

Berlin, 30.09.2019

Autoren: Stefanie Kühl

Thomas Merzdorf

Peter Strasser

Schlussbericht zum Teilprojekt
„Pt-arme Hochleistungskatalysatoren für Polymer-Elektro-
lyt-Membran (PEM) Brennstoffzellen basierend auf dem
Kern-Schale Nanostrukturkonzept“
der Technische Universität Berlin
im Projekt „LoPlaKats“

Förderkennzeichen: 03SF0527A

Projektlaufzeit: 01.11.2015 – 30.04.2019 (nach 6-monatiger kostenneutraler Verlängerung)

GEFÖRDERT VOM



 **Bundesministerium
für Bildung
und Forschung**

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Vorwort zum Schlussbericht

Das Verbundvorhaben LoPlaKats wird vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen der Initiative „Materialforschung für die Energiewende“ unter dem Förderkennzeichen 03SF0527 gefördert. Das Gesamtziel dieses Projektes ist die Erforschung und Identifizierung von neuartigen Pt-armen, aber aktiven und stabilen bimetallic Nanokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion in PEM Brennstoffzellen.

Der Fokus des Projektes lag einmal auf der empirischen Entwicklung neuer Katalysatoren aufbauend auf bereits etablierten Synthesemethoden. Die Erforschung umfasste dabei die Synthese sowie die strukturelle, kompositionelle und elektrochemische Charakterisierung der neu erhaltenen Materialien. Weiterhin wurden computergestützte Simulationen genutzt um neue stabile Pt-basierte Legierungskatalysatoren zu identifizieren, welche entsprechend während der Projektlaufzeit synthetisiert und charakterisiert wurden. Für eine finale Bewertung der neuen Katalysatoren wurden vielversprechende Katalysatorsysteme daraufhin in Brennstoffzellmessungen bei den verschiedenen Partnern getestet und analysiert. Dabei lag der Fokus der Partner auf verschiedenen Aspekten: An der TUB wurde speziell die Katalysatordegradation, insbesondere des Supportmaterials, untersucht. Bei Umicore und VW wurde Leistung und Anfangsaktivität unter verschiedenen Bedingungen mit Benchmark Katalysatoren verglichen.

Die nachfolgenden Berichte der Projektpartner stellen die entsprechenden Aktivitäten und Ergebnisse der Partner während der Projektlaufzeit dar.

Schlussbericht (öffentliche Version)

Sachbericht gemäß Nebenbestimmungen BNBest-BMBF 98

ZE: Technische Universität Berlin	FKZ: 03SF0527A
--	-----------------------

Vorhabensbezeichnung:

LoPlaKats – Pt-arme Hochleistungskatalysatoren für Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzellen basierend auf dem Kern-Schale Nanostrukturkonzept

Projektleiter: Prof. Peter Strasser

Ausführende Stelle: Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Fak II, Technische Chemie, Fachgebiet Elektrochemie, Sekr. TC3

Laufzeit des Vorhabens: 01.11.2015 – 30.04.2019

Berichtszeitraum: 01.11.2015 – 30.04.2019

Datum: 30.10.2019

Autoren: Dr. Stefanie Kühl, Thomas Merzdorf, Prof. Peter Strasser (TUB)

Verteiler: Projektträger: G. Arends
[Bibliothek]

1 Kurze Darstellung des Projekts

1.1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Teilvorhabens war die Erforschung und Identifizierung von neuartigen Pt-armen, aber aktiven und stabilen bimetallic Platin Kern-Schale Nanokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion in PEM Brennstoffzell-Kathoden. Die Erforschung umfasste die laborskalige Synthese sowie die strukturelle, kompositionelle und elektrochemische Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach einer funktionalen Testung in Halbzelltestungen sowie Einzelmembranbrennstoffzellen.

1.2 Voraussetzungen

Prof. Peter Strasser ist ein international führender Experte in der Erforschung neuer Kern-Schale Nanopartikelkatalysatoren für elektrochemische Energiewandlung und -speicherung in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren. Er entdeckte und arbeitet seit 2007 am Konzept der Entlegierung von Nanopartikeln zur Herstellung von Kern-Schale Partikeln.

Für die Durchführung des Projektes stand eine gewisse Grundausstattung der Arbeitsgruppe Strasser zur Verfügung. Für die Charakterisierung der hergestellten Materialien stand bereits vor Projektbeginn ein ICP-OES Analysegerätsowie ein „Bruker D8“ Diffraktometer, das mit einem Multisampling-System zur Vermessung von einem großen Probendurchsatz ausgestattet war, zur Verfügung. Die notwendigen TEM und STEM Messungen wurden an der Zentraleinrichtung für Elektronenmikroskopie (Zelmi) der TU Berlin gegen eine stündliche Gebühr durchgeführt (inkl. Rechnungsstellungen und tatsächlicher Kontobewegungen).

Darüberhinaus stand die grundsätzliche Hardware für die Testung der erhaltenen Materialien zur Verfügung: mehrere elektrochemische Aufbauten zur Verwendung von rotierenden Scheibenelektroden, Teststand für PEMFCs (Einzelmembranbrennstoffzellen) von 10 cm² Zellen.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Tabelle 1 zeigt eine GANTT Chart Übersicht über den zeitlichen Ablauf des Teilprojekts, inkl. der durchgeführten Projektverlängerung. In rot sind die Arbeitspakete gekennzeichnet, die in diesem Teilprojekt bearbeitet wurden.

Tabelle 1: GANTT Diagramm des Projektablaufes mit Meilensteinen.

Arbeitspakete	Jahr – Quartal													
	1.1	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.3	2.4	3.1	3.2	3.3	3.4	V1	V2
AP1: Spezifikation von Materialparametern der Katalysatoren (Umicore, VW)	■	■	■	■	■									
AP2: Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoff-geträgerten Pt-, PtCo- und PtNi Kern-Schale Katalysatoren (TUB)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
AP3: Elektrochemische Testung der Katalysatorsysteme mit Scheibenelektroden (TUB)		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
AP4: DFT & Molekulardynamik-Simulation von neuen Kern-Schale Katalysatoren (VW)	■	■	■	■	■	■	■	■						
AP5: Vergleichende Untersuchung von akademischen und industriellen Batchsynthesen von Pt-, PtCo- und PtNi Kern-Schale Katalysatoren (TUB,Umicore)			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
AP6: Synthesen neuer Pt Prekursoren (Umicore)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
AP7: Industrielle Reproduktion der Synthesen von geträgerten Pt-, PtCo- und PtNi- Katalysatoren (Umicore)			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
AP8: Test der Katalysatorsysteme in PEMFC Einzelzellen (TUB, Umicore, VW)					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
AP9: Zusammenführung und Vereinheitlichung von Katalysatorbewertungskriterien und Spezifikationen (VW, TUB, Umicore)						■	■	■	■	■	■	■	■	■
AP10: Bewertung ausgewählter MEA Muster (VW)								■	■	■	■	■	■	■

1.4 Stand der Wissenschaft und Technik

Das LoPlaKats-Projekt knüpfte an den Stand der Katalysatormaterialtechnik für Polymer-Membran-Elektrolyte (PEM) Brennstoffzellen an. Die kommerziellen Katalysatoren bestanden aus Kohlenstoffruß-geträgerten nanoskaligen (2-20 nm) Platinpartikel mit hohen Metallgewichtsbeladungen.^{1,2} Aufgrund der etablierten Herstellungsverfahren ist die Partikelgrößenverteilung dieser kommerziellen Brennstoffzellkatalysatoren sehr breit, und dazu die nanoskalige geometrische Form der Partikel wenig kontrolliert. Darüber hinaus enthalten die kommerziellen bimetallischen Pt-Co oder Pt-Ni Legierungspartikel enthalten oft bis zu 80 at% Pt und zeigen eine stark variierende chemische Zusammensetzung je nach Partikelgröße. Diese Faktoren sind dafür verantwortlich, dass die benötigte leistungs-basierte Platinmenge von Brennstoffzellkathoden bei Werten um $1\text{g}_{\text{Pt}}/\text{kW}$ lag.

Vorherige Studien haben gezeigt, dass eine präzise Kontrolle der Größen- und Formverteilung der Legierungspartikel einerseits die katalytische Sauerstoff-reduktionsaktivität, aber andererseits auch die Stabilität und Lebensdauer in der Brennstoffzelle drastisch erhöhen kann.^{3,12-14}

Weiterhin hat sich in Vorarbeiten der TUB vor allem die Strategie des chemischen Entlegierens („chemical dealloying/leaching“) einer platinarmen Legierung als am vielversprechendsten für eine Steigerung der Pt Massenaktivität und der Stabilität von Sauerstoffreduktionskatalysatoren herausgestellt.³⁻¹¹

Entsprechend wurde für das LoPlaKats-Projekt das sogenannte Kern-Schale Nanostrukturkonzept gewählt. Dabei befindet sich das katalytisch aktive Platin nur auf den äußersten Atomlagen der Katalysatorpartikel, während das Partikelinnere weitgehend platinfrei bleibt. Dadurch lässt sich die benötigte Platinmenge erheblich senken. Dieses Konzept nutzt die Tatsache, dass die Sauerstoffreduktionsreaktion von den Oberflächenatomen der Katalysatorpartikel katalysiert wird.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während der gesamten Projektlaufzeit fand mit den Projektpartnern Umicore und VW ein kontinuierlicher Wissensaustausch im Rahmen von regelmäßigen Telefonkonferenzen und den halbjährlichen Projekttreffen statt. Darüber hinaus hat Umicore neben Benchmark-Katalysatoren der TUB bereits zu Projektbeginn das Kohlenstoff-Trägermaterial für die Katalysatorherstellung zur Verfügung gestellt. Im weiteren Projektverlauf übernahm Umicore außerdem die Herstellung der definierten Einzelmembranzellen entsprechend der Hardware-Vorgaben der TUB.

Des Weiteren gab es seitens der TUB keine Unteraufträge an Dritte.

2 Eingehende Darstellung des Forschungsvorhabens

2.1 Erzielte Ergebnisse

AP 2 & 3: Katalysatorentwicklung: Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoffgeträgerten PtNi- und PtCo- Kern-Schale Katalysatoren sowie elektrochemische Testung der Katalysatorsysteme mit Scheibenelektroden

Eine detaillierte Darstellung der im Rahmen von AP 2 und 3 durchgeführten Arbeiten und erhaltenen Daten ist in Appendix 1 im Abschnitt 1 zu finden. Nachfolgend sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst.

