

Schlussbericht vom 30.04.2024

zu IGF-Vorhaben Nr. 21430 N
Erstellungsdatum: 22.04.2024

Thema

Entwicklung einer stofftransport- und porositätsoptimierten gradierten Katalysatorschicht mit hoher Platin-Ausnutzung für PEM-Brennstoffzellen durch Kombination von Laserablations- und Nassmahltechnologien (TRAGRAKAT)

Berichtszeitraum

01.12.2020 - 30.11.2023

Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. - IUTA

Forschungseinrichtung(en)

FE1:

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT), Carl-Benz-Straße 201, 47057 Duisburg

FE2:

Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Technische Chemie I, AG Prof. Stephan Barcikowski, Universitätsstraße 7, 45141 Essen

FE 4:

Universität Duisburg-Essen, Institut für Verbrennung und Gasdynamik, Lehrstuhl Particle Science and Technology,
Carl-Benz-Straße 199, 47057 Duisburg

Gefördert durch:

Inhalt

1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum 12/2020 - 11/2023

- AP 1 Beschaffung der Projektinfrastruktur und Festlegung der Systemparameter (alle FE)
- AP 2 Optimierung der Porosität einer gradierten Katalysatorschicht mittels Variation von Ionomertyp- und –konzentration zur Herstellung einer Referenz-MEA (FE1)
- AP 3 Größenoptim. der Kohlenstoffträgermaterialien mittels Nasszerkleinerungsmühle (FE1, FE4)
- AP 4 Herstellung von partikelgrößenoptimierten Pt-NP mittels gepulster Laserablation (FE2)
- AP 5 Katalysatorentwicklung: Partikelabscheidung der aktiven Materialien auf die zerkleinerten Trägerpartikel (FE2)
- AP 6 Charakterisierung der Katalysatorsysteme (alle FE)
- AP 7 Ex situ-Charakterisierung der Katalysatoren (FE1, FE4)
- AP 8 In situ-Charakterisierung von CCMs und MEAs (FE1, FE4)

2. Verwendung der Zuwendungen 2020, 2021, 2022, 2023

3. Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse, insbesondere für KMU

4. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft. Geplante und bereits durchgeführte Transfermaßnahmen (2020-2023)

5. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

6. Förderhinweis und Danksagung

7. Anhang

1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum 12/2020 - 11/2023

AP1 Beschaffung der Projektinfrastruktur und Festlegung der Systemparameter (alle FE)

Durchgeführte Arbeiten: Alle für das Projekt benötigten Materialien (Ionomere, Referenzkatalysatoren und Vulcan XC72R) sowie die Nasssprallmühle (NPM) wurden beschafft. Eine umfassende Literaturrecherche wurde durchgeführt, um die entscheidenden Parameter und Zielgrößen zu identifizieren. Die Ergebnisse wurden in einer Parameterdatenbank zusammengefasst (siehe Anhang, V0). Im Rahmen der praktischen Arbeiten von FE1 wurden weitere Systemparameter für ungradierte Referenz-MEAs untersucht, darunter die Art des Alkohols, die Alterung der Tinte sowie der Einfluss der Dispergierungsmethode und der Gefriertrocknung. FE4 nahm die NPM in Betrieb und führte Versuche durch, um die optimalen Dispergierbedingungen für gefriergetrocknete Pt/C-Katalysatoren festzulegen, wobei sowohl hoher Druck ($p = 2000$ bar) als auch niedriger Druck ($p = 1000$ bar) verwendet wurden. Die Gefriertrocknung wurde von FE2 durchgeführt, während die Zusammensetzung der Tinte von FE1 vorgegeben wurde. Ein Katalysator mit einer mittleren spezifischen Oberfläche des Kohlenstoffträgers ($235\text{--}254\text{ m}^2/\text{g}$), berechnet über N_2 -Sorption, wurde von der Firma Tanaka verwendet. Zur Vergleichbarkeit wurden dieselben Prozessparameter auf einen Pt/C-Katalysator angewendet, der zuvor keiner Gefriertrocknung unterzogen wurde.

Erzielte Ergebnisse: Basierend auf der Literaturrecherche wurden folgende Parameter und Zielgrößen für gradierte Kathodenkatalysatorschichten (KKS) identifiziert:

- Gradierung des Ionomer-zu-Kohlenstoffverhältnisses (I/C):
 - 1,1 - 1,6 (PEM-nah) $\rightarrow$ 0,5 – 0,7 (GDL-nah)
- EW-Gradierung: bisher nicht dokumentiert
- Porosität: bislang nur indirekt über das I/C-Verhältnis graduiert
- Pt/C: 46 – 70 Gew.-% Pt (PEM-nah) $\rightarrow$ 10 – 40 Gew.-% Pt (GDL-nah)
- Schichtdicke: maximal ca. $10\text{ }\mu\text{m}$

FE1: Zunächst wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf die Tintenherstellung untersucht. Dies diente sowohl der Optimierung der Referenz-MEA als auch der Identifizierung des bevorzugten Lösungsmittels für die spätere Dispergierung und Zerkleinerung der Rußpartikel mithilfe der NPM (FE4). Gemäß ZBT-Standard enthalten die Katalysator tinten 65 Gew.-% H_2O und 35 Gew.-% Alkohol (IPA). In der Versuchsreihe wurden Ethanol (EtOH), 1-Propanol (1-Prop) und Isopropanol (IPA) getestet. Die Kennlinien und Leistungsdichten der hergestellten MEAs waren unabhängig von der Alkoholwahl. Aus Kosten- und Sicherheitsgründen wurde IPA für die weitere Herstellung von Katalysator tinten ausgewählt. Ebenso wurde IPA für die Dispergierversuche der Ruße mittels NPM (FE4) verwendet. Für die MEAs in Abbildung 1 wurde der Katalysator "HiSpec 4000" verwendet. Da dieser im weiteren Verlauf des Projektes nicht mehr zu erwerben war, wurde für alle nachfolgenden Experimente ein Medium Surface Pt/C-Katalysator (40 Gew.-% Pt) der Firma Tanaka verwendet.

Aufgrund der geplanten Gradierung des Äquivalenzgewichts (EW) in AP 2 wurden nicht-getemperte Iomere (Aquion D79-25BS (EW 720), D83-24B (EW 830) und D98-25BS (EW 980)) verwendet, die eine geringfügige Gasentwicklung in der Tintenformulierung verursachen. Dies führt zu Gasblasenbildung in der Vorratsspritze der Ultraschall-Besprühungsanlage und erschwert die Handhabung signifikant. Daher wurde dem Sprühprozess ein 24-stündiger Alterungsschritt der Tinte vorgeschaltet, um das Ausgasen in der Spritze zu verhindern.

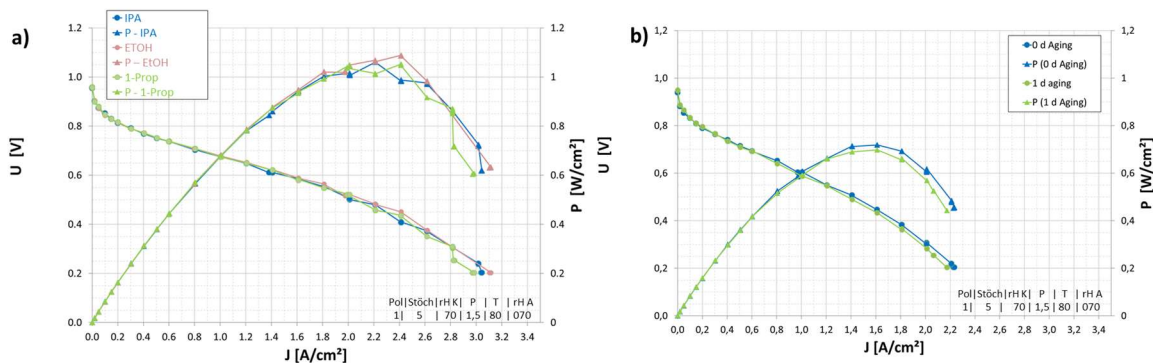


Abbildung 1: Einfluss des verwendeten Alkohols (EtOH, 1-Prop, IPA) im Rahmen der Tintenherstellung auf die U/J-Kennlinien (Pt/C-Katalysator: HiSpec 4000) (a). Einfluss des 24-stündigen Alterungsschrittes im Rahmen der Tintenherstellung auf die U/J-Kennlinien (Pt/C-Katalysator: Tanaka 40 Gew.-% Pt/C) (b).

Zur Überprüfung, ob sich dieser Alterungsschritt auf die Leistungsfähigkeit der MEA auswirkt, wurden entsprechende Kennlinien und Leistungsdichten experimentell ermittelt (siehe Abbildung 1b). Es zeigt sich, dass der Alterungsschritt keinen signifikanten Einfluss auf das Leistungsverhalten der MEA hat. Daher wurde für alle folgenden Tinten im Rahmen des Sprühprozesses ein vorgeschalteter 24-stündiger Alterungsschritt durchgeführt, um die Handhabung zu verbessern.

Des Weiteren wurde in diesem Abschnitt der Einfluss der Dispergierbedingungen untersucht. Hierzu erfolgte die Dispergierung der Tinte mittels NPM im Niederdruckbereich („NPM ND“, 1000 bar, 8 Passagen) und Hochdruckbereich („NPM HD“, 2000 bar, 8 Passagen). Als Referenz wurde eine weitere Tinte mittels Ultraschallfingerring dispergiert („UF 10 %“, 10 % Amplitude, 20 min). Abbildung 2 a zeigt jeweils zwei Kennlinien zu den verschiedenen Dispergierbedingungen (zur Reproduzierbarkeit wurden aus jeder Tinte jeweils zwei Kathoden gesprüht, zu MEAs weiterverarbeitet und vermessen; ausgefüllte (1) und offene (2) Symbole).

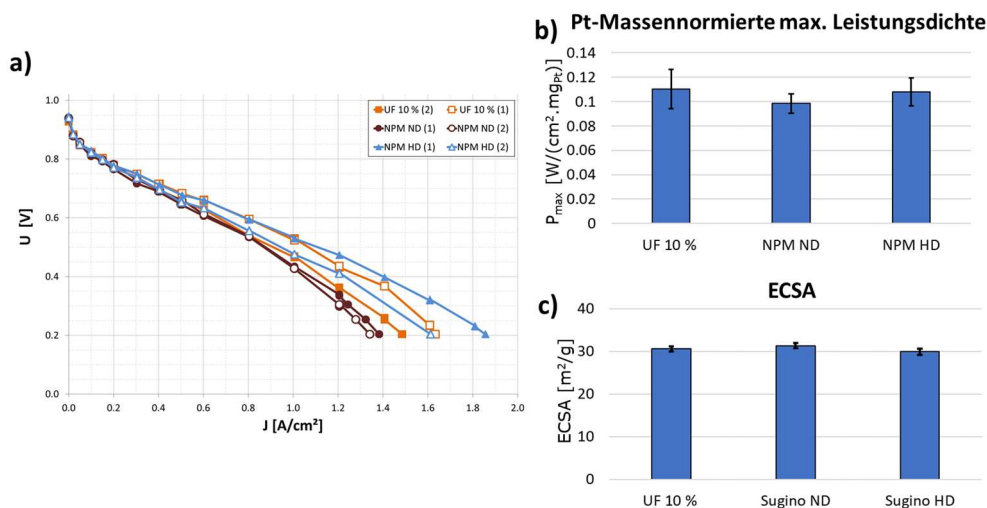


Abbildung 2: Einfluss der Dispergierungsmethode im Rahmen der Tintenherstellung auf die U/J-Kennlinien (a), die maximale Leistungsdichte (b) und die ECSA (c).

Im Vergleich zu "NPM HD" und "UF 10 %" zeigt "NPM ND" eine leicht verminderte Leistung. Um die herstellungsbedingte Schwankung der Pt-Belegung (soll 0,16 – 0,18 mg_{Pt}/cm²) zu berücksichtigen, wurden Pt-massennormierte maximale Leistungsdichten ermittelt (siehe Abbildung 2 b). "UF 10 %" und "NPM HD" zeigen mit etwa 110 mW/cm²·mg_{Pt} sehr ähnliche maximale Leistungsdichten, während "NPM ND" mit 98 mW/cm²·mg_{Pt} eine um 11 % geringere

maximale Leistungsdichte aufweist. Die verminderte Leistung kann vermutlich auf eine geringere Tintenstabilität und eine größere Partikelgröße der Trägerpartikel im Vergleich zu "NPM HD" zurückgeführt werden (siehe Abbildung 4a und b). Die Analyse der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) (siehe Abbildung 2 c) zeigt für alle Proben ähnliche Werte um etwa 30 m²/g. Somit scheint die Art und Intensität der Dispergierung keinen Einfluss auf die zur Verfügung stehende Pt-Oberfläche zu haben (z.B. durch Ablösen von Pt-Nanopartikeln).

Weiterhin wurde in diesem Abschnitt der Einfluss der Gefriertrocknung im Rahmen der Pt/C-Verarbeitung untersucht, da die selbst hergestellten Pt/C-Katalysatoren nach der Trägerung mittels Gefriertrocknung vom Lösungsmittel abgetrennt werden sollen (siehe Abschnitt AP 5). Dazu wurden herkömmliche Pt/C-Katalysatoren zunächst in Wasser dispergiert (Ultraschallbad) und anschließend mittels Gefriertrocknung getrocknet. Diese Pulver wurden dann zu Tinten verarbeitet und mittels Ultraschallfinger (10 %) oder NPM (ND bzw. HD) dispergiert. Die U/J-Kennlinien mit und ohne vorgeschaltete Gefriertrocknung ("GF") sind in Abbildung 3 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Gefriertrocknung keinen signifikanten Einfluss auf die Leistung der MEA hat.

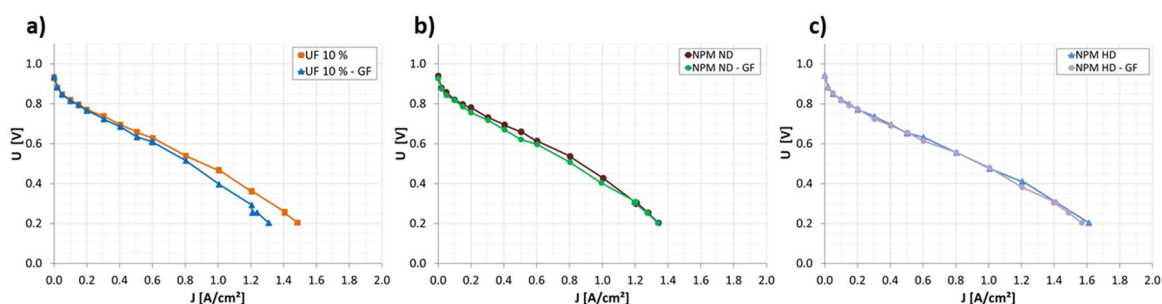


Abbildung 3: Einfluss der Gefriertrocknung („GF“) der Pt/C-Katalysatoren auf die U/J-Kennlinien (a: 10 % UF; b: NPM ND; c: NPM HD).

Anhand der Sedimentationsanalyse via Transmittogrammen¹, welche über die Methode der Analytischen Zentrifugation durchgeführt wurde, ist zu erkennen, dass bei der Dispergierung mit der NPM bei einem Druck von 1000 bar („NPM ND“) die ersten Partikelfraktion nach etwa 4,5 Stunden sedimentieren. Beide Tinten (aus gefriergetrockneten und nicht gefriergetrockneten Katalysatoren) sedimentieren nahezu zur selben Zeit (Abbildung 4 a), im Gegensatz zu Tinten, welche bei einem Druck von 2000 bar („NPM HD“) dispergiert wurden. Die erste Partikelfraktion sedimentiert nach etwa 9 Stunden.

¹ S. Bapat, D. Segets, ACS Appl. Nano Mater. **2020**, 3, 8, 7384–7391

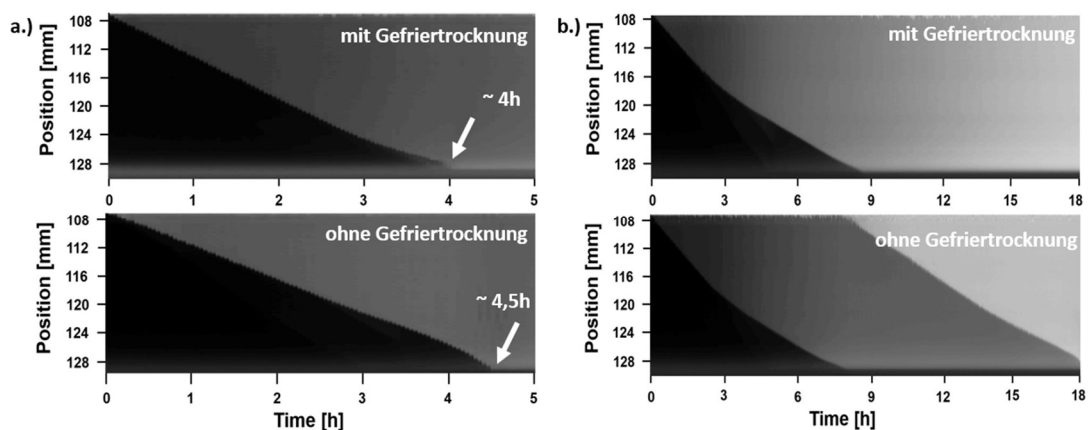


Abbildung 4: Sedimentationsverhalten der FC-Tinten nach Behandlung in der Nassprallmühle bei 1000 bar und 8 Zyklen (a); Sedimentationsverhalten der FC-Tinten nach Behandlung in der Nassprallmühle bei 2000 bar und 8 Zyklen (b).

