

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

## **Öffentlicher Schlussbericht**

Verbundvorhaben LoPlaKat: Pt-arme Hochleistungskatalysatoren für die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzellen basierend auf dem Kern-Schale Nanostrukturkonzept

Umicore - Teilvorhaben: Adaption von Katalysatorsynthesen

Förderkennzeichen 03SF0527C

Laufzeit des Vorhabens: 01.11.2015 – 30.04.2019

Umicore AG & Co. KG  
Rodenbacher Chaussee 4  
63457 Hanau

Projektleiter:  
Dr. Daniel Herein

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

## **INHALTSVERZEICHNIS**

|   | <b>Seite</b> |
|---|--------------|
| <b>Inhaltsverzeichnis</b>   | <b>2</b>     |
| <b>1 Kurze Darstellung</b>  |              |
| 1.1 Aufgabenstellung  | 3            |
| 1.1.1 Gesamtziel des Vorhabens                                    | 3            |
| 1.1.2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Vorhabens | 3            |
| 1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens (Gesamtplanung)              | 3            |
| 1.3 Wissenschaftlicher und technischer Stand                      | 6            |
| <b>2 Eingehende Darstellung</b>                                   |              |
| 2.1 Technisch- wissenschaftliche Ergebnisse                       | 7            |

## **1.1 Aufgabenstellung**

### **1.1.1 Gesamtziel des Vorhabens**

Für eine großangelegte Kommerzialisierung der Brennstoffzellenfahrzeuge ist es notwendig die Platinmengen als Katalysatormaterial weiter zu senken, um mit den Pt-Mengen, welche in einem klassischen Katalysator zu Abgasnachbehandlung bei Verbrennungsmotoren zum Einsatz kommen, konkurrenzfähig zu bleiben. Dies muss ohne jegliche Einbußen an Aktivität bzw. Leistung erfolgen. Im Projekt wird die Verdopplung der Aktivität gegenüber konventionellen Pt auf Ruß Katalysatoren angestrebt, bei Senkung der Platinmenge. Die Schwerpunkte des Projekts liegen hierbei auf der synthetischen Materialforschung und der Korrelation von Aktivität und Katalysatorstruktur. Hierfür werden bimetallische Elektrokatalysatorsysteme mit minimierter Platinmenge entwickelt. Zum Ansatz kommt hierbei die Anwendung des Kern-Schale-Nanostrukturkonzepts, wobei das katalytisch aktive Platin überwiegend auf den äußersten Atomlagen des Katalysatorpartikels sitzt und der Kern vorwiegend aus nichtedlen Übergangsmetallen besteht. Ebenso wesentlich ist hierbei die Kontrolle der Partikelgrößenverteilung, welche zur Erhöhung der Gesamtstabilität der Katalysatorpartikel beiträgt.

### **1.1.2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Vorhabens**

Ziel des Umicore LoPlaKat – Teilvorhabens „Adaption von Katalysatorsynthesen“ ist die Übertragung und Reproduktion von erfolgreichen Katalysatordesigns und Katalysatormaterialien vom Hochschullaboratorium des Partners in das industrielle Labor der Umicore AG & Co KG. Diese Adaption der Synthesen erfolgt unter Verwendung von industriell handhabbaren und verfügbaren Syntheseschritten. Die Adaption der Synthesen in das industrielle Labor erfolgt in derselben Größenordnung bzw. Maßstab der Synthesen wie beim Hochschulpartner. Ein Up-scaling ist nicht Inhalt des Umicore Teilvorhabens. Die einzelnen Syntheseschritte werden jedoch bereits bei der Adaption der einzelnen Synthesen unter dem Aspekt der Skalierbarkeit und Sicherheit evaluiert und selektiert. Zur Adaption der Synthesen kommen nur Syntheseschritte zum Einsatz, die technisch sicher die zukünftige Produktion gewährleisten können. Ein weiterer wesentlicher Aspekt, neben der Sicherheit, sind hier auch die Kosten der einzelnen Syntheseschritte inklusive Anlagendesign und erforderlichen Reagenzien. Die Vergleichbarkeit der Katalysatormaterialien aus Hochschule und Industrie wird anhand ausführlicher physikochemischer und katalytischer Charakterisierungen dokumentiert und garantiert. Die physikochemischen Kenndaten der Katalysatormaterialien aus der Synthese der Hochschullaboratorien dienen als Benchmark Katalysatoren für die adaptierten Katalysatormaterialien aus dem Industrielabor. Einzelne als erfolversprechend eingestufte Katalysatordesigns werden sowohl nach der Synthese beim Hochschulpartner als auch nach der Adaption und Reproduktion bei Umicore als Membran – Elektroden – Einheiten (MEA) getestet.

## **1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens (Gesamtplanung)**

Umicore adaptiert Katalysatorsynthesen vom Hochschulpartner für neuartige Legierungskatalysatoren mittels des Kern-Schale-Nanostrukturkonzepts analog der Hochschule, um die gewünschte Pt-Reduzierung im Brennstoffzellenkatalysator bei mindestens Beibehaltung von Aktivität und

Leistung zu realisieren. Für diese neuen Synthesemethoden werden zunächst geeignete Pt-Prekursor bei Umicore hergestellt, welche dann für die Synthesen der Legierungskatalysatoren verwendet werden können. Durch Variation der Reaktionsparameter bei den Synthesen sollen gezielt Katalysatoreigenschaften wie Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Legierungszusammensetzung, Legierungsstrukturen, Aktivitäten und auch Stabilitäten in der gewünschten Kombination eingestellt werden. Es werden Legierungskatalysatoren auf hochoberflächen Rußen wie auch auf stabileren Rußträgern synthetisiert. Diese mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellten Legierungskatalysatoren werden in Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) untersucht. Die Aktivitätsergebnisse dieser werden mit den Katalysatoreigenschaften wie Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Legierungszusammensetzung, elektrochemisch aktive Oberfläche korreliert, um daraus die neuen Legierungskatalysatoren hinsichtlich hoher Aktivitäten und Stabilitäten abzuleiten.

