

**Innovationsallianz Kohlenstoff-Nanoröhren: Optimierung von
Brennstoffzellenkathoden und Elektrolysenkathoden durch
Integration von Carbon Nanotubes - CarboFuel
Abschlussbericht**

Förderkennzeichen: 03X0044A

Bewilligungszeitraum: 01.04.2008 bis 30.09.2011

Projektleiter: Dr. Egbert Figgemeier

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Zielsetzung von CarboFuel war die Optimierung von Brennstoffzellen- und Elektrolyseelektroden durch die Verwendung von Carbon Nanotubes (CNT). Dadurch sollte die energetische Effizienz in den genannten elektrochemischen Anwendungen optimiert werden und der Einsatz von teuren Materialien z.B. Katalysatoren verringert werden.

Im Einzelnen wurden die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, die Proton-Exchange-Membrane-Brennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle) und die sogenannte Sauerstoffverzehrkathode (SVK) im Projekt betrachtet. Diese Anwendungen haben gemeinsam, dass die eingesetzten Elektroden eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine sehr gute katalytische Aktivität besitzen müssen, um effizient arbeiten zu können

Ziel war somit auf der einen Seite, die bekannten außergewöhnlich hohen elektrischen Leitfähigkeiten von CNTs für die erwähnten Anwendungen nutzbar zu machen. Auf der anderen Seite sollten durch die CNTs insbesondere die katalytischen Eigenschaften zur Sauerstoffreduktion optimiert werden. In beiden Anwendungsbereichen war es das Ziel, etablierte Materialien wie z.B. Carbon Black zu ersetzen.

Um dieses Ziel zu erreichen, gehörte es zu den Aufgaben, CNTs geeignet mit Katalysatoren zu modifizieren. Weiterhin war es die Aufgabe, geeignete Dispersionen und Prozessschritte zu entwickeln, um die unbestrittenen Eigenschaften der CNTs in der Elektrode nutzbar zu machen. Darüber hinaus sollten großtechnische Verfahren entwickelt werden, um auch Elektroden im Maßstab von mehreren Quadratmetern mit gleichbleibenden Eigenschaften herstellen zu können.

1.2 Voraussetzungen

Zu Beginn des Projektes waren bei Bayer Technology Services GmbH (BTS) bereits zahlreiche Erfahrungen auf dem Gebiet der Elektrodenherstellung für die SVK vorhanden. Wesentliche Teile der SVK-Katalysatortechnologie wurden in der

Vergangenheit bei BTS entwickelt, so dass der Status-Quo der Technologie bestens bekannt war. Gleichzeitig hatte die Katalysator-Technologie auf Basis von RhS-Katalysatoren schon eine sehr hohe Reife erreicht, so dass weitere Verbesserungen eine große Herausforderung darstellten. Auf der anderen Seite war der Druck zu einer effizienten Katalysatornutzung sehr hoch, da die Preise für Rh sehr hoch waren und eine wesentliche Hürde zur weiteren Kommerzialisierung der SVK-Technologie darstellten.

Auf dem Gebiet der Brennstoffzellen waren jedoch nur geringe Vorkenntnisse vorhanden, so dass die Zusammenarbeit mit den Projektpartnern auf diesem Gebiet als wesentlich angesehen wurde.

Die Technologie der Herstellung, Modifizierung und Dispergierung von CNTs hatte bei BTS schon eine gewisse Reife erreicht, so dass dort sehr gute Voraussetzungen für die Anwendung des Materials in der Elektrolyse und Brennstoffzelle gegeben waren.

1.3 Planung und Ablauf

Der Projektplan sah die Aufteilung der Arbeiten in 6 Arbeitspakete (AP0 – AP5) im Projektverbund vor. Die Kompetenzen der Partner ergänzten sich zu einem kompletten Verbund ausgehend von den Basiskomponenten bis zum fertigen Brennstoffzellensystem.

BTS war vor allem in die Komponentenentwicklung eingebunden und konnte Erfahrungen in der Elektrodencharakterisierung einbringen. Eine Übersicht des Arbeitsplans ist in Abbildung 1 gegeben.

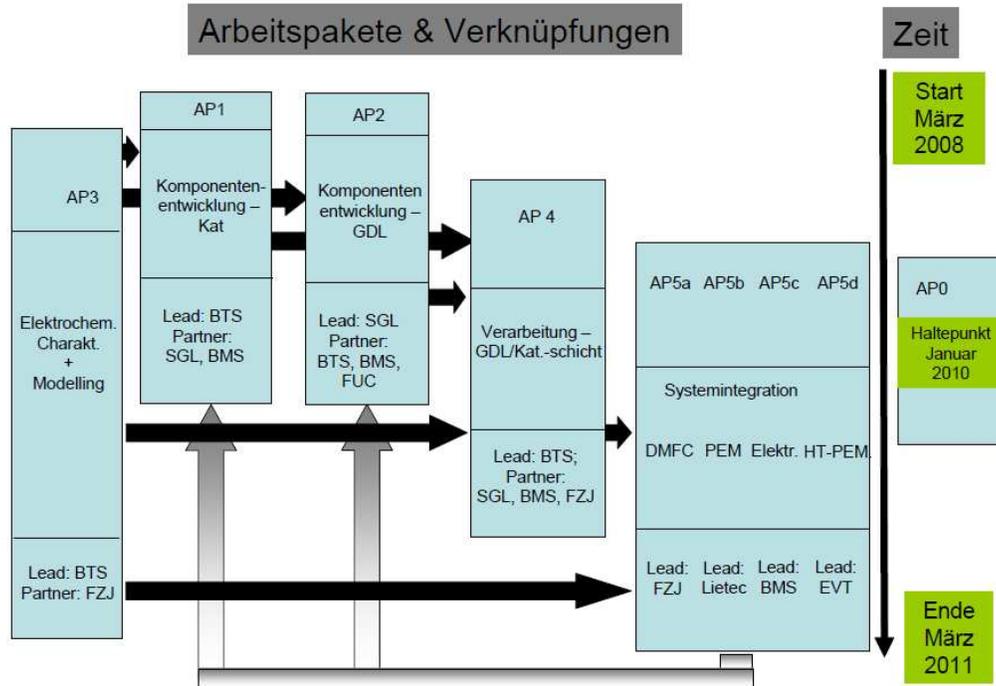


Abbildung 1: Übersicht über die Arbeitspaketstruktur und den geplanten Ablauf des Projektes

Im Rahmen des AP0 war der Vergleich von CNT-basierten Komponenten mit vergleichbaren Materialien eine zentrale Aufgabe von BTS. Es musste gezeigt werden, dass sich die antizipierten Vorteile der CNTs auch in der Performance der Systeme widerspiegeln. Das Ziel im AP1 bestand darin, die in Polymerelektrolytmembran(PEM)-Brennstoffzellen, in Direkt Methanol Brennstoffzellen (DMFC) und bei der HCl-Elektrolyse benötigten Katalysatoren für die kathodische Sauerstoffreduktion in geforderter Qualität und Quantität herzustellen und somit auch Material-Lieferant für andere Arbeitspakete zu sein. Die vollständige elektrochemische Charakterisierung von neu synthetisierten CNT-geträgerten Katalysatoren und des Gas-Diffusion-Layer (GDL)-Katalysatorverbundes war die Aufgabe im Rahmen des AP3. Im Vordergrund dieser Untersuchungen stand weniger der Vergleich zu etablierten Komponenten als vielmehr die Vorhersage der Eigenschaften in den Endanwendungen. Im Rahmen des AP4 waren die Herstellung von Gasdiffusionselektroden (GDE) und die Erarbeitung eines industriellen Verfahrens zur großtechnischen Fertigung geplant.

Hinsichtlich des zeitlichen Ablaufs war vorgesehen, mit der Materialcharakterisierung zu beginnen, sich daraufhin auf die Komponentenentwicklung und die Verarbeitung der

Materialien zu konzentrieren, und letztlich die Komponenten im Rahmen der Systemintegration einzusetzen.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand bei Start des Vorhabens

1.4.1 Stand der Brennstoffzellen bei Start des Vorhabens

Die Brennstoffzellentechnologie bietet eine sehr effiziente Ausnutzung von Energieträgern wie Wasserstoff oder Methanol und ist somit eine interessante Alternative zu den klassischen Verbrennungstechnologien. Die Komplexität von Brennstoffzellen sowie die Schwierigkeit auf der Kostenseite mit den robusten und günstigen Verbrennungstechnologien zu konkurrieren, hat bisher eine weite Verbreitung der Technologie verhindert. Erste Anwendungsfelder für Brennstoffzellen finden sich im Freizeitbereich und bei der Stromversorgung von Telekommunikationssystemen in abgelegenen Regionen ohne stationäre Stromversorgung. Die Entwicklung von Fahrzeugen mit Brennstoffzellen als Ersatz der Verbrennungsmotoren hat bei einer Reihe von Herstellern eine Reife erreicht, welche eine Massenproduktion ermöglicht. Ankündigungen von Daimler und Toyota nähren die Hoffnung, dass in den nächsten Jahren einige zehntausend Fahrzeuge im Straßenverkehr zu finden sein werden.

Das Prinzip der Brennstoffzelle basiert auf der elektrochemischen Umsetzung von Energieträgern wie Wasserstoff oder Methanol an Elektroden zur Gewinnung von Strom und wird in einer Reihe von verschiedenen Bauarten umgesetzt. In CarboFuel wurden dabei im Wesentlichen die sogenannte PEM- und die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) betrachtet. Der prinzipielle Aufbau einer Brennstoffzelle ist in Abbildung 2 dargestellt. Wesentlicher Bestandteil jeder Brennstoffzelle ist dabei neben den Elektroden die sogenannte MEA („Membrane-Electrode-Assembly“). Die MEA besteht aus dem protonenleitenden Membran, einer Katalysatorschicht und einer Gasdiffusionslage. Die Ziele der Arbeiten innerhalb von CarboFuel waren die Verbesserung der Katalysatoreigenschaften und der Gasdiffusionslage. Bayer Technology Services GmbH hat sich dabei im Wesentlichen auf CNT-basierte Katalysatoren fokussiert.