Die unterschiedlichen Sedimentationsphänomene kommen aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößen zustande. In der Dispersion, welche mit einem Druck von 2000 bar dispergiert wurde, sind kleinere Partikeln als in der Dispersion mit 1000 bar enthalten. Aufgrund des höheren Druckes findet bei der Dispersion mit 2000 bar höchstwahrscheinlich eine Zerkleinerung der Aggregatpartikeln statt. Aufgrund dessen sedimentieren die Partikeln der Dispersion, die bei 1000 bar hergestellt wurde, schneller als die der Dispersion, die bei 2000 bar hergestellt wurde.

Folglich wurde der **Meilenstein 1** ("Gefriergetrocknete Pt/C-Katalysatoren wurden erfolgreich ohne Aktivitätsverlust dispergiert, zu Referenz-MEAs verarbeitet und mit der aktuellen ZBT-Standard-MEA verglichen. Eine erste Version der Parameterdatenbank wurde erstellt (V0), Zielgrößen als Input für die weiteren Abschnitte definiert.") **im Rahmen von AP 1 erfolgreich erreicht**. Ebenso wurden die Ergebnisse der Literaturrecherche im Rahmen in einer Parameterdatenbank zusammengefasst (siehe Anhang, V0).

AP2 Optimierung der Porosität einer gradierten Katalysatorschicht mittels Variation von Ionomertyp- und -konzentration zur Herstellung einer Referenz-MEA (FE1)

Durchgeführte Arbeiten: Unter Verwendung von kommerziellen Pt/C-Katalysatoren wurden ungradierte sowie gradierte Referenz-Kathoden-Katalysatorschichten (KKS) hergestellt. Hierbei wurden Iomere mit unterschiedlichem Äquivalenzgewicht (*equivalent weight*, EW 720, 830, 980; Aquivion®) eingesetzt und verschiedene Ionomer-Kohlenstoff-Volumenverhältnisse (I/C 0,7 | 0,9 | 1,1) untersucht. Des Weiteren wurden Katalysatoren mit unterschiedlichen Pt-Beladungen (30, 40 und 50 Gew.-% Pt, Tanaka) genutzt. Bei gradierten Proben besteht die KKS aus je drei Teilschichten. Die integrale Pt-Beladung beträgt sowohl bei ungradierten als auch bei gradierten KKS 0,16 – 0,18 mg_{Pt}/cm². Zur Charakterisierung wurden im PEMFC-Teststand Polarisationskurven bei Stöchiometrie (λ_{Kathode} und λ_{Anode}) 5 und 70% rH_{Kathode} (relative Feuchte) (Pol 1, „Peak“-Bedingungen) bzw. bei Stöchiometrie 2 und 0% rH_{Kathode} (Pol 3, realitätsnahe Bedingungen) aufgenommen (für Pol 1 & 3 gilt: 70 %rH_{Anode} und 80 °C). Pro Probentyp wurden zwischen 2 und 4 CCM zwecks Reproduktion untersucht. Zur Auswertung und zum Vergleich der Proben wurde die für die Anwendung relevante Stromdichte bei einer Spannung von 0,6 V herangezogen.

Erzielte Ergebnisse: Zur Grundlegenden Optimierung der KKS hinsichtlich EW und I/C-Verhältnis wurden zunächst ungradierte Schichten untersucht (siehe Abbildung 5).

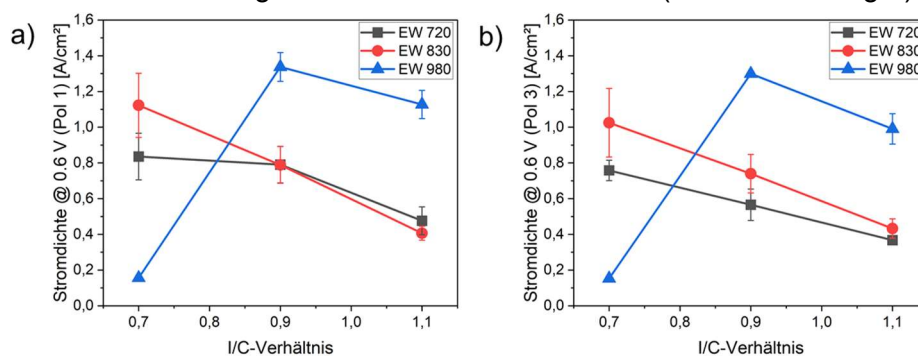


Abbildung 5: Einfluss von I/C-Verhältnis und EW auf die Stromdichte bei 0,6 V (a: Pol 1 „Peak“-Bedingungen; b: Pol 3 realitätsnahe Bedingungen).

Mit steigendem I/C-Verhältnis zeigt sich bei EW 720 (höchste H⁺-Leitfähigkeit) und EW 830 (mittlere H⁺-Leitfähigkeit) eine stetige Abnahme der Stromdichte. Ein gesteigerter Ionomer-Anteil führt zwar einerseits zu einer besseren H⁺-Leitfähigkeit, jedoch führt dieser u.a. auch zu einer geringeren Porosität und dickeren Ionomer-Schicht auf den Katalysator-Partikeln (höherer Ionomerfilm-Widerstand für O₂). Aufgrund der Performanceabnahme mit steigendem I/C-Verhältnis scheinen diese negativen Effekte hier zu dominieren. Die Proben mit einem 980-EW-Ionomer zeigen einen abweichenden Trend, da ein I/C-Verhältnis von 0,7 zu einer signifikant schlechteren Performance führt. Dies ist vermutlich auf eine nicht ausreichende H⁺-Leitfähigkeit der KKS zurückzuführen, bedingt durch die geringere H⁺-Leitfähigkeit des Ionomers (EW 980) in Kombination mit einem sehr niedrigen Ionomeranteil. Eine Steigerung des I/C-Anteils auf 0,9 führt wiederum zu einer signifikanten Performanceverbesserung, wobei ein noch größerer Ionomeranteil (I/C 1,1) die Performance verringert. Letzteres ist vermutlich auf eine Verminderung der Porosität und Steigerung der Ionomerschichtdicke zurückzuführen.

Wird das I/C-Verhältnis konstant gehalten zeigt sich, dass eine EW-Verringerung zur Verschlechterung der Performance führt (I/C 0,9 bzw. 1,1). Ein geringeres EW bedeutet zwar bessere H⁺-Leitfähigkeit, aber auch ausgeprägteres Quellverhalten (Verminderung der Porosität) sowie höhere Hydrophilizität der KKS. Diese beiden negativen Effekte scheinen somit im

Vergleich zum positiven Effekt einer besseren H^+ -Leitfähigkeit zu überwiegen. Folglich ist festzuhalten, dass die Änderung der Porosität, der Ionenschichtdicke und der Hydrophilizität einen größeren Einfluss als die H^+ -Leitfähigkeit des Ionomers ausüben (sofern eine hinreichende H^+ -Leitfähigkeit in der KKS erreicht wird).

Da sich ein EW von 980 im Vergleich zu einem EW von 830 bei einem I/C-Verhältnis von 0,9 als förderlich erweist, wurde Ersteres für eine I/C-Gradierung herangezogen. Die I/C gradierte KKS (1,1 PEM-nah $\rightarrow$ 0,9 $\rightarrow$ 0,7 GDL-nah; EW 980) zeigt hierbei eine leichte Performancesteigerung (siehe Abbildung 6 a), welche bei höheren Stromdichten (Bereich der Massentransportlimitierung) noch stärker ausgeprägt ist. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, dass hierbei im Bereich der GDL aufgrund der gesteigerten Porosität (geringerer Ionomer-Anteil) verminderte Massentransportlimitierungen vorliegen und im Bereich der PEM aufgrund des höheren Ionomer-Anteils eine verbesserte Protonenleitfähigkeit innerhalb der KKS erzielt wird.

Eine stufenweise Verringerung des EW (Steigerung der H^+ -Leitfähigkeit) hin zur PEM führt im Vergleich zur ungradienten Schicht mit einem I/C von 0,9 und einem EW von 980 zu keiner Performanceverbesserung (siehe Abbildung 6 b). Hier zeigt sich erneut, dass die negativen Effekte - ausgeprägteres Quellverhalten (Verminderung der Porosität) sowie höhere Hydrophilizität - im Vergleich zum förderlichen Effekt einer besseren H^+ -Leitfähigkeit zu überwiegen scheinen.

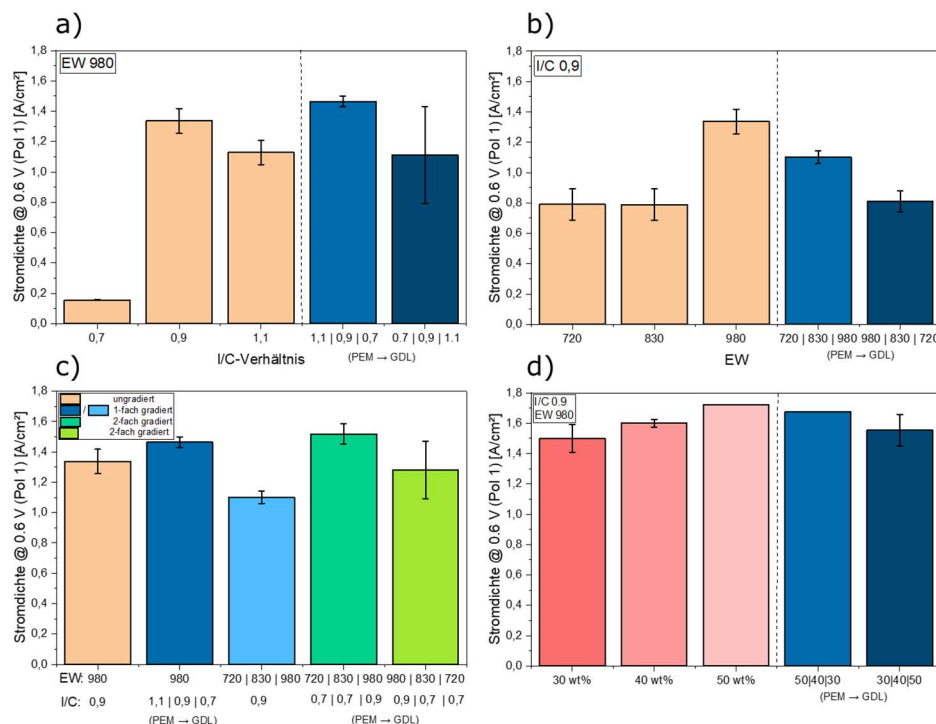


Abbildung 6: Einfluss der I/C-Gradierung (EW 980) (a), EW-Gradierung (I/C 0,9) sowie deren Kombination (c) als auch Effekt der Pt-Beladung (d) auf die Stromdichte bei 0,6 V.

Um den negativen Effekt des ausgeprägteren Quellverhaltens (Verminderung der Porosität) von Ionomeren mit geringerem EW zu kompensieren, wurden für die drei Teilschichten (EW 720 PEM-nah $\rightarrow$ EW 830 $\rightarrow$ EW 980 GDL-nah) nun zusätzlich die nach Abbildung 5 optimalen I/C-Verhältnisse für jedes EW gewählt (0,7 PEM-nah $\rightarrow$ 0,7 $\rightarrow$ 0,9 GDL-nah; siehe Abbildung 6c). Die entsprechende KKS zeigt mit $1,51 \pm 0,07 A/cm^2$ unter allen Proben die höchste Stromdichte bei 0,6 V, sowie die beste Performance bei hohen Stromdichten (Bereich v. Massentransportlimitierung). Durch die Anpassung der Teilschichten konnte somit die Porosität (Quellverhalten), Hydrophilizität und H^+ -Leitfähigkeit der Referenz-KKS optimiert werden.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Pt-Beladung des kommerziellen Katalysators untersucht. Die ungradierten Schichten (siehe Abbildung 6d; rote Balken) zeigen eine Steigerung der Performance mit zunehmender Pt-Beladung (von 30 auf 50 Gew.-% Pt). Dies könnte einerseits auf die abnehmende Schichtdicke (da konstante Pt-Belegung von 0,16- 0,18 mg_{Pt}/cm²) als auch die höhere Konzentration an aktiven Zentren nah der PEM zurückgeführt werden. Die gradierte Schicht (50% PEM-nah → 40 % → 30% GDL-nah) zeigt eine vergleichbare Performance wie die ungradierte 50%-Schicht. Dies stützt die Hypothese, dass die Beladung nah der PEM einen leistungsbestimmenden Faktor darstellt.

Schlussendlich wurde auf Basis der vorherigen Versuchsreihen eine kombinierte Gradierung von I/C, EW und Pt-Beladung durchgeführt. Die Art der Gradierung und entsprechende Polarisationskurven sind in Abbildung 7 dargestellt. Durch die simultane Gradierung von EW und I/C (rot) kann eine Leistungssteigerung bei 0,6 V von ca. 10 % erzielt werden. Wird dieser Gradient um die Pt-Beladung des Katalysators erweitert (blau), kann die Leistung im Vergleich zur ungradierten Referenz um etwa 26 % verbessert werden.

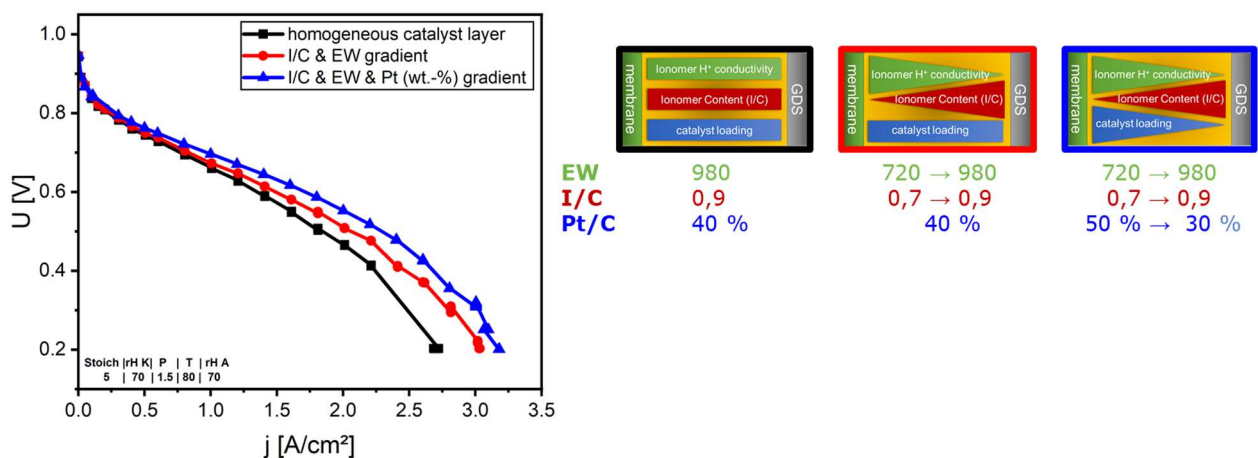


Abbildung 7: Einfluss der kombinierten Gradierung von I/C, EW und Pt-Beladung auf die Brennstoffzellenleistung.

Folglich wurde der **Meilenstein 2** ("Gradierte Referenz-MEA wurde erfolgreich hergestellt und erforderliche Prozessparameter für die Gradierung mittels Ionomervariation wurden ermittelt.") **im Rahmen von AP 2 erfolgreich erreicht.**

AP 3 Größenoptim. der Kohlenstoffträgermaterialien mittels Nasszerkleinerungsmühle (FE1, FE4)

Durchgeführte Arbeiten: Die Größenoptimierung der Kohlenstoffträgermaterialien Vulcan XC72R wurde mittels NPM durchgeführt. Dabei wurden die Prozessparameter Druck zwischen 1000 bar und 2450 bar und Zyklenzahl zwischen 120 und 480 Zyklen unabhängig voneinander variiert, um den Einfluss der Prozessparameter auf die Zerkleinerung des Trägermaterials zu ermitteln. Darüber hinaus wurden systematische Untersuchungen der Stabilität von Vulcan XC72R in verschiedenen organischen Lösungsmitteln durchgeführt, um zu ermitteln, welche Lösungsmittel für eine stabile Dispergierung des Kohlenstoffträgermaterials in Frage kommen. Die Charakterisierung der zerkleinerten Partikel erfolgte mittels analytischer Zentrifugation. Darüber hinaus wurde die Reproduzierbarkeit der Experimente untersucht.

Erzielte Ergebnisse: Für die ersten Zerkleinerungsexperimente wurde Vulcan XC72R in deionisiertem Wasser dispergiert und anschließend mit der NPM zerkleinert. Die Experimente wurden mehrmals wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu untersuchen. Abbildung 8a zeigt drei Experimente bei identischen Prozessparametern. Um die Homogenität der Partikelgrößenverteilung in der Dispersion zu ermitteln, wurden Proben an unterschiedlichen Stellen der Probenzelle entnommen. Die drei Experimente zur Reproduzierbarkeit (Abbildung 8a) bei identischen Prozessparametern zeigen unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die zerkleinerten Partikel schnell agglomerieren. Daher ist Wasser nicht für die Dispergierung mit Vulcan XC72R geeignet, da die Partikel in Wasser nicht stabil gegenüber Agglomeration sind.