Syntheseentwicklung

Das Ziel des Arbeitspakets 2 war die Entwicklung und Optimierung von reproduzierbaren Präparationsprozessen für Pt-arme Katalysatoren. Der Fokus von AP 2 lag vor allem auf der Entwicklung einer mikrowellenassisierten Synthese für PtNi Nanopartikel, wofür Erfahrungen und Kenntnisse vorheriger thermischer Autoklavsynthesen als Grundlage verwendet werden. Der Vorteil dieser Synthese ist der Verzicht auf tensidische Zusätze und somit die Vereinfachung der Aufreinigung der erhaltenen Materialien. Besonderes Augenmerk bei der Synthese lag auf der Kontrolle der Partikelgröße sowie deren Größenverteilung.

Ergänzt wurde die Katalysatorentwicklung durch das Arbeitspaket 3 zur elektrochemischen Testung. Das Ziel dieses Arbeitspakets war die Vermessung der katalytischen Aktivität und Stabilität der hergestellten Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion unter Verwendung von Dreielektrodentests mit sogenannten rotierenden Scheibenelektroden (engl. rotating disk electrode, kurz: RDE). Dabei stand der Fokus auf der Identifizierung der optimierten Komposition und Größenverteilungen.

Die im Rahmen von AP 2 entwickelte neuartige Synthese ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Mit dieser mikrowellenbasierten Solvothermalsynthese konnten durch Variation der Synthesetemperatur größenkontrollierte PtNi Nanopartikel hergestellt werden. Darüber hinaus ist diese Synthese einfach auf eine variierte Startzusammensetzung sowie andere andere Legierungspartner (PtCo) übertragbar.

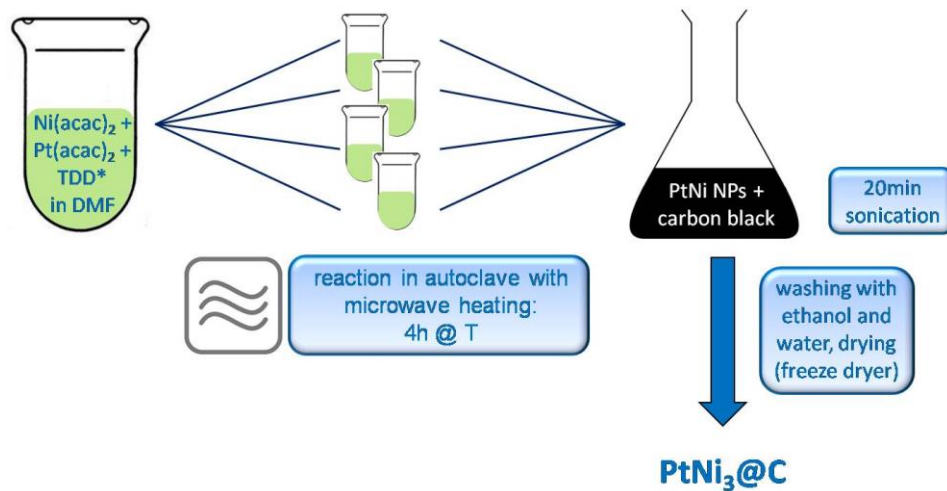


Abbildung 1: Schematische Darstellung der neu entwickelten mikrowellenbasierten Solvothermalsynthese (*TDD = 1,2-Tetradecandiol).

In Abbildung 2 sind die Aktivitäten von zwei PtNi Katalysatoren mit unterschiedlicher Startzusammensetzung dargestellt – vor und nach der chemischen Entlegung. Dabei zeigen beide Materialien unabhängig vom Pt Gehalt eine vielversprechende Aktivität (RDE Messung), wobei die 1:1 Mischung der Startverbindung nach der Entlegung weiterhin eine signifikante Aktivitätssteigerung gegenüber dem PtCo Benchmark aufweist.

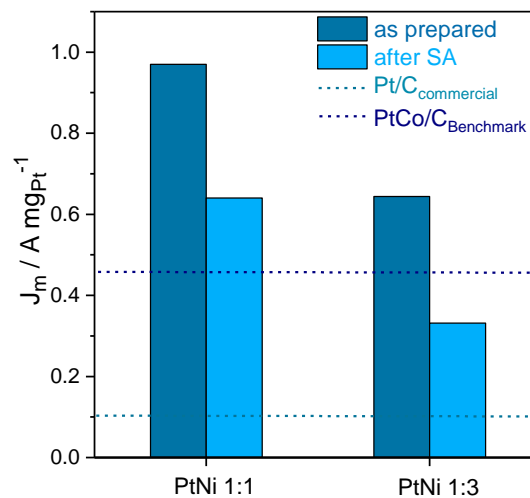


Abbildung 2: RDE Daten von PtNi Katalysatoren mit zwei verschiedenen Kompositionen vor („asprepared“) und nach chemischer Entlegung („after SA“).

PtTi – Adaption nach Simulation

Aufbauend auf Simulationsdaten beim Projektpartner VW wurde an der TUB ergänzend zur Entwicklung einer neuen Solvothermalsynthese eine adaptive Synthese von kohlenstoffgetragten PtTi Nanopartikeln und deren Charakterisierung durchgeführt. Mittels systematischer Analyse der Syntheseparameter konnten dabei PtTi Legierungs-Katalysatoren erfolgreich her-

gestellt werden. Die erhaltenen PtTi/C Katalysatoren waren charakterisiert durch eine Phasemischung (XRD) und wiesen eine deutlich erhöhte ORR-Aktivität (RDE) mit moderater Stabilität auf.

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse wurde das Material in gemeinsamer Entscheidung des gesamten Projektkonsortiums für die Testung bei Umicore in einer größeren Menge hergestellt (Details s. Appendix 1 Abschnitt 1.2).

AP 8: Test der Katalysatorsysteme in PEMFC Einzelzellen

Eine detaillierte Darstellung der in AP8 erhaltenen Daten ist in Appendix 1 im Abschnitt 2 zu finden. Nachfolgend sind die wichtigsten Ergebnisse dargestellt.

Das Ziel dieses Arbeitspakets war die Erstellung von Leistungscharakteristiken der neuen Katalysatoren in kleinskaligen Brennstoffzelldemonstratoren (10 cm²) unter Einbeziehung von online-analytik basierten Stabilitätsdaten. Dazu wurde am an der TUB vorhandenen Teststand eine ND-IR Messeinheit in der Abgasleitung ergänzt, die eine *in situ* Untersuchung des Stabilitätsverhaltens der Katalysatoren in der Brennstoffzelle erlaubt.

Die an der TUB durchgeführten MEA Messungen während der Projektlaufzeit zeigen die erfolgreiche Testung von drei neu entwickelten Katalysatoren in Bezug auf Anfangsleistung, Supportstabilität sowie Kohlenstoffdegradation. Im Vergleich der drei neuen Katalysatoren zeigt der von Umicore entwickelte Katalysator PtNi 9058 die beste Aktivität und Stabilität.

Ein Schwerpunkt des Arbeitspakets war die Implementierung der Nicht-Dispersiven-Infrarot Analytik (ND-IR) in den Kathoden-Gas-Auslass des Brennstoffzellteststands. Mit dieser konnte die Konzentration von CO und CO₂ direkt während der Support-Degradations-Messungen detektiert und damit weitere Einblicke in die Kohlenstoffkorrosion der Kathodenkatalysatorschicht erhalten werden. Nach Umrechnung in Kohlenstoffmassen zeigen diese Signale einen Kohlenstoffdegradationsverlauf über die Messzeit des durchgeführten Stresstests. Diese reproduzierbare Messmethode zeigt dabei analoge Trends wie die Polarisationskurven: PtNi 9058 hat ein deutlich stabileres Korrosionsverhalten als der PtCo Benchmark über den Großteil der Degradationsmessungen. Zukünftig wird diese Methode helfen, potentialabhängige Kohlenstoffkorrosion zu untersuchen.

Schließlich wurde eine post-mortem REM Analyse der PtCo Benchmark MEA durchgeführt. Dabei wurden drei verschiedene MEAs miteinander verglichen: eine frische, welche nur konditioniert wurde, und zwei MEAs nach Degradationstest, die durch zwei verschiedene Methoden präpariert worden sind (eine Full-CCM und eine Half-CCM; Details s. Appendix 1 Abschnitt 2). Alle drei Proben wurden im Querschnitt untersucht, der mittels Cross Section Polisher auf-

bereitet worden ist. Die erhaltenen Aufnahmen weisen eindeutig eine Verdünnung der Kathodenschicht sowie Pt-Partikelmigration in die Membran nach. Die Anodenseite zeigt dagegen keine Veränderung während des Degradationstests.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlengemäßen Nachweises

Entsprechend den bewilligten Mitteln aus dem Projektantrag wurden vier Geräte/Anlagen angeschafft. Darüber hinaus wurden im Rahmen eines Aufstockungsantrags sieben weitere Geräte/Anlagen bewilligt.

Nachfolgend sind die Anschaffungen entsprechend ihrer Position in der finalen Geräteliste aufgeführt, inkl. dem Bezug auf das jeweilige Arbeitspaket, in dem dieses zum Einsatz kam.

1. IR PEMFC Auslassgasanalysenanlage (AP8)
2. PEM Einzelbrennstoffzellen (AP8)
3. Synthesestation (AP2)
4. Elektrochemischer Messplatz (AP3)
5. Mikrowelle zum Probenaufschluss (AP2)
6. Potentiostat für Hochstromanwendungen bis 10A (AP 8)
7. *in situ* TEM Halter mit Flusszelle für Messungen unter elektrochemischen Bedingungen (AP 2, 3)
8. Performance Update REM Gemini (AP 2 & 5)
9. Kohlenstoff-Beschichter (AP 2 & 5)
10. Ionenstrahl Präparationsanlage – Cross Section Polisher (AP 2 & 5)
11. Dreifachhalter für TEM (AP 2 & 5)

Ausführungen zu dem *in situ* TEM Halter aus Position 7 sind Appendix 2 zu entnehmen.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Insgesamt umfassten die synthetischen Arbeiten an der TU Berlin und Partnern mehrere Hundert neue Katalysatoren, die präpariert und charakterisiert wurden, und aus denen die besten und vielversprechendsten selektiert wurden. Trotz des enormen Probenaufkommens konnten die Synthese, Charakterisierung und elektrochemische Untersuchung in rotierenden Scheibenelektroden der neu entwickelten Katalysatoren komplett und sehr erfolgreich abgeschlossen werden. Im Projekt wurde ein neues online Verfahren zur Analyse der Kohlenstoffdegradation in Brennstoffzellen in Echtzeit konzipiert, implementiert, getestet und auf neue Katalysatoren angewandt. Dieses Verfahren wird zukünftig weitere Verbesserungen der Katalysatoren in Bezug auf Stabilität unter Realbedingungen liefern durch die Erkenntnis notwendiger Parameter für die Katalysatorsysteme. Alle Projektziele wurden erfüllt. Alle Arbeiten waren angemessen und notwendig zur Zielerreichung des Gesamtprojekts.

