



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2024

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21784 N

Entwicklung und Optimierung eines Herstellungsverfahrens für korrosionsbeständige graphenbasierte Materialien im Pilotmaßstab für die Anwendung als Katalysatorträgermaterial in Kathoden von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (GRAPHKAT)

Laufzeit:

01.04.2021 - 30.06.2024

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)
Forschungsabteilung Bereich Partikelprozesstechnik & Charakterisierung

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,
Duisburg

Schlussbericht vom 31.11.2024

zu IGF-Vorhaben Nr. 21784 N / 01IF21784N

Thema

Entwicklung und Optimierung eines Herstellungsverfahrens für korrosionsbeständige graphenbasierte Materialien im Pilotmaßstab für die Anwendung als Katalysatorträgermaterial in Kathoden von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen

Berichtszeitraum

01.04.2021 bis 30.06.2024

Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.

Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.

FE 2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

INHALT

Thema	1
Berichtszeitraum.....	1
Forschungsvereinigung	1
Forschungseinrichtung(en).....	1
Inhalt.....	3
Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen	4
Einleitung.....	4
Beschreibung der erzielten Ergebnisse.....	5
Arbeitspaket 1 (AP 1): Materialentwicklung – Herstellung von Graphen	5
AP 1a: Stabilisierung des Plasmas im benötigten Druckbereich	7
AP 1b: Erhöhung der Produktionsrate und dessen Auswirkung auf die Graphen-Flocken... 9	
AP 1c: Untersuchung des Einflusses der Verweilzeit auf die Graphen-Charakteristika	11
Arbeitspaket 2 (AP 2): Herstellung von Kathoden-Katalysator-Schichten (CCMs)	14
AP 2a: Pt-Abscheidung auf den spezifisch hergestellten Graphen-Trägerpartikeln	15
AP 2b: Herstellung und Optimierung der Kathoden-Katalysator-Schichten	21
Arbeitspaket 3 (AP 3): Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs)	24
AP 3a: Herstellung von Referenz-MEAs aus kommerziellen Graphenen	24
AP 3b: Herstellung von Kathoden-Katalysator-Schichten und Assemblierung zur MEA	25
Arbeitspaket 4 (AP 4): Charakterisierung.....	27
AP 4a: Charakterisierung der im Projekt hergestellten Graphen-Proben	27
AP 4b: Ex-Situ Charakterisierung der gasphasensynthetisierten Graphen-basierten und neuartigen Katalysatoren	31
AP 4c: In-Situ Charakterisierung der MEAs mit Kathoden aus korrosionsstabilen Graphen- basierten Katalysatoren	32
Tabellarische Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen.....	32
Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben für Personenmonate des wissenschaftlich-technischen Personals	37
Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	37
Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	38
Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	39
Literaturverzeichnis	41

Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

Das Forschungsvorhaben zielte auf die Lösung der Hauptprobleme sowohl bei der Kommerzialisierung von Graphen (Herstellungsverfahren) als auch von PEM-Brennstoffzellen (Lebensdauer) ab.

Die größte Herausforderung im Bereich der Graphenherstellung ist die Herstellung von hochwertigem Graphen (hohe Leitfähigkeit, geringe Defektdichte, geringer Anteil an anderen Kohlenstoffstrukturen, z.B. amorphen Strukturen) bei gleichzeitig hoher Produktionsrate. Diese Herausforderungen sind durch die kontinuierliche, skalierbare und dadurch kosteneffektive Mikrowellen-Plasmasynthese von Graphen adressiert worden.

Im Bereich der PEM-Brennstoffzellen zielte dieses Forschungsvorhaben durch die Verwendung von Graphen bzw. Pt/Graphen-Kathoden-Elektrokatalysatoren vor allem auf die Langzeitstabilität (Lebensdauer) und Korrosionsbeständigkeit von CCMs für PEM-Brennstoffzellen ab, zudem darauf, die Edelmetallbeladung signifikant zu reduzieren, ohne die PEMFC-Leistung zu reduzieren. Der korrosionsbeständige Graphen-Träger mit niedriger Pt-Beladung sollte hier PEMFC-Abbauprozesse wie Pt-Agglomeration und Pt-Ablösung unterdrücken.

Die Zielsetzung umfasste:

- die Entwicklung einer geeigneten Prozessführung zur Herstellung von Graphen mittels Mikrowellenplasmareaktor im Pilotmaßstab
- die Herstellung von Graphenen, synthetisiert bei unterschiedlichen Prozessbedingungen
- die Herstellung von Kathoden-Katalysator-Schichten (CCMs)
 - ... basierend auf kommerzielle Graphene
 - ... basierend auf den im Forschungsvorhaben hergestellten Graphenen
- die Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs)
 - ... basierend auf kommerzielle Graphene
 - ... basierend auf den im Forschungsvorhaben hergestellten Graphenen
- die Charakterisierung der Graphen-Proben
- die ex-Situ sowie in-Situ Charakterisierung CCMs und MEAs

Dabei wurden im Rahmen des Projektes die Ziele in allen wesentlichen Punkten erreicht.

