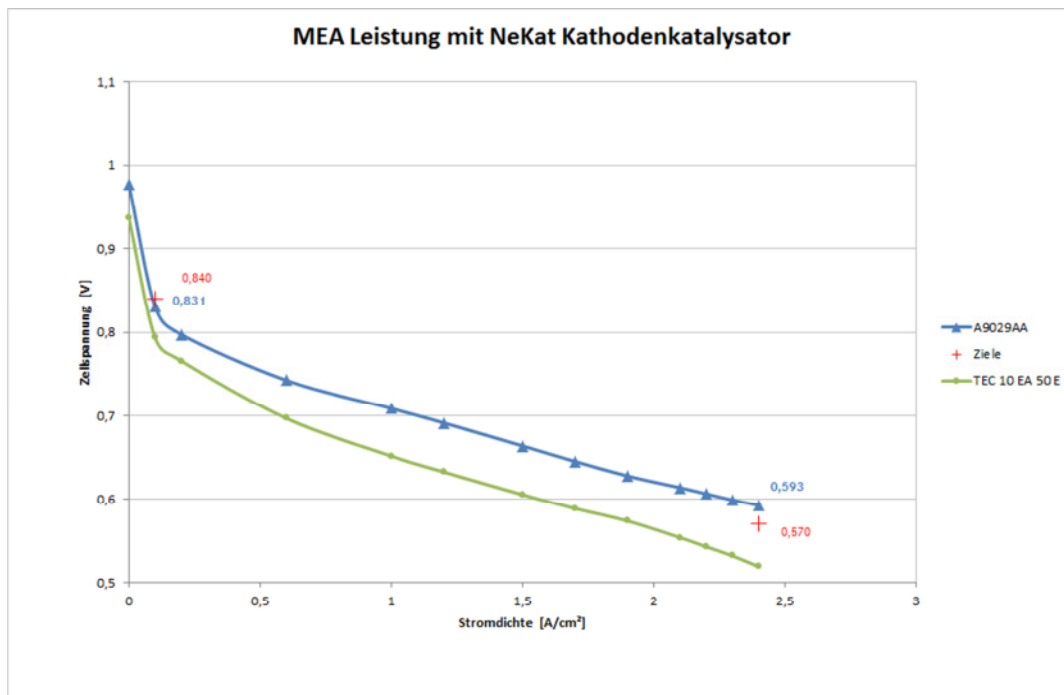


Abb. 5: MEA mit NeKat Kathodenkatalysator

Die MEA mit dem NeKat Kathodenkatalysator zeigt eine sehr gute Leistung. Obwohl der Pt/C NeKat-Kathodenkatalysator keine gesteigerte ORR Aktivität aufweist, erreicht die MEA im Kinetikpunkt, bei 0,1 A/cm², eine gegenüber anderen Pt/C -Katalysatoren gesteigerte Leistung. Im Volllastpunkt bei 2,4 A/cm² wird das Ziel sogar übertroffen. Damit bestätigt sich das gute Potential dieses Katalysatorkonzeptes.

Stabilität des Kathodenkatalysators in der MEA

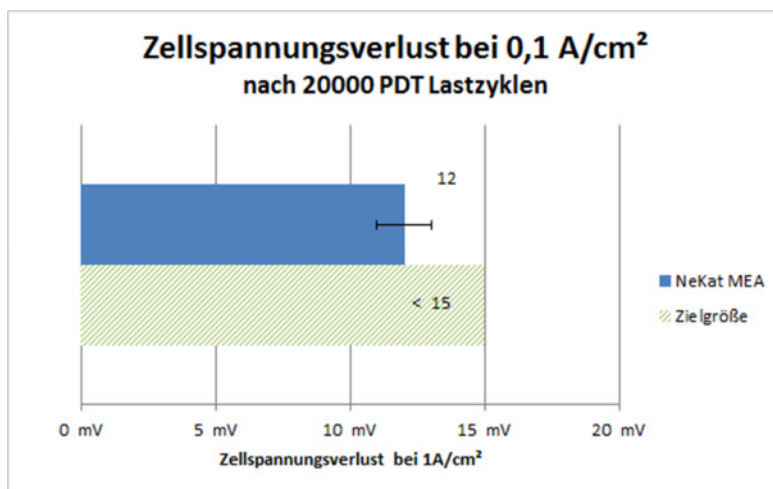


Abb. 6: Gute Stabilität der NeKat-Kathode gegen Platinauflösung

Auch mit dem in-Situ Platinauflösungstest bestätigt sich, dass die Stabilität der Platinpartikel sehr gut ist. Mit einem Zellspannungsverlust von $12 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV}$ wurde die Zielvorgabe eines maximalen Zellspannungsverlusts von 15 mV gut erreicht.

TEM Untersuchung.

Eine vergleichende TEM Untersuchung sollte klären welche Veränderungen während eines Platinagglomerationsversuches (ADT) am Kathodenkatalysator zu beobachten ist.

Katalysator	Hersteller: Mittlere Partikelgröße [nm]	Hersteller: ECSA [$\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$]	BET-Träger [m^2/g]	RDE ECSA [$\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$]	Mittlere Partikelgröße [nm] (berechnet aus ECSA)	TEM Mittlere Partikelgröße [nm] (Sauter Durchmesser d_{32})	ECSA theor. [$\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$] (berechnet aus d_{32})
Pt/C - Referenz	4,0	71	< 150	69	4,1	3,6	78
NeKat	4,8	40	> 500	68	4,1	4,3	65

Tab. 8: Katalysator Daten (Herstellerangaben; RDE-Daten; TEM-Daten^{*)})

Die mittlere Ausgangspartikelgröße des NeKat Katalysators liegt laut Hersteller bei $4,8 \text{ nm}$. Damit ist schon eine höhere Stabilität als beim Referenzkatalysator mit $4,0 \text{ nm}$ zu erwarten. Die TEM Analyse allerdings zeigt für beide Materialien kleinere mittlere Korngrößen. Der absolute Unterschied von ca. $16,5\%$ ist aber identisch.

Der Vergleich der Messwerte (ECSA und Partikelgröße) bei den verschiedenen Messmethoden (Tab.8) zeigt die Unsicherheit bei der Charakterisierung der Nanopartikel.

^{*)}Für die TEM Untersuchung wurden in jeder Messreihe mindestens 1000 Partikel ausgewertet.

Um die Katalysatoreigenschaften hierbei insgesamt besser einordnen zu können, wurden zusätzlich die Testresultate des Lastzyklusversuches (LCT) und des Platinauflösungstestes (PDT) herangezogen.