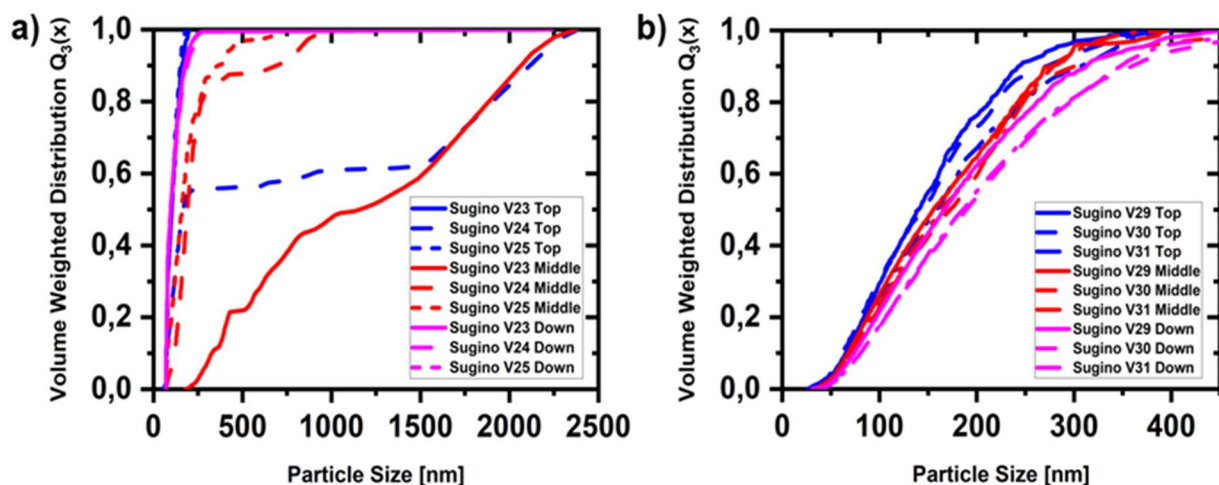


Abbildung 8: Untersuchung zur Reproduzierbarkeit der Zerkleinerung von Vulcan XC72R in deionisiertem Wasser (a). Untersuchung zur Reproduzierbarkeit von Vulcan XC72R in Isopropanol (b).

Um geeignete organische Lösungsmittel als Alternative für das nicht geeignete Wasser als kontinuierliche Phase für das Trägermaterial Kohlenstoff zu finden, wurden 14 verschiedene Lösungsmittel hinsichtlich des Stabilitätsverhalten des Kohlenstoffs untersucht. Die verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zur Stabilitätsanalyse von VULCAN XC72R verwendete Lösungsmittel.

Sr. Nr.	Lösemittel	Abkürzung
1	2-Propanol	IPA
2	Methanol	MeOH
3	Acetonitril	ACN
4	Ethyl acetat	EA
5	Aceton	Ace
6	Dimethyl sulfoxid	DMSO
7	Dimethylformamid	DMF
8	Tetrahydrofuran	THF
9	1-Methyl-2-pyrrolidon	NMP
10	1,4 Dioxan	Diox
11	2-(Butoxyethyl)-acetat	BAC
12	Triethylamin	TEA
13	P-Xylen	Xyl
14	N-Hexan	Hex

Abbildung 9a) zeigt das Sedimentationsverhalten des Kohlenstoffträgermaterials in den jeweiligen organischen Lösungsmitteln. Die Versuche zeigen, dass Vulcan XC72R in drei Lösungsmitteln (NMP, DMSO, IPA) besonders stabil ist. Dies zeigt sich dadurch, dass der Wert für die integrale Extinktion bei diesen Lösungsmitteln langsamer einen finalen Grenzwert erreicht als im Fall der anderen Proben. Aufgrund der hohen Stabilität von Vulcan XC72R in IPA und der geringen Toxizität dieses Lösungsmittels im Vergleich zu DMSO und vor allem NMP, wurde IPA für die weitergehenden Zerkleinerungsversuche mit der NPM verwendet.

Die Reproduzierbarkeit der Zerkleinerungsexperimente von Vulcan XC72R in IPA wurde anhand von drei Experimenten untersucht. Aus den Verläufen der Partikelgrößenverteilungen in Abbildung 9b) ist zu entnehmen, dass die Reproduzierbarkeit mit IPA im Gegensatz zu Wasser gegeben ist.

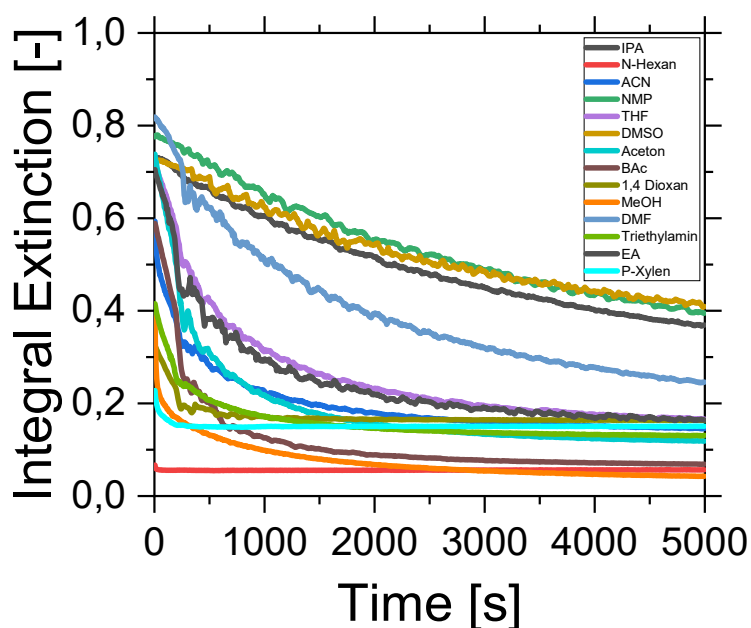


Abbildung 9: Auftragung der integralen Extinktion als Funktion der Zeit für die verwendeten Lösungsmittel.

Auswirkung der Variation der Zyklenzahl auf die Partikelgröße

Abbildung 10 zeigt die Zerkleinerungsergebnisse bei einem konstanten Druck von 1000 bar (a) und 1400 bar (b), einer konstanten Feststoffkonzentration von 0,3 Gew. % und unterschiedlichen Zyklenzahlen von 60 (15 min Verweilzeit in der NPM) Zyklen bis 1000 Zyklen (250 min in der NPM).

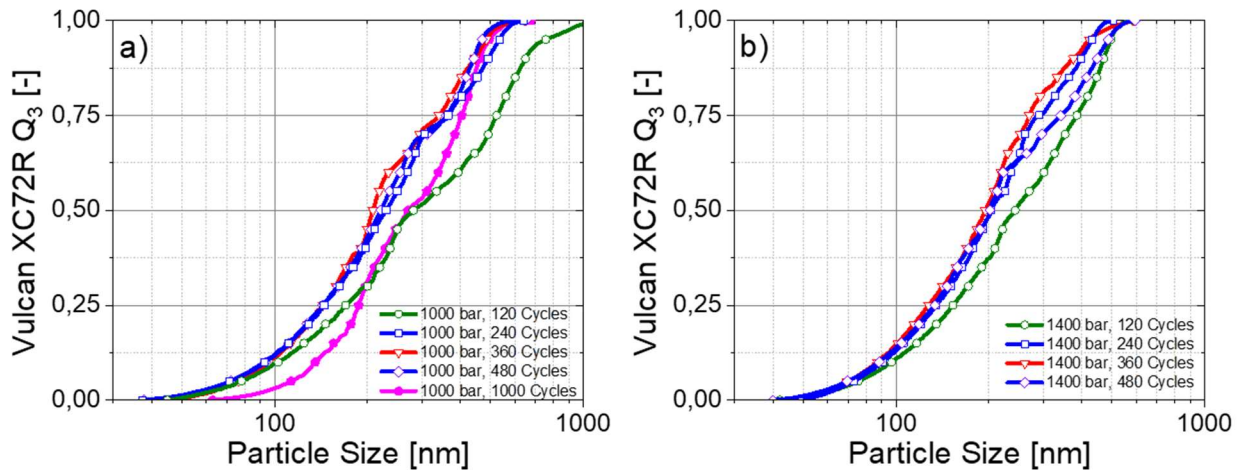


Abbildung 10: Partikelgrößenverteilung nach der Zerkleinerung durch die Nasszerkleinerungsmühle bei a) 1000 bar und b) 1400 bar und unterschiedlichen Zyklenzahlen.

In den Abbildung 10a) und b) ist zu erkennen, dass die resultierenden Partikelgrößen $x_{50,3}$ mit zunehmender Zyklenzahl bis zu 360 Zyklen (90 min) abnehmen. Eine Zyklenzahl über 360 (90 min) führt jedoch wiederum dazu, dass die frisch zerkleinerten Partikeln schnell reagglomerieren und instabiler werden, was durch eine Zunahme der Partikelgröße $x_{50,3}$ zu beobachten ist.

Auswirkungen der Variation des eingesetzten hydrostatischen Drucks auf die Partikelgröße

Die Auswirkungen des hydrostatischen Drucks auf die Zerkleinerung sind in Abbildung 11 dargestellt. Der hydrostatische Druck wurde in einem Bereich von 1000 bar - 1800 bar variiert und die Zyklenzahl jeweils bei 120 Zyklen (30min) (a) bzw. 360 Zyklen (90 min) (b) konstant gehalten.

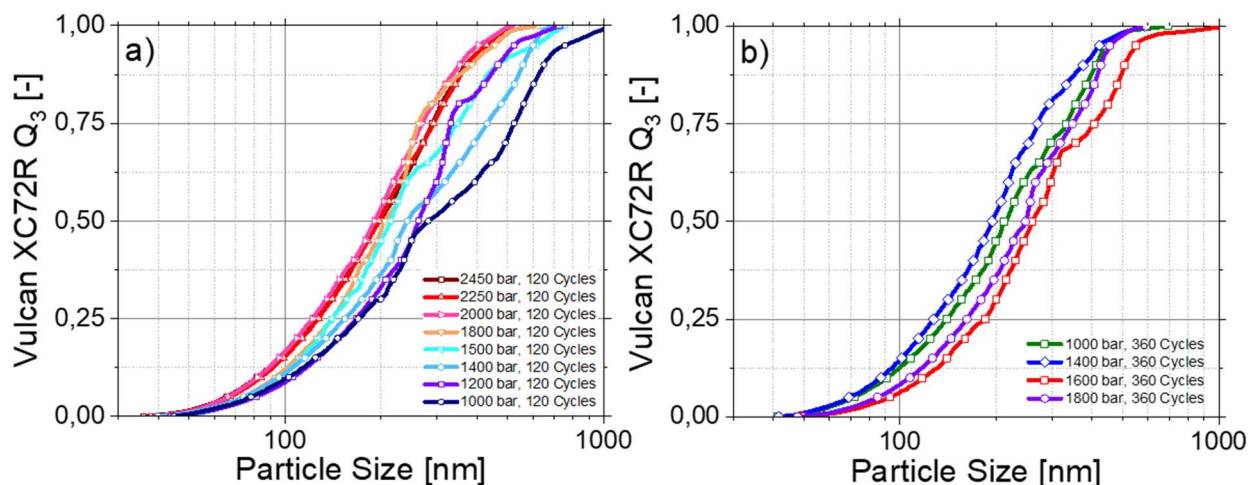


Abbildung 11: Partikelgrößenverteilung nach der Zerkleinerung durch die NPM bei a) 120 Zyklen (30 min) und b) 360 Zyklen (90 min) und unterschiedlichen Drücken.

Abbildung 11a) zeigt, dass bei einer konstanten Zyklenzahl von 120 (30 min) mit steigendem hydrostatischem Druck kleinere Partikeln erzielt werden können. Anders sieht es wie in Abbildung 5b) gezeigt bei einer konstanten Zyklenzahl von 360 Zyklen (90 min) aus. Bis zu einem Druck

von 1400 bar ist hier eine Abnahme der Partikelgröße zu beobachten, während ab einem hydrostatischen Druck von mehr als 1600 bar eine Zunahme der Partikelgrößen beobachtet wird. Bei der relativ hohen Zyklenzahl von 360 (90 min) und hohen Drücken ab 1600 bar findet eine zu harsche mechanische Beanspruchung der Partikel statt, welche zu einer beschleunigten Reagglomeration führt und sich in den $X_{50,3}$ Werten äußert.

Auswirkung der Variation der Feedkonzentration auf die Partikelgröße

Abbildung 12 zeigt die Zerkleinerungsergebnisse bei Feedkonzentrationen des Vulcan XC72R von 0,3 Gew.-% (a), 0,5 Gew.-% (b) und 0,7 Gew.-% (c), einer konstanten Zykluszahl von 120 Zyklen (30 min) und einer Variation des Drucks zwischen 1000 bar und 2200 bar.

In Abbildung 11a) ist zu beobachten, dass mit steigendem Druck bei einer Konzentration von 0,3 Gew. % die Partikelgrößen $x_{50,3}$ abnehmen. Der Grund hierfür ist, dass mit zunehmendem Druck die Agglomerate aufgebrochen werden und dadurch eine homogenere Partikelgrößenverteilung vorliegt.

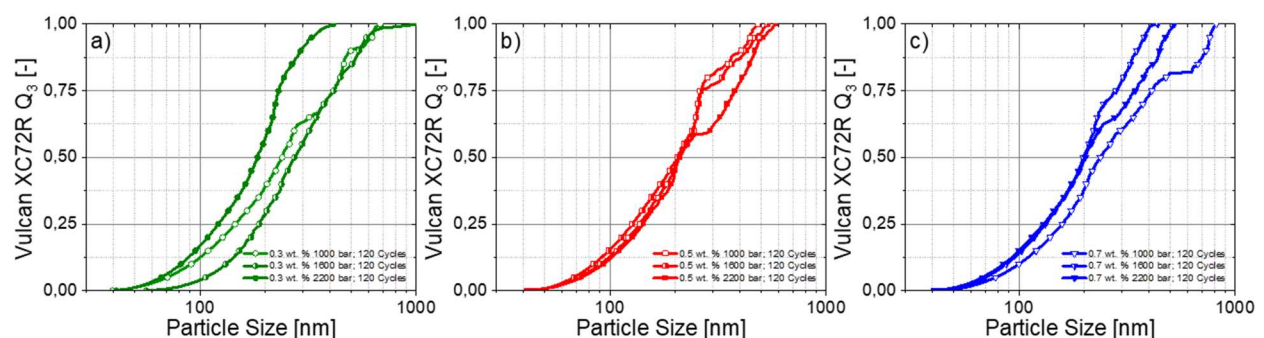


Abbildung 12: Ergebnisse der Zerkleinerungsstudie bei Variation des Druckes dargestellt in Form von Partikelgrößenverteilungen, welche mittels AC-Messungen bestimmt wurden.

Anders als in Abbildung 12a) ist in b) und c) zu beobachten, dass die Partikel bei dem höchsten untersuchten Druck von 2200 bar wieder größer werden. Aufgrund der etwas höheren Konzentration von 0,5 Gew. % und 0,7 Gew. % sorgt in diesen Fällen vermutlich die erhöhte Wahrscheinlichkeit von Partikelstößen sowie eine erhöhte mechanische Beanspruchung (ebenfalls als Resultat der erhöhten Konzentration, nicht nur in Folge des verwendeten Drucks) für eine verstärkte Reagglomeration. Interessanterweise ist ebenfalls zu beobachten, dass die Konzentrationen von 0,5 Gew. % und 0,7 Gew. % bei 1000 bar zu kleineren Partikelgrößen $x_{50,3}$ führen als bei der geringsten Konzentration von 0,3 Gew. % bei 1000 bar. Hier sorgt die erhöhte Feedkonzentration dafür, dass eine verbesserte Zerkleinerung bei geringeren Drücken erzielt wird. Ursächlich dafür ist die gesteigerte Stoßfrequenz zwischen den Partikeln sowie zwischen den Partikeln und den Mahlkörpern innerhalb der NPM, welche für eine erhöhte mechanische Belastung in Folge der Konzentrationssteigerung sorgt.

Die Zerkleinerungsergebnisse zeigen, dass die variablen Prozessparameter Druck, Zyklenzahl und Konzentration einen Einfluss auf die Zerkleinerung des Kohlenstoffs haben. Durch die Zerkleinerungsstudien konnten für die genannten Parameter Trends erarbeitet werden und somit Prozessparameter mit Partikeleigenschaften korreliert werden. So zeigen die Experimente beispielsweise, dass in gewissen Grenzen mit steigendem Druck die Partikelgrößen abnehmen. In diesem Zusammenhang wurde die Zerkleinerungsgrenze bei 360 Zyklen, 1000 bar und 1400 bar zu $x_{50,3} = 212$ und 194 nm bestimmt. Eine höhere Zyklenzahl ist in diesen Fällen mit einem Anstieg der mittleren Partikelgröße verbunden. Außerdem haben die Zerkleinerungsergebnisse gezeigt, dass höhere Feedkonzentrationen bereits bei geringen Drücken zu zufriedenstellenden Zerkleinerungsergebnissen führen können. Höhere Drücke für

dieses System sind eher kontraproduktiv, da diese in einem Anstieg der mittleren Partikelgröße aufgrund von Reagglomeration resultieren.

Auswirkung der Trocknung und Redispergierung auf die Partikelgröße

Die Auswirkungen der Trocknung auf die Redispergierung und Zerkleinerung werden in Abbildung 13 veranschaulicht. Die Partikel in Isopropanol wurden mittels NPM bei 2000 bar und 120 Zyklen zerkleinert, und anschließend wurde die Partikelgrößenverteilung gemessen (Referenzprobe). Die Dispersion wurde in zwei Teile aufgeteilt und jeweils luft- oder gefriertrocknet. Nach der Trocknung wurden die Dispersionen mit Isopropanol gemischt und für 10 Minuten im Ultraschallbad redispergiert. Wie in Abbildung 13a) zu sehen ist, benötigt sowohl die Luft- als auch die Gefriertrocknung lediglich 10 Minuten im Ultraschallbad, um die ursprüngliche Partikelgrößenverteilung nach der Dispergierung mit der Nassprallmühle wiederherzustellen. Diese Ergebnisse wurden erfolgreich reproduziert und sind in Abbildung 13b) dargestellt.