2.4 **Voraussichtlicher Nutzen / Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Eine Weiterverwertung der TUB Teilprojektergebnisse erfolgte bereits durch die Bewilligung neuer Projekte: GAIA (EU 2019-2021) – neue Legierungen, Crescendo (EU 2019-2021) – Korrosionsverhalten PGM-freier Katalysatoren und KorrZellKat (BMBF 2020-2022) – neue Träger. Die Beantragung weiterer Anschlussprojekte ist geplant.

Neben den in 2.6 genannten Veröffentlichungen werden im Rahmen des Projektes erhaltene Ergebnisse auch weiterhin in der Ausbildung von Studenten eingesetzt (z.B. Masterkurs Elektrochemie und Wasserstofftechnologien).

2.5 **Während der Durchführung bekanntgewordene Fortschritte bei anderen Stellen**

Während der Projektlaufzeit sind keine Ergebnisse bei anderen Stellen bekannt geworden, die den Verlauf des Projektes in irgendeiner Form beeinflusst hatten.

2.6 **Erfolgte oder geplante Veröffentlichung der Ergebnisse**

Im Rahmen des Projekts wurde eine Masterarbeit sowie zwei Promotionsarbeiten durchgeführt. Dabei werden letztere erst nach Projektende abgeschlossen.

Nachfolgende projektbezogene Publikationen wurden bereits während der Projektlaufzeit veröffentlicht:

- 1 S. Kühl, M. Gocyla, H. Heyen, S. Selve, M. Heggen, R. E. Dunin-Borkowski, and P. Strasser **Concave curvature facets benefit oxygen electroreduction catalysis on octahedral shaped PtNi nanocatalysts**, *J. Mater. Chem. A*, *7*, 1149 (2019).
- 2 Martin Gocyla, Stefanie Kuehl, Meital Shviro, Henner Heyen, Soeren Selve, Rafal E. Dunin-Borkowski, Marc Heggen, and Peter Strasser, **Shape Stability of Octahedral PtNi Nanocatalysts for Electrochemical Oxygen Reduction Reaction Studied by in situ Transmission Electron Microscopy**, *ACS Nano*, *12*, 5306–5311 (2018).
- 3 Vera Beermann, Stefanie Kühl and Peter Strasser, **Tuning the Catalytic Oxygen Reduction Reaction Performance of Pt-Ni Octahedral Nanoparticles by Acid Treatments and Thermal Annealing**, *J. Electrochem. Soc.*, *165* (15), J3026-J3030 (2018).
- 4 Peter Strasser, Manuel Gliech, Stefanie Kuehl, Tim Moeller, **Electrochemical processes on solid shaped nanoparticles with defined facets**, *Chem. Soc. Rev.*, *47*, 715-735 (2018).
- 5 Vera Beermann, Martin Gocyla, Stefanie Kühl, Elliot Padgett, Henrike Schmies, Mikaela Görlin, Nina Erini, Meital Shviro, Marc Heggen, Rafal E. Dunin-Borkowski, David A. Muller, Peter Strasser, **Tuning the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction Activity and Stability of Shape-Controlled Pt–Ni Nanoparticles by Thermal Annealing – Elucidating the Surface Atomic Structural and Compositional Changes**, *J. Am. Chem. Soc.*, *139*, 16536-16547 (2017).

Weitere geplante bzw. nach Projektende erfolgte Veröffentlichungen sind:

- 1 T. Merzdorf, S. Kühl, A. Herzog, P. Strasser, **Online Carbon Corrosion Analysis of a Novel, Alloyed PtTi/C in PEM Fuel Cells Using a Non-Dispersive-Infrared System**, ECS Trans., 92 (8), 547-552 (2019)
- 2 A. Herzog, S. Kühl, P. Strasser, **Facile preparation of novel PtTi nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction**, to be submitted in 2019.
- 3 T. Merzdorf, S. Kühl, C. Fahrenson, P. Strasser, **Comparative Carbon Support study using Non-Dispersive-Infrared for the Carbon Corrosion Analysis of MEAs in PEMFCs**
Anmerkung: Das geplante Manuskript ist aktuell noch in Bearbeitung, der Titel steht entsprechend noch nicht sicher fest.

Ergebnisse aus dem Projekt wurden weiterhin in Vorträgen auf folgenden Konferenzen vorgestellt:

- August 2016: Jahresmeeting der „International Society of Electrochemistry“ (ISE), Den Haag, Niederlande
- Oktober 2016: Herbstmeeting der „Electrochemical Society“ (ECS), Honolulu, USA
- August 2017: Jahresmeeting der „International Society of Electrochemistry“ (ISE), Providence, USA
- Oktober 2017: Jahresmeeting der „Electrochemical Society“ (ECS), National Harbor/Washington, USA
- Mai 2018: Frühjahrstreffen der „Electrochemical Society“ (ECS), Seattle, USA
- Juni 2018: World Hydrogen Energy Conference 2018 – Verleihung des „William Grove“ Forschungspreises für Verdienste in der Erforschung von Brennstoffzellen, Preisverleihung, Rio de Janeiro, Brasilien
- Juli 2018: Gordon Research Conference „Fuel Cells“, Smithfield, USA
- April 2019: Jahresmeeting (Frühjahr) MRS Phönix, AZ, USA
- Mai 2019: Jahresmeeting (Frühjahr) der „Electrochemical Society“ (ECS), Dallas, TX, USA – Ehrensymposium für Shimshon Gottesfeld, Pionier in Wasserstoff PEM Brennstoffzellen
- Oktober 2019: Herbstmeeting der „Electrochemical Society“ (ECS), Atlanta, USA

Literaturverweise

- 1 Vielstich, W., H.A. Gasteiger, and H. Yokokawa, eds. *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*. Vol. Volumes 5 & 6. 2009, John Wiley & Sons Ltd: Chichester, West Sussex, UK. 30-47.
- 2 Vielstich, W., A. Lamm, and H. Gasteiger, eds. *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology, and Applications*. 2003, Wiley: Chichester, UK.
- 3 Gan, L., Heggen, M., O'Malley, R., Theobald, B. & Strasser, P. Understanding and Controlling Nanoporosity Formation for Improving the Stability of Bimetallic Fuel Cell Catalysts. *Nano Lett.* 13, 1131-1138 (2013).
- 4 Oezaslan, M., Heggen, M. & Strasser, P. Size-Dependent Morphology of Dealloyed Bimetallic Catalysts: Linking the Nano to the Macro Scale. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 514-524 (2012).
- 5 Oezaslan, M., Hasché, F. & Strasser, P. Oxygen Electroreduction on PtCo₃, PtCo and Pt₃Co Alloy Nanoparticles for Alkaline and Acidic PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 159, B394-B405 (2012).

- 6 Oezaslan, M., Hasché, F. & Strasser, P. PtCu₃, PtCu and Pt₃Cu Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline and Acidic Media. *Journal of The Electrochemical Society* 159, B444-B454 (2012).
- 7 Hasche, F., Oezaslan, M. & Strasser, P. Activity, Structure and Degradation of Dealloyed PtNi₃ Nanoparticle Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in PEMFC. *Journal of the Electrochemical Society* 159, B25-B34 (2012).
- 8 Gan, L., Heggen, M., Rudi, S. & Strasser, P. Core-shell Compositional Fine Structures of Dealloyed Pt_xNi_{1-x} Nanoparticles and their Impact on Oxygen Reduction Catalysis. *Nano Letters* 12, 5423–5430 (2012).
- 9 Oezaslan, M. & Strasser, P. Activity of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 196, 5240-5249 (2011).
- 10 Hasché, F., Oezaslan, M. & Strasser, P. Activity, Stability, and Degradation Mechanisms of Dealloyed PtCu₃ and PtCo₃ Nanoparticle Fuel Cell Catalysts. *ChemCatChem* 3, 1805-1813 (2011).
- 11 Strasser, P. Dealloyed core shell fuel cell electrocatalysts. *Rev. Chem. Eng.* 25, 255-295 (2009).
- 12 Cui, C., Gan, L., Heggen, M., Rudi, S. & Strasser, P. Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behavior during electrocatalysis. *Nature Mat.* 12, 765 (2013).
- 13 Cui, C. et al. Shape-selected bimetallic nanoparticle electrocatalysts: evolution of their atomic-scale structure, chemical composition, and electrochemical reactivity under various chemical environments. *Faraday Disc.* 162, 91-112 (2013).
- 14 Cui, C. et al. Octahedral PtNi Nanoparticle Catalysts: Exceptional Oxygen Reduction Activity by Tuning the Alloy Particle Surface Composition. *Nano Letters* 12, 5885-5889 (2012).

Appendix 1

Detailed scientific report across the workpackages within “LoPlaKats” at the Technical University Berlin (AG Prof. Peter Strasser)

1. Development of new bimetallic Pt-based catalysts – Synthesis, Characterization & Electrochemical Testing (AP 2 & 3)

1.1 PtNi₃/C

For the synthesis of binary Pt-based nanoparticles the surfactant-rich polyol-approach (i.e. hot injection) is already well-described.^[1] Nevertheless, it is a rather complicated way due to several cleaning steps and a necessary posttreatment of the obtained particles.

Within this project, we developed an easy one-step synthesis using a microwave-assisted autoclave reactor to overcome these drawbacks. The influencing parameters of our newly developed synthesis, e.g. time and temperature, were identified and optimized resulting in small PtNi particles nicely distributed on carbon support.

One possibility to obtain a small particle size distribution could be the synthesis close to and little above the nucleation temperature. Nicely, our microwave reactor is equipped with a camera which allows observing any (color) change directly during heating and, thereby, it is possible to determine the nucleation temperature in the MW synthesis. Hence, a movie was recorded during heating of the PtNi₃ synthesis solution from room temperature to 200°C within 10min, the results are presented as snapshots in Figure 1. After heating for 5-5:30min a darkening of the solution and the formation of a particle cloud was observed; the start of nucleation was estimated between 125-135°C. Accordingly, three synthesis temperatures were chosen for the investigation of the temperature influence: 140°C, 150°C, and 160°C – labeled as PtNi-T.