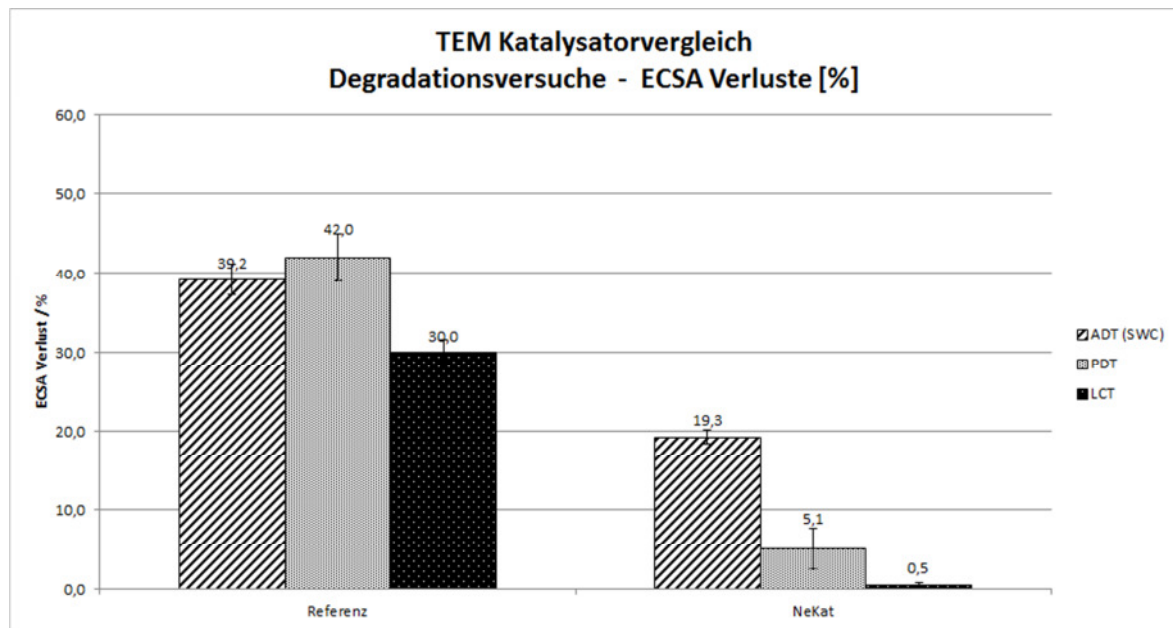


Abb. 7: ECSA Verluste aus TEM Auswertung nach verschiedenen Degradationsversuchen.

Der Vergleich des ECSA Verlust bei den verschiedenen Alterungsversuchen, bestätigt, dass der NeKat Katalysator bei Potentialen bis 1,2V (LCT und PDT) besonders stabil ist. Bei Lastzyklen bis ca. 0,9V ist keine nennenswerte Degradation zu beobachten.

Veränderung der Partikelgrößenverteilung während des Partikelagglomerationsversuches (ADT)

Die Partikelgrößen und die Partikelgrößenverteilung ist ein wichtiges Kriterium für die Degradationsstabilität. Daher wurde die Änderung dieser Eigenschaften während eines ADT untersucht.

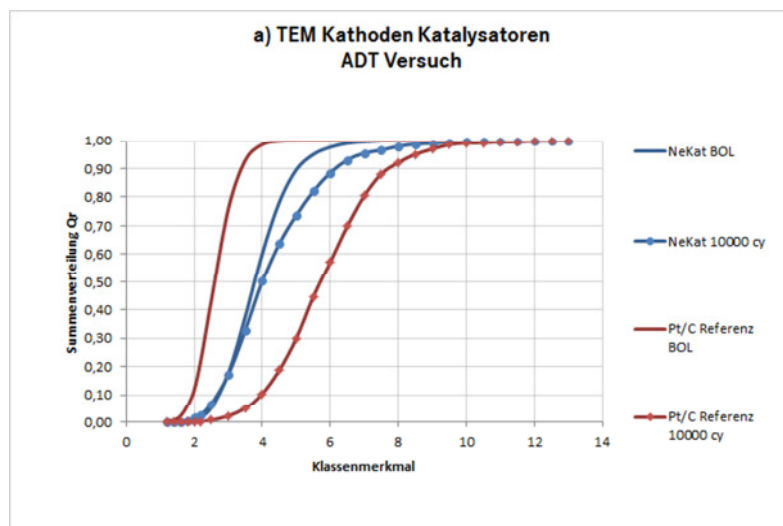


Abb. 8: BOT/EOT - Vergleich der Summenverteilungsdiagramme.

Die Gegenüberstellung der Summenverteilungen vor und nach dem ADT Versuch bestätigt erneut, dass der NeKat Katalysator die geringere Änderung seiner Partikeleigenschaften aufweist.

Während für den *NeKat*-Kathodenkatalysator bei dem ADT Alterungstest nach 10000 Potentialzyklen der Wert des sogenannten Sauter Durchmessers von 4,3 nm nach 5,32 nm (ca. 24%) zunimmt, wächst dieser Wert bei der Referenz deutlich stärker, um ca. 85%, von 3,6 nm nach 6,66 nm.

Formfaktor der Katalysatorpartikel

Als weitere Kenngröße wurde ein sogenannter Formfaktor ermittelt, bei dem für die untersuchten Partikel das Verhältnis aus der jeweils längsten, und der dazu senkrechtstehenden kürzesten Achse gebildet wurde.

Bei der Referenz liegt zu Beginn des Versuches das Maximum der Formfaktorenverteilung mit einem Wert von 1,1 nahe an dem ideal runden Partikel (Formfaktor 1). Auch bei dem NeKat-Katalysator haben die meisten Katalysatorpartikel im Anlieferungszustand eine sehr runde Form. Trotzdem kann bei diesem Katalysator im Verteilungsdiagramm eine *Schulter* für Partikel mit einem Formfaktor von ca. 1,4 ausgemacht werden.

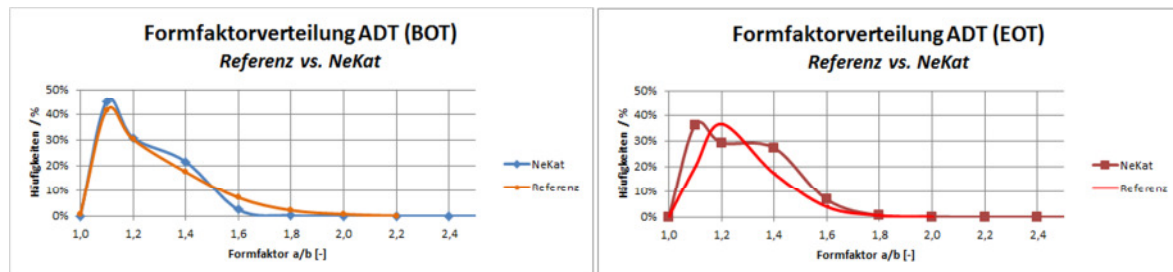


Abb. 9: Vergleich der Formfaktoren

Die Gründe für diese Formfaktorenverteilung sind nicht klar, könnten aber durch den Herstellprozess verursacht werden.

Auch zum Ende des ADT Versuches (EOT) behalten beide Katalysatoren einen charakteristischen Verlauf für die Formfaktorenverteilung bei. Der Referenzkatalysator verschiebt sein Verteilungszentrum minimal zu einem Wert von ca. 1,2. Die Häufigkeit dieser Klasse nimmt dabei etwas ab. Insgesamt verändert dieser Katalysator seine morphologischen Eigenschaften aber nur wenig, in Richtung „unrunderer“ Partikel.

Der NeKat-Katalysator behält die Lage der häufigsten Fraktion bei einem Wert von 1,1 bei, reduziert dabei aber die absolute Häufigkeit in diesem Punkt um ca. 20%. Auch die Lage der Schulter bei 1,4 wird beibehalten. Doch wächst hier die Häufigkeit um ca. 8% an.