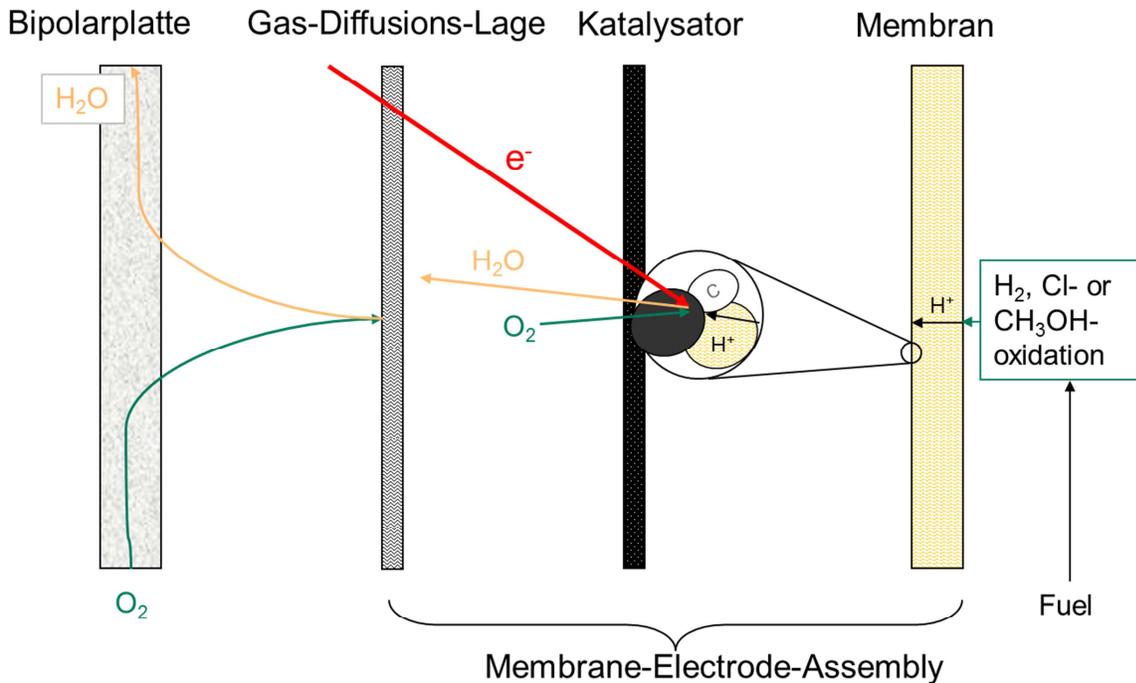


Abbildung 2: Funktionsprinzip der Kathode einer Brennstoffzelle

Die Energiewandlung in Brennstoffzellen geschieht in einem weiten Leistungsbereich mit extrem geringem Schadstoffausstoß und hohem Wirkungsgrad. In Verbindung mit vorteilhaften technischen Merkmalen wie Modularität, leisem Betrieb, günstigem Teillastverhalten sowie langer Lebensdauer sind sie daher ein potenziell wichtiges Element der künftigen Energiewirtschaft. Die enge Kopplung an den Energieträger Wasserstoff hat eine besondere wirtschaftliche und politische Relevanz und hat neben anderen treibenden Randbedingungen in den letzten Jahren international zu intensiven Entwicklungstätigkeiten geführt. Die Anwendungsmöglichkeiten der Brennstoffzelle erstrecken sich von der Stromversorgung von portablen Systemen über den Antrieb von Fahrzeugen bis zur dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung. Der Verkehrsbereich mit Brennstoffzellenfahrzeugen und Wasserstoff als Kraftstoff hat das größte Potential gleichzeitig lokale Schadstoffemissionen sowie treibhausrelevante Gase drastisch zu reduzieren bzw. vollständig zu vermeiden und den Energieverbrauch für den Verkehrssektor deutlich zu senken. Weltweit wird im Rahmen von F&E- und Demonstrationsaktivitäten die Machbarkeit sowie der Betrieb von wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen unter Beweis gestellt. Voraussetzung für die kommerzielle Anwendung bzw. für die Markteinführung ist die technische aber vor allem

auch die wirtschaftliche Wettbewerbsfähigkeit im Vergleich zu konventionellen Technologien. Dazu ist eine deutliche Kostenreduktion der Kernkomponente Stack notwendig. Nach einer Studie des Department of Energy (DoE) entfallen z. Zt. 80% der Stackkosten auf die Edelmetallkosten der Membran-Elektroden-Einheiten. Deshalb bestand zu Beginn des Projektes ein großer Entwicklungsbedarf auf Komponentenebene, um die Edelmetallbelegung der Brennstoffzellenelektroden zu reduzieren.

Von den unterschiedlichen Brennstoffzellen-Technologien sind PEM-Brennstoffzellen besonders gut für Anwendungen in den Bereichen Verkehr, dezentrale Hausenergieversorgung und portable Anwendungen geeignet. Der portable Einsatz von Brennstoffzellen ist zwar energiewirtschaftlich kaum relevant, es werden jedoch bei der Marktdurchdringung dieser Systeme erhebliche Synergieeffekte für die Weiterentwicklung der Brennstoffzelle in den anderen Einsatzfeldern erwartet. Die DMFC, die neben der sehr hohen Energiedichte des Methanols besonders durch die einfache Handhabung und Nachfüllen des Brennstoffs besticht, kann in verschiedenen Leistungsklassen eingesetzt werden. Bei portablen Anwendungen gibt es schon kommerzielle Produkte im 50 W Leistungsbereich als Batterieladegeräte, aber auch für leichte Traktion oder den Bereich Material Handling war der Markteintritt zu erwarten. Voraussetzung hierfür ist nicht nur eine hohe Leistungsdichte und eine entsprechende Langzeitstabilität, sondern auch ein vergleichbares Kostenniveau im Vergleich zu bestehenden Techniken. Bei der DMFC lag zu Beginn des Projektes die mittlere Edelmetallbelegung pro Zelle bei etwa 4 mg/cm^2 , also um den Faktor 10 höher im Vergleich zur wasserstoffbetriebenen PEM-Brennstoffzelle. Ein möglicher Ansatz zur Reduktion des Katalysatorbedarfs für Brennstoffzellen lag neben der Optimierung der Katalysatorschichten besonders in der Verwendung von neuartigen Trägerstrukturen, wie z. B. Nanotubes, um den Nutzungsgrad der Edelmetallkatalysatoren zu erhöhen und damit den Katalysatorbedarf zu reduzieren.

1.4.2 Stand der Technik bei der Sauerstoffverzehrkatode zu Beginn des Projektes

Die Grundidee des Einsatzes von Sauerstoffverzehrkatoden zur Chlorherstellung ist die Integration einer Brennstoffzellenhalbzelle direkt in die Salzsäure-Elektrolysezellen. Bei der Chlor-Herstellung durch Salzsäure-Elektrolyse entsteht beim konventionellen Bayer-Hoechst-Uhde-Verfahren an der Anode das gewünschte Hauptprodukt Chlor, sowie an der Kathode Wasserstoff als Nebenprodukt. Vermeidet man an der Kathode die Wasserstoff-Bildung, indem man dort eine Gasdiffusionselektrode und Sauerstoff als zusätzlichen Reaktionspartner einsetzt, so bildet sich Wasser aus Protonen und Sauerstoff. Die Spannungsdifferenz dieser kathodischen Wasserbildung zur anodischen Chlor-Herstellung ist theoretisch um 1,23 Volt geringer als für die herkömmliche kathodische Wasserstoff-Bildung (Abbildung 3).

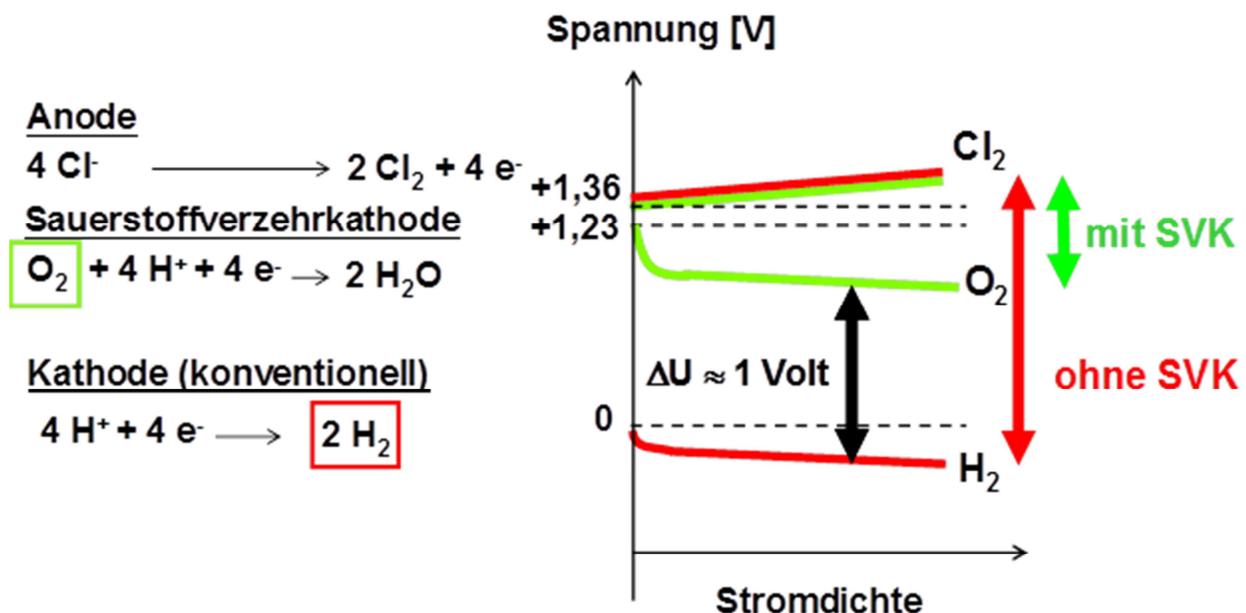


Abbildung 3: Zellspannung bei der Salzsäure-Elektrolyse mit und ohne Sauerstoffverzehrkatode

Die als Kathode geschaltete, sauerstoffverbrauchende Gasdiffusionselektrode wird auch als Sauerstoffverzehrkatode (SVK) bezeichnet.

Die Sauerstoffverzehrkatode (Abbildung 4) muss dabei auf der einen Seite den Zutritt der H^+ -Ionen hinein in die Elektrodenstruktur zu den katalytisch aktiven Zentren ermöglichen, auf der anderen Seite muss gasförmiger Sauerstoff von der

Elektrodenrückseite her an die elektrokatalytisch aktiven Zentren diffundieren können. Gleichzeitig muss das durch Reduktion des Sauerstoffs in Anwesenheit der Protonen erzeugte Reaktionsprodukt Wasser aus der Elektrodenstruktur rückseitig abgeführt werden. Weiterhin müssen die katalytisch aktiven Zentren säurebeständig sein und auch gegen typische Verunreinigungen technischer Salzsäurequalitäten beständig sein.

Die Salzsäureelektrolyse mit Sauerstoffverzehrkatode hat Bayer MaterialScience zusammen mit Partnern bis zur Industriereife entwickelt und Ende 2003 in Brunsbüttel eine Anlage mit einer Jahreskapazität von 20.000 Tonnen Chlor in Betrieb genommen. Am Standort Caojing in China wurde von Bayer MaterialScience zum Projektstart gerade eine Großanlage (215.000 t/a) mit dieser Technik aufgebaut. Die bis dato realisierbare Einsparung an elektrischer Energie bei der Salzsäure-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkatoden lag in der Größenordnung von 30 Prozent.