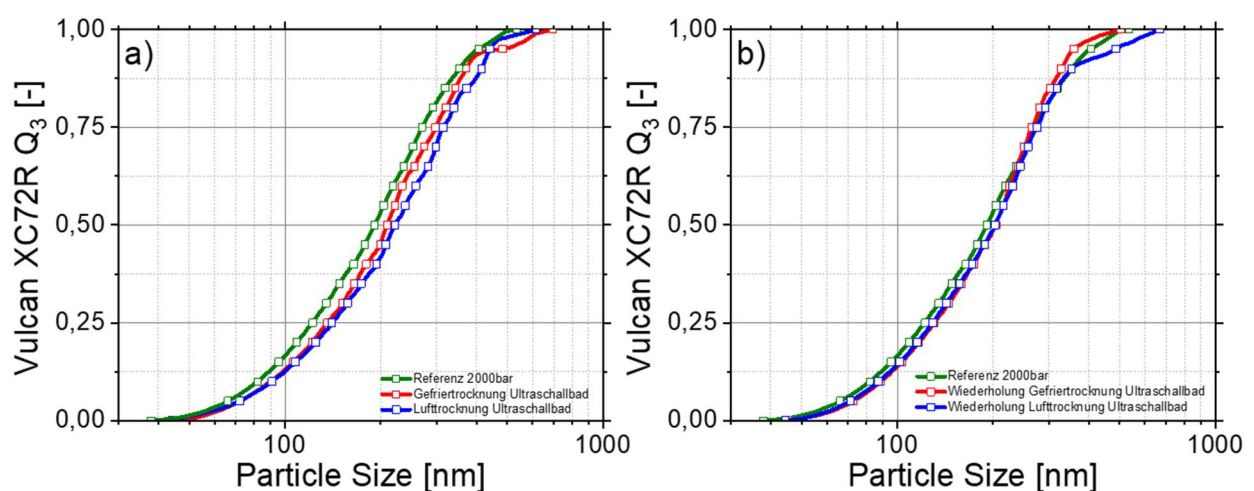


Abbildung 13: Ergebnisse der Redispergierung mittels Ultraschallbad sowohl nach Luft- als auch nach Gefriertrocknung.

Meilenstein 3: Zusammenfassend ermöglichen es die vorgenommenen Untersuchungen die mittlere Partikelgröße des Trägermaterials zwischen 190 nm und 305 nm zu steuern. Für die Trägerung des Kohlenstoffes mit Platin wurden der Arbeitsgruppe Barcikowski Proben mit unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen zur Verfügung gestellt. Damit wurden die geplanten Arbeiten und der Meilenstein vollumfänglich abgeschlossen. Die Parameterdatenbank ist im Anhang zu finden.

AP 4 Herstellung von partikelgrößenoptimierten Pt-NP mittels gepulster Laserablation (FE2)

Durchgeführte Arbeiten: Zur Synthese von Pt-NP mit einer Partikelgröße von 4-6 nm und einem Polydispersitätsindex (PDI) von weniger als 0,1 wurden verschiedene Synthesemethoden eingesetzt und verglichen. Hierzu zählten die Zentrifugation mittels Röhrenzentrifuge, die Laserfragmentierung von Nano- und Mikropartikeln, sowie die Kombination aus Laserablation und Fragmentierung. Die hydrodynamische Partikelgrößenverteilung wurde anhand analytischer Scheibenzentrifugation ermittelt. Als zusätzlicher Read-out wurde daraus der Anteil von Partikeln kleiner als 6 nm betrachtet. Die Konzentration der größenoptimierten Kolloide wurde mittels UV/Vis und XRF bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der Partikelgrößenverteilung, wurde anhand der analytischen Scheibenzentrifuge für eine 3-malige Wiederholung der Versuche überprüft.

Erzielte Ergebnisse: Die im Folgenden diskutierten hydrodynamischen Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Synthesemethoden sind Abbildung 14 zusammengefasst. Durch eine Optimierung der in Vorstudien bereits eingesetzten Röhrenzentrifugation wurde die mittlere Partikelgröße des erhaltenen Pt-kolloids erfolgreich auf 4,7 nm (PDI 0,06) verringert.² Hierbei wird jedoch die Massenkonzentration des Kolloids um mehr als 70% (von 140 mg/L auf etwa 40 mg/L) reduziert. Zur Vermeidung von Massenverlusten wurde neben dem Ausgangskolloid ebenfalls die abzentrifugierte, das Grobgut enthaltende Fraktion bei der Laserfragmentierung des Kolloids eingesetzt. Durch die Laserfragmentierung konnte für beide Kolloide eine mittlere Partikelgröße von 4,0 nm (PDI 0,03) erzielt werden. Die Unabhängigkeit der Produktpartikelgröße zeugt von einer hohen Robustheit der Laserfragmentierungsmethode. Weiterführend werden deshalb im weiteren Projektverlauf unterschiedliche Kombination aus Laserablation, Zentrifugation und Fragmentierung aus Produktivitäts- und Wirtschaftlichkeitsaspekten zur Synthese der 4 nm großen Pt-NP untersucht.

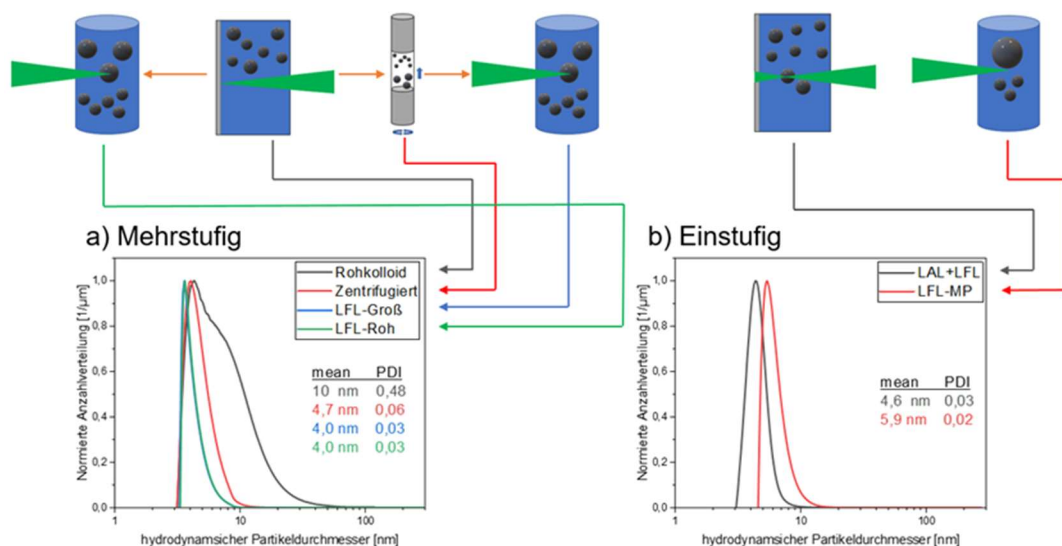


Abbildung 14: Anzahlgewichtete hydrodynamische Partikelgrößenverteilung für a) mehrstufige Prozesse (Rohkolloid, kleine Fraktion aus der Zentrifugation mittels Röhrenzentrifuge, Fragmentierung von Rohkolloid und großer Fraktion) und b) einstufige Prozesse (Kombination aus der Laserablation und Laserfragmentierung und die Fragmentierung von Mikropartikeln).

² S. Kohsakowski, F. Seiser, J.-P. Wiederrecht, S. Reichenberger, T. Vinnay, S. Barcikowski, G. Marzun, *Nanotechnology* **2020**, 31, 095603

Ergänzend zu den mehrstufigen Synthesen sind auch einstufige Ansätze verfolgt worden. Durch die Laserfragmentierung von Platin-Mikropartikeln (MP) ist ein Kolloid mit einer mittleren Partikelgröße von 5,9 nm (PDI 0,02) synthetisiert worden. Beim Betrieb der Laserablation unter Bedingungen, welche eine Überlagerung aus Laserablation und Fragmentierung erlauben (Reduktion der Partikelgröße bei gleichzeitiger Beibehaltung einer hohen Produktivität der Zielfraktion), konnte eine mittlere Partikelgröße von 4,6 nm (PDI 0,03) erreicht werden.³

Während einstufige Prozesse generell auf die gesamte Prozesskette gesehen eine potenziell höhere Produktivität im Vergleich zu mehrstufigen Prozessen erwarten lassen, liefern mehrstufige Prozesse bisher noch kleinere Partikelgrößen. Weiterführend wurde deshalb ebenfalls die Produktivität und Robustheit der betrachteten Syntheserouten untersucht. Ebenfalls wurde über das Projektziel hinausgehend erstmalig auch ein neuer 400 W UV-Hochleistungslaser verwendet, um die synthetisierten Pt Nanopartikel weiter zu aktivieren. Die Ergebnisse sind in einem im Anhang befindlichen und derzeit bei JPCC submitteten Studie eingereicht, wobei die UV-Laser Behandlung zu einer Verfünffachung der katalytischen Aktivität der Platinnanopartikel in der Brennstoffzellanwendung geführt hat.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit und der Produktivität der genutzten Synthesemethoden sind in Abbildung 15 zusammengefasst. Bei der Zentrifugation eines Rohkolloids wurden eine mittlere Partikelgröße von 4,9 nm und ein PDI von 0,06 erreicht. Die Reproduzierbarkeit der Methode erreicht eine Standardabweichung von knapp 3%. Durch die Fragmentierung der großen Fraktion, welche aus der Zentrifugation zurückgewonnen werden kann, konnte eine mittlere Partikelgröße von 4,0 nm, und ein PDI von 0,04 erzielt werden. Die Reproduzierbarkeit war in dem Fall mit knapp 8% Standardabweichung zwar immer noch hoch, jedoch am schlechtesten für die betrachteten Methoden. Die Fragmentierung von Pt-Mikropartikeln lieferte bei einer mittleren Partikelgröße von 5,9 nm und einem PDI von 0,04 die beste Reproduzierbarkeit mit weniger als 2%.

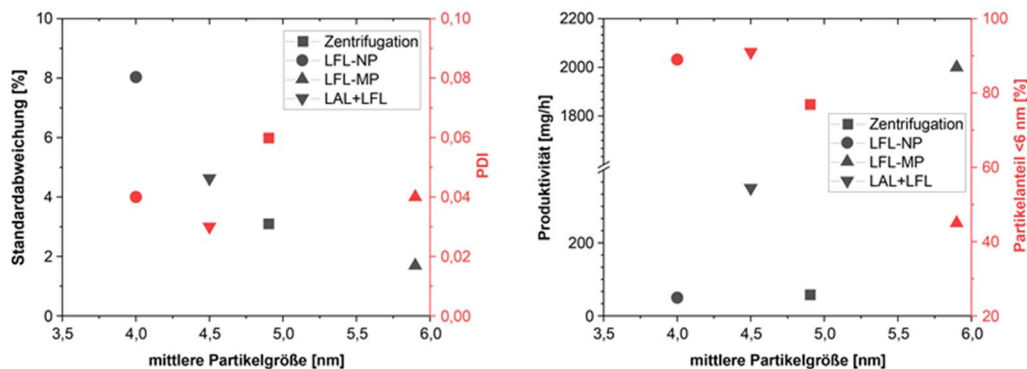


Abbildung 15: Darstellung der Reproduzierbarkeit (3 Wiederholungen) mit Betrachtung des PDIs (links) und der Produktivität unter Berücksichtigung des Partikelanteils unter 6 nm (rechts) der einzelnen Syntheserouten in Korrelation der mittleren Partikelgröße.

Bei der Kombination von Laserablation und Fragmentierung in einer einstufigen Synthese konnte eine mittlere Partikelgröße von 4,5 nm und ein PDI von 0,03 mit einer Standardabweichung von 4,5% dokumentiert werden. In Hinblick auf die Produktivität weisen die Zentrifugation mit 60 mg/h bzw. die Nanopartikelfragmentierung mit etwa 50 mg/h die mit Abstand geringste Produktivität der Nanopartikel kleiner 6 nm auf. Obwohl die Kombination aus Ablation und Fragmentierung zwar deutlich höhere Werte bei der Produktivität der Fraktion kleiner 6 nm aufweist, wird durch

³ S. Dittrich, S. Kohsadowski, B. Wittek, C. Hengst, B. Gökce, S. Barcikowski, S. Reichenberger, *Nanomaterials* **2020**, 10, 1582

die Fragmentierung der Mikropartikel die mit Abstand höchste Produktivität erreicht. Zudem kann diese Methode im kontinuierlichen Durchfluss praktisch ununterbrochen betrieben werden.

Zusammengefasst weisen alle Syntheserouten eine hohe Reproduzierbarkeit (<10% Abweichung) auf. Die Fragmentierung von Pt-Mikropulver weist dabei mit einer Abweichung von deutlich unter 3% die beste Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die höchste Produktivität der gewünschten Fraktion auf. Als vollkontinuierliches Verfahren eignet sich dieses Verfahren damit ideal zur down-stream Kopplung mit weiteren kontinuierlich betreibbaren Prozessierungsschritten (z.B. Trägerung und Sprühprozess).

Meilenstein 4: Mit der neuentwickelten Laserfragmentierung von Mikropartikeln steht im Projekt eine hochproduktive, reproduzierbare und down-stream koppelbare Synthese von Pt-NP mit einer Partikelgröße von 4-6 nm und einem Polydispersitätsindex (PDI) von weniger als 0,1 zur Verfügung.

Mit den Arbeiten von AP4 konnten in allen betrachteten laserbasierten Syntheserouten erfolgreich kolloidale Pt-NP mit einer Partikelgröße von 4-6 nm und einem PDI von weniger als 0,1 hergestellt werden. Durch Kombination der Laserablation mit der Fragmentierung in einer einstufigen Synthesemethode wurde der beste Kompromiss aus Produktivität, relevanten Partikelgrößenanteil und Reproduzierbarkeit gefunden. Im weiteren Projektverlauf könnte durch den erstmaligen Einsatz eines neuen 400 W Hochleistungslasersystem die Produktivität der Laserablations- und Laserfragmentierungsschritte (derzeit < 1 g/h) in den relevanten Gramm pro Stunde-Bereich gesteigert werden.

AP 5 Katalysatorentwicklung: Partikelabscheidung der aktiven Materialien auf die zerkleinerten Trägerpartikel (FE2)

Durchgeführte Arbeiten: Zur Bestimmung der maximalen „freiwilligen“ Beladung von Kohlenstoffträgerpartikeln mit den lasergenerierten Platinpartikeln (ohne thermische Nachbehandlung) wurden Beladungsreihen mit variierendem Pt-Anteil hergestellt. Dabei wurden initial die kolloidalen größenoptimierten Pt-NP aus AP4 und in Wasser dispergierter Kohlenstoffträger verwendet. Durch den pH-Wert wird eine Einstellung einer elektrostatischen Anziehung von entgegengesetzt geladenen Pt-NP und Trägermaterial erreicht.⁴ Bei korrekter Wahl des pH-Werts zwischen den isoelektrischen Punkten wird somit eine quantitative Adsorption der Nanopartikel auf dem Kohlenstoffmaterial ermöglicht. Der Pt-Anteil wurde in Schritten von 10 wt% im Bereich von 30 bis 70 wt% eingestellt. Nach Sedimentation der mit den Platinpartikeln beladenen Kohlenstoffträger wurde der wässrige Überstand mittels UV/Vis-Spektroskopie analysiert, um aus der eingesetzten und der verbleibenden Konzentration an Platin (~ zur Extinktion bei 300 nm⁵) die Effizienz der Platinadsorption am Kohlenstoff zu bestimmen. Anhand der hydrodynamischen Partikelgröße aus AP4, Annahme einer Monolage aus kugelförmigen Platinpartikeln auf dem Trägermaterial und bekannter BET-Oberfläche des Trägers, ist zudem die katalytisch relevante Oberflächenbeladung bestimmt worden.⁵ Zur Kopplung der Lasersynthese (AP3) und der Kohlenstoffzerkleinerung (AP2) war die Trägerungsmethode auf Isopropanol-Wassergemische zu übertragen. Hierzu wurde der Isopropanolanteil während der Trägerung graduell variiert. Bei allen untersuchten Trägerungsexperimenten wurde die Überstandsanalytik mittels der UV/Vis-Spektroskopie durchgeführt. Dadurch kann auf die verbleibende Konzentration an Platin (~ zur Extinktion bei 300 nm) und die Adsorptionseffizienz zurückgeschlossen werden.

Erzielte Ergebnisse: Im Modellsystem Pt-NP auf unbehandeltem Kohlenstoff konnte im wässrigen System erfolgreich eine quantitative Adsorption des Platins auf dem Kohlenstoffträger (Trägerungseffizienz >95%) bei einer Massenbeladung von über 60% erzielt werden (siehe Abbildung 16). Bei einer Effektivbeladung von 66 wt% beträgt die Oberflächenbeladung bereits 91%, womit die betrachteten nominellen Massenbeladungen bereits den praxisrelevanten Bereich abbilden. Kohlenstoffe mit sukzessive zunehmender Beladung an Platinnanopartikeln gleicher Größe stehen **FE4** somit zum Aufbau von gradierten Schichten zur Verfügung.

Meilenstein 5: Trägerung der Pt-NP auf nasszerkleinerten Kohlenstoffträgern in isopropanolhaltigen, wässrigen Dispersionen mit Massenbeladungen von 20 wt% möglich.

Im Rahmen der Arbeiten zu AP5 sind entsprechend Beladungsreihen mit über 60 wt% Pt verfügbar und eine Übertragung auf Isopropanol-Wasser-Gemische sowie nasszerkleinerte Kohlenstoffträger erfolgte im weiteren Projektverlauf.