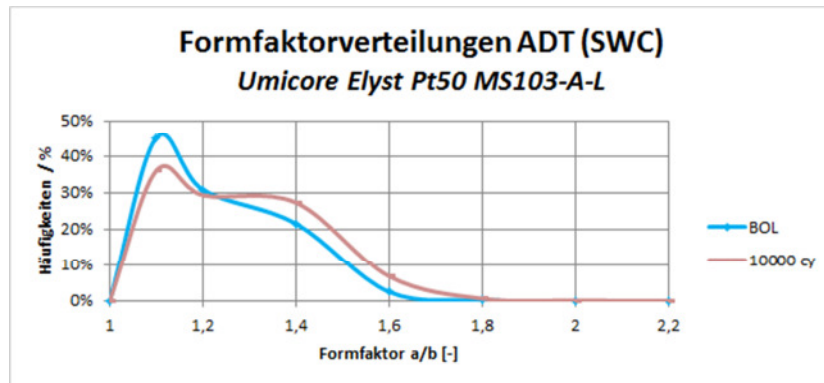


Abb. 10: Formfaktorenverteilung des NeKat-Katalysators (BOT u. EOT)

Dabei scheint die Fraktion mit dem Wert 1,1 zugunsten der Fraktionen um ein Zentrum von 1,4 reduziert zu werden. Dieses Verhalten könnte mit dem weniger stabilen Träger zusammenhängen.

Partikel-Partikel-Distanzen PPD

Als weitere Kenngröße wurde bewertet, wie sich die Partikel-Partikel-Distanzen (PPD) durch den ADT Alterungsversuch verändern.

Da die TEM Bilder keine dreidimensionale Information liefern, wurde im Vorfeld der Untersuchung eine statistische Methode qualifiziert, bei der nur Platin-Partikel berücksichtigt werden, welche nahe der Korngrenze des Trägers sitzen. Abgesichert wird diese Messung durch Vergleich der PPD aller Partikel und theoretische Abschätzungen.

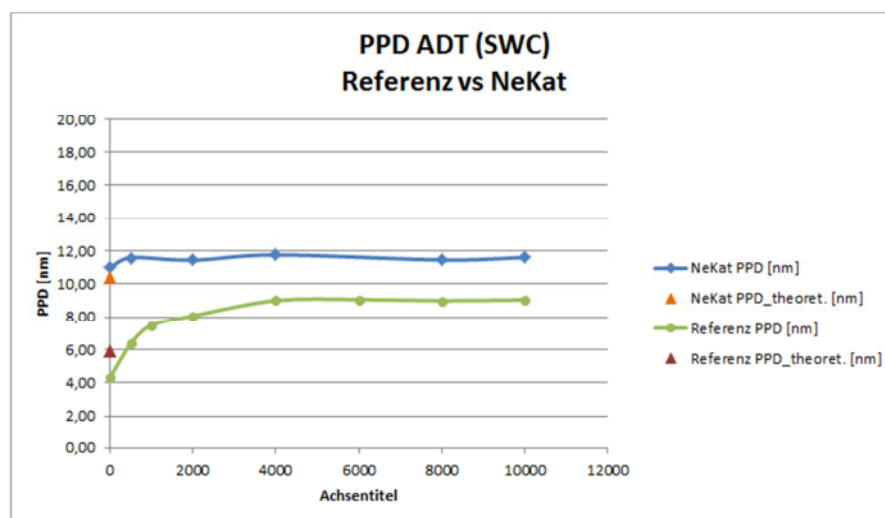


Abb. 11: Veränderung der Partikel-Partikel-Distanzen während des ADT

Der Vergleich der Veränderung der Partikel-Partikel-Distanzen zeigt, dass dieser Kennwert für den NeKat-Katalysator, im Rahmen der Messgenauigkeit, konstant bei einem Wert von ca. 11 nm -12 nm liegt. Theoretisch, auf Basis der Trägeroberfläche, würde der BOT-PPD Wert bei 10,4 nm liegen. Bei dem Referenzkatalysator dagegen gibt es eine klare Änderung der PPD-Werte von zunächst ca. 4 nm nach ca. 9 nm. Ab 4000 Alterungszyklen stabilisiert sich der PPD-Wert auf dem Niveau von ca. 9 nm. Der theoretische PPD liegt hier bei 5,9 nm. Im Rahmen der Messgenauigkeit passen die theoretischen und gemessenen Werte gut zusammen.

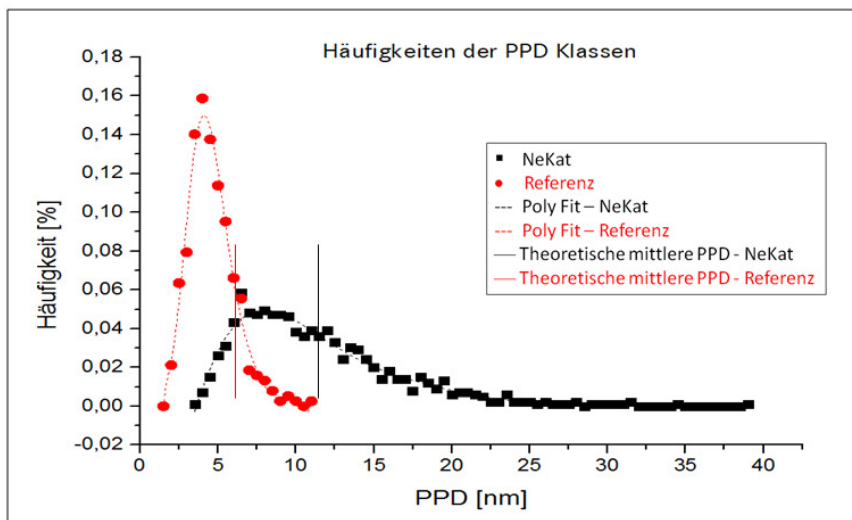


Abb. 12: Häufigkeiten der PPD Klassen. NeKat vs. Referenz

Auch die Häufigkeiten der PPD Klassen zeigt den Unterschied der beiden Katalysatorkonzepte. Während die Referenz in einem sehr engen Fenster liegt, und sehr gleichmäßig verteilt zu sein scheint, ist die Verteilung bei dem NeKat-Katalysator deutlich breiter. Dabei zeigen bei der Referenz ca. 12,4% der gemessenen Distanzen einen Wert, der größer ist als der theoretische PPD Wert. Bei dem NeKat Katalysator sind dies dagegen 39,2 %.