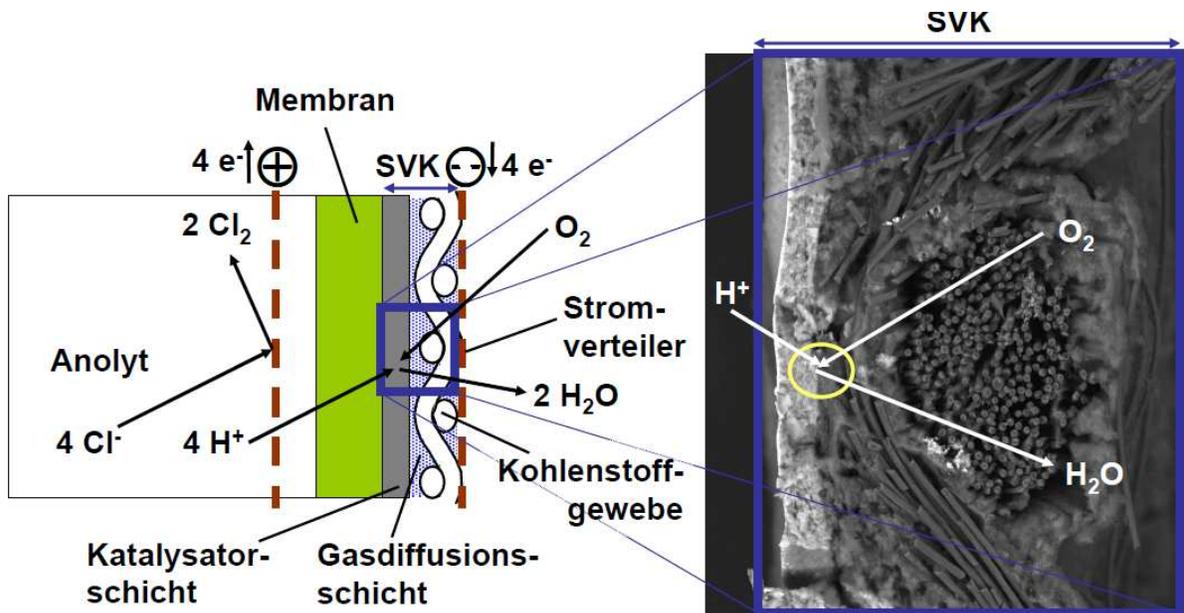


Abbildung 4: Prinzip der Salzsäure-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkatode

Die eingesetzten Sauerstoffverzehrkatoden basierten auf einem elektrisch leitfähigen Kohlenstoffgewebe, auf das in einem mehrstufigen Herstellungsprozess zunächst eine Gasdiffusionsschicht aus einem hydrophoben, säurestabilen Kunststoff und elektrisch leitfähigem Ruß aufgebracht wird. In weiteren Herstellschritten wurde darauf die

Katalysatorschicht bestehend aus kohlenstoffgeträgertem Rhodiumsulfid-Katalysator und hydrophobem, säurestabilem Kunststoff aufgebracht.

Der Stand der Technik mit diesen Sauerstoffverzehrkatoden war eine Zellspannung in der Elektrolyse von ca. 1,5 V, wobei Sauerstoff als Reaktand eingesetzt wurde. Verglichen mit der (unter Standardbedingungen) mindestens aufzuwendenden theoretischen Zersetzungsspannung (0,13 V, Abbildung 3) bot die noch zu diesem Zeitpunkt recht junge Technologie noch ein erhebliches Entwicklungspotenzial. Ein weiter verringerter Energiebedarf war vor dem Hintergrund der mit der Erzeugung elektrischer Energie verbundenen CO₂-Emissionen nicht nur von wirtschaftlichem sondern auch von großem ökologischem Interesse. Ein weiterer wichtiger Aspekt war der reduzierte Einsatz von teuren Edelmetallen. Der Einsatz von CNTs für Sauerstoffverzehrkatoden für die Salzsäureelektrolyse versprach vielfältige Verbesserungspotenziale. Die folgenden Einschätzungen wurden zu Grunde gelegt:

- CNTs mit einer intrinsisch höheren elektrischen Leitfähigkeit (vgl. mit etablierten Systemen) sind ein vielversprechender Kandidat für eine elektrisch verbesserte Anbindung und eine Absenkung der Zellspannung und somit der Energiekosten in der Elektrolyse.
- CNTs als Katalysatorträgermaterial können anstelle der bislang üblicherweise eingesetzten Leitruße eine Verbesserung der Katalysatoraktivität und somit eine Senkung des Energiebedarfs in der Elektrolyse bewirken. Weiterhin bieten die CNTs Optimierungspotenzial bzgl. der Minimierung der eingesetzten Edelmetallmenge und somit der Kosten der Technologie.
- Bei herkömmlichen Gasdiffusionselektroden besteht im Herstellungsprozess die Schwierigkeit, die pulverförmigen Kohlenstoffmaterialien mechanisch fest und langzeitstabil auf der Elektrode anzubinden. CNTs bieten das Potenzial, durch Verknäuelung der einzelnen Kohlenstoffröhren eine mechanisch stabilere Struktur in einem vereinfachten Herstellprozess zu erzielen.
- Ein möglicher Desaktivierungsmechanismus von kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren für die Sauerstoff-Reduktion liegt in einer Korrosion des Trägers, die mit Partikelwachstum der Aktivkomponente und Verlust an

Katalysatoraktivität verbunden ist. CNTs bieten gegenüber herkömmlichen Katalysatorträgermaterialien das Potenzial einer verringerten Trägerkorrosion.

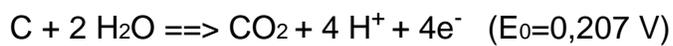
- Gegenüber pulverförmigen Materialien bieten die CNTs die Möglichkeit von strukturellen Verbesserungen des Stofftransports sowohl von Gasphase und flüssiger Phase.
 - Bei einer verbesserten Porenstruktur ist der Einsatz von Luft oder Luftzusatz zum Sauerstoff anstelle von reinem Sauerstoff möglich und verbessert somit die Wirtschaftlichkeit der Technologie.
 - Eine verbesserte Ableitung des bei der kathodischen Reaktion entstehenden Wassers ermöglicht einen Betrieb der Elektrolysezellen bei erhöhter Stromdichte, wodurch die Investitionskosten der Technologie bezogen auf die herstellbare Chlormenge erheblich sinken.
 - Durch gezielte Funktionalisierung der CNTs kann die Hydrophobie des Materials und somit auch der späteren Gasdiffusionselektrode über einen weiten Bereich gesteuert und somit optimiert werden.

1.4.3 Stand der Technik im Bereich „Pt auf CNTs“ zu Beginn des Projektes

Die Performance der in den Brennstoffzellen (PEM und DMFC) eingesetzten Elektroden wird grundsätzlich durch die eingesetzten Katalysatormaterialien bestimmt. Die Katalysatoren waren im Allgemeinen dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer Aktivkomponente bestanden, die auf Träger aufgebracht wurden. Als Standardträger wurde oft Ruß (Carbon Black) eingesetzt. Dieser kennzeichnet sich durch eine relativ hohe Oberfläche ($250\text{m}^2/\text{g}$), ausreichende elektrische Leitfähigkeit sowie geringe Herstellungskosten. Die verwendeten Aktivkomponenten unterschieden sich jedoch je nach Anwendungsgebiet der Elektroden. Während die Anode durch Pt/Ru-Aktivkomponenten sowohl in der H_2 -Polymer Elektrolyt Membran (H_2 -PEM) als auch bei der Direkten Methanol Brennstoffzelle (DMFC) gekennzeichnet war, wurden bei den Kathoden unterschiedliche Aktivkomponenten verwendet. Bei der H_2 -PEM galten Pt bzw. Pt-Legierungen als die beste Wahl, während die Kathode in der DMFC bedingt durch den Methanol-Schlupf durch die Membran widerstandsfähiger gegenüber organischen Verbindungen sein musste.

Aktivkomponenten für den Einsatz als Sauerstoffverzehrkathode beim HCl-Recycling müssen sich durch eine besonders große Stabilität im sauren/chlorhaltigen Milieu sowie gegenüber typischen Verunreinigungen technischer Salzsäurequalitäten auszeichnen. Metall-Chalkogen-Verbindungen weisen diese Eigenschaften auf und besitzen zudem eine mit Platin vergleichbare Aktivität.

Neben der kurzzeitigen Performance von Elektroden spielt auch deren Langzeitstabilität mit Hinblick auf potentielle Anwendungsfelder eine entscheidende Rolle. Während die spezifische Aktivität nicht unmittelbar durch den Träger beeinflusst wird, vorausgesetzt er besitzt selbst keine katalytisch aktiven Zentren, so kann die Korrosion des Trägermaterials zu einem Verlust der Oberfläche der aufgetragenen Aktivkomponente führen und somit indirekt ein Performance-Verlust ausgelöst werden. Wang et al. hatten gezeigt, dass Pt Nanopartikel (mittlerer Partikeldurchmesser von ca. 2,5 nm) geträgert auf Vulcan-Ruß bei wiederholter oxidativer Behandlung sintern (Anstieg Partikeldurchmesser auf 4-6 nm im Mittel) und dadurch die elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche sowie die Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion abnimmt. Das Sintern der Pt-Partikel wurde den Autoren zufolge durch die Oxidation des Trägermaterials induziert. Generell lässt sich die Korrosion von Kohlenstoffmaterialien in wässrigen sauren Elektrolyten wie folgt ausdrücken:



Mit Bor dotierter und damit leitfähiger Diamant wäre bedingt durch seine Korrosionsbeständigkeit und elektrochemische Stabilität die ideale Alternative für den korrosionsanfälligen Ruß gewesen. Jedoch war die auf Diamant als Trägermaterial erzielbare Dispersion der Aktivkomponente nach damaligem Kenntnisstand stark begrenzt [Borup et al 2007].

Carbon Nanotubes (CNTs) als neuer Katalysatorträger für elektrochemische Anwendungen waren ein Ansatz, das beim Vulcan Ruß beobachtete Korrosionsproblem zu lösen als auch gleichzeitig die Aufbringung der entsprechenden Aktivkomponenten mit weiterhin ausreichend hoher Dispersion gewährleisten. Untersuchungen zum

Einsatz von CNTs als Elektrodenmaterial waren in der Literatur insbesondere für die Anwendung als Katalysatorträger für die Anode bereits beschrieben (siehe Review von Borup et al. 2007 sowie Liao et al. 2006). Ihre Vorteile wurden in der Regel nicht quantifiziert erfasst sondern wie folgt beschrieben:

- i) CNTs haben eine definierte kristalline Struktur mit höherer Leitfähigkeit
- ii) CNTs enthalten nur geringe Mengen an Verunreinigungen (Metalle und Sulfide) wodurch die potentielle Vergiftungsgefahr der Aktivkomponenten reduziert wird.
- iii) CNTs sind gekennzeichnet durch eine 3-dimensionale Struktur wodurch der Transport von Reaktanden zur eigentlichen Reaktionszone erleichtert wird.

Darüber hinaus wurde oft ein Performance-Vorteil für CNT basierte Elektroden proklamiert, wobei die beobachteten höheren Aktivitäten in der Regel auf eine höhere Dispersion der Aktivkomponente zurückzuführen waren. Die Konsequenz war eine höhere Aktivität der CNT basierten Katalysatoren, wenn als Bezugsgröße die Pt-Masse gewählt wurde [Liao et al.]. Hinweise, dass CNTs durch eine höhere Korrosionsbeständigkeit erfolgreich zur Erhaltung der aktiven Oberfläche der Aktivkomponenten beitragen können, fanden sich bei Wang et al. 2006 und Kongkanand et al. 2006.