⁴ G. Marzun, C. Streich, S. Jendrzey, S. Barcikowski, P. Wagener, *Langmuir* **2014**, 11928-11936

⁵ M. Carmo, A.R. dos Santos, J.G.R. Poco, M. Linardi, J. Power Sources **2007**, 173, 860-866

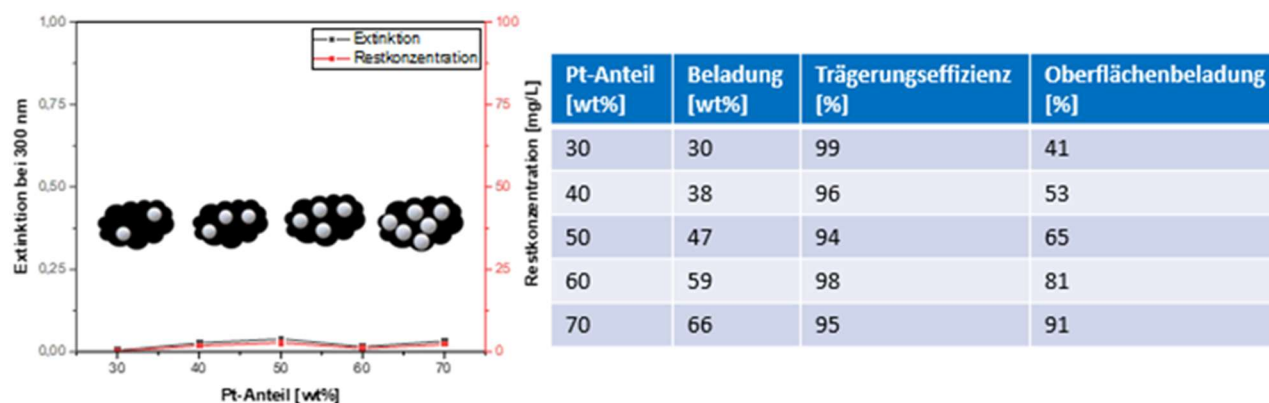


Abbildung 16: Extinktion bei 300 nm und Restkonzentration bei variierendem Pt-Anteil (links) und tabellarische Darstellung der erzielten Beladung, Trägerungseffizienz und berechneten Oberflächenbeladung bei variierendem Pt-Anteil von 30 bis 70 wt% (rechts).

Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse zur Untersuchung der Trägerung von Pt-NP auf Kohlenstoff in nicht-wässrigen Medien sind in Abbildung 17 dargestellt. Bei der Variation des Isopropanolanteils konnte festgestellt werden, dass die Trägerung von Pt-NP auf Kohlenstoff über ein weites Mischungsverhältnis von Wasser und Isopropanol erfolgreich umsetzbar ist. Jedoch zeigen die Untersuchungen auch, dass die Sedimentation des Pt/C-Katalysators maßgeblich durch Isopropanol beeinflusst wird. In wässriger Umgebung betrug die Sedimentationszeit des Katalysators (ohne Zentrifugation also bei 1G) ca. einen Tag, wohingegen sich diese bei Isopropanol-Wassergemischen auf bis zu 15 Tage erhöhte. Bei der Variation des Platinanteils konnte gezeigt werden, dass bis zu einer Massenbeladung von 50wt% eine quantitative Adsorption von über 90% des Platins abläuft. Für 60wt% und 70wt% beträgt die Adsorptionseffizienz 75% respektive ca. 50%. Weiterhin konnten Pt/C-Katalysatoren mit 40wt% auf nasszerkleinerten Kohlenstoffmaterialien erfolgreich hergestellt werden.

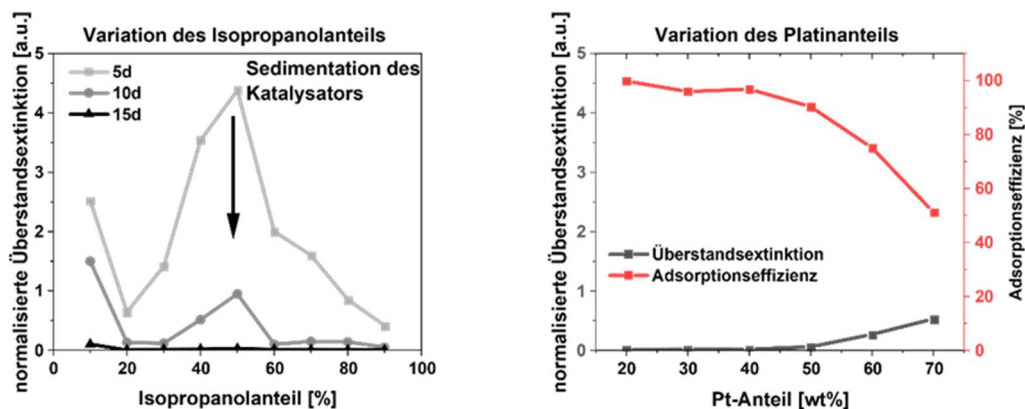


Abbildung 17: Variation des Isopropanolanteils zwischen 10 und 90% für eine Massenbeladung von 20wt% Pt (links) und Variation des Platinanteils zwischen 20 und 70wt% bei einem Isopropanolanteil von 20vol% (rechts) bei der Trägerung in nicht-wässrigen Medien in Zusammenhang mit der normalisierten Überstandsextinktion.

Im Rahmen der Arbeiten zu AP5 konnte die bislang wasserbasierte Trägerungsmethode auf Isopropanol-Wassergemische erfolgreich übertragen werden. Zudem ist die Trägerung von Pt-NP auf nasszerkleinerten Kohlenstoffträgern mit 40wt% möglich.

Meilenstein 5: Trägerung der Pt-NP auf nasszerkleinerten Kohlenstoffträgern in isopropanolhaltigen, wässrigen Dispersionen mit Massenbeladungen von 20 wt% ist erfolgreich umgesetzt worden.

AP 6 Charakterisierung der Katalysatorsysteme (alle FE)

Durchgeführte Arbeiten: Zur Bewertung der Homogenität der PtNP-Verteilung auf den Kohlenstoffnanopartikeln, die durch NPM dispergiert wurden, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Darüber hinaus wurde die spezifische Oberfläche durch Stickstoffadsorption bestimmt. Die Stabilitätsuntersuchungen der Suspensionen erfolgten mittels analytischer Zentrifugation, wobei die Ergebnisse anhand von Transmissionsdaten ausgewertet wurden.

Erzielte Ergebnisse: In der vorliegenden Abbildung 18 sind in TEM-Aufnahmen sowohl Agglomerate als auch Aggregate von Pt-Partikeln zu erkennen, was zu einer inhomogenen Verteilung von Platin auf den Trägerpartikeln führt.

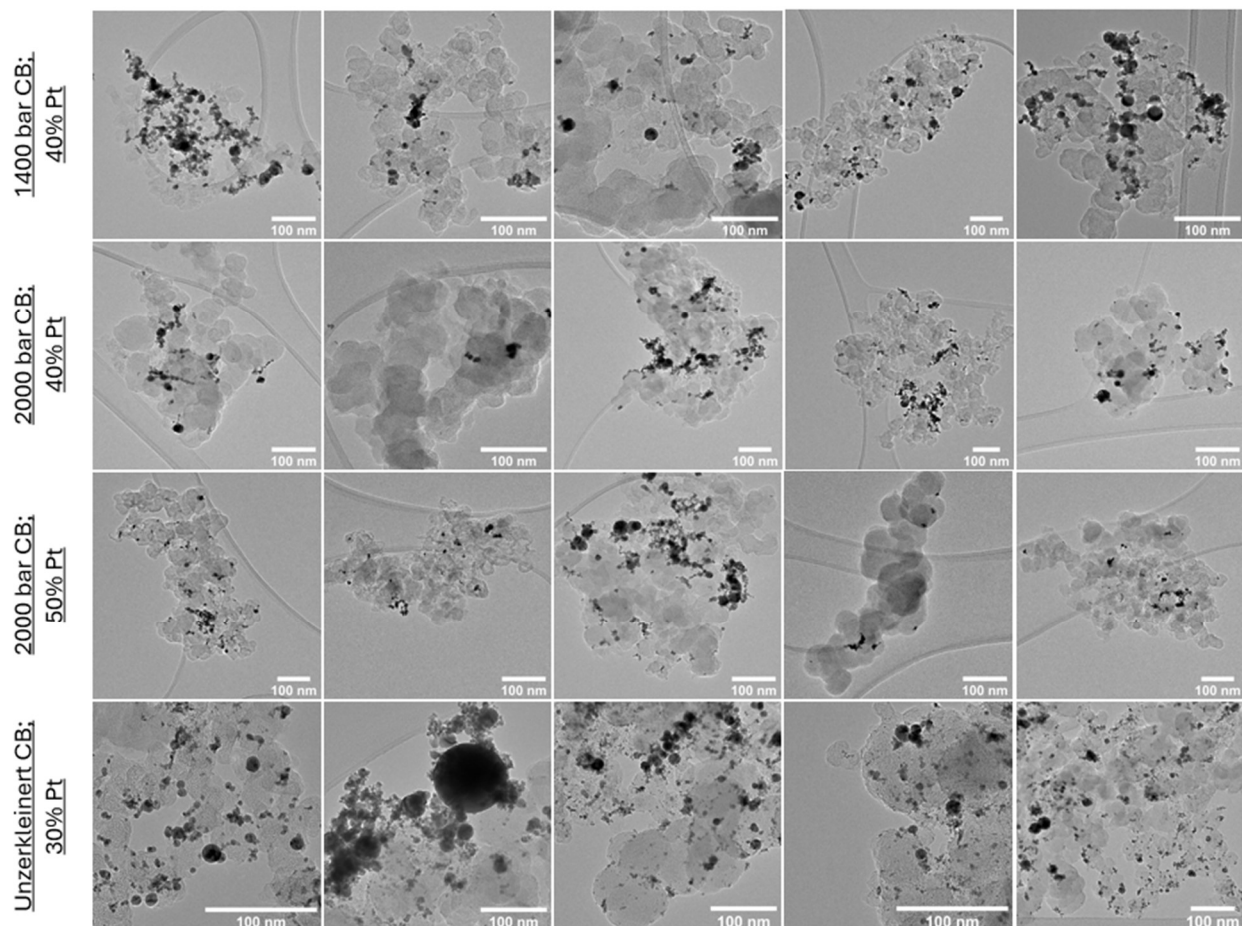


Abbildung 18: TEM-Aufnahmen der hergestellten Platin/Kohlenstoff-Katalysatoren, bei denen der Kohlenstoff mittels NPM zerkleinert und mit PtNP geträgert wurde.

In Abbildung 19 ist zu beobachten, dass mit steigender Platinbeladung auf Kohlenstoff eine Verringerung der spezifischen Oberfläche einhergeht. Darüber hinaus zeigen die Kohlenstoffpartikeln, welche zuvor mit der NPM dispergiert wurden, und mit 40% und 50% Pt beladen wurden die geringste Oberfläche (Abbildung 19). Dieser Effekt resultiert aus der Agglomeration und Aggregation von Platinpartikeln, die die Poren blockieren und somit zu einer Abnahme der gesamten Oberfläche führen. Ein weiterer Faktor, der zur Abnahme der Oberfläche führt, ist die Agglomeration und Aggregation von Kohlenstoffpartikeln, die mit der NPM behandelt wurden.

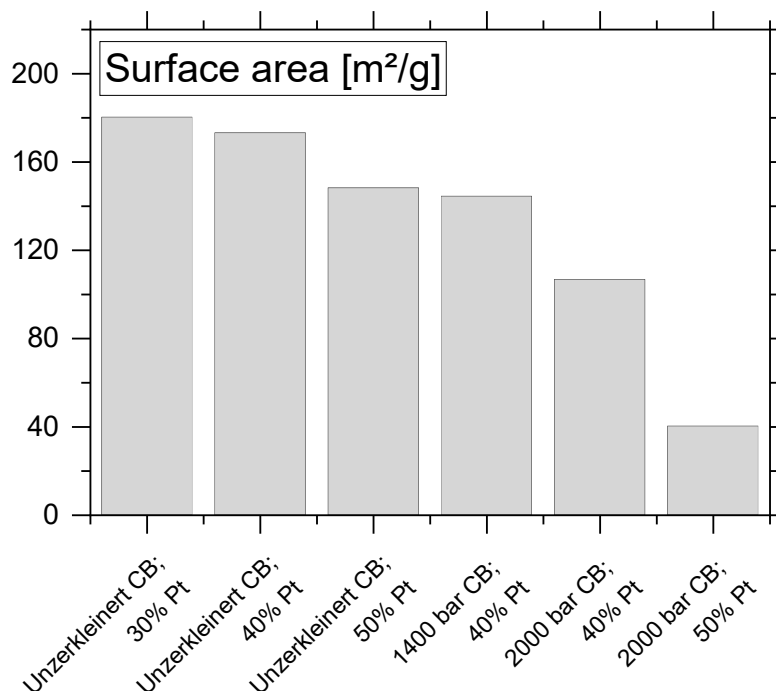


Abbildung 19: Spezifische Oberfläche (Stickstoffsorption) der hergestellten Katalysatoren mit 30%, 40% und 50% Platin.

In Abbildung 20 zeigt sich, dass alle Tinten äußerst stabil gegenüber Agglomeration sind und auch nach 15 Stunden keinerlei Sedimentationseffekte aufweisen.

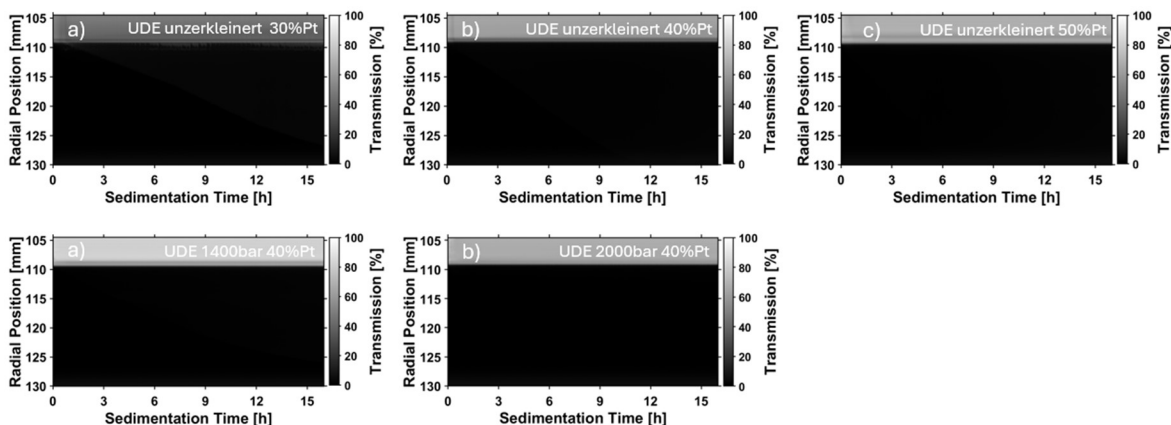


Abbildung 20: Tintenstabilität von Platin/Kohlenstoff-Katalysatoren

Meilenstein M6: Die Standardprozeduren zur einfachen (Verteilung der PtNP auf den Kohlenstoff, Partikelgröße) und fortgeschrittenen Charakterisierung (Oberflächenoxidation, Tintenstabilität, spezifische Oberfläche) liegen vor und sind in der Parameterdatenbank berücksichtigt.

AP 7 Ex situ-Charakterisierung der Katalysatoren (FE1, FE4)

Durchgeführte Arbeiten: Die mittels Nassprallmühle (NPM) bei verschiedenen Drücken zerkleinerten Ruße wurden hinsichtlich des isoelektrischen Punktes (pH_{IEP}) untersucht, um mögliche chemische Modifikationen (z.B. Oxidation) zu identifizieren. Weiterhin wurde die elektrische Leitfähigkeit sowie die Porosität von kommerziellem (Tanaka, 40 wt.% Pt) und selbsthergestelltem Pt/C-Katalysator (Vulkan XC72R, unzerkleinert, 40 wt.% Pt) untersucht (3-fach Messung). Des Weiteren wurden die selbsthergestellten Katalysatoren mittels elektrochemischer Messungen an der RDE hinsichtlich katalytischer Aktivität vermessen.

Erzielte Ergebnisse: Abbildung 21 zeigt die pH_{IEP} -Werte in Abhängigkeit von Druck und Zeit im Rahmen der Ruß-Zerkleinerung mittels NPM. Die ursprünglich basische Oberfläche der Ruße wird durch die NPM-Behandlung bei 1000 und 1400 bar bis zu einer Zerkleinerungszeit von 125 min nicht verändert.

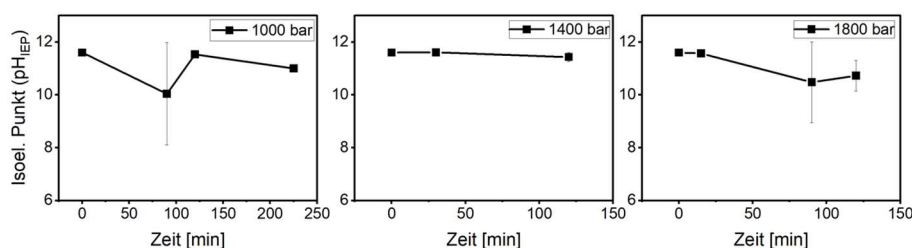


Abbildung 21: Einfluss von Druck und Zeit im Rahmen der Ruß-Zerkleinerung mittels NPM auf den pH_{IEP} .

Lediglich Zerkleinerungszeiten von 250 min bei 1000 bar verringern den pH_{IEP} leicht. Ebenso führt eine Zerkleinerung bei höherem Druck (1800 bar) nach ca. 100 min zu einer geringfügigen Absenkung des pH_{IEP} . Ursache hierfür könnte eine leichte Oxidation der Oberfläche sein, bedingt durch höhere lokale Temperaturen und den gesteigerten Druck.