#### **AP1 Spezifikation von Materialparametern der Katalysatoren**

In diesem Arbeitspaket arbeiten die Projektpartner und Umicore an der Festlegung der Materialspezifikationen wie angestrebtem Katalysator und Brennstoffzellenleistungsvermögen, Betriebsparameter, Lebensdauer und Kostenzielen. Beispiele hierfür sind auf Ebene der Katalysatormaterialien die Massenaktivität in der Testung mit Hilfe der RDE und der Massenaktivität in der Testung in MEA bei Umicore. Hieraus wird eine Übertragung dieser Parameter in Zielmessgrößen für klein- und grossskalige Materialpräparate und BZ Testarbeiten (AP 2 und folgende) möglich. Zur besseren Abschätzung und Vergleichbarkeit der tatsächlichen Messgrößen werden diese an bereits existierenden Pt-Ruß und Pt-Legierungs-Ruß Benchmark-Katalysatoren von Umicore validiert.

#### **AP5 Vergleichende Untersuchung von akademischen und industriellen Batchsynthesen von Pt-, PtCo- und PtNi Kern Schale Katalysatoren**

Die solvothermischen, hot injection-basierten und micellenbasierte Syntheseprotokolle von grössen- und formkontrollierten Materialien mit definierter Stöchiometrie der Partner werden beim Industriepartner, soweit technisch möglich, abgebildet, etabliert und hinsichtlich der weiteren technischen Umsetzbarkeit optimiert. Erhaltene Materialien aus den unterschiedlichen Syntheseprozessen bzw. Methoden werden strukturell und kompositionell charakterisiert und mit den Materialien der Partner (AP2) verglichen. Zielgröße ist hierbei eine möglichst nahezu 100% Übereinstimmung der strukturellen und kompositionellen Messgrößen. In diesem Arbeitspaket sollen die bei den Partnern entwickelten erfolgreichen Synthesemethoden (0.5 – 1g Maßstab) mit allen Syntheseparametern in die Laboratorien der Umicore im 10 – 30g Maßstab übertragen werden. Nach Möglichkeit werden alle Parameter inkl. aller Edukte und Chemikalien der Partner übernommen. Durch die Verwendung von unterschiedlichen Gerätschaften und technisch – apparativen Limitierungen sind Änderungen von Abläufen in den Syntheseprozessen unabdingbar. Dies erfordert eine Anpassung und Neujustierung von Syntheseparametern, wie Temperatur, Konzentration und/oder Lösungsmittelanteilen und Edukten.

#### **AP6 Synthesen neuer Pt Prekursoren**

Die Etablierung von neuen Syntheseprozessen, wie sie bei den Partnern eingesetzt werden, und deren technische Adaption bei Umicore, erfordern die Entwicklung neuer bzw. modifizierter vorhandener Pt-Prekursorkomplexe. Umicore stellt prinzipiell alle Pt-haltigen Edukte im eigenen Werk am Standort Hanau her. Sollten aber spezielle für die in AP 5 benötigten Pt-Edukte nicht

vorliegen, so werden neue Pt-Edukte bzw. Pt-Komplexe hergestellt oder vorhandene Pt-Komplexe als Edukte modifiziert. Diese werden bezüglich ihrer thermischen, redox-, und Säure-base Stabilitäten und Charakteristika an die benötigten Eigenschaften der Synthesemethoden angepasst. Diese neuen oder auch nur modifizierten Pt-Komplexe werden für die Synthesen der neuen PtCo- und PtNi-Ruß-Katalysatoren eingesetzt. Zum anderen können aber diese neuen Pt-Komplexe auch zur Synthese von neuen reinen Pt-Katalysatoren eingesetzt werden und somit ihre Eignung für die neuen Synthesekonzepte unabhängig verifiziert werden. Gleichzeitig dienen diese so hergestellten reinen Pt-Katalysatoren auch als mögliche Pt-Katalysatorvorstufen zur Synthese der eigentlichen PtCo- und PtNi-Kern-Schale Katalysatoren in einem neuen 2-stufigen Syntheseprozess. Diese neuen reinen Pt-Ruß-Katalysatoren können und sollen auch beim Partner als mögliche Vorstufen eingesetzt werden.

#### **AP7 Industrielle Reproduktion der Synthesen von geträgerten Pt-, PtCo- und PtNi- Katalysatoren**

Die in AP2 bei den Partnern neu entwickelten Katalysatoren und Synthesemethoden werden im AP5 in die Laboratorien von Umicore nach Möglichkeit 1 zu 1 übertragen. Anpassungen an technisch-apparative Gegebenheiten werden im AP5 durchgeführt. Dadurch ergeben sich in AP5 weitere Variationen von Syntheseparametern und deren Iterationen. In diesem AP7 werden die 1 zu 1 übertragenen Synthesemethoden und neuen Katalysatoren in den Umicore Laboratorien vereinfacht und durch Verwendung industrienaher Chemikalien und Edukte modifiziert. Durch die Vereinfachung und Veränderung ist es notwendig neue Syntheseparameter, wie Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Konzentrationen etc., herauszufinden, anzupassen und zu optimieren. Daher ergeben sich auch in diesem AP eine Vielzahl an neuen Syntheseversuchen zu einer daraus resultierenden Vielzahl an neuen Katalysatoren. Alle Arbeiten werden auch hier im 10 – 30g Labormaßstab durchgeführt. Die in diesem AP hergestellten Katalysatoren müssen mit den Katalysatoren der Partner aus AP2 und den ersten Katalysatoren aus den Umicore Laboratorien aus AP5 verglichen werden. Dies erfolgt mit physikochemischen Charakterisierungen, wie XRD, SAXS, TEM, XPS und der Elementanalyse. Die vergleichende Auswertung aller Methoden sowie deren Interpretation und Bewertung der einzelnen Katalysatoren im Vergleich zu den Materialien aus AP5 erfolgen ebenfalls in diesem AP7.