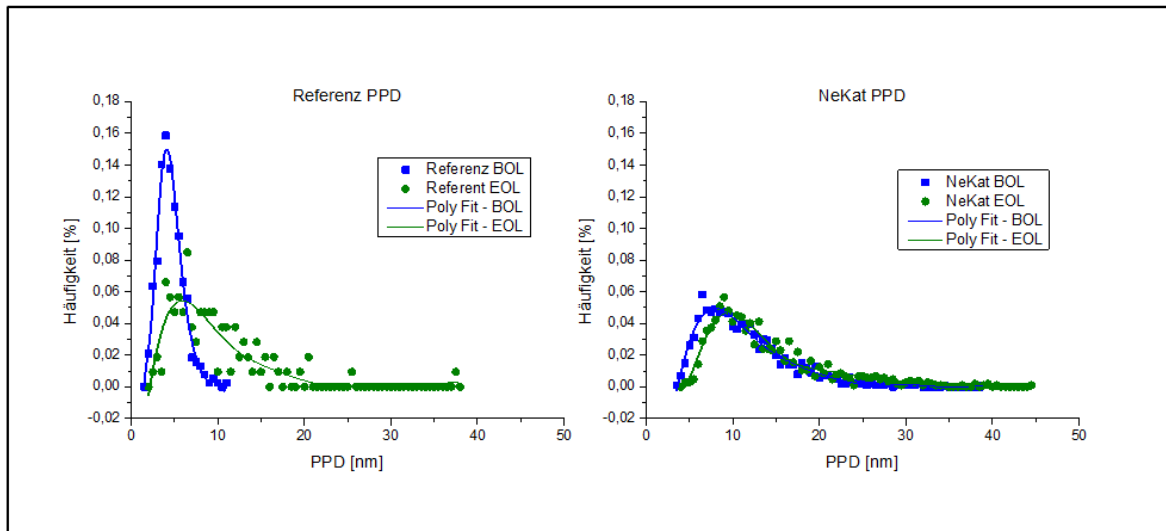


Abb. 13: PPD Häufigkeiten, vor und nach dem ADT

Im Verlauf des ADT verändert sich die Distanz der Partikel bei beiden Proben sehr unterschiedlich. Während die Referenz eine sehr deutliche Änderung hin zu größeren Distanzen zeigt, sind die Distanzen bei dem NeKat Katalysator kaum gewachsen. Am Ende des Versuches sind bei beiden Katalysatoren die Verteilungen sehr ähnlich. Für den Referenzkatalysator kann vermutet werden, dass hier die Partikel deutlich mobiler sein müssen, um ihre Distanz so stark zu verändern. Hier könnten die Oberflächeneigenschaften des Kohlenstoffträgers eine Ursache sein.

Korrosion des Trägers

Der ADT Versuch wird bis zu einem Potential von 1,2 V gefahren. Dabei kann es bereits zu ersten Kohlenstoffkorrosionseffekten kommen. Daher wurde der Durchmesser der Kohlenstoff-Primärpartikel zum Beginn der Versuchsreihe und am Ende ausgewertet.

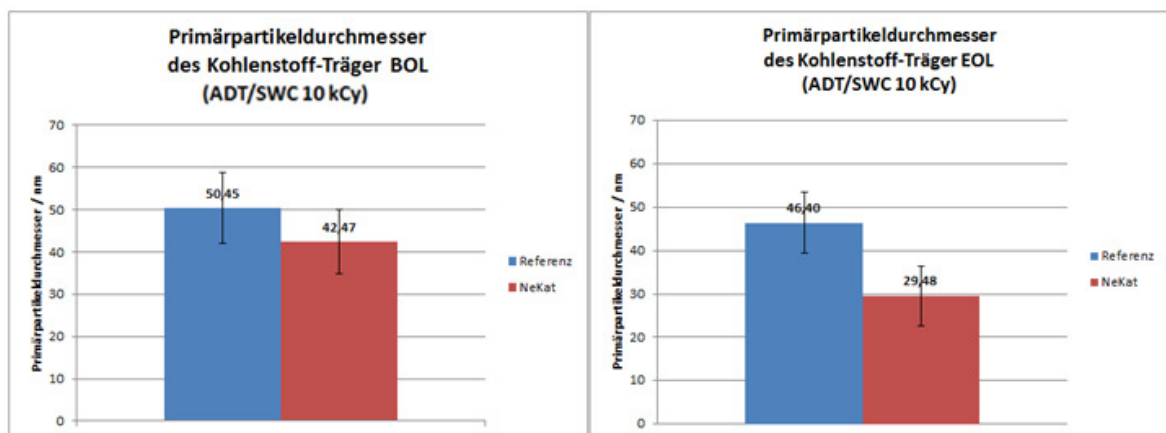


Abb. 14: Vergleich der Kohlenstoff-Primärpartikel BOL und EOL

Der Versuch bestätigt, dass der NeKat-Kohlenstoffträger weniger stabil ist. Während die Unterschiede bei dem stärker graphitisierten Referenz-Katalysator im Rahmen der Messschwankung vergleichbar bleiben, zeigen die Primärpartikel des NeKat-Trägers eine deutlich Änderung des Durchmessers.

Zusammenfassung der TEM Untersuchung

Mit der TEM Untersuchung konnten eine Reihe von Unterschieden im Verlauf der Degradation während eines ADT Versuches zwischen den beiden Katalysatoren aufgezeigt werden. Der stabilere NeKat-Katalysator hat schon im Anlieferungszustand größere Partikel, die auch breiter verteilt sind, und einen größeren Abstand zwischen den Partikeln haben. Die Ähnlichkeit der Partikelabstände und deren Häufigkeit am Ende des ADT Versuchs könnte ein Indiz sein, dass bei Katalysatoren die Partikel für eine bessere Lebensdauer einen Mindestabstand haben sollten. Trotz der zu vermutenden stärkeren Korrosion des NeKat-Kohlenstoffträgers fällt der ECSA Verlust des Katalysators bei dem ADT Versuch geringer aus. Dies könnte ein Hinweis sein, dass neben der „Support“-Stabilität besonders die Eigenschaften der Platinpartikel und der Dispersion einen wichtigen Einfluss auf die Stabilität haben.

Welche dieser Eigenschaften für eine erhöhte Stabilität besonders wichtig sind, müsste aber mit weiteren Untersuchungen noch genauer aufgeklärt werden.

Evaluierung von Anodenkatalysatoren

Die Bewertung der Stabilität der Anode während einer Zellspannungsumkehr, und den damit verbundenen sehr hohen Potentialen, erfolgt mit dem sogenannten „Cell Reversal Test“ CRT.

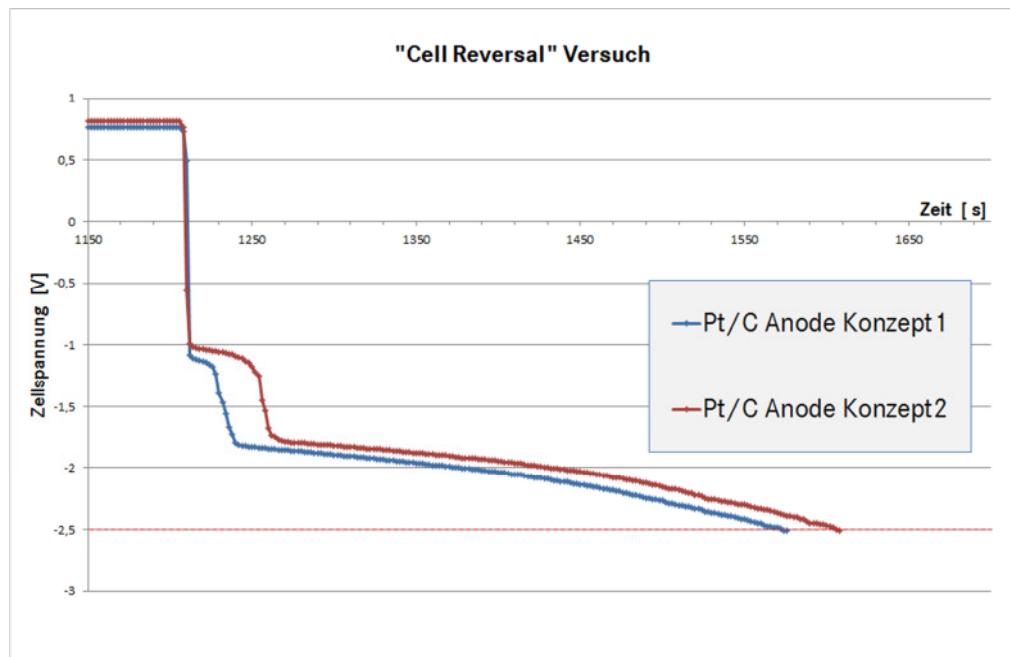


Abb. 15: Zeitlicher Verlauf der Zellspannung beim Cell Reversal Test (CTR)

In Abbildung 16 wird der zeitliche Verlauf eines „Cell Reversal“ Versuches vorgestellt. Gezeigt werden MEA, deren Anoden mit zwei unterschiedlichen konventionellen Pt/C Katalysatorkonzepten ausgerüstet wurden. Die MEA sind nahezu identisch aufgebaut. Lediglich die Anodenschichtdicke des Konzept2 ist höher, weil dies mit einem geringeren Platin/Kohlenstoffverhältnis aufgebaut wurde. Der Versuch entspricht dem typischen Verhalten von Anoden ohne Schutzmaßnahme gegen hohe Potentiale.