Einer der neuartigen, selbsthergestellten Pt/C-Katalysatoren (Vulkan XC72R, unzerkleinert, 40 wt.% Pt) wurde hinsichtlich seiner elektrischen Leitfähigkeit und Porosität bei einem Anpressdruck von 100 N/cm² in der Pulverleitfähigkeitsmesszelle (PLMZ) charakterisiert und mit der kommerziellen Referenz verglichen. Beide Katalysatoren weisen eine vergleichbare Schichtporosität von ca. 70 % auf (Abbildung 22 a). Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit übertrifft der selbsthergestellte Pt/C-Katalysator mit ca. $2,3 \pm 0,17$ S/cm den kommerziellen Katalysator ($1,75 \pm 0,07$ S/cm).

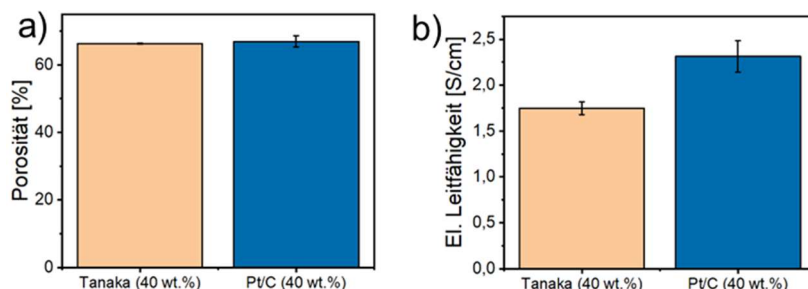


Abbildung 22: Schichtporosität (a) und elektrische Leitfähigkeit (b) von kommerziellem und selbst hergestelltem Pt/C-Katalysator.

Zur ex situ Bewertung der katalytischen Aktivität der selbsthergestellten Katalysatoren wurden diese hinsichtlich der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) und der massenspezifischen ORR-Aktivität (MA) untersucht (siehe Abbildung 23).

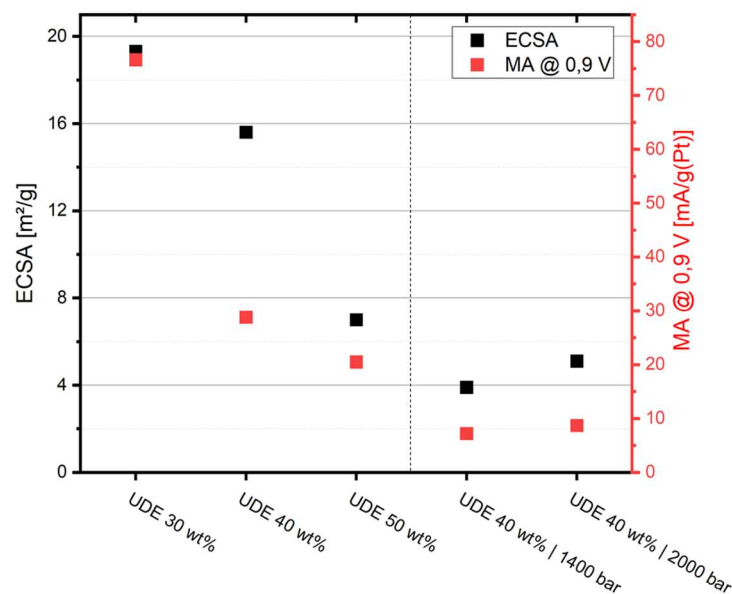


Abbildung 23: Elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) und massenspezifische ORR-Aktivität (MA) für die selbsthergestellten Katalysatoren mit Massenbeladungen von 30 bis 50 %. Es wurde ebenfalls ein Katalysator untersucht, bei welchem die Trägerung von Pt (40 wt%) nach der Zerkleinerung des Rußes bei 1400 bzw. 2000 bar mittels NPM erfolgt.

Mit zunehmender Pt-Massenbeladung von 30 bis auf 50 wt% zeigt sich sowohl eine signifikante Abnahme der ECSA als auch der MA. Dies könnte möglicherweise auf eine ausgeprägtere Agglomeration der Pt-NP im Rahmen der Trägerung bei höheren Beladungen zurückzuführen sein. Des Weiteren wurden zwei Katalysator untersucht, bei welchen die Trägerung von Pt (40 wt%) nach der Zerkleinerung des Rußes bei 1400 bzw. 2000 bar mittels NPM erfolgte. Im Vergleich zum Katalysator mit 40 wt.% Pt auf unzerkleinertem Ruß („UDE 40 wt%“) ist bei den Katalysatoren auf Basis zerkleinerter Ruß eine deutliche ECSA- und MA-Reduktion zu erkennen. Basieren auf den TEM-Daten (siehe Abbildung 18) wird vermutet, dass die durch die Trägerpartikelzerkleinerung entstandenen Bruchkanten und Defekte ggf. attraktivere Adsorptionszentren für die Pt-NP darstellen, was wiederum zu einer lokal ausgeprägteren Agglomeration und somit zu einer Verringerung der zugänglichen P-Oberfläche führt.

M7: Methoden zur ex situ-Charakterisierung von trägerpartikelgrößenoptimierten Pt/C-Katalysatoren sind etabliert, Katalysatoren wurden ex situ charakterisiert und die Parameterdatenbank wurde hinsichtlich der entsprechenden Performancekennwerte erweitert (V3).

AP 8 In situ-Charakterisierung von CCMs und MEAs (FE1, FE4)

Durchgeführte Arbeiten: Mithilfe der selbsthergestellten Katalysatoren wurden separate bzw. kombinierte Gradierungen von Pt-Beladung und Trägerpartikelgröße durchgeführt. Hierzu wurden selbsthergestellte Katalysatoren mit einer Pt-Beladung von 30, 40 und 50 Gew.-% Pt auf unzerkleinertem Ruß eingesetzt, um analoge Pt-Beladung zu kommerziellen Katalysatoren untersuchen zu können. Weiterhin wurden selbsthergestellte Katalysatoren mit zerkleinerten Rußpartikeln (Zerkleinerung mittels NPM; „1400 bar“ => $d_{50} \sim 242$ nm und 2000 bar => $d_{50} \sim 191$ nm) eingesetzt.

Die im Antrag vorgesehene direkte Beschichtung der Membran mit Katalysator-tinten erwies sich im Rahmen von Versuchen mit kommerziellen Katalysatoren aufgrund der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der dünnen PEM (starke Quellung bei Kontakt mit Flüssigkeiten) als nicht zielführend. Folglich wurden direkte Beschichtungen mit den selbsthergestellten Katalysatoren aufgrund sehr limitierter Probenmengen nicht weiterverfolgt. Stattdessen wurden entsprechende Schichten über die indirekte Beschichtung unter Zuhilfenahme von Transferfolien hergestellt. Weiterhin wurden aufgrund der sehr geringen Probenmenge der selbsthergestellten Katalysatoren die in AP 2 identifizierten optimalen EW- und I/C-Werte zur Herstellung der (un)gradierten Schichten genutzt.

Erzielte Ergebnisse: Auf Basis der selbsthergestellten Katalysatoren mit Pt-Massenbeladungen von 30, 40 und 50 % wurden zunächst ungradierte Katalysatorschichten hergestellt (siehe Abbildung 24 a).

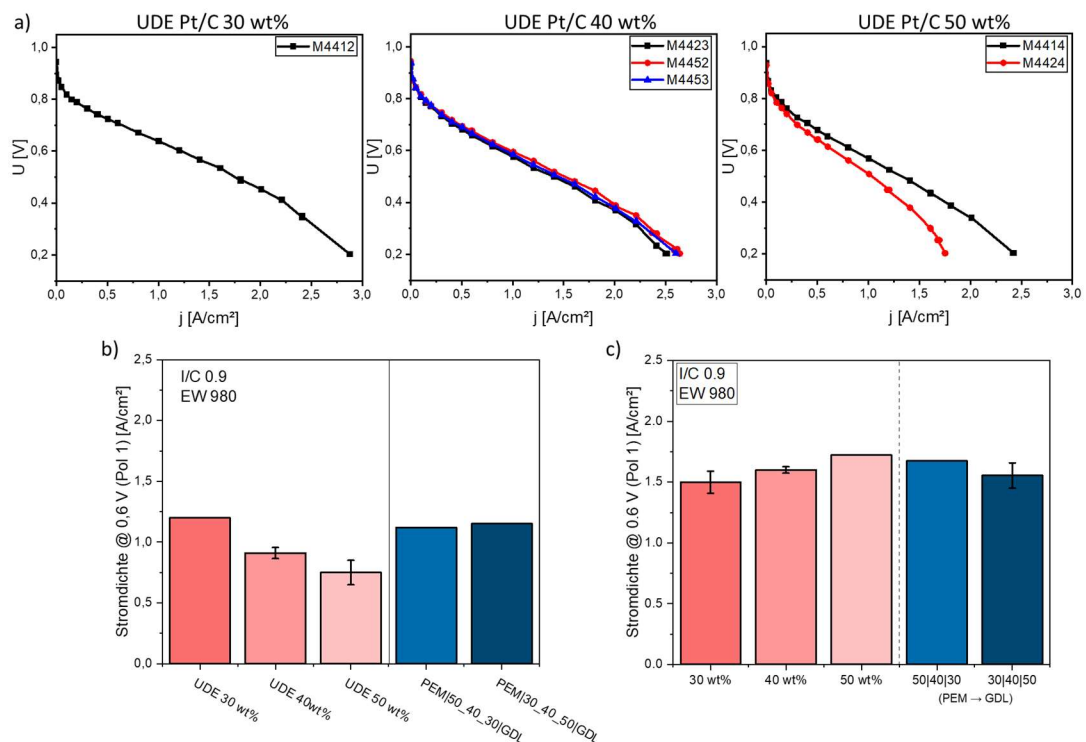


Abbildung 24: Kennlinien von gradierten Katalysatorschicht auf Basis der selbsthergestellten Katalysatoren mit Pt-Massenbeladungen von 30, 40 und 50 % (a). Stromdichten bei 0,6 V von ungradierten (rot) bzw. gradierten (blau) Katalysatorschicht auf Basis der selbsthergestellten (b) und kommerziellen (c) Katalysatoren.

Mit zunehmender Pt-Massenbeladung zeigt sich hierbei eine abnehmende Stromdichte bei 0,6 V (b, rot). Diese Beobachtung entspricht dem entgegengesetzten Trend der kommerziellen

Katalysatoren (c, rot), bei welchen eine Performancesteigerung bei zunehmender Pt-Massenbeladung beobachtet werden kann.

Dies ist vermutlich auf die abnehmende intrinsische Aktivität der selbsthergestellten Katalysatoren zurückzuführen, welche bei den RDE Untersuchungen beobachtet (siehe Abbildung 23) und auf eine ausgeprägtere Agglomeration und somit auch eine verringerte aktive Oberfläche zurückgeführt wurde.

Im weiteren Projektverlauf wurden die selbsthergestellten Katalysatoren für die Gradierung der Pt-Massenbeladung herangezogen, wobei zwei verschiedene Gradienten untersucht wurden: von der Membran zu GDL abnehmende (PEM|50_40_30|GDL) bzw. zunehmende (PEM|30_40_50|GDL) Pt-Beladung (siehe Abbildung 24 b, blau). Unabhängig von der Ausrichtung des Gradientens zeigt sich bei beiden Proben eine ähnliche Stromdichte bei 0,6 V, welche vergleichbar mit der Leistung der „ungradierten UDE 30 wt%“-Probe ist. Ein Einfluss der Gradierung der Pt-Massenbeladung konnte bei den selbsthergestellten Katalysatoren somit nicht festgestellt werden. Vielmehr scheint es, dass die Leistung der gradierten Katalysatorschicht durch die Leistung der aktivsten Teilschicht („UDE 30 wt%“) bestimmt wird, unabhängig von der Position der Teilschicht innerhalb der CCM.

Zur Untersuchung des Einflusses der Porengröße innerhalb der CCM, wurde die Partikelgröße des Trägermaterials (Ruß) im Rahmen des Projektes variiert. Dazu wurden die kommerziellen Rußpartikel vor der Pt-Beladung mittels NPM zerkleinert (siehe AP 3).

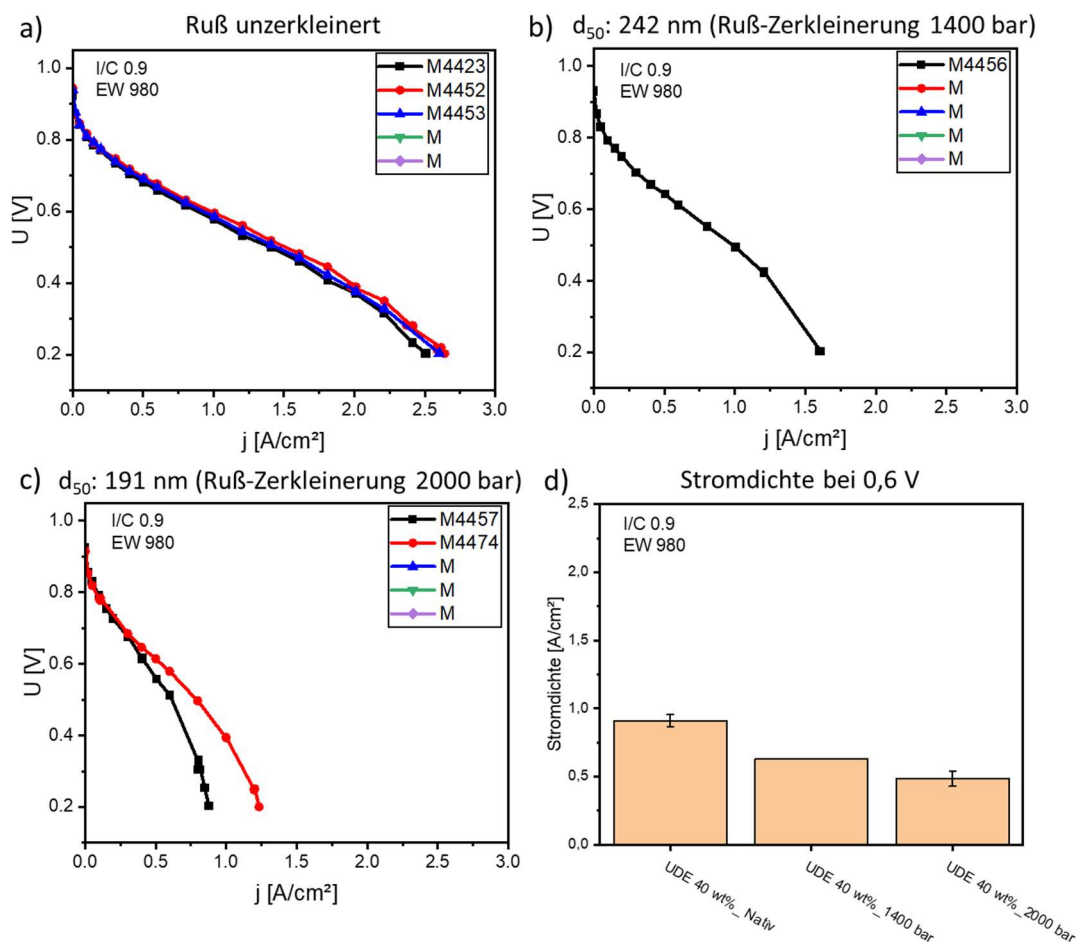


Abbildung 25: Polarisationskurven (a-c) sowie Stromdichte bei 0,6 V der ungradierten Schichten mit Pt/C-Katalysatoren auf Basis (un)zerkleinerter Ruße.

Die Zerkleinerung des Ausgangsmaterials ($d_{50} \sim 305$ nm) bei 1400 bzw. 2000 bar führte hierbei zu Partikelgrößen von ca. 242 bzw. 191 nm. Die Polarisationskurven der ungradierten Schichten sind in Abbildung 25 dargestellt. Es zeigt sich eine Verringerung der Performance mit abnehmender Trägerpartikelgröße. Die kann einerseits auf die deutlich verminderte Aktivität der Pt/C-Katalysatoren mit zerkleinerten Trägerpartikeln zurückgeführt werden, welche bei den ex situ RDE-Untersuchungen beobachtet wurde (Abbildung 23) und auf eine ausgeprägtere Agglomeration der Pt-NP zurückgeführt werden könnte. Zusätzlich zeigt die Katalysatorschicht mit einer Trägerpartikelgröße von ca. 191 nm einen deutlicheren Abfall der Polarisationskurve bei höheren Stromdichten, was auf eine stärkere Massentransportlimitierung hindeutet. Dies kann wiederum auf zu geringe Porendurchmesser (durch kleiner Trägerpartikelgrößen) zurückgeführt werden, was zu Limitierungen hinsichtlich der Versorgung mit Eduktgas und des Abtransports von Produktwasser führen kann.