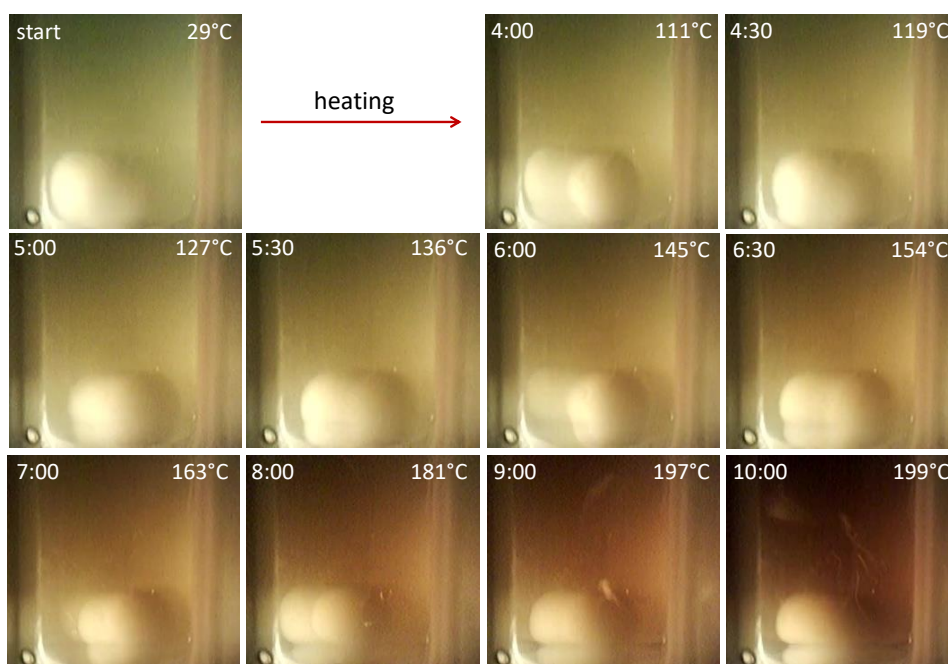


Figure 1: Determination of nucleation temperature in MW synthesis.

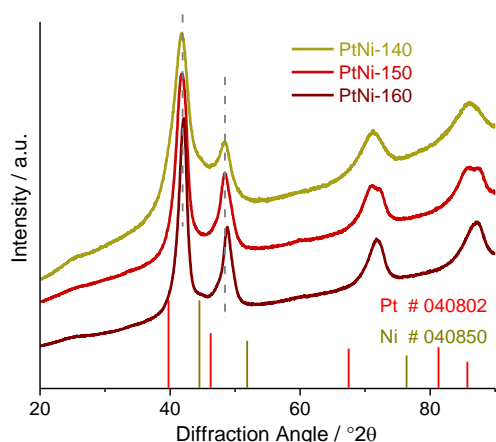


Figure 2: XRD: Structure of PtNi NPs in dependence of the synthesis temperature.

	PtNi-140	PtNi-150	PtNi-160	aimed
Pt (at%)	30	30	28	25
Ni (at%)	70	70	72	75
wt% Pt	29	28	27	30

Table 1: Composition of PtNi NPs – obtained by ICP OES – compared to aimed composition of PtNi₃.

As shown by XRD (Figure 2) all samples show disordered PtNi alloy structure, where a slight fluctuation of the NP structure is observed between the different samples. With increasing temperature the patterns have more narrow peaks. The pattern of PtNi-150 is characterized by double peaks for (220) at $\sim 65^\circ 2\theta$ and (311) at $\sim 82^\circ 2\theta$ indicating the presence of a second phase. Indeed, the detailed Rietveld analysis revealed two different PtNi phases for PtNi-150 as well as PtNi-160, whereas PtNi-140 was identified as phase pure. Furthermore, the narrowing peaks as well as the results of Rietveld refinement are indicating a temperature dependent particle size, where the smallest ones should be expected for PtNi-140. The composition itself is independent of the synthesis temperature: A nearly stoichiometric conversion was observed for the three samples with a Pt loading close to the project aim of 30 wt% (Table 1).

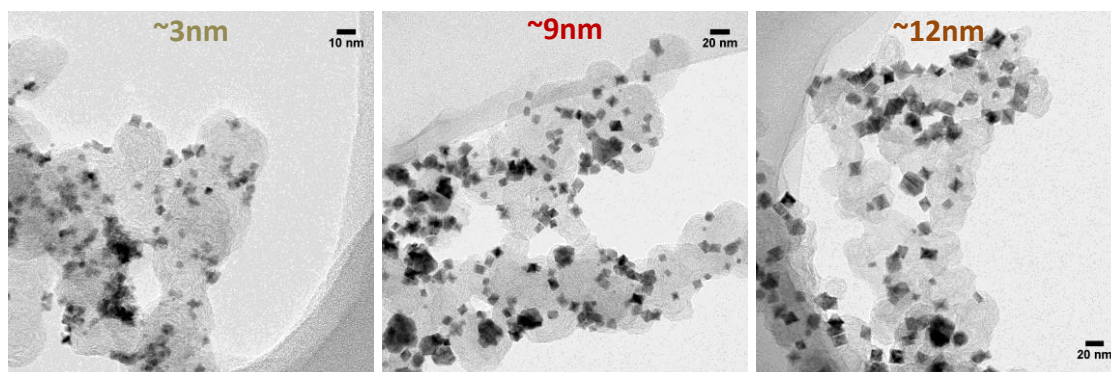


Figure 3: TEM: Influence of synthesis temperature on distribution, size and morphology of PtNi particles – left 140°C, center 150°C, right 160°C.

The TEM investigation, exemplary images presented in Figure 3, revealed that all three samples are monodisperse with a quite narrow size distribution. In agreement with the expectation from XRD, a particle size effect was proven. An increase in particle size was observed with the synthesis temperature: $140^\circ\text{C} < 150^\circ\text{C} < 160^\circ\text{C}$. Additionally, the shape of the nanoparticles was influenced by the synthesis temperature. PtNi-140 is composed of small spherical as well as octahedral particle, whereas in both PtNi-150 as well as PtNi-160 mostly octahedral NPs were observed besides some larger particles with undefined shape. Furthermore, the three

samples are characterized by a quite homogeneous particle distribution independent of the synthesis temperature.

For electrochemical testing, measurements with rotating disk electrodes (RDE) are used to preselect the new developed catalysts. The three PtNi catalysts show a promising activity in the oxygen reduction reaction (ORR). For PtNi₃/C (Figure 4) the highest activity was observed for PtNi-160, the sample with big octahedral NPs. This is in agreement with earlier studies in the field showing a high activity of Pt{111} facets of octahedral NPs. To investigate the stability of the performance, the electrodes coated with catalyst sample were submitted to cyclization between 0.6-0.95 V_{RHE} (100 mV s⁻¹) for 1'000 and 10'000 times – so called accelerated stress test (AST). The octahedral NPs in PtNi-160 as well as PtNi-150 show a drop in activity after 1'000 CVs staying nearly constant afterwards, thus, a good stability upon cyclization can be assigned. On the other hand, PtNi-140 promising regarding phase composition and particle size is rather instable, as it lost nearly 50% of the original activity after 10'000 CVs.

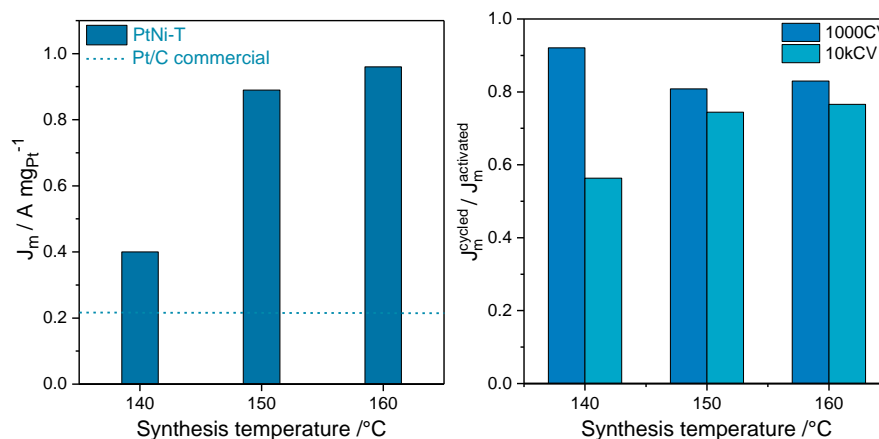


Figure 4: RDE results in dependence of synthesis temperature: ORR activity (left) and stability of performance upon cyclization (right). Conditions applied: activation for 25 cycles between 0.05-1.0 V_{RHE} (100 mV s⁻¹), N₂ sat. 0.1 M HClO₄; LSVs recorded between 0.05-1.0 V_{RHE} (5 mV s⁻¹), O₂ sat. 0.1 M HClO₄, 1600 rpm; stability test performed in N₂ sat. 0.1 M HClO₄ by cyclization between 0.6-0.95 V_{RHE} (100 mV s⁻¹); all data are iR corrected.

1.2 PtTi/C

Titanium was claimed as promising candidate for stable core-shell nanoparticles as a result of the simulations at the project partner VW. Accordingly, the TUB was asked for the experimental transfer and realization, which was mainly handled within a master thesis in the third project year. The obtained main results are summarized below.

a) Synthesis & Characterization

Based on a thoroughly enquiry of publications on PtTi, a simple synthesis route reported by Kim et al.^[2] was chosen, which is combining a wet impregnation with a thermal annealing step. In the first step, the wet impregnation, a commercial Pt/C catalyst was mixed with a titanium precursor in order to form TiO_x layers on the surface of the Pt nanoparticles. In the second step, the alloyed PtTi nanoparticles were formed by thermal reduction under hydrogen flow.

Reduction temperature of reductive annealing

In order to determine the most suitable temperatures during reductive annealing of the impregnated PtTiO_x/C composite, a temperature-programmed reduction (TPR) measurement was conducted. Figure 5 displays the TPR profiles of the PtTiO_x/C composite and the as-received catalyst Pt/C obtained between 210 and 850 °C under a flow of 4 vol% H₂ in Ar.

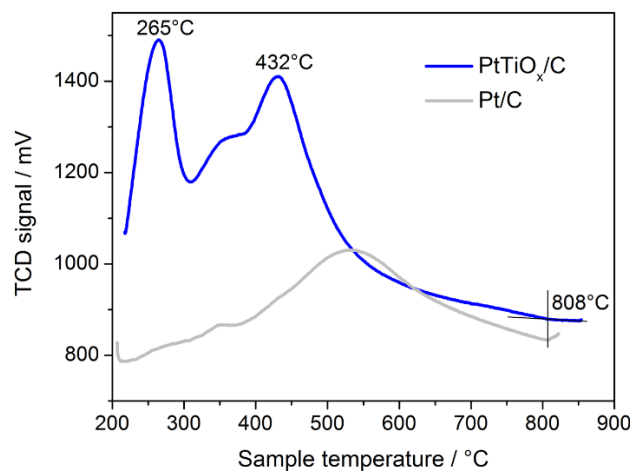


Figure 5. Temperature-programmed reduction profiles of PtTiO_x/C and Pt/C measured with a heating rate of 10 K min⁻¹ in 4 vol% H₂/Ar. TCD = thermal conductivity detector.