Zunächst werden im Wasserstoff/Luft Betrieb drei Amper gezogen. Nach dem Umschalten in den Stickstoff/Luft Betrieb fällt dann das Zellpotential schlagartig in den negativen Bereich. Bei ca. -1 Volt setzt die Elektrolyse von Wasser ein, was ein weiteres Absinken der Spannung zunächst verzögert. Sobald dann nicht mehr ausreichend Wasser für die Elektrolyse vorhanden ist, beginnt die Zellspannung wieder zu sinken, bis dann bei grob -2 V die Oxidation des Kohlenstoffträgers einsetzt.

Der Versuch gilt als beendet sobald -2,5 V erreicht wurde.

Die in dem Versuch, Abbildung 16, gezeigten Konzepte erreichen das Test-Abbruch Kriterium nach etwas mehr als 26 Minuten. Dabei überlebt das Konzept zwei ca. 30 Sekunden länger. Die Ursache liegt in diesem Fall vermutlich vor allem an einem etwas höheren Wassergehalt der dickeren Anodenschicht.

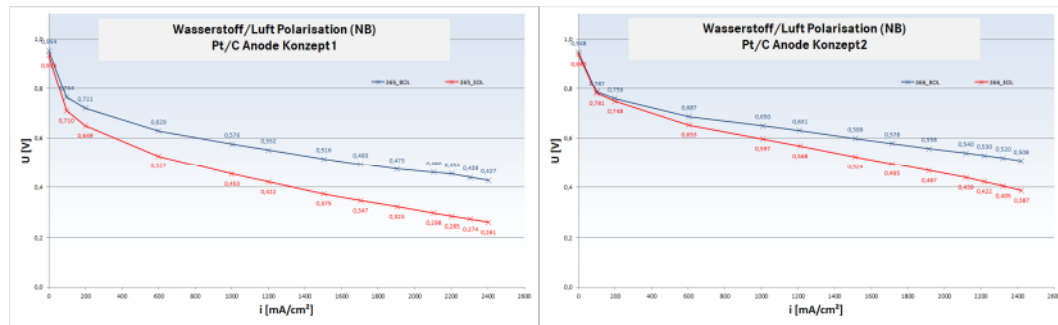


Abb. 16: Vergleich des Polarisationsverhaltens, vor und nach dem CR-Versuch.

Beim Vergleich des Polarisationsverhaltens der beiden MEA, vor und nach dem Versuch, zeigt sich ein geringerer Leistungsverlust für das Konzept zwei. Der Katalysator verliert konzeptionsbedingt weniger an elektrochemisch aktiver Oberfläche (ECA), da hier die Kohlenstoffkorrosion nicht so stark zum Ablösen der anders verteilten Katalysatorpartikel führt.

Für den Einsatz in einem automobilen Brennstoffzellenstack müssen deutlich höhere Widerstandszeiten erreicht werden, um die Lebensdauerziele zu erreichen. Daher wird hier mit Zusätzen in der Anode gearbeitet, welche das Erreichen des schädlichen Kohlenstoffkorrosionspotentials viel länger verzögert. Ein bekannter Ansatz ist der Einsatz von Ruthenium Oxid. Dieser Zusatz erhöht die Anodenstabilität zwar deutlich, ist aber nicht geeignet um das Ziel von mindestens 10 Stunden bis zum Erreichen des Versuch-Abschaltkriteriums dazustellen.

Daher wurden vom Vorhabenspartner neuartige Metalloxide qualifiziert, welche die Anodenstabilität weiter erhöhen können.

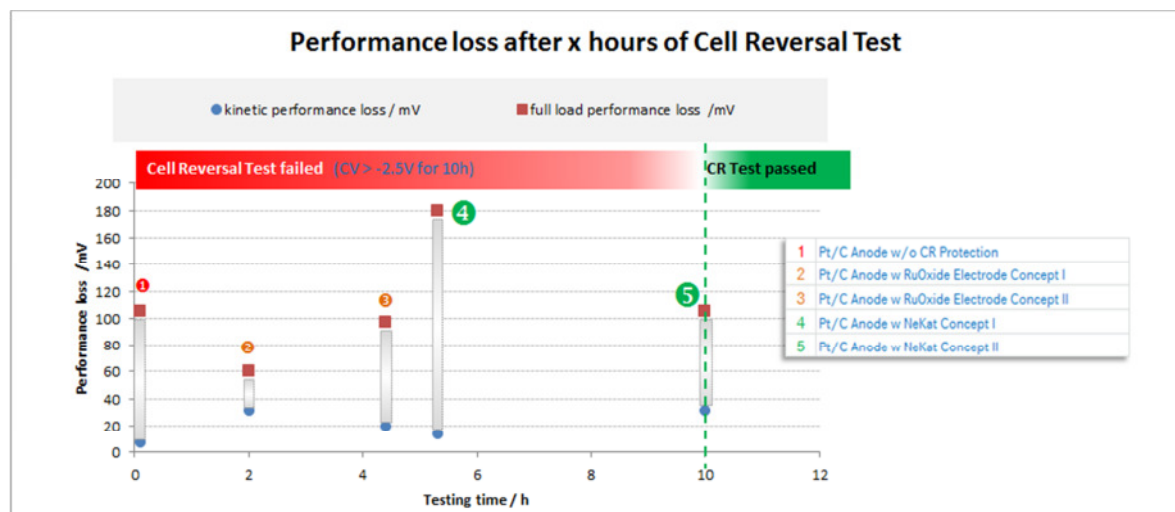


Abb. 17: Vergleich der Stabilität verschiedener Anoden-Konzepte

Die Untersuchung verschiedener degradationsstabiler Anodenkonzepte bestätigt, dass das NeKat Anodenkonzept II das Ziel von mindestens 10 Stunden Testdauer, ohne dass das Zellpotential unter -2,5 Volt fällt, gut erreichen kann. Obwohl zu dem Zeitpunkt der Erreichung des EOT-Kriteriums das Zellpotential erst bei ca. -1 Volt lag wurde der Versuch entsprechend des Protokolls beendet.

Anwendungsnahe Erprobung

Erprobung der NeKat MEA im Fahrzyklus

Um die prinzipielle Eignung der NeKat MEA für den Einsatz im Fahrzeug nachzuweisen wurden zunächst Versuche in einer Forschungstestzelle durchgeführt.