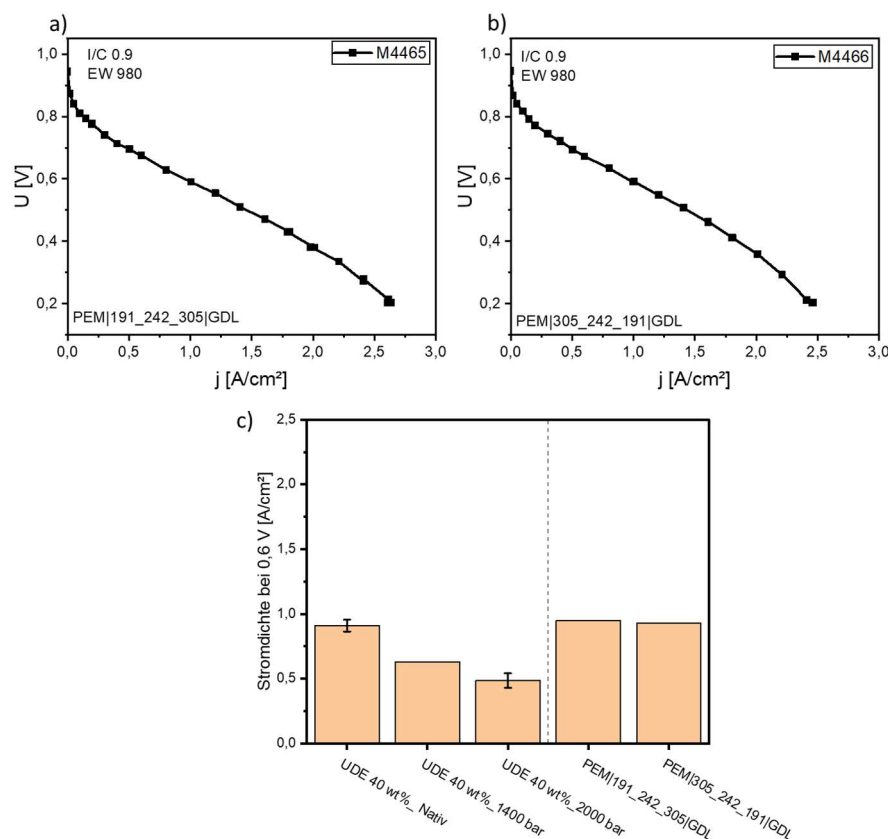


Abbildung 26: Polarisationskurven (a-b) sowie Stromdichte bei 0,6 V der gradierten Schichten mit Pt/C-Katalysatoren auf Basis (un)zerkleinerter Ruße.

Eine Verringerung der Trägerpartikel (Porengröße) erweist sich für den Einsatz von ungradierten Schichten somit als nicht zielführend. Zur Untersuchung der Hypothese, ob sich eine Gradierung der Porengrößenverteilung von der GDL (größere Poren) zu PEM (kleine Poren) positiv auf die CCM-Performance auswirkt, wurde eine Gradierung (PEM|191|242|305|GDL; Zahlenwerte geben die d_{50} -Werte der jeweiligen Teilschicht an; siehe Abbildung 25 a) und eine entsprechende Anti-Gradierung (PEM|305|242|191|GDL; b) untersucht. Unabhängig von der Richtung des Gradientens zeigt sich bei beiden Proben eine ähnliche Stromdichte bei 0,6 V, welche vergleichbar mit der Leistung der ungradierten CCM mit unzerkleinertem Pt/C-Katalysator ist („UDE 40wt.%_nativ“). Ein Einfluss der Gradierung der Rußpartikelgröße (Porengröße) konnte mithilfe der selbsthergestellten Katalysatoren somit nicht festgestellt werden. Bei den selbsthergestellten Katalysatoren zeigt sich hier erneut, dass die Leistung der gradierten

Katalysatorschicht durch die Leistung der aktivsten Teilschicht („UDE 40wt.%_nativ“) bestimmt wird, unabhängig von der Position der Teilschichten mit den zerkleinerten Rußpartikeln innerhalb der CCM. Eine weiterführende Kombination aus gleichzeitiger Gradierung von Pt-Massenbeladung und Trägerpartikelgröße auf Basis der selbsthergestellten Katalysatoren wurde aufgrund der vorherigen Ergebnisse zu den Einzelgradierungen nicht verfolgt. Zudem zeigte eine ungradierte Katalysatorschicht basierend auf einem Pt/C-Katalysator aus zerkleinertem Träger (d_{50} : ~ 191 nm) und einer Pt-Massenbeladung von 50 wt.% nahezu keine Leistung mehr (siehe Anhang Abbildung 27). Die schlechte Performance dieses Katalysators kann hierbei vermutlich auf eine ausgeprägtere Pt-NP-Agglomeration bedingt durch eine höhere Pt-Massenbeladung im Zusammenspiel mit einer bevorzugten Adsorption an Bruchkanten und Defekten des zerkleinerten Trägers sowie auf zu geringe Porendurchmesser, welche Massentransportlimitierungen hervorrufen können, zurückgeführt werden.

Zusammenfassend konnten somit basierend auf den umfangreichen elektrochemischen Untersuchungen zu kommerziellen und selbsthergestellten Katalysatoren bezüglich der Optimierung von (un)gradierten Katalysatorschichten hinsichtlich I/C-Verhältnis, EW, Trägerpartikelgröße/Porengröße und Pt-Beladung (AP 2 und AP 8), entsprechende Empfehlungen für das zukünftige MEA-Design abgeleitet werden (**M8**).

2. Verwendung der Zuwendungen 2020, 2021, 2022, 2023

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

Personalausgaben 2020 - 2023		
Forschungseinrichtung	Geplantes Personal	Eingesetztes Personal
FE1 (ZBT)	HPA-A: 157.250,71 €	HPA-A: 154.351,66 €
FE2 (UDE-TCI)	HPA-A: 155.620,82 €	HPA-A: 164.412,99 €
FE4 (UDE-PST)	HPA-A: 150.450,00 €	HPA-A: 121.594,67 €

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

FE1 (ZBT): Keine

FE2 (UDE-TCI): 34.510,00 € (Hochleistungspumpeinheit und Frequenzverdoppler-Modul)

FE4 (UDE-PST): 44.620,00 € (Nasszerkleinerungsmühle). Es fielen hierbei hohe Zollgebühren an, die so nicht berücksichtigt waren. Die Kosten der Beschaffung betrugen 52.739,06 €.

- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

FE1 (ZBT): Keine beantragt

FE2 (UDE-TCI): Keine beantragt

FE4 (UDE-PST): 2.000 € für TEM-Messungen - Servicebetrieb durch UDE-Personal

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungseinrichtungen entsprechen innerhalb des Zeitraums der Berichterstattung dem begutachteten und bewilligten Forschungsantrag und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

3. Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse, insbesondere für KMU

Das Projekt TraGraKat bietet eine Vielzahl von wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Vorteilen, insbesondere für kleine und mittlere Unternehmen (KMU) im Bereich der Brennstoffzellentechnologie.

Im Rahmen des Projektes wurde erfolgreich gezeigt, dass durch die gepulste Laserablation in Flüssigkeit (PLAL), den Einsatz einer Nasssprall-Mühle und die maßgeschneiderte Elektrodenentwicklung vielversprechende und leistungsstarke Pt/C-Katalysatoren sowie neuartige hinsichtlich Trägerpartikelgröße (Porengröße) und Pt-Belegung gradierte CCMs für die PEMFC-Anwendung hergestellt werden konnten.

Im Laufe des Projektes ermöglichte die PLAL die auf den g/h-Maßstab skalierte Synthese von monodispersen Pt-NP (mittlere Partikelgröße von 4 nm). Diese konnten erfolgreich auf den Trägermaterialien adsorbiert werden Katalysatorserien mit unterschiedlicher Trägerpartikelgröße (aus Nasssprallmühle) und Pt-Beladung herzustellen (vor allem Letzteres führt bei nasschemischen Prozessen häufig zu verschiedenen NP-Größen). Ebenso wurde über den Projektplan hinausgehend eine UV-Laser-basierte Nachbehandlungsmethode der Pt-Katalysatoren etabliert, welche zu einer signifikanten Aktivitätssteigerung der laserbehandelten Katalysatoren führte.

Die Nasssprahl-Mühle erwies sich im Rahmen des Projektes als effizientes Werkzeug, um die Trägerpartikel zu zerkleinern bzw. eine kontinuierliche Dispergierung von Brennstoffzellen-Tinten zu realisieren. Insbesondere im Bereich der Dispergierung wurden vielversprechende Ergebnisse erzielt. Im Bereich der Zerkleinerung wurde deutlich, dass mittlere Drücke eingesetzt und insbesondere Reagglomeration verhindert werden muss. Bei der Trägerung stellt die gleichmäßige Verteilung der Pt Nanopartikel auf der Rußoberfläche eine große Herausforderung dar. Die gewonnen Erkenntnisse haben das Verständnis sowohl bzgl. der Prozessierung in größerem Maßstab als auch bzgl. des Katalysatorpartikeldesigns entscheidend vorangebracht. Durch die gezielte Tintenentwicklung (Optimierung bzgl. I/C, EW und Pt-Belegung) mit kommerziellen und selbsthergestellten lasergenerierten Pt/C-Katalysatoren konnten performante Katalysatorschichten entwickelt und die Abhängigkeiten der Tintenparameter untereinander grundlegend untersucht werden. Durch die Erweiterung dieser Untersuchungen auf gradierte Katalysatorschichten konnte für kommerzielle Katalysatoren schlussendlich eine Leistungssteigerung von ca. 26 % und somit eine deutlich gesteigerte Pt-Ausnutzung im Vergleich zu ungradierten Schichten erzielt werden. Die Steigerung der Pt-Ausnutzung stellt derzeit eine der zentralen Herausforderungen hinsichtlich einer breiten Kommerzialisierung der PEMFC dar und ist für einen ressourcenschonenden, materialsparenden sowie nachhaltigen Einsatz der Katalysatoren unumgänglich.

Die im Projekt verfolgte Entwicklung von neuartigen und kosteneffizienten PEM-Brennstoffzellenkomponenten kommt vor allem kleineren und mittleren Unternehmen (LUM, Carl Padberg Zentrifugenbau, Nanonium, Laufenberg, usw.) oder neu zu gründenden Unternehmen zu Gute, da eine schnelle Kommerzialisierung radikaler technologischer Fortschritte durch diese schneller erfolgen und somit eine zeitnahe Vermarktung neuer Produkte realisiert werden kann. Des Weiteren konnten die beteiligten KMU ihr technologisches Know-how durch die Nutzung von Laserablations- und Nassmahltechnologien erweitern und ihre Innovationsfähigkeit stärken, was ihnen ebenfalls hilft, auf dem Markt wettbewerbsfähig zu bleiben und neue Geschäftsmöglichkeiten zu erschließen.

Ferner birgt die Übertragung der Projektergebnisse zur maßgeschneiderten Elektrodenentwicklung inkl. Gradierungen auf den Bereich der Elektrolyse-Elektroden großes Potential für KMU aus dem Feld der CCM-/MEA-Fertigung im Elektrolyse-Segment.

Da KMU generell deutlich flexibler auf solche neuartigen Entwicklungen und Technologien reagieren können, sind diese ein besonders großer Nutznießer der in diesem Vorhaben erzielten Erkenntnisse. Hierbei profitieren neben CCM/MEA-Produzenten sowohl für die Brennstoffzelle als auch für die Elektrolyse, ebenfalls Herstellern von Elektrokatalysatoren und Unternehmen aus dem Bereich der Laserverfahrenstechnik und Dispergiertechnik.

4. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Geplante und bereits durchgeführte Transfermaßnahmen (2020-2023)

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum / Zeitraum
Vortrag oder Poster, Präsentation auf Fachtagungen	Vorstellung der aktuellen Forschungsergebnisse	54./ 55. Jahrestreffen dt. Katalytiker (Weimar), FC ³ Fuel Cell Conference, International Congress on Catalysis	2022, 2023
Vortrag mit Katalysatoren (Versuchsmustern, CCM), Präsentation	Präsentation von Versuchsmustern vor der Fachöffentlichkeit	AiF Brennstoffzellen- Allianz, ZBT, Duisburg	2022, 2023
Vortrag	Vorstellung der aktuellen Forschungsergebnisse	NRW-Nanokonferenz	April 2022
Veröffentlichung in Fachzeitschriften	Information einer breiten Fachöffentlichkeit	J. of Pow. Sourc., Fuel Cell Bulletin, Langmuir, J. of Colloid and Interface Sc., Appl. Surf. Sc.	2022
Präsentation der Ergebnisse auf einer Konferenz	Information einer breiten Fachöffentlichkeit	World Hydrog. Ener. Conf., FC ³ Fuel Cell Conference, NANO 2022 Conference, 9th World Congress on Particle Technology	2022
Regelmäßiger Austausch mit den assoz. Industriepartnern und unter den FS	Enge Zusammenarbeit mit Partnern (u.a. Laufenberg, Heraeus, LUM, Anton Paar, CEPA)	Telefonaustausch/Videokonferenz mit Industriepartnern	alle 4-5 Monate
Regelmäßiger Austausch unter den FS	Enge Zusammenarbeit zwischen den Partnern	regelmäßige interne Treffen ZBT/UDE sowie Telefonaustausch	Monatlich
KickOff-Meeting mit PBA	Direkter Austausch	Virtuell	08.03.2021
1. Treffen des PBA	Direkter Austausch	Virtuell	14.12.2021
Betreuung von Promotionen	Ergebnisverwertung in der Lehre	UDE, ZBT	Über die gesamte Projektlaufzeit
CENIDE-Jahresfeier	Kurzpräsentation von Projektergebnissen	Virtuell	13.12.2021
ProcessNet-Fachgruppen (Mehrphasenströmungen, Zerkleinern und Klassieren, ...)	Poster von Projektergebnissen	Virtuell	Februar 2022
Internat. Conf. for Dispersion Analysis & Materials Test. 2022	Kurzpräsentation von Projektergebnissen	Virtuell	24./25.01.2022
2. Treffen des PBA	Direkter Austausch	Virtuell	10.08.2022
Aif-Tagung; Erfolge und Herausforderungen der Wasserstofftechnologie	Poster von Projektergebnissen	ZBT	21./22.09.2022
Präsentation der Ergebnisse auf einer Konferenz	Information einer breiten Fachöffentlichkeit	World Hydrog. Ener. Conf., FC ³ Fuel Cell Conference, NANO 2022 Conference, 9th World Congress on Particle Technology	Juni; Mai, September, 2022
Vortrag	Ergebnisvorstellung vor Fachleuten	The 24th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Hiroasaki, Japan	Juni 2023
Vortrag	Ergebnisvorstellung vor Fachleuten	Uni DUE, Anton Paar; Anwenderseminar Brennstoffzellen Batterien 2023	März 2023

5. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Während der Projektlaufzeit wurden verschiedene Transfermaßnahmen trotz der COVID-19-Pandemie von den Forschungseinrichtungen erfolgreich geplant und umgesetzt. Obwohl diverse Konferenzen aufgrund der Corona-Pandemie abgesagt oder verschoben wurden, konnten die Projektergebnisse auf nationalen Konferenzen, wie der NRW-Nanokonferenz 2022 und dem 54./55. Jahrestreffen deutscher Katalytiker in Weimar, sowie auf Workshops (Anwenderseminar Brennstoffzellen | Batterien 2023; Anwenderseminar Elektrolyse | Brennstoffzellen 2024) einem breiten nationalen Publikum präsentiert werden. Darüber hinaus wurden die Forschungsergebnisse auch auf verschiedenen internationalen Konferenzen vorgestellt (9th World Congress on Particle Technology; World Hydrog. Ener. Conf.; The 24th International Symposium on Laser Precision Microfabrication; Internat. Conf. for Dispersion Analysis & Materials Test. 2022). Auf diese Weise konnten die Ergebnisse einem nationalen und internationalen Fachpublikum zugänglich gemacht werden. Der Schwerpunkt lag darauf, Fachleuten in persönlichen Gesprächen die Hintergründe und Vorteile von gradierten Katalysatorschichten für Brennstoffzellen zu erläutern. Ebenso wurde die Bedeutung von lasergenerierten, größenoptimierten Nanopartikeln als Elektrokatalysatoren für Anwendungen in der PEMFC hervorgehoben und umfassende Einblicke in die Tintenentwicklung inklusive Stabilitätsanalysen und entsprechender Dispergierung mittels Nasssprall-Mühle vermittelt.

Die Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses wurden genutzt, um die im Rahmen des Vorhabens gewonnenen Erkenntnisse KMUs aus verschiedenen Industriezweigen vorzustellen, darunter Vertreter:innen aus den Bereichen der Katalysatorherstellung, Dispergiertechnik und -Analyse, CCM/MEA-Fertigung, Laserverfahrenstechnik, Nanopartikelherstellung und Verarbeitung von kolloidalen Nanomaterialien.

Zudem werden die Projektergebnisse zur akademischen Dissemination in die Lehre an der Universität Duisburg-Essen integriert, insbesondere in die Vorlesungen "Nanopartikel und Kolloide" und "Lasermaterialbearbeitung", "Rheologie und Rheometrie von Flüssigkeiten und Suspensionen" und "Formulierungs-, Druck- und Beschichtungstechnologien für partikuläre Produkte". Damit wurden Studierende sowohl an der Fakultät für Chemie als auch in den Ingenieurwissenschaften erreicht. Im Rahmen des Projekts wurden an der Universität Duisburg-Essen ebenfalls drei Dissertationen, eine Masterarbeit und eine Bachelorarbeit durchgeführt. ZBT und UDE verfolgen aufgrund ihrer gemeinnützigen Ausrichtung das Ziel, den Ergebnistransfer in die Industrie zu fördern und Kooperationen mit Anwendern der Projektergebnisse im Rahmen weiterer öffentlich geförderter Projekte anzustreben.

Die aktuelle Dringlichkeit, Fortschritte im Bereich der CCM-Fertigung für die Brennstoffzellentechnik im Schwerlast-Bereich aber auch für die Elektrolysetechnik (wie Steigerung der Leistung, verbesserte Edelmetall-Ausnutzung und erhöhte Alterungsstabilität) zu erzielen und einen entsprechenden Markthochlauf voranzutreiben, wird zunehmend sowohl von privaten als auch öffentlichen Akteuren vorangetrieben. Dies eröffnet die Möglichkeit einer schnellen Umsetzung der entsprechenden Projektergebnisse, auch im Hinblick darauf, dass Projekterkenntnisse auf die Elektrodenfertigung für die PEM-Elektrolyse übertragen werden können. Daher ist davon auszugehen, dass die industrielle Anwendbarkeit und Weiterentwicklung auch nach Abschluss des Projekts gewährleistet sein werden, insbesondere angesichts der gegenwärtigen Möglichkeiten der öffentlich geförderten Forschung und Entwicklung im Bereich der Brennstoffzellen- bzw. Elektrolysetechnik und des großen Interesses der Industrie.