#### **AP8 Test der Katalysatorsysteme in PEMFC Einzelzellen**

Die ersten neuen Katalysatoren, die in AP2 bei den Partnern entwickelt wurden, werden durch ex-situ RDE Messungen bezüglich ihrer Aktivität und Pt-Oberfläche auch bei den Partnern getestet. Diese RDE Testung erlaubt eine erste schnelle Reihung und Selektion der neuen Katalysatoren. Diese Testung ist aber nur eine erste Einschätzung der Leistungsfähigkeit von Katalysatoren. Bessere Möglichkeiten zur Charakterisierung der Katalysatoreigenschaften erlaubt die Testung in MEE (Membran-Elektroden-Einheiten) in PEMFC Einzelzellen. Diese Testung erfordert größere Mengen an Katalysator (5 – 10g). Zudem muss für jeden Katalysatortyp bzw. modifizierten Katalysator die Zusammensetzung der Elektroden-Beschichtungsdispersion aus Nafion, Lösungsmittel und Katalysator angepasst und optimiert werden. Dies erzeugt einen höheren Aufwand liefert jedoch sehr praxisnahe Testdaten im Vergleich zur RDE Testung. Die in AP5 und AP7 in den Umicore Laboratorien entwickelten neuen Katalysatoren werden mit Hilfe dieser Testmethode charakterisiert. Zur Testung kommen Einzelzellen zum Einsatz, die eine aktive Fläche von 50 cm<sup>2</sup> nicht überschreiten werden. Dazu werden kommerzielle PEMFC Teststationen verwendet und industrieübliche Polarisations- und Stabilitätstest Protokolle gefahren. Einzelne, durch ihre Testergebnisse positiv beurteilte und gewertete Katalysatoren aus den oben genannten Testprozeduren,

werden bei den Partnern in Short-Stacks PEMFC zusätzlich auf ihre Performance und Stabilität getestet. Diese Tests in Short-Stacks (5 – 10 einzelne MEE) bieten eine bessere Bewertung der neuen Katalysatoren hinsichtlich ihrer Performance als Einzelzellenmessungen. Allerdings ist der Mess- und Zeitaufwand bei ca. 1 Monat pro Short-Stack anzusetzen. Daher wird sich diese Art der Messungen bei den Partnern auf einige wenige neue Katalysatoren beschränken. Die MEE für diese Testungsversuche werden bei Umicore hergestellt. Ebenso werden die Katalysator-Nafion Dispersionen in den Umicore Laboratorien hergestellt und optimiert.

### **AP9 Zusammenführung und Vereinheitlichung von Katalysatorbewertungskriterien und Spezifikationen**

Basierend auf den in den einzelnen AP's verwendeten Syntheseprozessen und eingesetzten Pt-Prekursoren erfolgen bei Umicore Abschätzungen der Katalysatorherstellkosten und damit verbundenen Katalysatorkosten. Zusammen mit den Partnern werden diese Katalysatorkosten im Vergleich zu konventionellen Pt- und PtX-Legierungskatalysatoren bewertet. Die Aktivitäten und Stabilitäten der neuartigen in diesem Projekt entwickelten Kern-Schale Katalysatoren werden mit konventionellen, bei Umicore entwickelten Pt-Legierungskatalysatoren verglichen. Diese Leistungs- und Stabilitätsdaten werden in der ersten Phase mittels RDE Methoden ermittelt und dienen als Selektionskriterium für nachfolgende Syntheseentwicklungen.

### **1.3 Wissenschaftlicher und technischer Stand**

Die industrielle Synthese von Pt-Legierungs-Rußkatalysatoren wird zweistufig durchgeführt.

In der ersten Stufe wird ein reiner Pt-Ruß-Katalysator hergestellt, der in der zweiten Stufe zu einem Pt-Legierungs-Rußkatalysator weiter verarbeitet wird.

Reine Pt-Rußkatalysatoren werden industriell durch Hydrolyse und Reduktion von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  hergestellt.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  wird hierbei in einer wässrigen Lösung mit NaOH zu  $[\text{PtOH}_6]^{2-}$  hydrolysiert, durch Ansäuern als  $\text{H}_2\text{PtOH}_6$  ausgefällt und mit einem Reduktionsmittel zu Platin reduziert. Die Zugabe des Rußes kann entweder gleich zu Anfang des Prozesses erfolgen oder aber spätestens beim Fällungsschritt des  $\text{H}_2\text{PtOH}_6$ . Durch Zugabe verschiedener, die Viskosität erhöhender Chemikalien, wie z.B. Ethylenglycol oder Gummi Arabicum, kann die Dispersion des reduzierten Pt auf dem Ruß etwas beeinflusst werden.

Die Pt-Ruß-Katalysatoren werden in einer zweiten Stufe mit dem betreffenden zweiten Legierungselement (z.B. Cobalt oder Nickel) versetzt. Dies geschieht üblicherweise durch Imprägnierung eines Cobalt- oder Nickel-Salzes aus wässrigen Lösungen über das sogenannte Incipient-Wetness Verfahren.