Der Wissensstand zur Aufbringung der Aktivkomponente auf CNTs beschränkte sich weitgehend auf Pt bzw. Pt und Ru. Jedoch war hier eine Vielzahl von Synthesemethoden beschrieben. Dazu zählte die chemische Reduktion von Pt und Ru Prekursoren (wie H_2PtCl_6 und RuCl_3) durch NaBH_4 oder Ethylenglykol sowie die thermische Zersetzung von molekularen Prekursormolekülen wie $[(\text{bipy})_3\text{Ru}](\text{PtCl}_6)$, die beide gewünschten Elemente enthalten [Deivaray und Lee, 2005]. Neuere Methoden zur Pt-Aufbringung auf Kohlenstoffträgermaterialien wie Vulcan-Ruß XC 72 nutzten Mirowellenstrahlen und Ultraschall als Hilfsmittel zur Erzielung hoher Dispersionen der Aktivkomponente. Ferner war auch die elektrochemische Abscheidung von Metallpartikeln beschrieben [Wildgoose et al., 2006]. Die Aufbringung hoher Pt-

Beladung auf CNTs blieb jedoch eine Herausforderung, und erforderte im Gegensatz zur Abscheidung der Aktivkomponenten auf anderen Trägermaterialien eine spezielle Vorbehandlung, die sog. Funktionalisierung. Versuche Pt in hoher Dispersion auf nicht funktionalisierte CNTs abzuscheiden, waren bis dato nicht erfolgreich. Gänzlich unbeschrieben war der Bereich der Katalysatorherstellung mit CNTs für Mengen, die den Labormaßstab und damit wenige Gramm Katalysator übertreffen. Die homogene Aufbringung von Aktivkomponenten auf CNTs bei größeren Syntheseansätzen war ein Problem, das es auch für Pt-Katalysatoren noch zu lösen galt.

1.4.4 Stand der Technik im Bereich „CNTs in der Gasdiffusionsschicht“ zu Beginn des Projektes

Gasdiffusionsschichten vermitteln den Übergang zwischen den im Allgemeinen strukturierten Bipolarplatten und der Katalysatorschicht, die an die protonenleitende Membran stößt. Zur Ausgestaltung von Gasdiffusionselektroden waren bereits mehrere Optionen etabliert. Sie bestanden zum größten Teil aus carbonfaserbasierenden textilen Flächengebilden. Hierbei sind Carbonfasern zu Fäden versponnen, die klassisch zu einem Gewebe verwebt werden. Diese Materialien kommen vor allem in Verbundwerkstoffen zur Anwendung. Sie besitzen eine duale Porosität (große Poren zwischen den Fäden und kleine Poren innerhalb der Fäden) und sind im Allgemeinen sehr weich, flexibel und von geringer Steifheit.

GDL-Strukturen bestanden aus einem kohlenstofffaserbasierenden Grundgerüst, das zur Anpassung an die speziellen Gegebenheiten und Erfordernisse der Anwendung mit Carbonmaterial verfüllt war. Dadurch wurden die mechanischen und die Gaspermeations-Eigenschaften verbessert. Die so genannten CFC Werkstoffe (Carbonfaser verstärktes Carbon) wurden üblicherweise bei sehr hohen Temperaturen behandelt um die für die Anwendung erforderliche elektrische Leitfähigkeit, die geforderte Reinheit und die Korrosionsstabilität zu erzielen. Die CFC Substrate wurden in anschließenden Arbeitsgängen mit einer wasserabweisenden Substanz ausgerüstet und fallweise mit einer mikroporösen Beschichtung ausgestattet, die üblicherweise der Katalysatorschicht bzw. der Membran zugewandt war. Solche mikroporösen Schichten

setzten sich üblicherweise zusammen aus Ruß und PTFE als Binder. Die mikroporöse Schicht hat im Allgemeinen eine Reihe von Funktionen:

- Elektrischer Kontakt zu den Katalysatorteilchen, wenn sie auf der Membran aufgebracht ist. Die Katalysatorschicht ist in Flächenrichtung meist von eher geringer Leitfähigkeit, so dass die elektrische Kontaktierung möglichst vielen Stützstellen erfolgen soll.
- Schutz der sehr dünnen und empfindlichen Membran vor Perforation durch das Substrat.
- Deutlich verbessertes Wassertransportvermögen (phänomenologisch)
- Glättung der rauen Substratoberfläche zur effizienten Auftragung einer Katalysatorschicht zur Herstellung katalysierter Gasdiffusionselektroden (GDE).

Literatur zu Abschnitt 1.4:

Borup et al. , Chemical Reviews, Vol. 107 (2007) p.3905

Wang et al., J. Power Sources 158 (2006) 154.

Liao et al., J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, p.3504

Kongkanand et al., Langmuir 2006, 22, p.2392

Deivaraj und Lee, J. Power Sources 142 (2005) 43

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

BTS arbeitete eng mit den Verbundpartnern ZBT, FZ Jülich, SGL sowie FutureCarbon zusammen. Ergebnisse wurden bei zahlreichen Projekttreffen vorgestellt und intensiv diskutiert, so dass das gesamte Projekt in enger Abstimmung und unter Vermeidung doppelter Arbeit bearbeitet werden konnte.

BTS übernahm darüber hinaus die Koordination des Gesamtprojektes, die Publikation der Ergebnisse in Form von Patentanmeldungen sowie die Zusammenarbeit mit dem Projektträger PtJ.

Nachdem der Fokus bei der Fertigung von Gasdiffusionselektroden auf die nachweislich katalytisch aktiven stickstoffdotierten CNTs (NCNTs) gelegt wurde, erfolgte eine intensive Zusammenarbeit mit dem Projekt CarboScale, das NCNTs zur Verarbeitung in der GDE bereitstellte.

2 Eingehende Darstellung

2.1. Verwendung der Zuwendungen und erzielte Ergebnisse

2.1.1 Rhodiumsulfid / CNT-Katalysatoren für die HCl-Elektrolyse: Einsatz in der Sauerstoffverzehrkatode

Im Rahmen des Projektes wurden sowohl Platin- als auch Rhodiumsulfid-Katalysatoren auf CNT-Basis hergestellt. Die Versuche beschränkten sich hierbei weitgehend auf den Labormaßstab. Zur Veredelung der Rhodiumsulfid-Katalysatoren wurde die zunächst durch Fällung ausgehend von Rhodiumchlorid hergestellte Katalysatorcharge in eine Wirbelschicht eingebracht. In diesem Prozessschritt muss der Rhodiumsulfid-Katalysator gezielt oxidiert werden, sodass eine leitfähigere Rh_xS_y -Phase erzeugt wird. Gleichzeitig darf die Oxidation aber nicht bei zu hohen Temperaturen erfolgen, um einen Abbrand des Kohlenstoffträgers zu vermeiden.

Die bisher durchgeführten Versuche ergaben, dass die Oxidation des Fällungsproduktes in der Wirbelschicht noch nicht ausreichend war und als Hauptphase weiterhin Rh_2S_3 detektiert wurde. Diese Phase ist ein schlechterer Elektrokatalysator für die Sauerstoffreduktion. Folglich sind Vergleiche mit dem Standardsystem Rh_xS_y auf Ruß noch nicht aussagekräftig mit Hinblick auf den Vergleich zwischen Ruß und CNTs. Der erste Verfahrensschritt (Rh_2S_3 /CNT-Bildung) der Katalysatorsynthese wurde jedoch erfolgreich durchgeführt (siehe Abbildung 5).

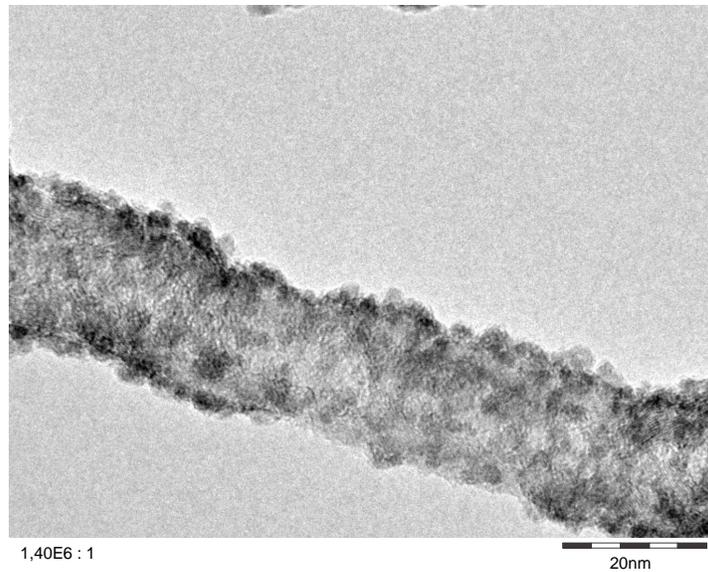


Abbildung 5: TEM-Bild von Rh_2S_3 -Partikeln auf einem separierten Kohlenstoffnanoröhrchen

2.1.2 Platin / CNT-Katalysatoren für die Brennstoffzellen-Kathode

Für die Aufbringung von Platin auf die CNTs und zum Vergleich auch auf Vulcan XC72 Ruß wurden verschiedene Methoden (Variation: Reduktionsmittel, Lösungsmittel und Additive) angewendet. Hierbei wurden u. a. die Art des Reduktionsmittels als auch die Menge der zugesetzten Additive als kritische Syntheseparameter identifiziert.

Es ist gelungen, eine Vorschrift zu etablieren, die zu einer homogenen Platinverteilung auf den CNTs führt. Die Partikelgröße von 2-5 nm liegt im angestrebten Größenbereich. Platinbeladungen von 50 gew.-% konnten realisiert werden, ohne dass es zur Agglomeration der Pt-Partikel gekommen ist (siehe Abbildung 6). Aktivitätsvergleiche mit intern hergestellten Pt/Ruß-Proben deuten auf einen leichten Vorteil für die CNT geträgerten Katalysatoren hin. Zudem wurden entsprechende Benchmarkmaterialien parallel getestet. Dazu wurden kommerzielle Produkte (z. B. von JohnsonMatthey) eingesetzt (Ergebnisse siehe unten).