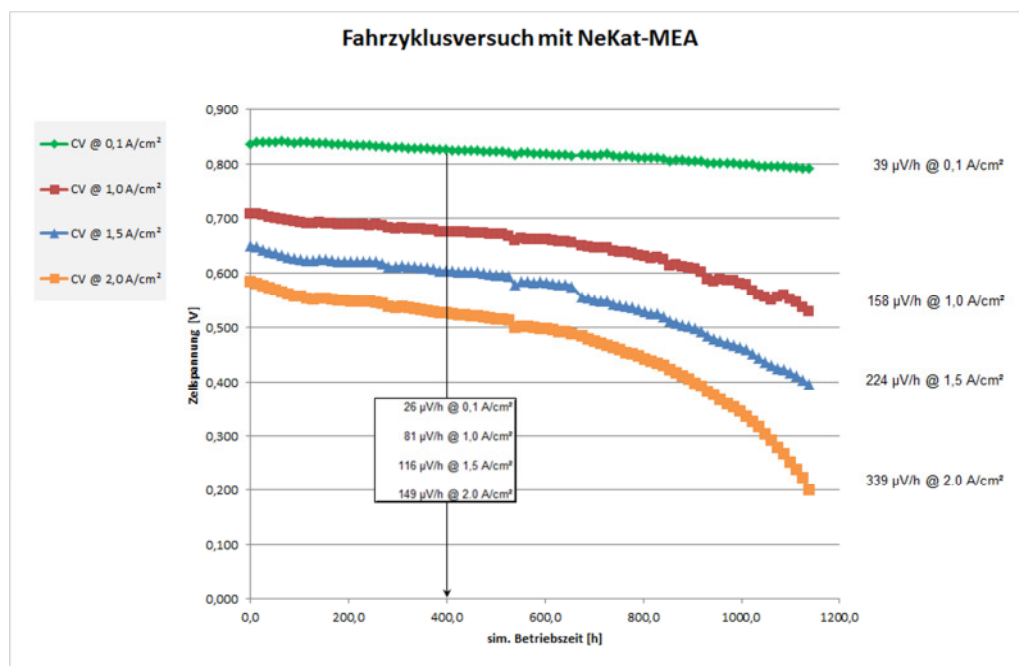


Abb. 18: Veränderung der Zellspannung während eines Fahrzyklusversuchs.

Der verwendete Fahrzyklus (Abb.1) orientiert sich dabei, wie schon weiter oben beschrieben, an dem bekannten NEFZ Fahrzyklus, der um die degradationsrelevanten Air/Air Start Ereignisse ergänzt wurde.

Der Versuch bestätigt grundsätzlich die Eigenschaften der MEA. Die Degradation im Kinetikpunkt liegt dabei bei ca. 39 µV/h. Die schädlicher Wirkung der Air/Air Start Ereignisse wird mit dem

Verlauf der Zellspannung bei einer Stromdichte von 2,0 A/cm² deutlich. Hier liegen die Verluste bei ca. 339 µV/h. Dies zeigt, dass die Korrosionsstabilität des NeKat Kathodenkatalysatorkonzepts noch Verbesserungsbedarf hat. Es wird auch klar, dass es keine lineare Alterung gibt. Für den direkten Vergleich mit dem folgenden Versuch wurden auch noch die Alterungsraten nach nur 400 h eingetragen.

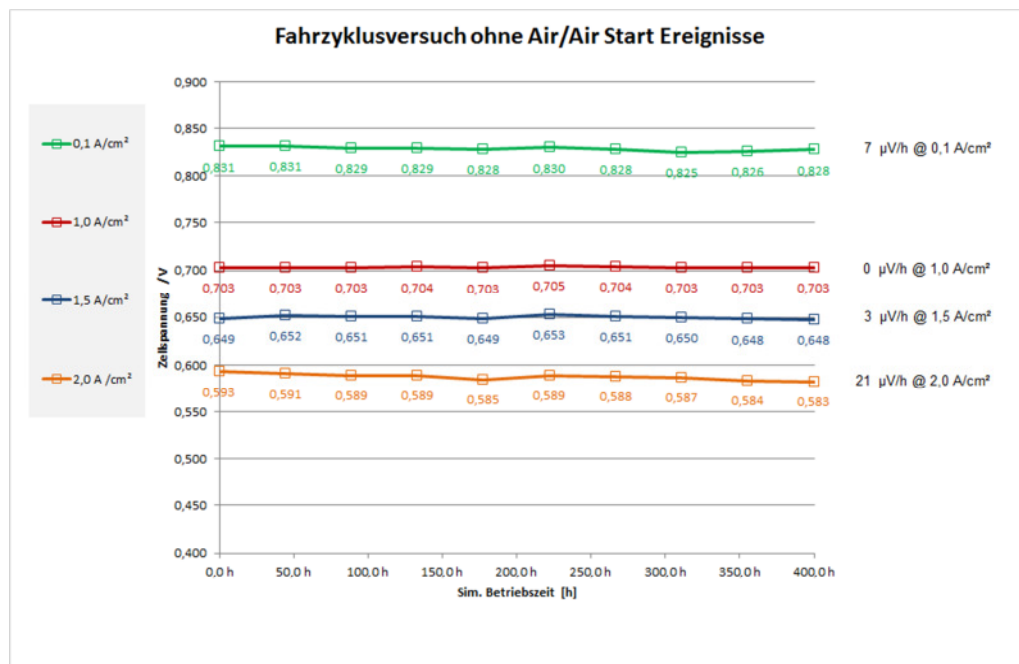


Abb. 19: Fahrzyklusversuch, ohne Air/Air Start Ereignisse

Wird der Versuch ohne die Air/Air Start Ereignisse durchgeführt, also nur der Fahrbetrieb simuliert, dann gibt es während der Versuchsdauer eine deutlich kleinere Alterungsrate. Die Kinetikleistung reduziert sich nach 400 Betriebsstunden mit einer durchschnittlichen Degradationsrate von 7 µV/h. Die Alterung der Vollastleistung liegt nur noch bei 21 µV/h.

Erprobung der NeKat MEA im Stack

Nachdem eine prinzipielle Eignung bestätigt werden konnte, wurde für die finale Erprobung ein Stack mit 20 Zellen aufgebaut. Die Zellgröße beträgt dabei 392 cm². Als Testzyklus wurde ein spezieller Brennstoffzellenfahrzyklus (siehe Abb.2) gewählt, der pro Durchlauf auch 4 Start/Stop Ereignisse enthält. Zu einer Air/Air Start Situation komme es nicht.