Die eigentliche Legierungsbildung erfolgt in einem Hochtemperatur-Schritt bei 700 – 1100°C in reduktiver Schutzgasatmosphäre. Anschließend wird der Pt-Legierungs-Katalysator mit Säure durch einen „De-Alloying“ Schritt in die eigentlich aktive Form überführt.

Die industrielle Synthese von Pt- und Pt-Legierungskatalysatoren ist bis heute in der exakten gleichzeitigen Kontrolle aller Materialeigenschaften begrenzt. Wesentliche Materialeigenschaften sind unter anderem die exakte freie und beliebige Einstellung der mittleren Nanopartikelgröße und der gleichzeitigen Kontrolle der Partikelgrößenverteilung mit einer Präzision von ca. 1 nm. Zum anderen sind die heutigen Pt-Legierungskatalysatoren bezüglich ihrer Aktivität und Stabilität bei weitem nicht in den gewünschten Bereichen, die eine deutliche Reduzierung der Platinmenge in

der Brennstoffzelle erlauben würden.

Die Kontrolle der oben genannten Materialeigenschaften bezüglich aller Parameter wäre wünschenswert und notwendig, um wirklich innovative Katalysatoren zu entwickeln.

Die Kontrolle der Materialeigenschaften der Legierungsnanopartikel selbst gelingt nur, wenn das Synthesekonzept von Anfang an mit dem Syntheseprozess, also der Syntheseparameterkontrolle, eng verknüpft ist. Nachträgliche Änderungen der Syntheseprozesse, wie sie beim industriellen Up-scaling notwendig sind, führen zum Verlust der Kontrolle dieser Syntheseparameter und damit zum Verlust der Kontrolle über die kombinierten Materialeigenschaften.

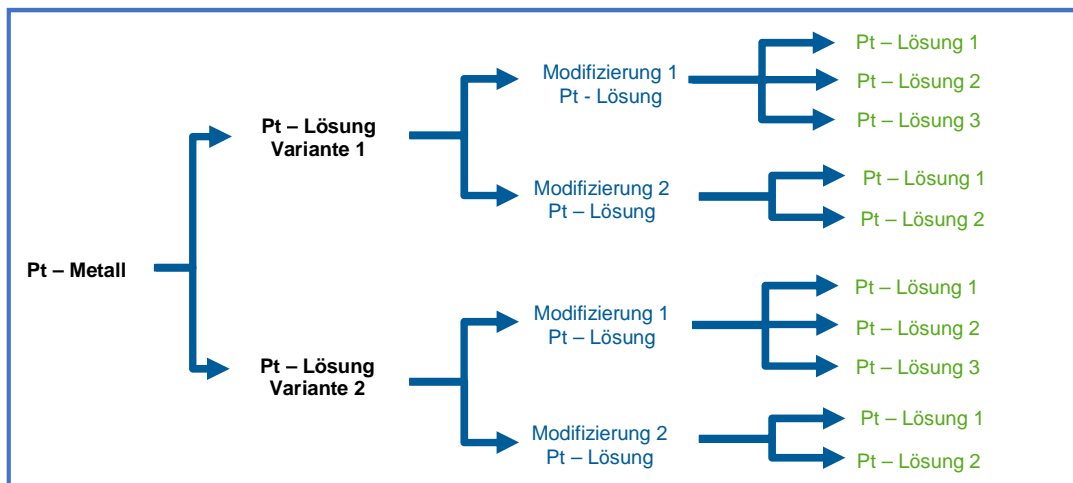
Das Ergebnis ist ein Material mit deutlich geringerem Potential für die eigentliche Anwendung, da die Eigenschaften nicht mehr im optimalen Bereich eingestellt werden können.

## 2 Eingehende Darstellung

### 2.1 Technisch – wissenschaftliche Ergebnisse

#### I – Synthesen von neuen Pt-Prekusoren

Für die Etablierung von neuen Syntheseprozessen, wie sie an bei den Partnern eingesetzt werden, und deren technische Adaption bei Umicore, erforderte dies die Entwicklung neuer bzw. modifizierter vorhandener Pt-Prekursorkomplexe. Hierfür wurden verschiedene Pt-Prekursoren (**Abbildung 1**) hergestellt.



**Abbildung 1:** Übersicht der verschiedenen Pt-Prekursoren und deren Modifizierungen für die Synthese

Es wurden hierbei über verschiedene Herstellverfahren 2 unterschiedlich hergestellte firmeneigene Pt-Lösungen (Variante 1 und 2) verwendet. Diese beiden Lösungen wurden jeweils weiter modifiziert und in unterschiedlichen Kombinationen in der Synthese verwendet.