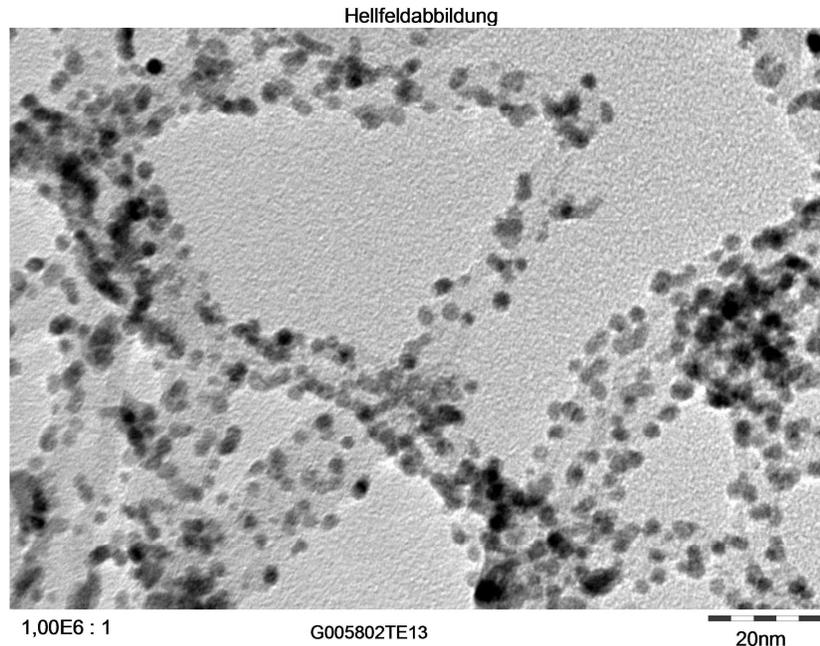


Abbildung 6: TEM-Bild von Pt/CNT-Katalysator mit 50 gew.-% Pt-Beladung

Die Entwicklungsarbeiten erstreckten sich ferner auf die Variation der Kohlenstoffnanoröhrchen. Es wurden stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhrchen eingesetzt, die sich zum einen durch die N-Dotierung von den Standard-Kohlenstoffnanoröhrchen unterscheiden als auch über die Art des eingebauten Stickstoffs untereinander differenziert betrachtet werden können.

Das Verfahren zur Pt-Abscheidung wurde in der Komplexität im Vergleich zu den ersten Syntheseprozessen deutlich reduziert, d.h. auf den Einsatz von Additiven, die später wieder abgetrennt werden müssten, wurde nun vollständig verzichtet. Es konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit von dem verwendeten Typ Kohlenstoffnanoröhrchen, unterschiedlich gute Platin-Dispersionen erzielbar sind. Abbildung 7 zeigt das Ergebnis der Pt-Abscheidung ohne den Einsatz von Additiven auf N-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen. Bei einer Platinbeladung von über 50 gew.-% wurde eine sehr gute Dispersion realisiert. Die Partikelgröße liegt im Bereich 1-10 nm wobei die Auswertung der Größenverteilung für einen vergrößerten Ausschnitt der Pt/NCNTs einen Mittelwert von 2,44 nm ergab (Abbildung 7, Abbildung 8 und Tabelle 1).

Hellfeldabbildung

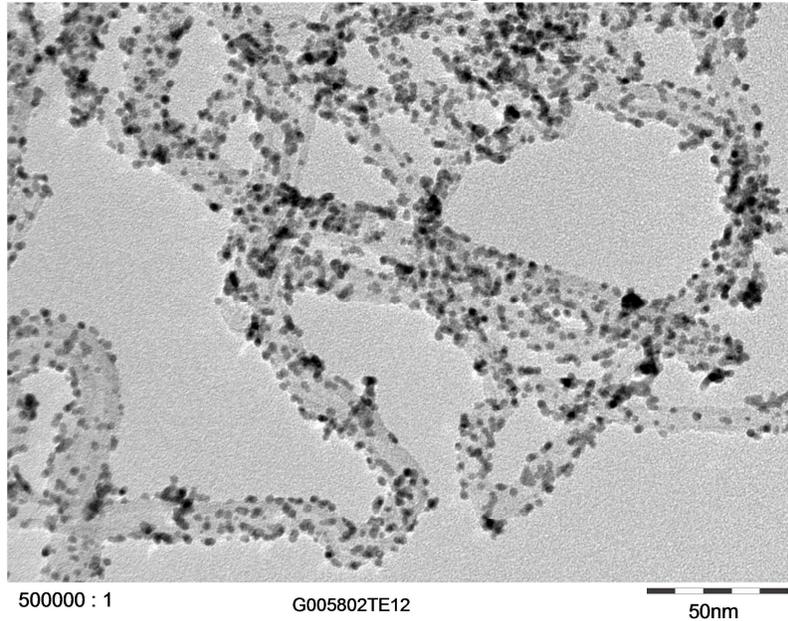


Abbildung 7: TEM-Bild von Pt/NCNT-Katalysator mit >50 gew.-% Pt-Beladung

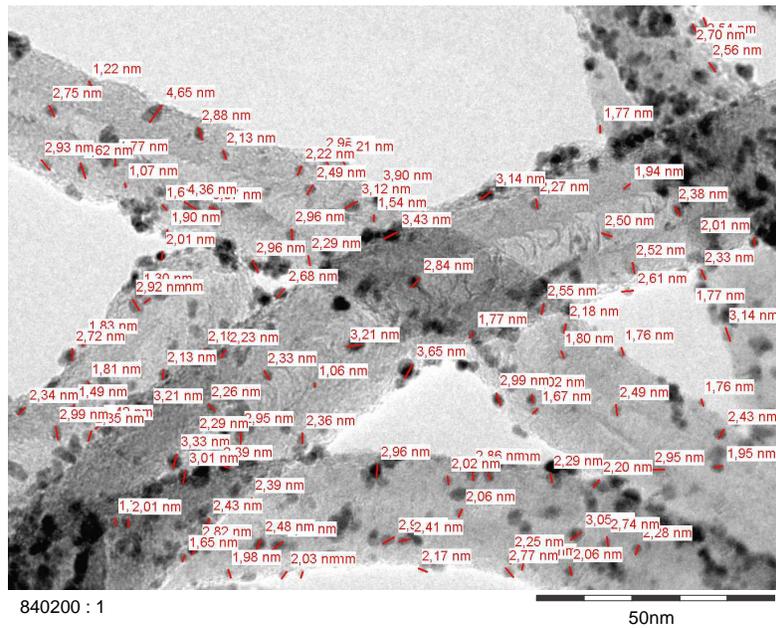


Abbildung 8: TEM-Bild von Pt/NCNT-Katalysator mit >50 gew.-% Pt-Beladung inklusive Ausmessung des Pt-Partikelgröße

Tabelle 1: Statistische Auswertung einer Platin-Partikelgrößenmessung

Statistische Funktion	Bel. Abstand
Grundeinheit	nm
Anzahl	109
Mittelwert	2,44
Minimum	1,06
Maximum	5,21
Standardabweichung	0,69

Die Arbeiten zur Aufbringung von Aktivkomponenten (insbesondere von Platin) auf Kohlenstoffnanoröhrchen führten zu dem überraschenden Ergebnis, dass ausgewählte stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhrchen die Platin-Abscheidung in Form hoch disperser Nanopartikel mit Beladungen bis zu 60 gew.-% begünstigen. Eine Verwendung von Additiven zur Verhinderung der Agglomeration der Pt-Nanopartikel konnte vermieden werden. Diese Entdeckung wurde zum Patent angemeldet.

2.1.2.1 Benchmark gegen kommerziell verfügbare Platin-Katalysatoren

Zur Einordnung der elektrokatalytischen Aktivität der oben beschriebenen Pt/NCNT-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion, die bei BTS mittels rotierender Scheibenelektrode ermittelt wird, wurden auch Tests mit Pt/C-Katalysatoren von Johnson Matthey und der BASF durchgeführt. Projektpartner FZJ stellte einen Johnson Matthey Katalysator mit 56 gew.-% Pt zur Verfügung. Ein mit 30 gew.-% Platin beladener Ruß der Firma BASF wurde von BTS eingekauft. Die Auswertung der Ergebnisse ergab folgendes:

- a) Bezogen auf die gesamte Masse Katalysator (Platin und Kohlenstoff) sind die Katalysatoren mit steigender Platinbeladung klar im Vorteil. D.h. der mit nur 30 gew.-% Pt-beladene BASF-Ruß zeigte bei gleicher Stromdichte eine höhere

Überspannung von 50 mV verglichen mit 50 gew.% Pt/NCNT Proben von BTS und dem 56 gew.% Pt/C Katalysator von Johnson Matthey.

- b) Wird die elektrochemische Aktivität für die O₂ Reduktion auf die tatsächlich eingesetzte Platin-Menge normiert, so ergibt sich im Rahmen des Messfehlers eine ähnliche Aktivität für die kommerziell erhältlichen Pt/C-Katalysatoren und die Pt/NCNT Katalysatoren, die noch Gegenstand der Forschung sind.

Fazit: NCNTs als Träger für Platin haben sich beim Vergleich mit kommerziell erhältlichen Pt-Katalysatoren als konkurrenzfähig erwiesen und versprechen unter Berücksichtigung des Entwicklungsstandes eine zusätzliche Verbesserung bestehender Systeme auf Ruß-Basis.

2.1.2.2 Platin-Ruthenium / (N)CNT-Katalysatoren für die DMFC (Methanol-Brennstoffzelle)

Die Abscheidung der Metalle Platin und Ruthenium wurde auf NCNTs erprobt. Die Katalysatoren wurden an den Projektpartner FZ Jülich zur Testung übergeben.

2.1.2.3 Aufbringung der Aktivkomponenten Platin und Ruthenium auf Stickstoff-dotierte Kohlenstoffnanoröhrchen für die Methanol-Brennstoffzelle (Anode)

Zur Abscheidung von Platin und Ruthenium-Partikeln auf den NCNTs wurden verschiedene Synthesewege verfolgt:

- a) Imprägnierung und anschließende Reduktion der Katalysatoren im H₂-Strom
- b) In-situ Reduktion (in Lösungsmittel Ethylenglykol) mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel
- c) Refluxieren der Mischung aus Metallsalzen und NCNTs in Ethylenglykol/Wassergemisch
- d) Ansatz c (wasserfrei)

Als erfolgreichste Methode im Kleinstmaßstab (< 1 g) stellte sich ein modifizierter Polyolprozess (Ansatz d) heraus, bei dem ein heißes Polyol gleichzeitig zur Reduktion von Pt- und Ru-Salzen und zur Stabilisierung der entstehenden Nanopartikel diente. Aufgenommene TEM-Bilder zeigen eine sehr hohe Beladungsdichte und weisen zudem sehr kleine Metallpartikel (< 3 nm) aus. Mittels EDX-Spotanalyse wurde die Elementzusammensetzung und somit auch das Verhältnis

von Platin zu Ruthenium ermittelt. Durchschnittlich ergab sich ein Pt/Ru-Gewichtsverhältnis von 70:30, das einem Molverhältnis von ca. 1,2:1 entspricht. Das angestrebte 1:1 Verhältnis wurde somit nicht ganz erreicht. Ursächlich dafür dürfte die unvollständige Reduktion des Ruthenium-Salzes unter den gewählten Versuchsbedingungen sein, da Ruthenium als unedleres Metall schwerer zu reduzieren ist als Platin.