The TPR profile of the PtTiO_x/C composite shows two H₂-consumption peaks with maxima at 265°C and 432 °C. The first H₂-consumption peak of PtTiO_x/C might be related to the reduction of PtO_x crystallites to metallic Pt in accordance with the literature.^[3] Accordingly, the second H₂-consumption peak at 432 °C is assigned to the reduction of TiO_x/TiO₂. Anyway, the TiO_x/TiO₂ reduction starts at around 300 °C, then achieving a maximum rate of reduction at 432 °C. At 700 °C we observe an already low reduction rate close to the end of reduction at around 800 °C. The results of the presented TPR measurements led to the temperature selection for the reductive annealing step: 430 °C, 700 °C and 800 °C.

The crystalline structure of the catalysts after reductive annealing was investigated by XRD and analyzed by Rietveld refinement. Thereby, the presence of PtTi fcc, TiO₂ anatase and graphite was shown in all three PtTi/C samples, as illustrated in Figure 6a (graphite deducted for quantitative phase analysis). After reduction at 700 and 800°C also an intermetallic, ordered Pt₃Ti is present. The analysis revealed a correlation of higher reduction temperatures with intensified formation of intermetallic ordered Pt₃Ti over PtTi fcc phase. Besides, the considerable proportion of a TiO₂ phase increased only slightly with higher reduction temperatures. Thus, the formation of TiO₂ might be due to an excess of Ti in all catalysts.

All annealed catalysts were investigated by TEM showing a slight increase of the particle size from 2.1 ± 0.2 nm to 3.3 ± 0.4 nm upon annealing at higher temperature (Figure 6b).

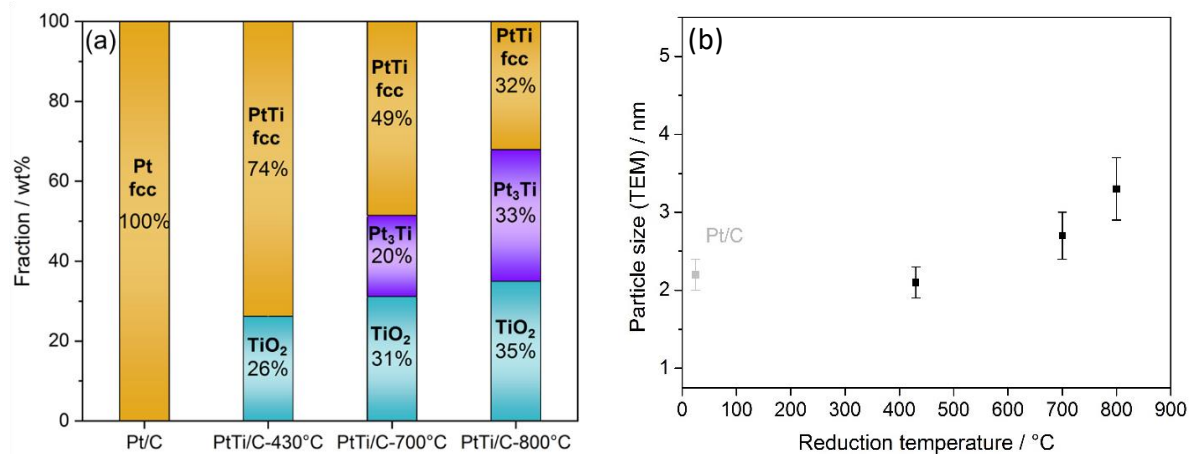


Figure 6. Characterization of PtTi/C-T: (a) Structural impact of annealing temperature as derived from Rietveld refinement: phase composition with deduced graphite phase. (b) TEM based particle sizes in dependence of annealing temperature – error bars represent a calculated error of each particle size.

Adjustment of Ti content.

In order to adjust the Ti composition towards a maximum amount of incorporated Ti in the PtTi lattice without forming a TiO₂ phase, catalysts with different Pt : Ti compositions were prepared by reducing the initial amount of Ti precursor during the wet impregnation followed by constant annealing conditions at 700 °C.

ICP-OES analysis (Figure 7a) revealed a clear dependence of the resulting Pt : Ti composition from the Ti concentration during wet impregnation, as the actual atomic Pt : Ti composition changed stepwise from 59 : 41 in PtTi/C-0.5 to the almost inverse Pt : Ti composition of 42 : 58 in PtTi/C-1.0. The crystalline structure of the resulting catalysts was analyzed by XRD, the patterns are depicted in Figure 7b. All patterns are clearly described by an fcc structure as well as a little bump of graphite (002) at around 25°2θ. In Figure 7c, the Rietveld-derived experimental phase composition (graphite phase deduced) is presented. The results show that the patterns of PtTi/C-0.5 and -0.65 are fully described by PtTi fcc and Pt₃Ti, whereas the formation of an anatase phase was observed in PtTi/C-0.75, which amount increased in PtTi/C-1.0. The Rietveld results further suggest that the ratio between PtTi fcc and the intermetallic Pt₃Ti phase (~70:30 wt%) was not influenced by the Ti amount. Also, the crystallite sizes of the PtTi and Pt₃Ti phases, illustrated in Figure 7d, possess only little variations with increasing Ti amount having a little trend of PtTi fcc to smaller sizes and Pt₃Ti to bigger sizes. From the structural analysis we conclude that the additionally added Ti in PtTi/C-0.75 and -1.0 is not alloyed with Pt to its greatest part indicated by the consisting proportion of PtTi fcc and Pt₃Ti as well as the increasing proportion of TiO₂ phases upon increasing Ti amount.

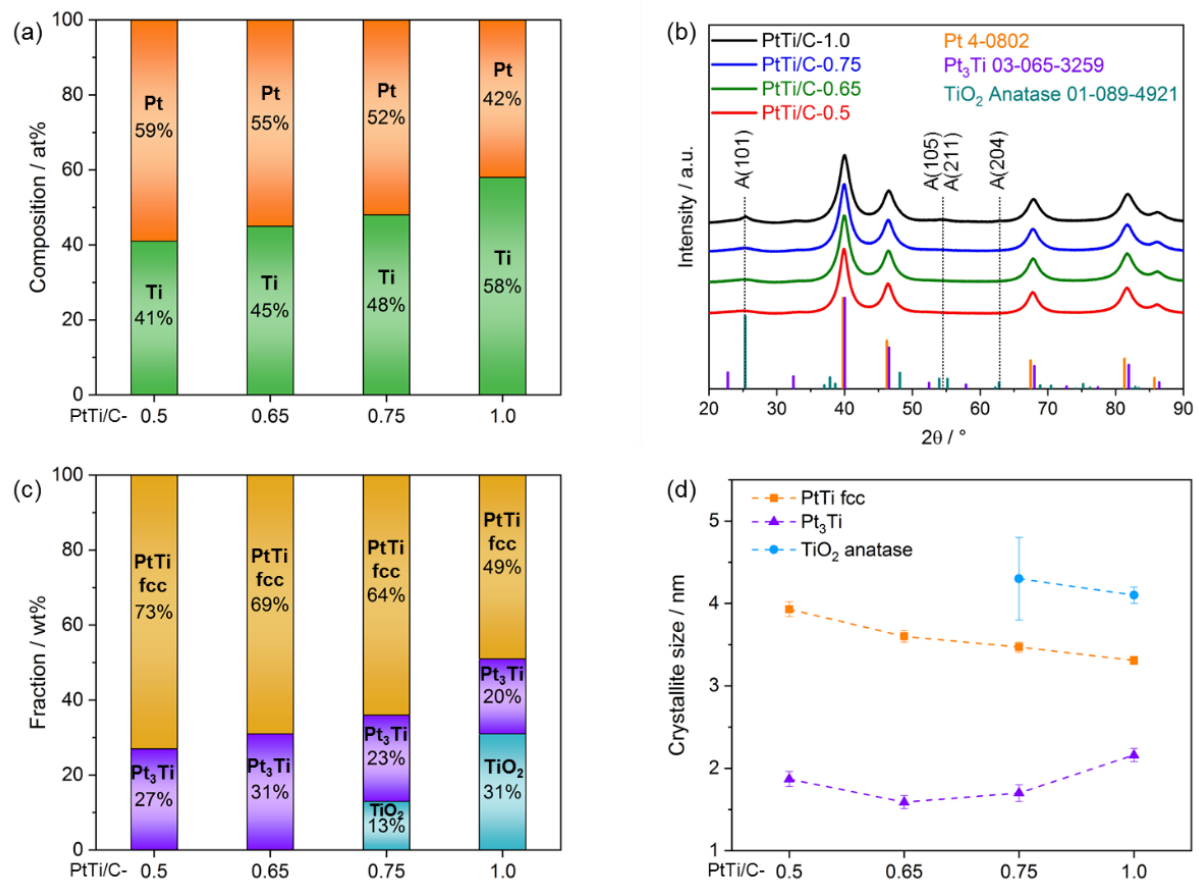


Figure 7. Compositional and structural properties in dependence of the initial Ti amount: (a) PtTi composition; (b) XRD patterns with the reference powder diffraction patterns of the different crystal structures displayed as colored bars in the bottom; (c) phase distribution as derived from Rietveld refinement with deducted graphite phase; (d) crystallite size (LVol-B) of PtTi fcc (orange), Pt_3Ti (violet) and TiO_2 (blue) – dashed lines are a guide to the eye.

These results demonstrate that it was possible to prepare an optimized catalyst PtTi/C-0.65 by adjusting the Ti amount with a maximum amount of alloyed PtTi without the presence of TiO_2 at the reduction temperature of 700 °C.

b) Electrochemical testing in RDE

The electrocatalytic activity of the PtTi/C catalysts with different Ti content annealed at 700 °C was evaluated towards the molecular oxygen electroreduction by using the hydrodynamic rotating disk electrode (RDE) technique. Prior to ORR testing the catalysts were catalytically activated using electrochemical cycling in N_2 -saturated $HClO_4$ (0.1 M) in the potential range between +0.05 and +1 V_{RHE} (100 $mV s^{-1}$). Furthermore, to analyze the electrochemical stability of PtTi/C alloys accelerated stress tests (ASTs) were carried out by performing either 1'000 (1k) or 10'000 (10k) voltage cycles in the potential range between +0.6 and +0.95 V_{RHE} in N_2 -saturated 0.1 M $HClO_4$ solution.

The electrochemical active surface area (ECSA) determined from the hydrogen underpotential deposition charge of the activated catalysts change slightly with variation of Ti amount as well as during voltage cycling (Figure 8a).