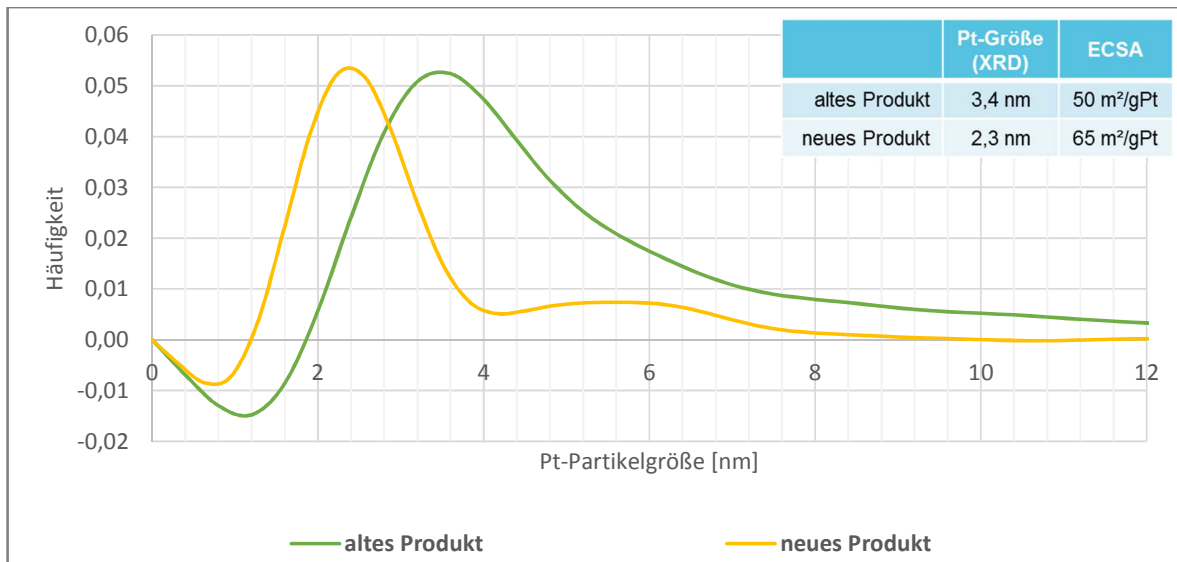
Mit diesen verschiedenen modifizierten Pt-Lösungen wurden jeweils Pt-Katalysatoren auf einem Rußträger synthetisiert. In **Tabelle 1** sind die erhaltenen Pt-Kristallitgrößen bei unterschiedlichen Temperaturen zusammengefasst. Variiert wurden die Reaktionstemperatur und -zeiten.

**Tabelle 1:** Partikelgrößen bei unterschiedlichen Temperaturen für die verschiedenen Pt-Prekusoren

| Partikelgrößen                                 | T1     | T2     |
|--|--------|--------|
| Pt-Lsg. Variante 1, Modifizierung 1, Lösung 1  | 3,1 nm | 4,0 nm |
| Pt- Lsg. Variante 1, Modifizierung 1, Lösung 2 | 2,4 nm | 3,8 nm |
| Pt- Lsg. Variante 1, Modifizierung 1, Lösung 3 | 2,4 nm |        |
| Pt- Lsg. Variante 1, Modifizierung 2, Lösung 1 | 3,3 nm | 3,8 nm |
| Pt- Lsg. Variante 1, Modifizierung 2, Lösung 2 |        | ~7 nm  |
| Pt- Lsg. Variante 2, Modifizierung 1, Lösung 1 | 3,4 nm | 4,0 nm |
| Pt- Lsg. Variante 2, Modifizierung 1, Lösung 2 | 2,5 nm | 3,8 nm |
| Pt- Lsg. Variante 2, Modifizierung 1, Lösung 3 | 2,6 nm | 3,8 nm |
| Pt- Lsg. Variante 2, Modifizierung 2, Lösung 1 | 3,6 nm | 4,0 nm |
| Pt- Lsg. Variante 2, Modifizierung 2, Lösung 2 |        | 4,0 nm |

Als Ergebnis konnte eine Abhängigkeit der Pt-Kristallitgrößen von der Temperatur gefunden werden. Umso höher die gewählte Reaktionstemperatur, umso größer wurden die Pt-Kristallite. Mittels dieser Abhängigkeit wurde es möglich, die gewünschte Partikelgröße auf dem Rußträger variabel einzustellen. Mit diesen Erkenntnissen aus der neuen Synthese und dem Einsatz der neuen Pt-Prekusoren konnte ein von Umicore vorhandenes Produkt bezüglich seiner Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung verbessert werden. In **Abbildung 2** sind die beiden Partikelgrößenverteilungen, Partikelgrößen und elektrochemische Oberfläche (ECSA) vom alten Produkt mit dem neuen Produkt dargestellt.





**Abbildung 2:** Darstellung der Partikelgrößenverteilung und der Partikelgrößen sowie der ECSA vom alten Produkt und der Verbesserung neues Produkt

Durch die schmalere Partikelgrößenverteilungskurve vom neuen Katalysator und den kleineren Platinpartikel mit 2,3 nm konnte eine Erhöhung der elektrochemischen Oberfläche (ECSA) um 30% erreicht werden, was wiederum eine deutliche höhere Aktivität bedeutet.

## II – Synthesen von neuen Pt-Legierungskatalysatoren

Für die neuen Legierungskatalysatoren wurde gemeinsam mit den Projektpartnern festgelegt, sich an den Materialparametern des Umicore Benchmark PtCo Legierungskatalysators Pt30 0670 zu orientieren, welcher als Leitstruktur im Projekt fungierte. Dieser Katalysator wurde den Partnern zu Vergleichsmessungen in Single-Cell-MEA Testständen zur Verfügung gestellt.

Die neuen Legierungskatalysatoren PtCo und PtNi wurden ebenfalls analog der Synthese der Partner synthetisiert.

### IIA – Pt-Legierungskatalysatoren geträgert auf hochoberflächen Rußen

Durch Design of Experiment (DOE) Versuche konnten die Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Legierungszusammensetzung, der Partikelgrößen, der Partikelgrößenverteilung und der erhaltenen elektrochemischen Oberflächen ECSA für die Synthese der Legierungskatalysatoren herausgearbeitet werden. Für die neuen Legierungskatalysatoren konnten auf dem hochoberflächen Ruß keine homogene Legierungszusammensetzung wie beim Benchmark Katalysator erhalten werden (siehe **Tabelle 2**). Hier bildete sich immer zur Legierungsphase eine Pt-Phase aus. Beide Phasen haben unterschiedliche Partikelgrößen.