6. Förderhinweis und Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz für die Förderung dieses IGF-Forschungsvorhabens mit der Fördernummer 21430 N. Dem projektbegleitenden Ausschuss sei für die Unterstützung und die wertvollen Hinweise aus den zahlreichen Diskussionen gedankt. Namentlich sind dies:

Michael Schäffler	Anton Paar Germany, 7360 Ostfildern
Thomas Vinnay	Carl Padberg Zentrifugenbau GmbH, 77933 Lahr
Pro. Dr.-Ing Daniel Eggerath	FMP Technology GmbH, 91058 Erlangen
Dr. Hans-Peter Hampicke	Hampa® Verbundtechnik, 51381 Leverkusen
Dr. Florian Eweiner	Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, 63450 Hanau
Prof. Dr. Gregor Luthe	itCoating GmbH, 48599 Gronau
Dr. Sebastian Kohnsowski	Laufenberg GmbH, 47839 Krefeld
Prof. Dietmar Lerche	LUM GmbH, 12489 Berlin
Dr. Friedrich Waag	Particular GmbH, 31303 Burgdorf
Dr. Marcus Lau	Trumpf GmbH+Co. KG, 71254 Ditzingen
Dr. Martin Rudolph	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 09599 Freiburg

7. Anhang

Wissensdatendanken

V0

Wissensdatenbank V0				
Literatur				
Förderlicher Ionomeranteil / Gradient	Anmerkung	DOI	hinzugefügt durch	Datum
40 20 wt-% Nafion	10 bzw. 50 wt-% Nafion (homogen) schlechtere Performance	10.1016/j.electacta.2015.01.028	TL	21.01.2021
40 30 wt-% Nafion	(I) Kalkulation: 35 wt-% -> Optimale für homogene Schicht gradierte Schicht: 30 40 wt-% Schicht => - 5 % U-Verlust Für	https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1753580	TL	21.01.2021
40 30 20 wt-% Nafion	(II) Experimentell: Gradient -> H ⁺ leitfähigkeit & Massentransport ↑ > gesteigerte "U-I Performance" (deutlich flacher) -	https://doi.org/10.1149/1.1904990	TL	21.01.2021
I/C: 2,0 -> 0,5 Nafion	Kalkulation: Durch Gradierung -> Zellstrom + 30 % (Anode) Bei Kathode hingegen kein großer Effekt	https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.069	TL	21.01.2021
I/C & Pt		https://doi.org/10.1002/aic.15826		
I/C		https://doi.org/10.1149/1.3143965		
ÄQ 850 vs 1050: Einfluss auf H ⁺ -Widerstand (PW) nur, wenn I/C < 0,8	PW unabhängig von Elektrodendicke & Pt-Beladung; aber abhängig von I/C Wenn I/C > 0,8: kein Einfluss von EW auf PW Zellspannung bei 850 W nur gesteigert, wenn I/C < 0,6	https://doi.org/10.1149/1.3435323	TL	25.01.2021
50 20 10 wt-% Pt	gradiert -> Leitungsdichte + ~ 20 %	https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.024	TL	21.01.2021

V1-3

Probe	Lösemittel	Ruß	Cycles	Konz. [Gew.%]	Druck [bar]	Q3 X10	Q3 X30	Q3 X50	Q3 X70	Q3 X90
1	Isopropanol	Vulcan XC72R	60	0,3	1000	98,94036	169,5916	242,5756	363,3612	515,2297
2	Isopropanol	Vulcan XC72R	60	0,3	1000	101,1719	184,0404	272,4856	392,8264	551,9672
3	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,3	1000	102,8506	200,031	281,6567	491,767	649,554
4	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,5	1000	90,34538	153,3373	209,8051	257,4653	403,1734
5	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,7	1000	99,90572	175,0375	238,2017	374,1751	733,0388
6	Isopropanol	Vulcan XC72R	240	0,3	1000	92,51209	162,2129	229,8903	306,5904	492,1977
7	Isopropanol	Vulcan XC72R	360	0,3	1000	91,07468	156,1069	212,1098	296,2816	412,8606
8	Isopropanol	Vulcan XC72R	360	0,3	1000	89,72494	152,9062	210,9622	298,7211	399,6595
9	Isopropanol	Vulcan XC72R	480	0,3	1000	90,45599	160,3891	230,9726	295,0891	475,6188
10	Isopropanol	Vulcan XC72R	480	0,3	1000	93,53544	160,2769	221,063	312,0541	441,2656
11	Isopropanol	Vulcan XC72R	480	0,3	1000	108,385	172,4383	221,0099	349,1576	448,0042
12	Isopropanol	Vulcan XC72R	1000	0,3	1000	135,4517	197,3062	270,3696	383,3154	463,1697
13	Isopropanol	Vulcan XC72R	1000	0,3	1000	137,0445	206,1507	282,3258	395,149	516,0641
14	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,3	1200	90,36781	153,7987	227,0979	278,5191	423,3735
15	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,3	1200	91,50526	156,7118	227,2528	282,0598	431,1743
16	Isopropanol	Vulcan XC72R	60	0,3	1400	99,54027	165,6123	225,7603	273,8279	355,3737
17	Isopropanol	Vulcan XC72R	60	0,3	1400	98,43744	165,6389	223,7104	281,9069	360,8953
18	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,3	1400	96,81988	171,5616	243,3749	353,0284	471,0329
19	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,3	1400	95,73936	174,3484	242,1632	391,8516	558,3936
20	Isopropanol	Vulcan XC72R	360	0,3	1400	87,02855	141,5197	194,4864	252,6169	375,4733
21	Isopropanol	Vulcan XC72R	360	0,3	1400	88,0707	156,889	227,3447	293,7133	402,8358
22	Isopropanol	Vulcan XC72R	360	0,3	1400	87,73818	156,9991	215,8621	278,908	390,8832
23	Isopropanol	Vulcan XC72R	480	0,3	1400	90,41251	150,1895	203,9041	261,8639	398,039
24	Isopropanol	Vulcan XC72R	480	0,3	1400	91,84689	155,1477	217,7678	277,9579	406,2853
25	Isopropanol	Vulcan XC72R	60	0,3	1600	91,34921	151,5447	210,6913	273,0921	431,3109
26	Isopropanol	Vulcan XC72R	60	0,3	1600	94,93969	155,0278	216,7616	289,3901	427,4606
27	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,3	1600	86,22909	140,5473	188,2941	292,349	430,0519
28	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,3	1600	88,39607	150,2457	210,1135	307,4814	487,1748
29	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,5	1600	84,21895	141,2618	204,9453	255,3237	426,4604
30	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,7	1600	87,5526	147,037	198,4184	246,8	350,8783
31	Isopropanol	Vulcan XC72R	240	0,3	1600	95,32588	166,2132	238,9819	355,8877	541,1443
32	Isopropanol	Vulcan XC72R	240	0,3	1600	94,59537	163,8938	234,8401	374,0533	508,3989
33	Isopropanol	Vulcan XC72R	360	0,3	1600	126,9496	211,0969	286,7054	420,8566	677,9683
34	Isopropanol	Vulcan XC72R	360	0,3	1600	117,6421	200,3913	260,3218	355,055	506,7565
35	Isopropanol	Vulcan XC72R	480	0,3	1600	340,4438	512,9521	622,4626	757,1886	908,6116
36	Isopropanol	Vulcan XC72R	480	0,3	1600	335,913	494,1618	596,4296	723,6223	894,6099
37	Isopropanol	Vulcan XC72R	60	0,3	1800	82,06076	133,2797	194,7679	265,8553	405,5424
38	Isopropanol	Vulcan XC72R	60	0,3	1800	77,80495	129,8786	189,1474	258,1644	414,5747
39	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,3	1800	93,39615	153,9916	205,8103	251,1245	385,5796
40	Isopropanol	Vulcan XC72R	240	0,3	1800	94,04944	160,5249	229,1442	306,5767	553,1329
41	Isopropanol	Vulcan XC72R	240	0,3	1800	90,04996	147,8352	205,4275	269,321	451,5015
42	Isopropanol	Vulcan XC72R	360	0,3	1800	163,7873	156,5989	218,7628	283,4791	482,9986
43	Isopropanol	Vulcan XC72R	360	0,3	1800	162,5641	154,3921	216,1336	284,3649	487,8597
44	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,3	2000	81,94765	134,8803	190,963	252,8215	353,2781
45	Isopropanol	Vulcan XC72R	180	0,3	2000	78,4558	129,9259	181,9784	239,3531	342,3052
46	Isopropanol	Vulcan XC72R	360	0,3	2000	77,73048	120,7046	164,9953	210,5848	270,6142
47	Isopropanol	Vulcan XC72R	480	0,3	2000	76,22486	120,9173	167,846	217,6025	281,0579
48	Isopropanol	Vulcan XC72R	600	0,3	2000	75,71318	123,6682	173,0051	224,9651	299,4546
49	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,5	2200	93,47733	155,6805	209,2466	348,3808	467,4609
50	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,7	2200	84,78888	144,8537	202,8368	311,9119	447,1137
51	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,3	2250	84,00273	140,8844	197,309	270,9972	372,2682
46	Isopropanol	Vulcan XC72R	120	0,3	2450	81,72247	137,6105	197,9641	271,6654	369,0469

Probenname	Synthese	Syntheseparameter	Probeneigenschaften		
Pt KOH EW-roh	LAL	1064 nm, 180 W	x= 10 nm, PDI= 0,48, c= 140 mg/L		
Pt KOH zentrifugiert	LAL+ Röhrenzentrifuge	25 mL/min, 40k RPM	x= 4,7 nm, PDI= 0,06, c= 40 mg/L		
Pt KOH zentrifugiert Wdh 1	LAL+ Röhrenzentrifuge	25 mL/min, 40k RPM	x= 4,9 nm, PDI= 0,05, c= 40 mg/L		
Pt KOH zentrifugiert Wdh 2	LAL+ Röhrenzentrifuge	25 mL/min, 40k RPM	x= 5,0 nm, PDI= 0,06, c= 40 mg/L		
Pt-KOH_LFL-groß	große Fraktion LFL	532 nm, 80 W, 5P	x= 3,8 nm, PDI= 0,04		
Pt-KOH_LFL-groß Wdh 1	große Fraktion LFL	532 nm, 80 W, 5P	x= 4,4 nm, PDI= 0,06		
Pt-KOH_LFL-groß Wdh 2	große Fraktion LFL	532 nm, 80 W, 5P	x= 3,9 nm, PDI= 0,03		
Pt-KOH_LFL-roh	Rohkolloid LFL	532 nm, 80 W, 5P	x= 4,0 nm, PDI= 0,03		
Pt MP-LFL	Mikropartikel LFL	532 nm, 80 W, 5P	x= 6,0 nm, PDI= 0,04		
Pt MP-LFL Wdh 1	Mikropartikel LFL	532 nm, 80 W, 5P	x= 5,9 nm, PDI= 0,04		
Pt MP-LFL Wdh 2	Mikropartikel LFL	532 nm, 80 W, 5P	x= 5,8 nm, PDI= 0,04		
Pt KOH LAL+LFL_VIS-best	LAL+LFL-VIS	532 nm, 123 mm, 50 W	x= 4,6 nm, PDI= 0,02		
Pt KOH LAL+LFL_VIS-Wdh	LAL+LFL-VIS	532 nm, 123 mm, 50 W	x= 4,7 nm, PDI= 0,03		
Pt KOH LAL+LFL_VIS-Wdh	LAL+LFL-VIS	532 nm, 123 mm, 50 W	x= 4,3 nm, PDI= 0,03		
Pt KOH LAL+LFL_VIS-1	LAL+LFL-VIS	532 nm, 119 mm, 50 W	x= 5,3 nm		
Pt KOH LAL+LFL_VIS-2	LAL+LFL-VIS	532 nm, 120 mm, 50 W	x= 5,0 nm		
Pt KOH LAL+LFL_VIS-3	LAL+LFL-VIS	532 nm, 121 mm, 50 W	x= 5,4 nm		
Pt KOH LAL+LFL_VIS-4	LAL+LFL-VIS	532 nm, 122 mm, 50 W	x= 5,1 nm		
Pt KOH LAL+LFL_VIS-5	LAL+LFL-VIS	532 nm, 124 mm, 50 W	x= 5,6 nm		
Pt KOH-LAL-LFL_IR-best	LAL+LFL-IR	1064 nm, 121 mm, 150 W	x= 4,6 nm, PDI= 0,03		
Pt KOH-LAL-LFL_IR-1	LAL+LFL-IR	1064 nm, 118 mm, 150 W	x= 4,2 nm		
Pt KOH-LAL-LFL_IR-2	LAL+LFL-IR	1064 nm, 119 mm, 150 W	x= 4,9 nm		
Pt KOH-LAL-LFL_IR-3	LAL+LFL-IR	1064 nm, 120 mm, 150 W	x= 5,1 nm		
Pt KOH-LAL-LFL_IR-4	LAL+LFL-IR	1064 nm, 122 mm, 150 W	x= 5,4 nm		
Pt KOH-LAL-LFL_IR-5	LAL+LFL-IR	1064 nm, 123 mm, 150 W	x= 6,3 nm		
Pt KOH-LAL-LFL_IR-6	LAL+LFL-IR	1064 nm, 124 mm, 150 W	x= 5,5 nm		
Pt KOH-LAL-LFL_IR-7	LAL+LFL-IR	1064 nm, 125 mm, 150 W	x= 6,9 nm		
Pt KOH-LAL-LFL_IR-8	LAL+LFL-IR	1064 nm, 126 mm, 150 W	x= 8,9 nm		
Pt KOH-LAL-LFL_IR-9	LAL+LFL-IR	1064 nm, 127 mm, 150 W	x= 7,5 nm		
Pt KOH-LAL-LFL_IR-10	LAL+LFL-IR	1064 nm, 128 mm, 150 W	x= 7,8 nm		
Pt KOH-LAL-LFL_IR-11	LAL+LFL-IR	1064 nm, 129 mm, 150 W	x= 7,4 nm		
Probenname	Pt-Anteil [wt%]	Beladung [wt%]	Trägerungseffizienz	Dispersionsmedium	Sedimentationszeitraum
Pt/C Modell-Wasser 1	30	30	99	Wasser	<1 Tag
Pt/C Modell-Wasser 2	40	38	96	Wasser	<1 Tag
Pt/C Modell-Wasser 3	50	47	94	Wasser	<1 Tag
Pt/C Modell-Wasser 4	60	59	98	Wasser	<1 Tag
Pt/C Modell-Wasser 5	70	66	95	Wasser	<1 Tag
Pt/C IPA-Var 1	20	12	80	10% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA-Var 2	20	19	99	20% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA-Var 3	20	18	95	30% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA-Var 4	20	16	90	40% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA-Var 5	20	15	89	50% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA-Var 6	20	16	92	60% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA-Var 7	20	17	93	70% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA-Var 8	20	16	90	80% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA-Var 9	20	19	99	90% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA Pt-Var 1	20	20	99	20% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA Pt-Var 2	30	29	95	20% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA Pt-Var 3	40	39	97	20% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA Pt-Var 4	50	45	90	20% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA Pt-Var 5	60	45	75	20% Isopropanol	15 Tage
Pt/C IPA Pt-Var 6	70	35	50	20% Isopropanol	15 Tage
Pt/C 2000bar IPA	40	39	99	20% Isopropanol	20 Tage
Pt/C 1400bar IPA	40	39	98	20% Isopropanol	20 Tage
Probe	pH(IEP)	El. Leitfähigkeit [μS/cm]	Porosität [%]	ECSA [m²/g]	MA [mA/g(Pt)]
CB 0 bar	11,9	-	-	-	-
CB 1000 bar	11,5	-	-	-	-
CB 1400 bar	11,4	-	-	-	-
CB 1800 bar	10,7	-	-	-	-
UDE Pt/C 40 wt%	6,2	1,7	66,9	15,6	28,8
Tanaka (40 wt%)	3,8	2,3	66,3	50,4	75
UDE Pt/C 30 wt%	-	-	-	19,31	76,6
UDE Pt/C 50 wt%	-	-	-	7	20,5
UDE 40 wt% (1400 bar)	-	-	-	3,9	7,2
UDE 40 wt% (2000 bar)	-	-	-	5,1	8,7

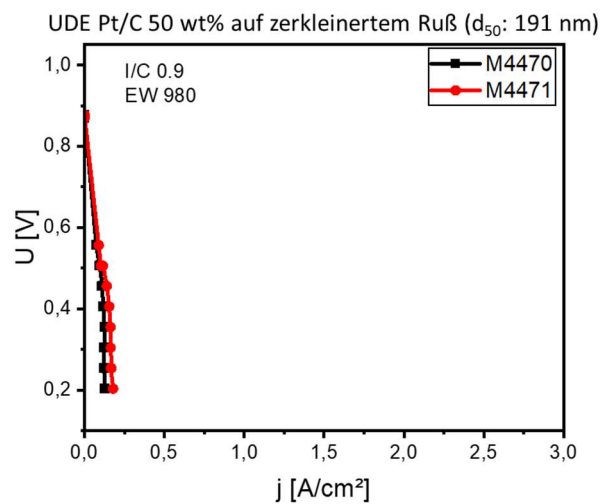


Abbildung 27: Polarisationskurve einer ungradienten CCM basierend auf einem Katalysator mit zerkleinertem Träger (d_{50} : ~ 191 nm) und einer Pt-Massenbeladung von 50 wt.%.