Um den Projektpartner FZJ mit Katalysatoren für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle zu beliefern, wurde ausgehend vom Protokoll des besten Versuchs aus dem Kleinstmaßstab ein Versuch unternommen 20 g PtRu/NCNTs mit einer Gesamtmetallbeladung von 30 gew.% zu erhalten. Die Elementanalyse des erhaltenen Produkts zeigte jedoch, dass die angestrebte Beladung deutlich verfehlt wurde (Pt = 6,84 gew. % Ru= 5,39 gew.%). Das Ergebnis zeigt Optimierungsbedarf beim Skalieren des im Kleinstmaßstab erfolgreich durchgeführten Versuchs. Trotzdem wurden die Proben mit der reduzierten Edelmetallbeladung an den Partner FZJ ausgehändigt, da schon grundsätzlich das Handling des Materials bis zur Elektroden/MEA Herstellung erprobt werden kann. Eine Verbesserung gegenüber dem Standard-Katalysator mit 20 gew. % Pt und 10 gew. % Ru ist aufgrund der geringeren Beladung jedoch nicht zu erwarten.

2.1.3 Ergebnisse N-CNT als Katalysator und N-CNT Elektroden für die HCl-SVK Elektrolyse

2.1.3.1 Modifizierung von Kohlenstoffnanoröhrchen

Mit Heteroatomen dotierte CNTs wurden neben den metallischen Katalysatoren auf Ihre Fähigkeit zur elektrochemischen Sauerstoffreduktion getestet. Die Versuche wurden zunächst im Labormaßstab mittels Rotierender Ringscheibenelektrode und einer Drei-Elektrodenanordnung durchgeführt. Erste vollständig edelmetallfreie Elektroden wurden durch einen vereinfachten Herstellungsprozess ausgehend von Standard-Gasdiffusionslagen (BTS/BMS) hergestellt.

2.1.3.2 Edelmetallfreie CNT basierte Katalysatoren

Kohlenstoffnanoröhrchen, dotiert mit Heteroatomen, zeigten eine intrinsische Aktivität für die elektrochemische Sauerstoffreduktion. Die bei BTS hergestellten dotierten

Kohlenstoffnanoröhrchen besitzen damit im Vergleich zum Ruß als auch zu undotierten Kohlenstoffnanoröhrchen einen entscheidenden Vorteil (siehe Abbildung 9).

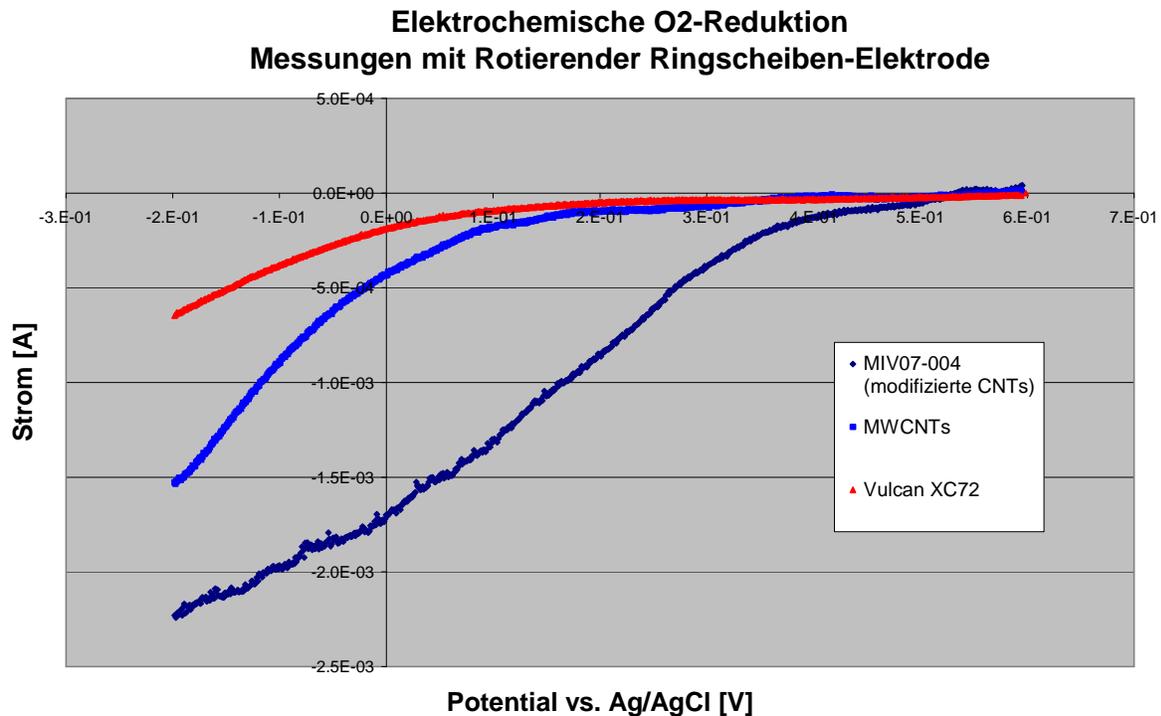


Abbildung 9: U-I-Kurven für verschiedene Kohlenstoffmaterialien in O₂ gesättigter HCl

2.1.3.3 Herstellung metallfreier Elektrokatalysatoren: Gezielte N-Dotierung von Kohlenstoffnanoröhrchen

In enger Abstimmung mit dem Projekt CarboScale wurden die Syntheseparameter für die Herstellung N-dotierter Kohlenstoffnanoröhrchen mit dem Ziel optimiert, bestimmte N-Typen mit hoher Selektivität zu erzeugen. Der Grund für diese Arbeiten geht auf die Erkenntnisse aus CarboFuel zurück. Hier ist es gelungen, eine Struktur-Aktivitäts-Korrelation für die N-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen als Elektrokatalysator für die Sauerstoffreduktion zu identifizieren.

Für eine Reihe im Rahmen von CarboScale hergestellten NCNTs wurde die Aktivität für die elektrochemische Sauerstoffreduktion mittels Rotierender Scheibenelektrode (RDE) ermittelt. Die nachfolgende Abbildung zeigt eine Korrelation der Aktivität mit den charakteristischen Merkmalen der Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen.

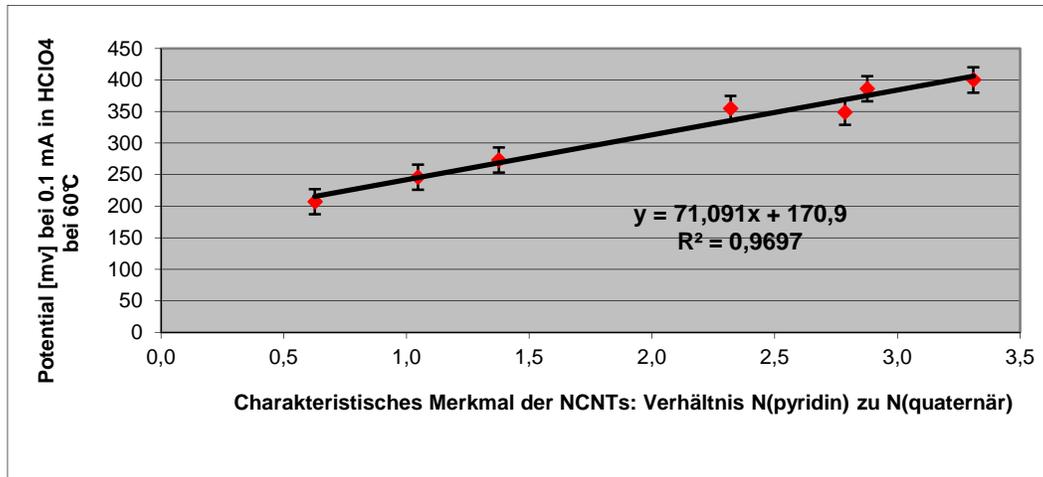


Abbildung 10: Struktur-Aktivitäts-Korrelation für NCNTs bei der O₂-Reduktion

Es ist nun bekannt, welche N-Spezies als Maß für die intrinsische Aktivität der Kohlenstoffnanoröhrchen betrachtet werden kann. Dadurch erübrigen sich in Zukunft elektrochemische Tests, wenn die Art der N-Spezies bekannt ist, um die Aktivität und Eignung des Materials zu bewerten. Ein wesentlicher Gewinn/Nutzen der gefundenen Korrelation bestand darin, konkrete Zielvorgaben für die Synthese von NCNTs im Projekt CarboScale als Feedback kommunizieren zu können.

2.1.3.4 Edelmetallfreie Elektroden: Fertigung und Kurzzusammenfassung Elektrodentests

NCNT basierte Elektroden wurden über die Herstellung von einfachen Dispersionen/Tinten und Sprühauftrag hergestellt. Als Gasdiffusionslage wurde eine Standard-GDL von BMS verwendet. Die NCNT-Tintenzusammensetzung wurde systematisch variiert, d.h. die Menge an beigesetzter Nafion-Isopropanol-Lösung wurde sowohl im Überschuss, stöchiometrisch als auch im Unterschuss beigemischt. Die fertigen Elektroden wurden dann an BMS zur Testung als Sauerstoffverzehrkathode bei der HCl-Elektrolyse abgegeben. Die entsprechenden Testergebnisse sind im Detail dem Bericht von BMS zu entnehmen. Insgesamt wurden mehrere Elektroden hergestellt, die über einen längeren Zeitraum unter Standard-HCl-Elektrolysebedingungen (60°C, 12 % HCl) als auch bei höheren Temperaturen (85°C, 20 % HCl) stabil laufen. Die edelmetallfreien Elektroden auf Basis von Stickstoff-dotierten Kohlenstoffnanoröhrchen sind noch nicht auf dem Spannungs-Niveau der Rhodium basierten Elektroden (vgl. Abbildung 11), weisen gegenüber Ruß aber den

großen Vorteil auf auch ohne teure Edelmetallbeladung generell als Elektrokatalysator eingesetzt werden zu können.