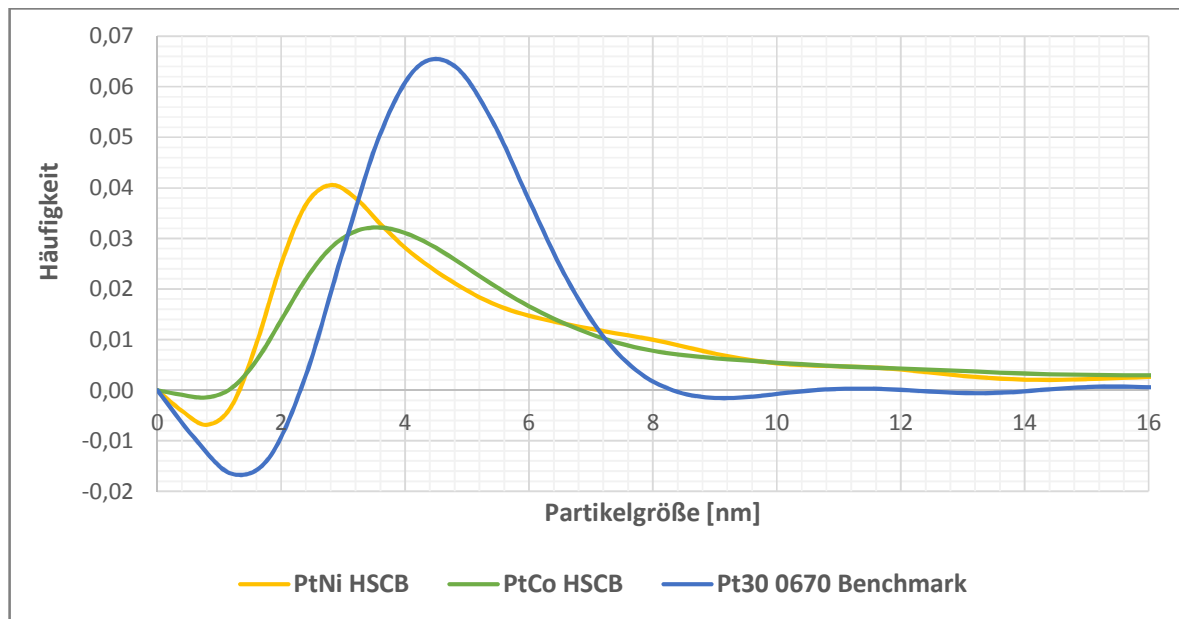
**Tabelle 2:** Physikochemische und elektrochemische Charakterisierungsdaten für die neuen PtCo und PtNi Legierungskatalysatoren im Vergleich zum Benchmark Katalysator PtCo

|                     | Pt : M  | Partikelgröße [nm]                   | ECSA [m <sup>2</sup> /gPt] |
|---------------------|---------|--------------------------------------|----------------------------|
| PtNi HSCB           | 2,6 : 1 | PtNi-Phase: ca. 5<br>Pt-Phase: ca. 2 | 66 ± 5                     |
| PtCo HSCB           | 2,7 : 1 | PtCo-Phase: ca. 5<br>Pt-Phase: ca. 2 | 64 ± 5                     |
| Pt30 0670 Benchmark | 2,6 : 1 | 4,0                                  | 50 ± 5                     |

\*HSCB – High Surface Carbon Black

Im Vergleich zum Benchmark Katalysator konnten um ca. 30% höhere ECSA erzielt werden. Die stöchiometrischen Zusammensetzungen Pt:M liegen für die neuen Legierungskatalysatoren in der gleichen Größenordnung wie für den Benchmark Katalysator.

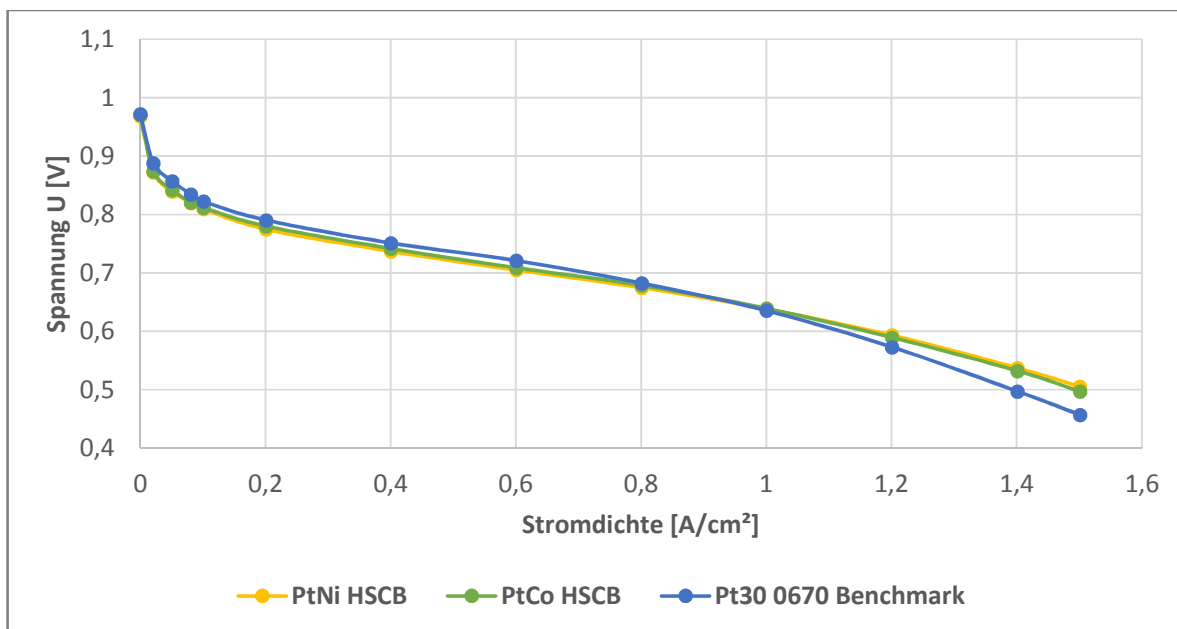
In **Abbildung 3** sind die Partikelgrößenverteilungskurven für die neuen PtCo und PtNi Legierungskatalysatoren im Vergleich zum PtCo Benchmark Katalysator dargestellt.