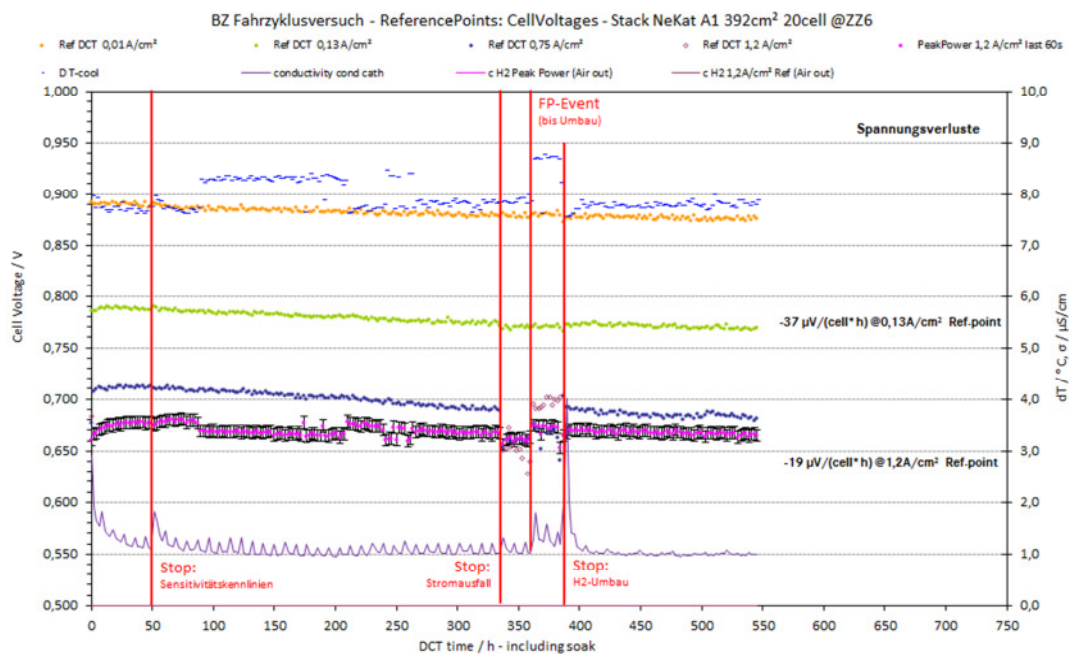


Abb. 20: Anwendungsnahe Erprobung mit eine Fahrzyklustest

Bei dieser finalen Erprobung in einem Stack, kann an der Vollastalterung, in diesem Test bei 1,2 A/cm², erkannt werden, dass die Alterung mit nur 19 μV/h sehr moderat ausfällt. Die höhere Kinetik Alterung bei 0,13 A/cm² ist vermutlich durch eine temporäre Alterung verursacht, welche im tatsächlichen Fahrbetrieb durch eine entsprechende systemseitige Maßnahme zurückgestellt werden kann.

Fazit

Wesentliche Einzelziele für Leistung und Stabilität konnten mit dem Vorhaben NeKat nachgewiesen werden.

So zeigten MEA mit dem finalen NeKat-Kathodenkatalysator eine ausgezeichnete Zelleistung, obwohl das Ziel einer höheren spezifischen ORR Aktivität nicht erreicht wurde. Auch konnte die Degradationsstabilität des Kathodenkatalysators für Zellpotentiale bis zu 1 Volt, gegenüber anderen Kathodenkatalysatoren, deutlich verbessert werden. Dies wurde durch eine sehr gute Kontrolle der Partikeleigenschaften wie z.B. Partikelgrößenverteilung und Partikelverteilung auf dem Träger möglich. Das Ziel einer höheren Korrosionsstabilität wurde nicht erfüllt. Auch haben die Arbeiten zu korrosionsstabilen Trägerkonzepten gezeigt, dass Kathodenkatalysatoren mit metalloxydischen Trägern nicht für die Anwendung in der Brennstoffzelle geeignet sind. Alle

untersuchten Metalloxyd-Konzepte verloren im Betrieb ihre ohnehin reduzierte Leitfähigkeit durch Degradation der Trägerkomposition. Dieser Degradationsmechanismus ist gegenüber klassischen Platin/Kohlenstoffkatalysatoren neu.

Diese Arbeiten haben aber sehr gut zu einem verbesserten Verständnis über mögliche Trägerkonzepte beigetragen. Weitere Arbeiten wären erforderlich, damit der finale Kathodenkatalysator auch bei Potentialen über 1 Volt stabiler wird.

Im Gegensatz zur Kathode zeigten die Arbeiten zur Anode, dass sich hier metalloxydische Materialien sehr gut einsetzen lassen, um die Stabilität der Elektrode deutlich zu erhöhen. Schon geringe Mengen, der auch als zusätzlicher Katalysator wirkenden Metalloxyde, reichen aus, um die Korrosion des konventionellen Kohlenstoffträgers wirkungsvoll hinauszuzögern. Durch eine Nebenreaktion wird dabei das Potential in der sogenannten Zellspannungsumkehrsituation limitiert. Das Ziel von 10 Stunden Überlebensdauer während der Zellspannungsumkehr wurde sehr gut erreicht.

Mit Untersuchungen an neuartigen metalloxydischen, sogenannten TNT Materialien, konnten neue Wege für zukünftige Anodenmaterialentwicklungen aufgezeigt werden.

Mit der Abschlusserprobung wurde gezeigt, dass die final ausgewählten Katalysatorkonzepte, und die damit aufgebauten MEA dem Ziel von aktiveren und langzeitstabileren Brennstoffzellen MEA schon sehr nahe kommen können.

Somit konnte das NeKat Projekt einen sehr guten Beitrag auf dem Weg zur kommerziellen Einführung der Brennstoffzelle als umweltfreundliches automobiles Antriebsaggregat leisten.

2. Zahlenmäßiger Nachweis

Die Zusammenfassung der entsprechenden Positionen des zahlenmäßigen Nachweises wird in einem separaten Verwendungsnachweis beschrieben.

3. Notwendigkeit / Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Nahezu alle wichtigen Automobilhersteller forschen und entwickeln heute an PEM Brennstoffzellen, als Stromerzeugungsaggregat für zukünftige, alternative Antriebskonzepte. So sind mittlerweile weltweit mehrere 100 BZ-Fahrzeuge von Daimler im Feldversuch, unter verschiedensten Bedingungen im Einsatz. Derartige Erfolge dürfen jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass vor der breiten kommerziellen Einführung von Brennstoffzellenfahrzeugen neben infrastrukturellen Fragestellungen weitere anspruchsvolle technische Herausforderungen zu überwinden sind, damit diese Technologie den Reifegrad (Kosten und Zuverlässigkeit), und damit die erforderliche Kundenakzeptanz, der etablierten Verbrennungsmotoren erreichen kann.

Katalysatoren nehmen dabei für die Erreichung der Reifegradziele eine zentrale Rolle ein. Das Risiko bei der Katalysatorentwicklung ist dabei als sehr hoch zu bewerten, da es heute eigentlich noch immer keine Alternative zu dem teuren Platin gibt, um die Leistungsziele der automobilen Anwendung zu erreichen. Daher müssen ganz neue, Ansätze gefunden werden, wie in dem angestrebten Kostenrahmen die Leistung und die Lebensdauer weiter gesteigert werden können.

Somit ergeben sich als **wissenschaftliche Zielsetzung** die Fragestellungen, wie die im Automobil zu erwartenden Betriebsbedingungen die verschiedenen, bei Katalysatoren bekannten, Degradationsmechanismen betonen, und welche Parameter dabei eine besondere Rolle einnehmen. Von besonderem Interesse sind die aktivitäts- und stabilitätsbestimmenden Faktoren der Katalysatoren. Weiter muss geklärt werden, ob es durch die Neuartigkeit der Ansätze zusätzliche Mechanismen gibt, die heute so noch nicht bekannt sind.

Als **technische Zielsetzung** folgt dann die Bereitstellung von ausreichenden Katalysatormengen für eine anwendungsspezifische Erprobung, und für die Entwicklung einer geeigneten Elektroden- und MEA Technologie um damit automobiltaugliche PEM Brennstoffzellen aufzubauen und zu erproben.

Diese anspruchsvollen Zielsetzungen lassen sich nur im Verbund von Experten aus der Materialentwicklung und der Automobilentwicklung zielgerichtet bearbeiten. So konnte nur durch die Zusammenarbeit zwischen den Partnern wie Solvicore, Umicore und Daimler, durch eine

zielgerichtete Bewertung der anwendungsspezifischen Eigenheiten der neuen bzw. neuartigen Katalysatorkonzepte, der Fokus der Arbeiten in einer angemessenen Zeit auf die aussichtsreichsten Ansätze gelenkt werden, um so auch belastbar Aussagen machen zu können.