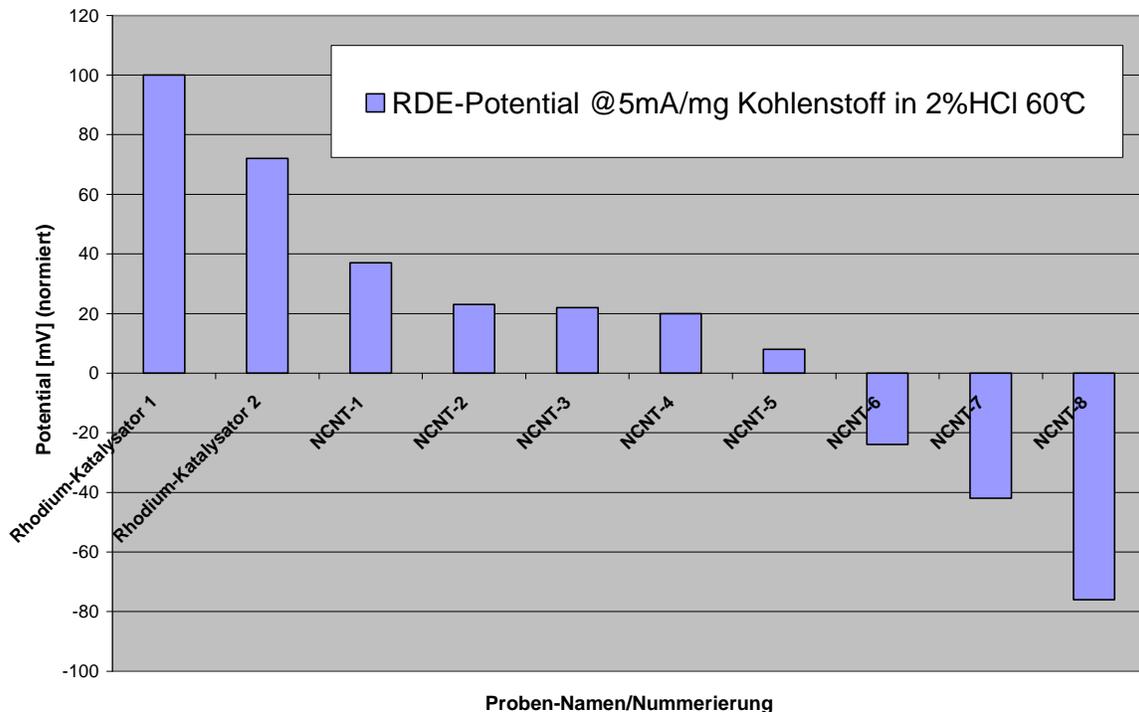


Abbildung 11: Performance-Vergleich Rhodium-basierte Katalysatoren mit edelmetallfreien N-dotierten CNTs: Die Überspannung für Rhodium-freie Katalysatoren ist im besten Fall nur ca. 50 mV höher. Die NCNT Elektroden laufen abhängig von den Betriebsbedingungen allerdings 150-250 mV schlechter.

2.1.3.5 Herstellung metallfreier Elektroden

Die aus dem CarboScale-Projekt nach dem Scale-Up verfügbaren größeren Mengen NCNTs (ca. 1 kg aus einer Charge) konnten genutzt werden, um systematisch die Elektrodenherstellung und –Zusammensetzung zu variieren. Neben dem Aufsprühen von NCNT/Ionomer-Lösungen wurde der aufwendigere Herstellweg über NCNT/PTFE-Pasten mit in das Versuchsprogramm aufgenommen, um insbesondere die Hydrophobizität der Katalysatorschicht als auch den mechanischen Verbund zu verbessern.

Die Elektrodenfertigung wurde auf verschiedenen Wegen erprobt. Zum einen wurden die NCNTs in Alkohol basierten Lösungsmitteln dispergiert und mit Ionomer-Lösung

gemischt. Diese wird auf ein bereits gesintertes Substrat (Gas-Diffusions-Lage) aufgesprüht und getrocknet. Abschließend wird die Elektrode mit einem NCNT-freien Alkohol-Ionomer-Gemisch besprüht. Im zweiten Herstellweg wird ein Gemisch aus PTFE und NCNTs hergestellt, das nach dem Auftrag auf die GDL grundsätzlich zu stärker hydrophoben Katalysatorschichten führt. Vor dem auch hier abschließend durchzuführenden Aufsprühschritt (Ionomer-Alkohol) wird die Elektrode bestehend aus GDL und NCNT/PTFE-Schicht gesintert. Um den Einfluss der einzelnen Herstellparameter auf die Zellspannung bewerten zu können, wurde eine Serie von 10 Elektroden hergestellt, die an BMS zur Testung übergeben wurde.

Die Ergebnisse zeigen, dass neben dem Katalysatormaterial auch die Beladungsmenge sowie die finale Pasten bzw. Tintenrezeptur Einfluss auf die Elektrodenperformance hat. In allen Elektroden wurde die gleiche Charge NCNTs eingesetzt. Wesentliche Unterschiede bei der Herstellung wurden gezielt erzeugt, um deren Einfluss auf die Zellspannung in der Anwendung bewerten zu können. Die hier erfolgten Variationen lagen sowohl bei der NCNT-Beladung (3,5-11,3 g/m²) als auch in der Wahl der Beimischungen (PTFE oder Nafion-Ionomer). Die Elektrode mit einer PTFE-freien Katalysatorschicht zeigte eins der schlechtesten Performance-Ergebnisse: Die Zellspannung stieg um über 90 mV an und die U-I-Kurve ergab einen k-Faktor von 147 mV/(kA/m²). Diese Fakten weisen auf gravierende Transportprobleme hin. Es ist zu vermuten, dass die Katalysatorschicht im Verlauf der Anwendung „ertrunken“ ist, d.h. gebildetes Wasser nicht mehr abtransportiert wurde.

Eine interessante Erkenntnis liefert die Auftragung des ermittelten k-Faktors als Funktion der NCNT-Beladung für die Elektroden, die mit identischer NCNT/PTFE-Paste hergestellt worden sind. Der k-Faktor oder Ohm'sche Widerstand steigt mit zunehmender Beladung bzw. Katalysatorschichtdicke an. Diese Korrelation macht deutlich, dass neben dem beschriebenen Problem der Wasserabfuhr (bei PTFE-freier Katalysatorschicht) auch die elektrische Leitfähigkeit der Katalysatorschicht limitierend wirkt und deren Widerstand messbar Einfluss auf die Zellspannung hat. Extrapoliert man die Regressiongerade bis zum Achsenabschnitt, so ergibt sich ein k-Faktor von 83 mV / (kA/m²), der für Standard-Edelmetallhaltige Elektroden ermittelt wurde. Daraus

lässt sich ableiten, dass dieser Widerstand sich insbesondere aus der Summe der Einzelwiderstände (Anolyt und Membran) zusammensetzt. Der elektrische Widerstand der Standard-Elektrode ist in der Größenordnung dagegen klein genug, ohne ins Gewicht zu fallen. Die hier zu entwickelnden NCNT-PTFE-Katalysatorschichten weisen den Ergebnissen zufolge jedoch einen erhöhten elektrischen Widerstand auf, der mitunter auf die vielen Kontaktstellen zwischen den NCNTs zurückzuführen ist und nicht auf die intrinsische Leitfähigkeit des Materials selbst. Gelingt es dieses Problem zu lösen, z.B. durch Zugabe von Vulcan Ruß zur Reduzierung der Kontaktstellen, könnte die Zellspannung mitunter signifikant reduziert werden, ohne dass die eigentliche Aktivität der NCNTs erhöht werden müsste.

Daher wurden Elektroden ausgehend von Mischungen (Vulcan-Ruß und NCNTs) gefertigt. Abbildung 12 zeigt die Kennlinien der HCl-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkatode in Abhängigkeit vom Vulcan-Ruß-Anteil. Entgegen der zuvor formulierten These, dass eine Beimischung von Ruß die Leitfähigkeit steigern könnte, wurde gefunden, dass dieser die Leitfähigkeit sogar noch leicht verschlechtert, was sich am steigenden k-Faktor ablesen lässt (Tabelle 2).

Kennlinien für Elektroden mit variierendem Ruß-Anteil

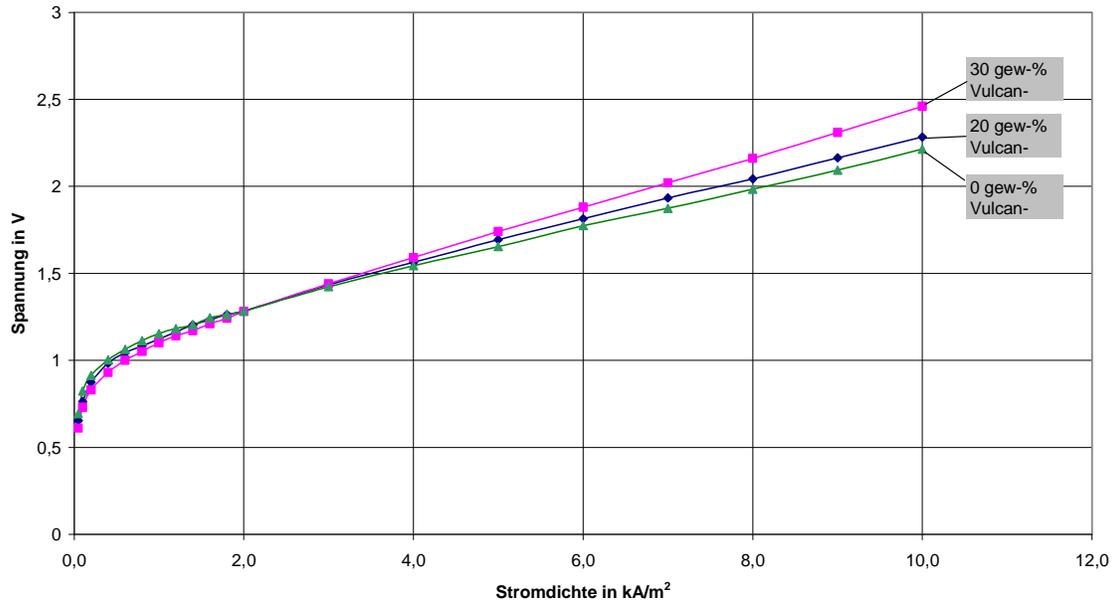


Abbildung 12: Einfluss des Vulcan-Ruß-Anteils auf die U-I-Kennlinien der Elektroden. Es zeigt sich eine leichte Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit.

Tabelle 2: k-Faktor in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil an Vulcan-Ruß

Anteil an Vulcan-Ruß in gew-%	k-Faktor in mV/(kA/m ²)
0	115
20	130
30	140

Der gestiegene Widerstand der Katalysatorschicht lässt sich auf eine Vergrößerung der Schichtdicke zurückführen, die sich aus der Rußbeimischung mit insgesamt konstanter Beladungsdichte an NCNTs (g/m²) ergibt. Eine mögliche Performance-Verbesserung durch Zugabe von Ruß konnte durch die Experimente definitiv ausgeschlossen werden.

In weiteren Untersuchungen wurden diverse Fertigungsparameter und deren Einfluss auf die Elektrodenperformance überprüft. U.a. wurde die Sinterung der Elektroden in inerter Atmosphäre durchgeführt, um eine Oxidation der katalytisch aktiven NCNTs in der Elektrode auszuschließen. Es konnte aber keine signifikante Änderung der Performance festgestellt werden.

Zur Sicherstellung einer reproduzierbaren Elektrodenfertigung wurde letztere auf einen halbautomatischen Prozessschritt unter Verwendung einer Beschichtungsmaschine umgestellt. Insgesamt ist festzuhalten, dass im Rahmen der Fertigungs-Versuche eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nachgewiesen werden konnte.

Die entwickelten Sauerstoffverzehrkathoden wurden beim Partner Bayer Material Science Dauerversuchen unterzogen und zeigten hier über den Versuchszeitraum von 60 Tagen hinweg eine hervorragende Stabilität.

Abbildung 13 zeigt, dass NCNT- basierte Elektroden über 60 Betriebstage hinweg eine stabile Performance aufweisen können.