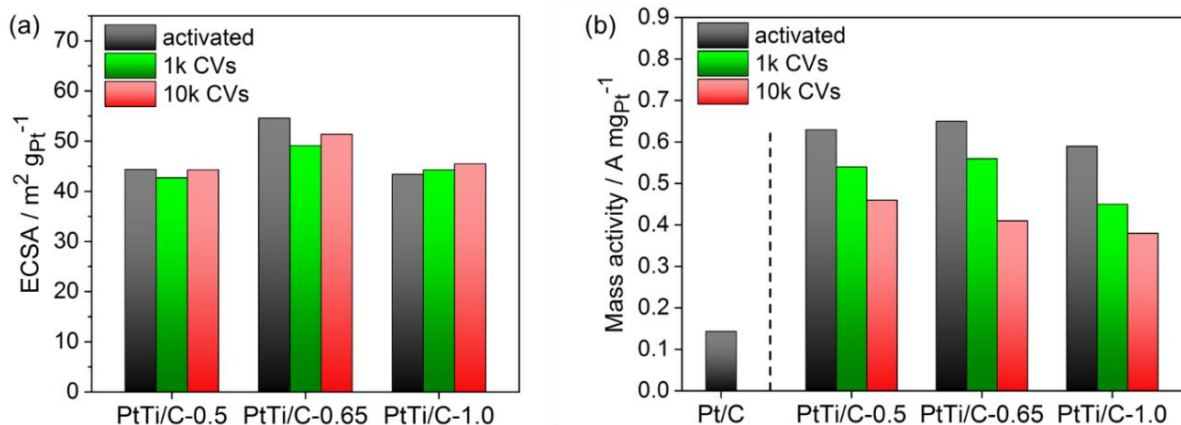


Figure 8. (a) ECSA and (b) Pt mass activity of PtTi/C-0.5, -0.65 and -1.0 after 25 (black), 1'000 (1k, green) and 10'000 (10k, red) voltage cycles - values calculated from relative stabilities (activity data are iR corrected).

The electrocatalytic activity for the reduction of molecular oxygen was measured by anodic linear sweep voltammetry (LSV). All activated PtTi/C catalysts show an enormously enhanced Pt mass-based activity compared to the as-received Pt/C with a four-fold higher activity (Figure 8b), which is resulting from changes in the electronic structure when annealing Pt with Ti. As there is only little variation in mass activity for all three Ti containing catalysts, the significant amount of crystalline TiO₂ in PtTi/C-1.0 is obviously not affecting the electrocatalytic performance. These results indicate that the majority of TiO₂ is located on the carbon support, and thereby, is not affecting the PtTi NPs.

Furthermore, all PtTi/C catalysts show a similar loss of mass activity during voltage cycling. After 1'000 cycles AST the mass activity decreased by ~20 %, while in case of 10,000 cycles AST the mass activity decreased even more by ~35 %. EDX measurements (performed in TEM) before and after applying 10'000 voltage cycles revealed a decrease of the Ti content of about 20 at% as shown by the Pt : Ti compositions (Table 2). Consequently, the loss of Ti during voltage cycling might be the reason for the decrease in mass activity. However, the mass activity of the PtTi/C catalysts after 10'000 cycles still more than doubles the mass activity of the as-received Pt/C catalyst after 25 cycles.

Table 2: PtTi composition before and after electrochemical cycling determined by EDX – the data were corrected by the initial data obtained by ICP-OES.

Sample	initial		after 10'000 CVs	
	at% Pt	at% Ti	at% Pt	at% Ti
PtTi/C-0.65-EDX	40	60	53	47
PtTi/C-0.65-corrected	45	55	58	42

In summary, we prepared PtTi alloys of around ~3 nm by wet impregnation of an as-received Pt/C catalyst with a TiO_x layer followed by thermal annealing under hydrogen flow at high temperatures. The obtained catalysts are promising for oxygen reduction reaction as they show

enormously enhanced activities compared to as-received Pt/C catalyst combined with decent stabilities due to change in electronic structure when alloying Pt with Ti.

c) Upscaling for Fuel Cell test

Following the promising results on PtTi/C catalysts the project consortiums decided for an FC test of this material at Umicore – also closing the circle of the collaboration. Therefore, a bigger portion of the catalyst was required (>1g), which was obtained by an additive synthesis of PtTi/C-0.65. In sum, 11 samples (~130mg each) were assembled (PtTi-batch). For FC testing the catalyst had to be leached before to avoid or minimize leaching effects within the CCM. This leaching was performed in 0.1M H₂SO₄ for 24h at 80 °C, labeled as PtTi-batch_SA. Both samples, before and after leaching, were tested in RDE and the TUB before the FC tests at Umicore and TUB. The obtained RDE results are given in Table 3. First of all, the RDE test indicated a positive effect of the performed leaching as ECSA as well as the ORR mass activity increased. The results of the MEA tests are discussed in the next section (AP 8).

Table 3: Electrochemical ORR activity of PtTi batch before and after leaching.

Sample	ECSA [m ² /g _{Pt}]	Mass activity [A/mg _{Pt}]
PtTi-batch	73	0.57
PtTi-batch_SA	83	0.73

2. MEA Testing of catalyst systems – PEMFC single cells (AP 8)

2.1 MEA testing of benchmark catalyst

For the fuel cell test measurements within the project Umicore provided full-CCMs, membranes coated with catalyst on both sides, as well as half-CCMs, where the cathode side is sprayed at TUB using different catalysts. In both cases the anode is coated with an Umicore Pt/C catalyst (28 wt% Pt, 0.1 mg/cm² loading) and the cathode of the full-CCM is coated with the Umicore PtCo/C benchmark (27.8 wt% Pt, 0.15 mg/cm² loading).

In case of the full-CCMs, the as delivered CCMs were hot-pressed together with a gasket and GDL to obtain an MEA. After activation of the MEA (protocol provided by Umicore) an accelerated degradation test was performed, investigating either the catalyst degradation or the support degradation. The protocols used are based on DOE degradation protocols in MEAs.^[4] During the catalyst degradation protocol, 30'000 squarewave potential cycles between 0.6 and 0.95 V with a holding time of three seconds per step were performed. At the beginning, i.e. after the activation, and after cycles 1'000, 5'000, 10'000 and 30'000 air polarization curves were measured to investigate the performance loss during the stresstest. For the support degradation protocol 5'000 cyclic voltammograms between 1 and 1.5 V with a scan rate of 500 mV/s were carried out, where several air polarization curves were measured in between (after 0, 10, 100, 200, 500, 1'000, 2'000 and 5'000 cycles).

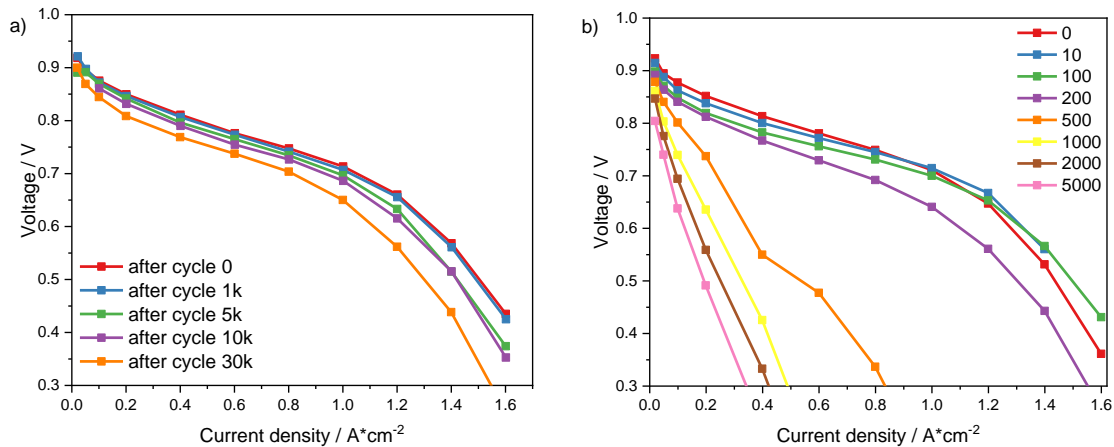


Figure 9. (a) Catalyst Degradation AST of an Umicore full-CCM. (b) Support Degradation AST of an Umicore full-CCM.

Figure 9 shows the polarization curves obtained during the two different ASTs performed with two separate full-CCMs. The performance degradation during the catalyst AST (Figure 9a) is around 200 mA/cm² at 0.6 V, a drop of ~15%. This shows the good stability of the Umicore PtCo Benchmark material. However, the DOE target^[4] for the polarization curve is <30 mV loss at 0.8 A/cm², which is not reached. By using different MEA recovery and activation protocols better results could be achieved, but since the focal point of this work package is the general comparison of different newly developed catalysts and their degradation, the protocols will not be optimized for each catalyst.

On the other hand, the support degradation test (Figure 9b) shows a more severe performance loss during the measurement. After 200 cycles, the degradation increased significantly and almost no performance is retained. This protocol is quite harsh on the material, probably corroding the carbon support and oxidizing the platinum catalyst. Thus, the present result shows that the benchmark support is not optimal for the high potential range, which might also occur during start-stop conditions of a fuel cell in mobile applications.

2.2 MEA testing of newly developed catalysts

The Benchmark catalyst shown in Figure 9 is compared to different catalysts developed during the project. Those catalysts are two different PtNi supported on different carbon developed and provided by Umicore and the PtTi/C catalyst from TUB mentioned above (Appendix 1, section 1.2). Those three catalysts were spray-coated onto half-CCMs provided by Umicore, the BOL polarization curves after conditioning are shown in Figure 10. The three newly developed catalysts are compared to the PtCo benchmark catalyst and to prevent an influence in the preparation method, the PtCo benchmark catalyst was also spray-coated onto a half-CCM. The comparison shows, that the new catalysts do not reach the performance of the PtCo benchmark, this could be further improved by adjusting the preparation and conditioning of the MEA.

Furthermore, comparing the full-CCM and the half-CCM coated with the benchmark catalyst, the performance at low current densities is comparable, indicating that the kinetic activity of the catalyst is not changed by the preparation method. At higher current densities, the PtCo half-CCM does not reach the performance of the PtCo full-CCM, showing, that further improvements to the catalyst layers are possible in terms of the preparation of the catalyst layer. Those improvements were not further investigated in this project.

Anyway, both new developed catalysts, PtNi and PtTi resulted in similar mass activities (at 0.9V). This is a very promising result for the TUB catalyst PtTi.