**Abbildung 3:** Darstellung der Partikelgrößenverteilungen für die neuen Pt-Legierungskatalysatoren im Vergleich zum Benchmark Katalysator

Die Verteilungskurven zeigen für die beiden neuen Legierungskatalysatoren eine deutlich asymmetrische Verteilung (polymodale Verteilung), was aus der nicht homogenen Legierungszusammensetzung (Zweiphasigkeit) resultiert. Dadurch ergeben sich sehr breite Verteilungen im Vergleich zum Benchmark Katalysator.

In **Abbildung 4** sind die Ergebnisse der Bestimmung der Aktivität in Form von Luftpolarisationskurven der beiden neuen Legierungskatalysatoren im Vergleich zum PtCo Benchmark Katalysator dargestellt.



**Abbildung 4:** Luftpolarisationskurven unter normalen Bedingungen (50% relative Feuchte,  $T_{\text{Zell}} = 85^{\circ}\text{C}$ ) für die neuen Pt-Legierungskatalysatoren im Vergleich zum Benchmark Katalysator, 50 cm<sup>2</sup> Um-core Standardzelle, Beladung 0,15 mgPt/cm<sup>2</sup>

Für die neuen Legierungskatalysatoren konnten die Hochstromperformance im Vergleich zum Benchmark Katalysator verbessert werden, die Kurven liegen für beide neuen PtCo und PtNi über den vom Benchmark im Bereich von 1,2 – 1,4 A/cm<sup>2</sup> Stromdichte.

## IIB – Pt-Legierungskatalysatoren geträgert auf stabileren Rußen

Auch für die Legierungskatalysatoren auf dem stabileren Rußträger wurden Design of Experiment (DOE) Versuche durchgeführt, um ebenso die Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Legierungszusammensetzung, der Partikelgrößen, der Partikelgrößenverteilung anhand der Materialparameter der Leitstruktur des PtCo Benchmark Katalysators für die Synthese herauszuarbeiten. Für diese Legierungskatalysatoren konnten auf dem stabileren Rußträger eine homogene Legierungszusammensetzung erhalten werden (**Tabelle 3**).

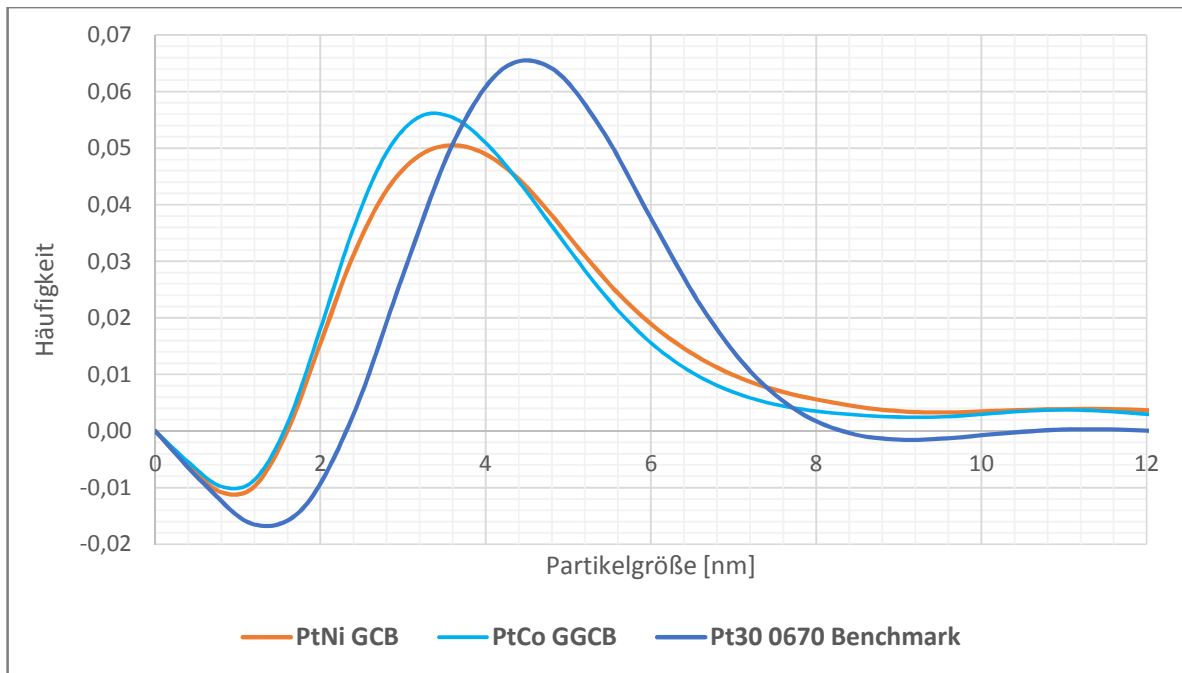
**Tabelle 3:** Physikochemische und elektrochemische Charakterisierungsdaten für die neuen PtCo und PtNi Legierungskatalysatoren im Vergleich zum Benchmark Katalysator PtCo

|                     | Pt : M  | Partikelgröße [nm] | ECSA [m <sup>2</sup> /gPt] |
|---------------------|---------|--------------------|----------------------------|
| PtNi GCB            | 3,3 : 1 | 3,5                | 65 ± 5                     |
| PtCo GCB            | 5,2 : 1 | 3,8                | 60 ± 5                     |
| Pt30 0670 Benchmark | 2,6 : 1 | 4,0                | 50 ± 5                     |