4. Voraussichtlicher Nutzen des Vorhabens / Verwertungsplan

Die zentrale Zielsetzung, eine MEA vorzustellen, welche die automobilen Kosten-, Leistungs- und Lebensdauerziele in einem Konzept erfüllen kann, wurde mit diesem Projekt noch nicht erreicht. Das Vorhaben hat einen guten Beitrag zur weiteren Vernetzung zwischen Industrie und Forschung auf dem Weg zu zukünftigen automobilen Antriebskonzepten geleistet. Weiter konnte zu einem deutlich verbesserten Verständnis zu den Herausforderungen und Möglichkeiten auf diesem Forschungsgebiet beigetragen werden.

Es konnten MEA aufgebaut und qualifiziert werden, deren Elektroden zu einer optimierten Zelleistung geführt haben, und deren Degradationsstabilität bei ausgewählten Betriebssituationen sehr verbessert werden konnte.

Ein zusätzliches, deutliches Verbesserungspotential würde sich ergeben, wenn der derzeit noch sehr korrosionempfindliche Trägerkohlenstoff durch eine stabilere Variante ersetzt werden könnte, und die Katalysatorpartikeleigenschaften noch besser kontrolliert werden würden. Auch wären noch zusätzliche Arbeiten erforderlich, um aus den hier verfolgten Konzepten ein serientaugliches Produkt zu machen.

Der Einsatz der NeKat MEA, bzw. der hier verbauten Komponenten in einem kommerziellen Produkt ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt, noch nicht geplant. Trotzdem werden die hier erzielten Resultate berücksichtigt, wenn es um die Planung und Entwicklung zukünftiger automobiler Brennstoffzellen-Stacks geht. Eine optimierte Variante der NeKat MEA wäre ein sehr vielversprechender Kandidat.

5. Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Neben der Firma Umicore arbeiten weltweit auch andere potentielle Brennstoffzellen Lieferanten und Forschungseinrichtungen an verbesserten MEA und Brennstoffzellen Komponenten. Dabei gibt es auch interessante Fortschritte bei der Erreichung der verschiedenen, hier verfolgten Teilziele. Eine umfassende Gesamtlösung ist derzeit aber von keiner Seite verfügbar.

Am Thema Brennstoffzellenfahrzeug arbeiten heute alle großen Automobilkonzerne. Dabei ist es nicht im Detail bekannt, wie bei den einzelnen Akteuren die Herausforderungen, speziell an die Leistungssteigerung und Lebensdauer, gelöst werden.

6. Veröffentlichungen / Schutzrechte

- Im Zusammenhang mit dem Vorhaben wurden von Daimler keine Schutzrechte angemeldet.



Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Neue Elektrokatalysatoren für Anwendung in automobilen Brennstoffzellenstacks	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Toth, Gabor	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.11.2014
	6. Veröffentlichungsdatum geplant
	7. Form der Publikation elektronisch
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Daimler AG Werk Nabern Neue Straße 95 73220 Kirchheim unter Teck	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03ET2042A
	11. Seitenzahl 33
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 0
	14. Tabellen 8
	15. Abbildungen 20
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) BMW i 07/15	
<p>18. Kurzfassung</p> <p>Vor einer breiten, kommerziellen Einführung der Brennstoffzellentechnologie, als umweltfreundliches Antriebskonzept für zukünftige Fahrzeuge, müssen im Wesentlichen noch der Reifegrad bezüglich Kosten und Zuverlässigkeit verbessert werden.</p> <p>Die Katalysatoren nehmen bei der Erreichung dieser Ziele eine zentrale Rolle ein. Kosten und Leistungseigenschaften werden durch eine verbesserte Katalysatoraktivität wettbewerbsfähig gemacht. Und um die Zuverlässigkeit und Lebensdauer zu verbessern, muss die Stabilität der Katalysatoren auf Anode und Kathode verbessert werden.</p> <p>Zur Erreichung dieser Eigenschaftsziele wurden verschiedenen Ansätze verfolgt. Modifizierte Metalloxyd- Träger Materialein wurden hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz in der Brennstoffzelle untersucht. Diese Materialien sind bei höheren Potentialen deutlich korrosionsstabiler. Für den Einsatz als Träger des Kathodenkatalysators erwiesen sich die Materialien aber im Normalbetriebsfenster (Potentiale bis 1V) nicht als ausreichend langzeitstabil. Dagegen funktionierten diese Materialien als Träger, bzw. als Zusatz der Anodenkatalysatorschicht sehr gut.</p> <p>Als Lösungsansatz für einen verbesserten Kathodenkatalysator wurden Katalysatorkonzepte mit besser kontrollierten Katalysatorpartikeleigenschaften (Größe, Größenverteilung und Verteilung auf dem Träger) hergestellt und erprobt. Ein speziell ausgewählter Kohlenstoffträger konnte gefunden werden, der zu einer besseren Katalysatorausnutzung, und damit zu höheren Brennstoffzellenleistungen führte.</p> <p>Wesentliche Einzelziele für einen degradationsstabileren Katalysator konnten an verschiedenen Forschungsmustern erreicht werden. Es ist aber nicht gelungen alle, zum Teil gegenläufige Ziele in einem finalen MEA Konzept auf dem angestrebten Niveau nachzuweisen. Ein weiter verbessertes Verständnis zu den erzielten Resultaten und zusätzlich Arbeiten zum Kathodenkatalysatorträger wären hilfreich, um aus dem interessanten NeKat MEA Konzept ein reifes Produkt zu machen.</p>	
19. Schlagwörter PEM, Brennstoffzelle, Kathodenkatalysator, Anodenkatalysator, automobile Anwendung, Degradation, Korrosion, Lebensdauer, Aktivität	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title New electro catalysts for automotive application	
4. author(s) (family name, first name(s)) Toth, Gabor	5. end of project Nov. 30 .2014
	6. publication date
	7. form of publication electronic
8. performing organization(s) (name, address) Daimler AG Werk Nabern Neue Straße 95 73220 Kirchheim unter Teck	9. originator's report no.
	10. reference no. 03ET2042A
	11. no. of pages 33
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. no. of references
	14. no. of tables 8
	15. no. of figures 20
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) BMW i , july 2015	
18. abstract <p>Prior to a wide commercial adoption of fuel cell technology as an environmentally friendly drive concept for future vehicles, improvements in terms of cost and reliability are requested. The catalysts are a key component, in order to achieve these objectives. Cost, reliability and durability targets of the automotive application will be supported, by cathode and anode catalysts, which are showing an improved catalytic activity and a clearly improved stability.</p> <p>To achieve these goals, different approaches were investigated. Modified metal oxide support materials have been evaluated regarding their ability for use in fuel cell applications. These materials are known, to be much more corrosion resistant under high potentials. It turned out, that metal oxide cathode catalyst support materials are not long term stable during normal operation conditions. But for use in the anode electrodes, as a support or an additive, they are working very well. In order to meet the cathode stability targets, a catalyst with well controlled particle properties (particle and particle size distribution) was introduced. A better catalyst utilization, and accordingly a better MEA performance was achieved by using a new carbon support material.</p> <p>All the important targets could be demonstrated in different samples. But finally it was not possible to combine all desired properties in one entire solution.</p> <p>The final NeKat MEA has shown very interesting properties, but more understanding and further efforts for an improved cathode corrosion resistance are required to get a final mature product.</p>	
19. keywords PEM, Fuel Cell, Cathode Catalyst, Anode Catalyst, automotive application, degradation, Corrosion, Lifetime, Activity	
20. publisher	21. price