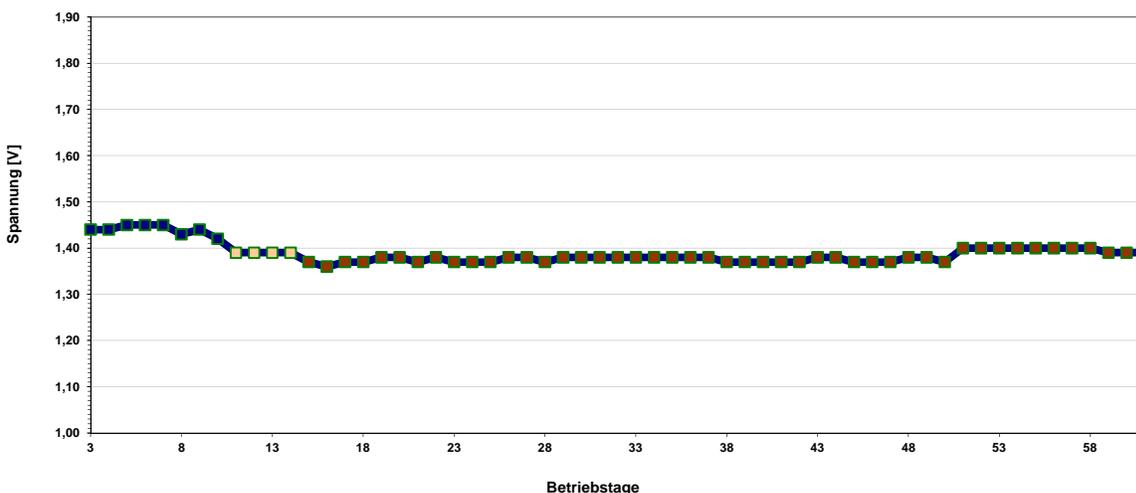


Abbildung 13: Edelmetallfreie NCNT-Elektrode im Langzeittest [Daten von BMS] im Temperaturbereich 60-80°C. Über einen Zeitraum von über 50 Betriebstagen wurde eine Zellspannung von 1,4 Volt beobachtet.

Die prinzipielle Skalierbarkeit der Elektrodenfertigung wurde im Projekt abschließend durch die Herstellung von 5 m² NCNT-basierter (edelmetallfrei) Elektroden demonstriert. Die Testung der Elektroden in entsprechend großen Elektrolyseuren befindet sich in Vorbereitung beim Partner BMS und wird erst nach Projektende erfolgen.

2.1.4 CNT zur Verbesserung der Gasdiffusionslage

2.1.4.1 Vergleich unterschiedlicher Gasdiffusionslagen (GDL)

Zwei unterschiedliche Typen von GDLs des Partners SGL (mit und ohne CNT-Zusatz) sowie eine Standard-GDL von BMS/BTS sollten mit Blick auf ihren Einfluss auf die Elektrolyse-Performance bewertet werden.

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (4-Punkt-Methode) ergaben folgende Werte:

- Standard-Substrat = 0.15 Ohm mm (6850 S/m)
- SGL-Substrat (CNT-frei) = 0.42 Ohm mm (2400 S/m)
- SGL-Substrate mit CNTs = 0.23 Ohm mm (4300 S/m)

Durch die Messungen konnte der positive Einfluss des CNT-Zusatzes auf die elektrische Leitfähigkeit nachgewiesen werden und bestätigt die Ergebnisse vom Partner SGL.

Es wird jedoch auch ersichtlich, dass die Standard-GDL von BMS/BTS (ohne CNTs) noch einen kleineren spezifischen ohmschen Widerstand aufweist.

Um den Einfluss des GDL-Typs in der Elektrolyse erfassen zu können, wurde eine ausgewählte Katalysatorcharge (Rhodium-basierter Katalysator) auf alle drei Typen aufgebracht. Bei BTS wurde der Rhodium-Sulfid-Standard-Katalysator in eine Ionomer-Alkohol-Lösung eingebracht und diese dann auf alle drei GDLs aufgesprüht. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde die identische Tinte für alle 3 GDLs eingesetzt und die Rhodiumbeladung konstant bei 4g/m^2 gehalten. Dafür wurden jeweils 6 Sprühzyklen durchgeführt und zwischendurch jeweils bei 50°C getrocknet. Alle Elektroden wurden abschließend mit einer katalysatorfreien Ionomer-Lösung behandelt.

Die Elektrolyse-Testergebnisse (Details siehe Bericht vom Partner BMS) spiegeln den Trend bei den gemessenen Leitfähigkeiten wider. Das Standard-Substrat lieferte den niedrigsten k-Faktor (Maß für ohmschen Widerstand der Elektrode) und insgesamt die besseren (niedrigeren) Zellspannungen. Es ist anzumerken, dass die CNT-modifizierten GDLs vom Partner SGL leichte Vorteile gegenüber der CNT-freien Struktur aufwiesen,

was nahelegt, den CNT-Anteil in weiteren Versuchen zu erhöhen, um hier ggf. signifikante Vorteile durch die CNTs identifizieren zu können.

2.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der überwiegende Teil der Kalkulation entfiel auf die Personalkosten. Darüber hinaus entstanden noch Materialkosten für die Elektrodenfertigung sowie Reisekosten.

2.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Herstellung verbesserter Elektroden für Brennstoffzellen und die Chlorelektrolyse durch die Implementierung von Carbon Nanotubes (CNTs) als Katalysatorträger und in die Gasdiffusionslage (GDL) war ein innovatives, aber hochrisikoreiches Projekt. In allen fachlichen Teilaspekten des Projekts mussten zunächst Grundlagen erarbeitet werden. Ohne die Förderung durch das BMBF hätte das Projekt nicht in dem erforderlichen Maße durchgeführt werden können. Innerhalb des Projektkonsortiums wurde erfolgreich miteinander zusammengearbeitet, um eine Aussage über die kommerzielle Verwertbarkeit zu erhalten. Daher war der Umfang der geleisteten Arbeiten sowie die Förderung durch das BMBF in Relation zu den Projektzielen und Ergebnissen angemessen.

2.4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

In der Potenzialbetrachtung zu Anfang des Projektes wurden CNTs vor allem in der Rolle als Katalysatorträger diskutiert. Der Nutzen von CNTs wäre hier eine Performancesteigerung der Elektroden bei gleichzeitiger Reduktion des Edelmetallgehaltes gewesen. Durch die hohen Preise für Rh, Pt oder Pd ergab sich bereits bei der Annahme einer Edelmetallreduktion von 15 % ein sehr attraktives Marktszenario. Durch Einführung der NCNTs als Aktivmaterial und die erzielten Erfolge, wurde gezeigt, dass prinzipiell ein vollständiger Verzicht auf Edelmetalle bei der Sauerstoffreduktion machbar ist.

Trotz des erzielten Erfolgs mit edelmetallfreien Elektroden ist noch ein Leistungsunterschied zwischen Rh-Systemen und NCNT-Elektroden feststellbar. Dennoch ist das Projektergebnis aus wirtschaftlicher Sicht vielversprechend. Man erreicht zwar nicht die gleiche Performance wie der Rhodium-Katalysator, gewinnt aber die Unabhängigkeit von knappen und kostspieligen Rohstoffen. Die Möglichkeit,

Anlagen bei steigenden Rohstoffpreisen zu günstigen Investitionskosten bzw. auch bei Rohstoffknappheit verlässlich herstellen zu können, verschafft der NCNT-Elektrode eine starke Position am Markt. Ein gegenläufiger Effekt könnte sich durch stark steigende Energiekosten ergeben.

Die erzielten Ergebnisse im Projekt, insbesondere die abschließend hergestellte Elektrode von 5 m², bilden die Grundlage für die Erschließung der Potenziale dieser Technologie.

2.5. Während der Durchführung bekannt gewordenen Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Es wurden keine Veröffentlichungen gefunden, die die durchgeführten Arbeiten behindern. Folgende relevante Veröffentlichungen sind bekannt geworden:

Untersuchungen von Chen et al. (Chen et al., Carbon (2010), 48(11), 3057-3065) zur Aktivität der Stickstoff-dotierten Carbon Nanotubes zeigten eine Korrelation zwischen dem Stickstoffgehalt und der Aktivität für die Sauerstoff-Reduktion, die die bisherigen Annahmen und Ziele des Partners BTS zur Katalysatorentwicklung stützten.

Diverse Arbeiten der Ruhr-Universität Bochum (Arbeitsgruppen Prof. Schuhmann und Prof. Muhler) zu alternativen Synthesewegen von Rhodiumsulfid-basierten Katalysatoren auf Kohlenstoffnanoröhren belegen die Schwierigkeiten, ein optimales Zielphasengemisch und eine optimale Kristallinität der Aktivphase herzustellen. Ein Vergleich mit dem industriell eingesetzten Katalysator erfolgte noch nicht. Weiterhin wurden die hergestellten Katalysatoren nur in kleinen Mengen hergestellt und konnten daher noch nicht zu technischen Elektroden verarbeitet und auch noch nicht auf ihre Langzeitstabilität unter industriellen Bedingungen getestet werden.

C. Jin, W. Xia, T. Chikka Nagaiah, J. Guo, X. Chen, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, Electrochim. Acta 54 (2009) 7186-7193. On the role of the thermal treatment of sulfided Rh/CNT catalysts applied in the oxygen reduction reaction

C. Jin, W. Xia, J. Guo, T. C. Nagaiah, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler. in 10th International Symposium "Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts" (E.M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. Jacobs, J. Martens, P. Ruiz (eds.), 2010, 161-169. Elsevier B.V. Carbon nanotube-supported sulfided Rh catalysts for the oxygen reduction reaction.

C. Jin., W. Xia, T. C. Nagaiah, J. Guo, X. Chen, N. Li, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler J. Mater. Chem., 20 (2010) 736-742. Rh-RhSx nanoparticles grafted on functionalized carbon nanotubes as catalyst for the oxygen reduction reaction

2.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Es gab Konferenzbeiträge zum Projekt in Form von Postern oder Vorträgen, die im Folgenden aufgeführt sind.

Vorträge:

- *Applications of CNT in Fuel Cells and Electrolysis, E. Figgemeier, Inno.CNT-Jahreskongress, 22.06.10*
- *Einsatzmöglichkeiten von CNT in Brennstoffzellen, E. Figgemeier, Fachtagung Kunststoffe in Brennstoffzellen Duisburg, 2010*
- *E. Figgemeier, CarboFuel – CNTs in Brennstoffzellenkathoden und Elektrolyse, InnoCNT Jahreskongress Ettlingen, Januar 2011*
- *E. Figgemeier, CarboFuel – Effizienzsteigerung durch CNT in Brennstoffzellen und Elektrolyse, InnoCNT Jahreskongress Bayreuth, 30. Januar – 01. Februar 2012*

Poster:

- *Optimierung von Brennstoffzellenkathoden durch Integration von Carbon Nanotubes, E. Figgemeier, Nano-Wing Konferenz Ulm, 2009*
- *CNT und CNF für Brennstoffzellen und Elektrolysekomponenten, E. Figgemeier, InnoCNT Jahreskongress, 2010*
- *E. Figgemeier, J. Kintrup, J. Assmann, T. Schubert, J. Mergel, M. Staehler, R. Schweiss, CarboFuel – Einsatz von CNTs in Brennstoffzellenkathoden und Elektrolyse, InnoCNT Jahreskongress Ettlingen, Januar 2011*