\*GCB – Graphitized carbon Black

Für die PtCo Legierungskatalysatoren konnte trotz Syntheseoptimierung nicht an die stöchiometrische Zusammensetzung des Benchmark Katalysators angeknüpft werden. Mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 5,2 : 1 konnten hier nur sehr geringe Gehalte an Cobalt in der Legierung realisiert werden. Die Partikelgrößen für die neuen Legierungskatalysatoren sind im Vergleich zum Benchmark etwas kleiner, was sich in den um 20 – 30% höheren ECSA widerspiegelt.

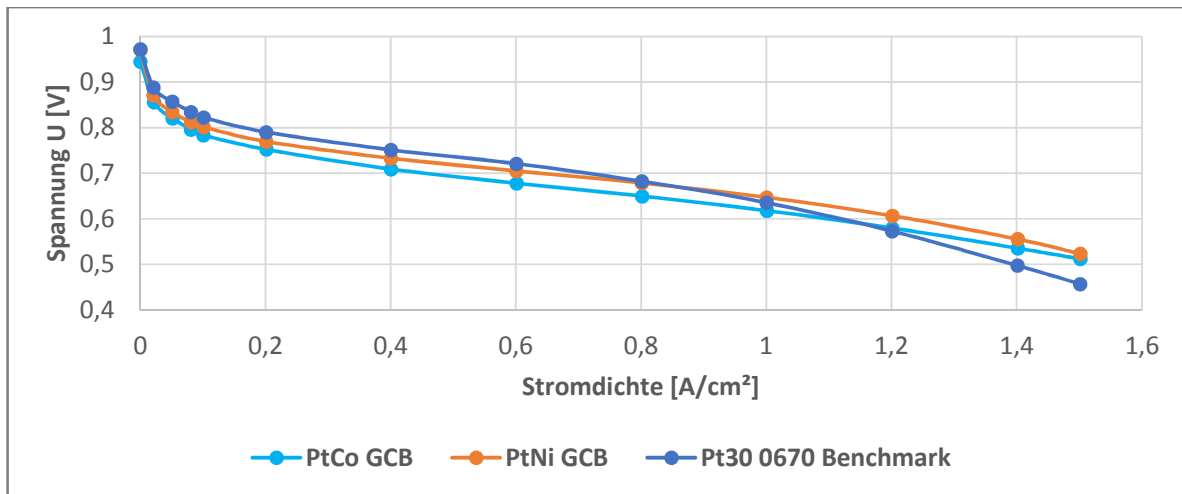
In **Abbildung 5** sind die Partikelgrößenverteilungskurven für PtCo und PtNi auf dem stabileren Rußträger im Vergleich zum Benchmark Katalysator dargestellt.



**Abbildung 5:** Darstellung der Partikelgrößenverteilungen für die neuen Pt-Legierungskatalysatoren im Vergleich zum Benchmark Katalysator

Für die beiden neuen PtCo und PtNi Katalysatoren konnten ähnliche Partikelgrößenverteilung erhalten werden. Die Breite der Verteilung ist mit dem PtCo Benchmark Katalysator identisch. Die Maxima der Verteilungskurven der beiden neuen Legierungskatalysatoren ist zu kleineren Partikelgrößen von 3,5 nm hin verschoben und stimmen mit den Ergebnissen aus der XRD Analyse überein (siehe Tabelle 3).

Die Bestimmung der Aktivität in Form von Luftpolarisationskurven im Vergleich zum PtCo Benchmark Katalysator erfolgte auch für diese Art von Katalysatoren (**Abbildung 6**).



**Abbildung 6:** Luftpolarisationskurven unter normalen Bedingungen (50% relative Feuchte,  $T_{\text{Zell}} = 85^{\circ}\text{C}$ ) für die neuen Pt-Legierungskatalysatoren im Vergleich zum Benchmark Katalysator, 50 cm<sup>2</sup> Um-core Standardzelle, Beladung 0,15 mgPt/cm<sup>2</sup>

Für die beiden neuen Legierungskatalysatoren konnte ebenso eine deutlich bessere Hochstromperformance im Vergleich zum PtCo Benchmark Katalysator erreicht werden. Die Kurve des neuen PtCo GCB liegt etwas unterhalb der Kurve des PtNi GCB. Dieser Katalysator weist eine etwas schlechtere Aktivität auf, was durch den geringeren Gehalt an Cobalt in der Legierung bedingt ist.

### III – Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Auf Basis der voran gezeigten und diskutierten Teilergebnisse konnten für die neuen Legierungskatalysatoren eine Erhöhung der Hochstromperformance im Vergleich zum Benchmark Katalysator erhalten werden. Für den PtNi HSCB konnte durch MEA Tests bei dem Projektpartner das Projektgesamtziel von 0,2 g<sub>Pt</sub>/kW in der MEA mit 0,168 g<sub>Pt</sub>/kW erreicht werden. Außerdem konnte erfolgreich eine Legierung auf einem stabileren Rußträger mit der neuen Synthese hergestellt werden.

Durch die Verwendung der neuen Pt-Prekusoren konnten Pt-Partikelgrößen bei gleichzeitiger Kontrolle der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Syntheseparameter variabel eingestellt werden.