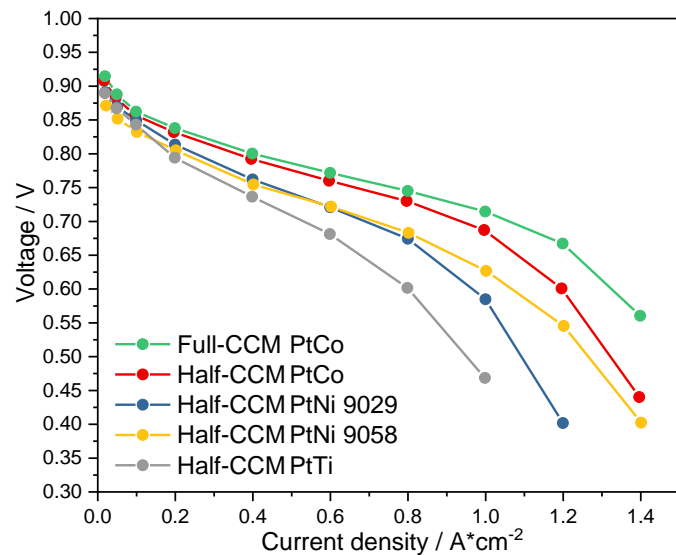


Figure 10. BOL polarization curves of the different catalysts developed during the project compared to the PtCo Benchmark.

To simplify the connotation, we will further on just compare the half-CCMs with one another. The four catalysts were tested in regard to the support degradation, these measurements were complimented by online ND-IR analysis of the cathode gas exhaust.

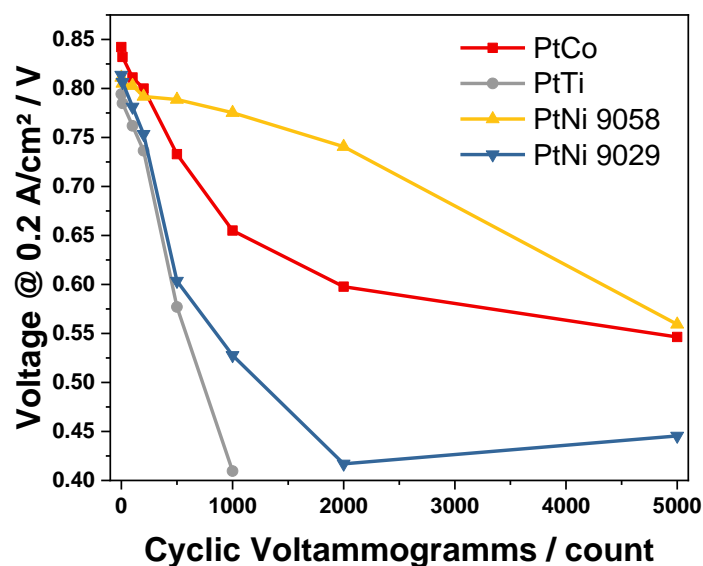


Figure 11. Voltage comparison at 0.2 A/cm² during the accelerated support stress test.

Figure 11 shows the voltage decrease of the four catalysts at low current densities during the AST. The PtCo Benchmark, the PtNi 9029 and the PtTi have a comparable degradation behaviour. This is expected since the three catalysts are supported on the same carbon material. On the other hand, PtNi 9058 shows an increased durability during the AST. This results from the modified carbon used for supporting PtNi NPs, which was performed by Umicore to achieve a higher stability of the catalyst, which was clearly successful. During the stresstest, the carbon corrosion was observed with online ND-IR analysis, measuring the CO and CO₂ concentration continuously over the measurement. The integrated CO and CO₂ signal is calculated into a mass of carbon and plotted over the measurement time in Figure 12. For the carbon corrosion, the same trend is obtained as observed in the performance degradation (Figure 11). PtCo, PtNi 9029 and PtTi are evolving a high amount of carbon for the first 1'000 cycles. After this point, the three catalysts do not show any performance anymore as well as no significant carbon corrosion for the rest of the stability test. On the other hand, PtNi 9058 shows improved carbon stability during the AST, only at around 5'000 cycles it reaches comparable carbon corrosion in comparison with the other three catalysts. Since, these results are in agreement with the polarization curves, the carbon corrosion analysis using ND-IR is a great and reproducible method to further understand the occurring processes during support degradation measurements.

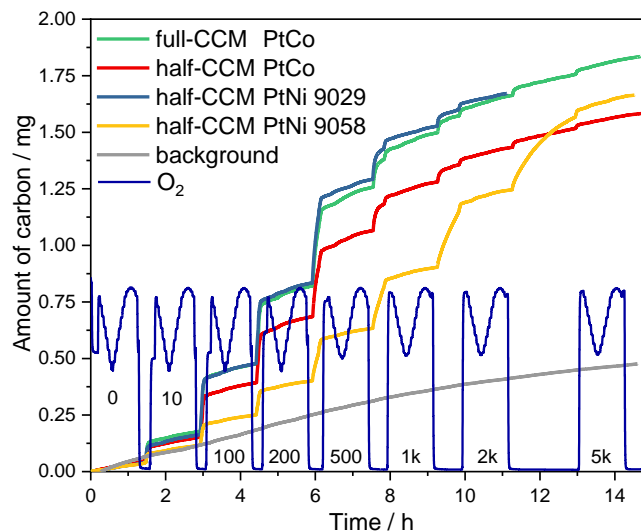


Figure 12. Amount of carbon degraded during the AST evaluated from ND-IR signals.

Additionally, a post-mortem SEM analysis of the PtCo Benchmark catalyst MEAs was performed using the upgraded SEM. For the analysis three MEAs were compared: one fresh MEA, which was only conditioned, and the PtCo full- as well half-CCM after AST. All samples were pretreated using the cross section polisher.

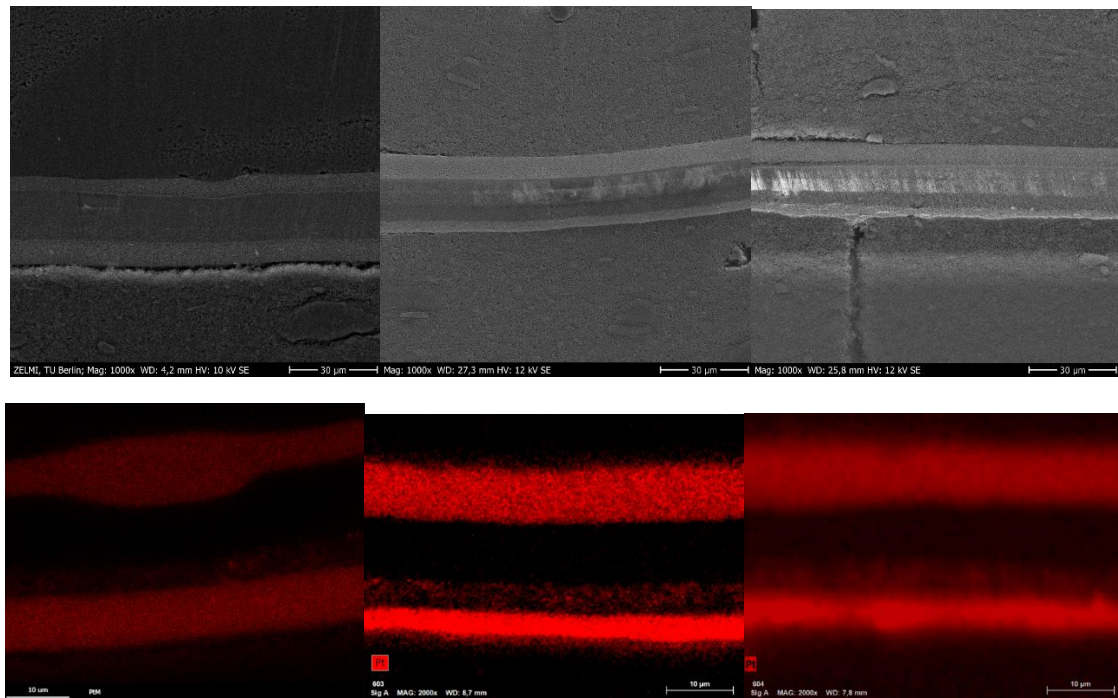


Figure 13. SEM cross section analysis of fresh and degraded MEAs coated with PtCo Benchmark: fresh MEA (left), degraded full-CCM MEA (middle), degraded half-CCM MEA (right); bottom Pt EDX mapping.

From the SEM images and the EDX mapping (Figure 13), several observations can be made. First of all, the cathode catalyst layer is thinning during the AST, confirming that carbon corrosion occurred. Furthermore, the EDX mappings show a change in the Pt intensity between the anode (top) and the cathode (bottom) from comparable intensity to higher intensity at the cathode. This indicates, that Pt dissolution was not occurring due to the cathode thinning. Furthermore, a Pt particle movement from the cathode into the membrane can be observed for both degraded MEAs. Those phenomena are already described in literature and could be confirmed with the newly implemented equipment.

In summary, the MEA measurements made during the project are showing the successful testing of three newly developed catalysts in terms of beginning of life performance, support stability and carbon corrosion. The implemented NDIR gives further insights into the carbon degradation occurring at the cathode catalyst layer during ASTs. The measurements are reproducible and in agreement with the polarization curves. Further on, potential dependant degradation as well as new carbon support materials can be evaluated with these measurements. Thereby, it was shown that the modified carbon in PtNi 9058 has an increased stability during the AST in comparison to the other tested catalysts. This catalysts also has the best initial performance of the three new catalysts.

By SEM analysis of the post-mortem PtCo Benchmark catalyst MEAs known degradation effects could be proven comparing the BOL and EOL MEAs: cathode thinning, explained by the carbon corrosion as well as Pt migration into the movement.

References Appendix 1

- [1] L. Gan et al., *small* 12 (2016) 3189–3196.
- [2] J. Kim, S. Yang and H. Lee, *Electrochem. Commun.*, 66, 66–70, 2016.
- [3] C. Zhang, H. He and K.-i. Tanaka, *Appl. Catal., B*, vol. 65, no. 1-2, p. 37–43, 2006.
- [4] US Department of Energy, "Fuel Cell Technologies, Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan - Section 3.4 Fuel Cells," 2016. [Online, Accessed 11 June 2018]. Available: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto_myRDD_fuel_cells.pdf.

Appendix 2

in situ STEM Experimente – ergänzend zu AP 2 & 3

Für eine ergänzende Charakterisierung der erhaltenen Katalysatormaterialien (AP 2 & 3) wurde im Rahmen eines Aufstockungsantrags in 2017 unter anderem ein *in situ* TEM Halter mit Flüssigzelle erworben. Dieser spezielle Halter ermöglicht, die Nanopartikel sowie ihr eventuelles Degradationsverhalten direkt unter elektrochemischen Bedingungen zu beobachten und zu untersuchen und somit wichtige Einblicke in die Oberflächen-elektrochemie zu erhalten.

Folgende Teilschritte wurden in 2018 durchgeführt:

- Installation und Training von *in situ* Halter und STEM Modus
- Kalibrierung der Pt-Referenzelektrode – mittels *ex situ* Zelle
- diverse *in situ* Versuche durchgeführt – dabei Optimierung in
 - Präparationsschritten: Chip Aufbau, Tube Filling, Lecktest
 - STEM Bedingungen: Vergrößerung, Frame-Rate, Video-Einstellungen
- Identifizierung von Fehlerquellen und Behebung dieser – Auflistung zu vermeidender Schritte (Don'ts and Dos) sowie Erstellung von Fehlerliste (Troubleshooting)

Schließlich wurde eine Gesamtprozedur für *in situ* STEM Experimente erarbeitet, welche den Aufbau der *in situ* Zelle beinhaltet sowie die Festlegung der Einstellungen und Messparameter am Mikroskop.

Nach einigen Optimierungsschritten konnten erfolgreich Voltamogramme aufgenommen werden (**Abbildung-A2 1**). Dabei weisen die CVs die typischen Features von Pt Katalysatoren auf, vor allem bei der Messung ohne Elektronenstrahl (a). Im TEM Modus führt die Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl zu geringfügigen Ausschlägen im CV (b).

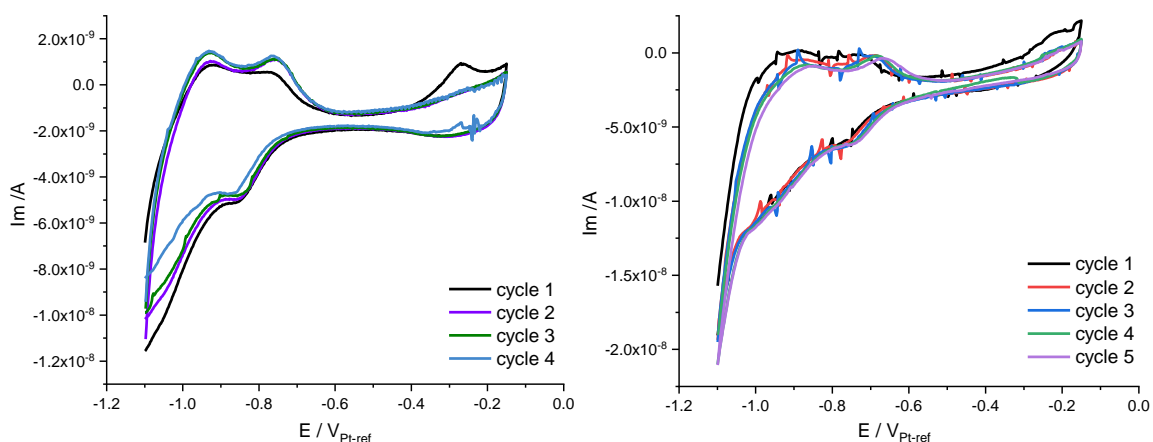


Abbildung-A2 1: Typische Pt CVs erhalten mit *in situ* Flüssigzelle ohne (a) und mit Elektronenstrahl im TEM Modus (b). Probe: Pt/C, Elektrolyt: 0.1M HClO₄.

Abbildung-A2 2 zeigt die ersten STEM Aufnahmen, die in Flüssigkeit erhalten worden sind. Dabei ist die oktaedrische Form der PtNi Partikel anfangs sehr gut zu erkennen.

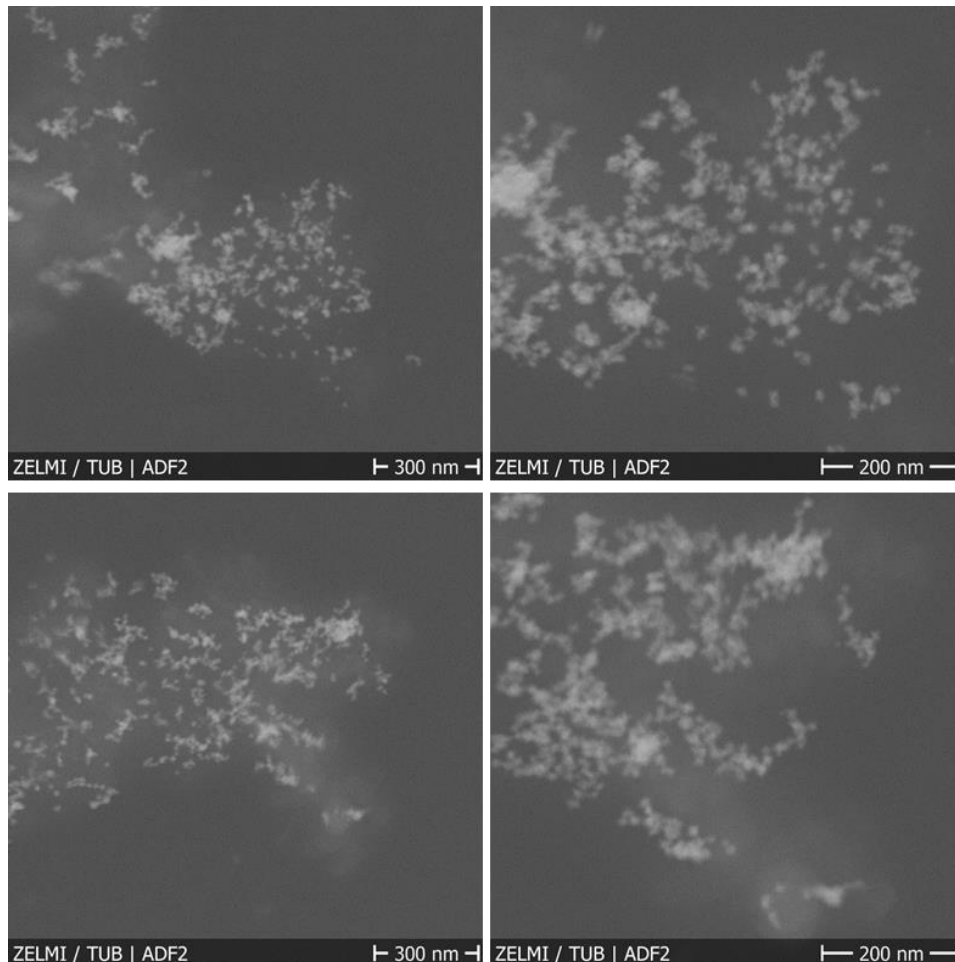


Abbildung-A2 2: Erste STEM Aufnahmen erhalten mit *in situ* Flüssigzelle vor (oben) und nach (unten) elektrochemischer Aktivierung – „wolkenähnliches“ Verschwimmen deutet auf zunehmende Dicke des Elektrolyt-Films hin.

Anmerkung:

Weitere *in situ* STEM-Messungen konnten durch mehrere unerwarteten Vorfälle leider nicht durchgeführt werden. Nachdem eine Gesamtprozedur feststand, traten leider in der zweiten Jahreshälfte 2018 Probleme mit der Elektrochemie des Halters auf. Diese wurden in Kommunikation mit und der Unterstützung von Fa. Protochips systematisch analysiert. Bei einem vorgeschlagenen Testversuch kam es letztendlich zu einem gravierenden Defekt, wonach der Halter zur Reparatur in die USA geschickt worden ist. Die Reparatur erfolgte dabei kostenfrei im Rahmen der Garantie. Der Halter ist Mitte Februar 2019 wieder an der TUB eingetroffen. Unglücklicherweise war seit Anfang Februar das Mikroskop selbst defekt, an dem wir unsere Experimente durchführen. Die erforderliche Reparatur war leider erst nach Projektlaufzeit abgeschlossen.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) SCHLUSSBERICHT
3. Titel Schlussbericht der Technischen Universität Berlin zum Projekt LoPlaKats – Pt-arme Hochleistungskatalysatoren für Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzellen basierend auf dem Kern-Schale Nanostrukturkonzept	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Kühl, Stefanie, Dr. Merzdorf, Thomas Strasser, Peter, Prof.	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.04.2019
	6. Veröffentlichungsdatum 31.10.2019
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Technische Universität Berlin Straße des 17. Juni 135 10623 Berlin	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03SF0527A
	11. Seitenzahl 27
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 18
	14. Tabellen 4
	15. Abbildungen 17
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Das Gesamtziel dieses Projektes ist die Erforschung und Identifizierung von neuartigen Pt-armen, aber aktiven und stabilen bimetallic Nanokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion in PEM Brennstoffzellen. Dafür wurden neuartige einfache Synthesewege erarbeitet, wodurch Katalysatoren hergestellt wurden, welche die geforderten Ziele erreichen konnten. Diese neuen Katalysatoren wurden ausführlich charakterisiert mit Blick auf Phasenreinheit, Größenverteilung und Legierungszusammensetzung. Die elektrochemische Testung der neu hergestellten Katalysatoren zeigt eine hervorragende Aktivität und Stabilität in rotierenden Scheibenelektroden. Außerdem wurde die Kohlenstoffdegradation verschiedener Katalysatoren unter Realbedingungen mittels online Gasanalytik der Abgase einer Brennstoffzelle untersucht, sowie die Messmethode validiert. Diese Erkenntnisse liefern einen Beitrag für die zukünftige Entwicklung und Analyse neuer Katalysatorsysteme.	
19. Schlagwörter Brennstoffzelle, Kern-Schale, Katalysatorentwicklung, Sauerstoffreduktion	
20. Verlag -	21. Preis -

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report
3. title Final report of the Technische Universität Berlin of the project LoPlaKats – High Performance, low amount of Pt catalysts for Polymer-Electrolyte-Membrane (PEM) Fuel Cells based on core-shell nanostructures.	
4. author(s) (family name, first name(s)) Kühl, Stefanie, Dr. Merzdorf, Thomas Strasser, Peter, Prof.	5. end of project 2019-04-30
	6. publication date 2019-10-31
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Technische Universität Berlin Straße des 17. Juni 135 10623 Berlin	9. originator's report no.
	10. reference no. 03SF0527A
	11. no. of pages 27
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn Germany	13. no. of references 18
	14. no. of tables 4
	15. no. of figures 17
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract The overall goal of the project is the research and identification of newly developed bimetallic catalysts for the oxygen reduction reaction in PEM fuel cells with low amounts of Pt but high activity and stability. Therefore new and simple syntheses routes were developed, whereby the newly produced catalysts could achieve the goals set. Those catalysts were extensively characterized in terms of phase purity, particle size distribution and alloy composition. The electrochemical testing of the newly developed catalysts showed high activity and stability in rotating disc electrodes. Furthermore, the carbon corrosion during fuel cell operations was studied using a newly implemented online gas analyzing system connected to the fuel cell. These results will help in future research, development and analysis of new catalyst systems.	
19. keywords PEMFC, core-shell particles, catalyst development, oxygen reduction	
20. publisher -	21. price -