Einleitung

Die Umstrukturierung der Energiewirtschaft hin zum Ausbau erneuerbarer Energien und zur nachhaltigen Verwendung der natürlich vorkommenden Ressourcen benötigt Lösungen zur Speicherung, Bereitstellung und Nutzung dieser Energien. Besonders für KMUs ermöglicht dieser Schritt ein großes Einstiegs- und Wachstumspotential, welches durch dieses Vorhaben unterstützt wird.

Mit dem Forschungsvorhaben GRAPHKAT werden diese Aspekte zum einen durch die Materialentwicklung von unterschiedlichen Graphen in der plasmagestützten Gasphasensynthese im Technikumsmaßstab und zum anderen durch die direkte Erprobung dieser Materialien in einer absolut wesentlichen Technologie der heutigen Zeit, der PEM-Brennstoffzellen-Technologie adressiert. Schwerpunkte sind die jeweiligen Hauptprobleme bei der Kommerzialisierung von Graphen sowie von PEM-Brennstoffzellen.

Bei der Graphenherstellung zielt das Vorhaben auf die Etablierung eines Syntheseweges von Graphen ab, welcher hochreines Graphen bei hoher Produktionsrate liefert. Es wird daran gearbeitet, die Graphen-Flocken-Charakteristika gezielt anpassen zu können, wodurch wirtschaftliche und wissenschaftliche Wissenslücken der Graphenherstellung geschlossen werden. Dies ermöglicht KMUs den Einstieg in die Herstellung von einem der zukunftsreichsten Materialien derzeit.

Im Bereich der PEM-Brennstoffzellen liegt die größte Herausforderung bei der Kommerzialisierung in der Nichtverfügbarkeit von kommerziellen korrosionsbeständigen Trägermaterialien für die notwendigen Elektrokatalysatoren. Zur Lösung dieses Problems wird im Rahmen dieses Forschungsvorhabens das Graphen als korrosionsbeständiges Trägermaterial für Katalysatoren primär für die kathodenseitige Anwendung in PEMFC entwickelt und anschließend zu betriebsfähigen katalysatorbeschichteten Membranen (CCM) weiterverarbeitet. Die angestrebte gezielte Materialentwicklung und Erprobung hat somit eine hohe Relevanz für alle KMUs, die im Bereich von Brennstoffzellen tätig sind.

Beschreibung der erzielten Ergebnisse

Im Folgenden werden die im Vorhaben erzielten Ergebnisse dargestellt. Sie werden jeweils den einzelnen Arbeitspaketen zugeordnet.

Arbeitspaket 1 (AP 1): Materialentwicklung – Herstellung von Graphen

Die Graphen-Synthese erfolgte mit Hilfe eines Mikrowellen-Plasmareaktor [1]. Eine Skizze des Mikrowellen-Plasmareaktors im Pilotmaßstab ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Reaktorsystem besteht aus einer Cyrannus-Plasmaquelle, die mit einer Frequenz von 915 MHz arbeitet (IPLAS, Deutschland). Diese Plasmaquelle besteht aus einem speziellen Ringresonator und den erforderlichen Peripheriegeräten (Magnetron, Isolator, Dreifach-Tuner) für die Mikrowellenerzeugung und -steuerung. Das Magnetron liefert eine Mikrowellenleistung von bis zu 50 kW.

Plasmareaktoren haben im Hinblick auf die sauerstofffreie Bildung von Nanopartikeln an Aufmerksamkeit gewonnen, da sie Vorteile wie zum Beispiel schnelles Aufheizen und Abkühlen der reaktiven Gase aufweisen. Es können somit Materialien hergestellt werden, die in konkurrierenden Prozessen wie z. B. die Flammensynthese nicht hergestellt werden können. Graphen ist ein Material, welches sehr gut in Plasmareaktoren hergestellt werden kann [2, 3]. Für die Herstellung von Graphen ist ein Argon/Wasserstoff-Plasma verwendet worden sowie Ethanol als Kohlenstoffquelle. Der Vorläufer Ethanol ist in einem Flüssigkeitsdosiersystem (CEM, Bronkhorst Deutschland Nord GmbH) verdampft und anschließend mittels Argon/Wasserstoff-Trägergasstrom zentral in den Reaktor geleitet worden. Im Plasma wird das Ethanol zersetzt und führt unter geeigneten Prozessbedingungen zur Ausbildung von Graphen, welches aus dem Abgasstrom mittels Membranfilter herausgefiltert wird. Die so gewonnenen Materialien konnten

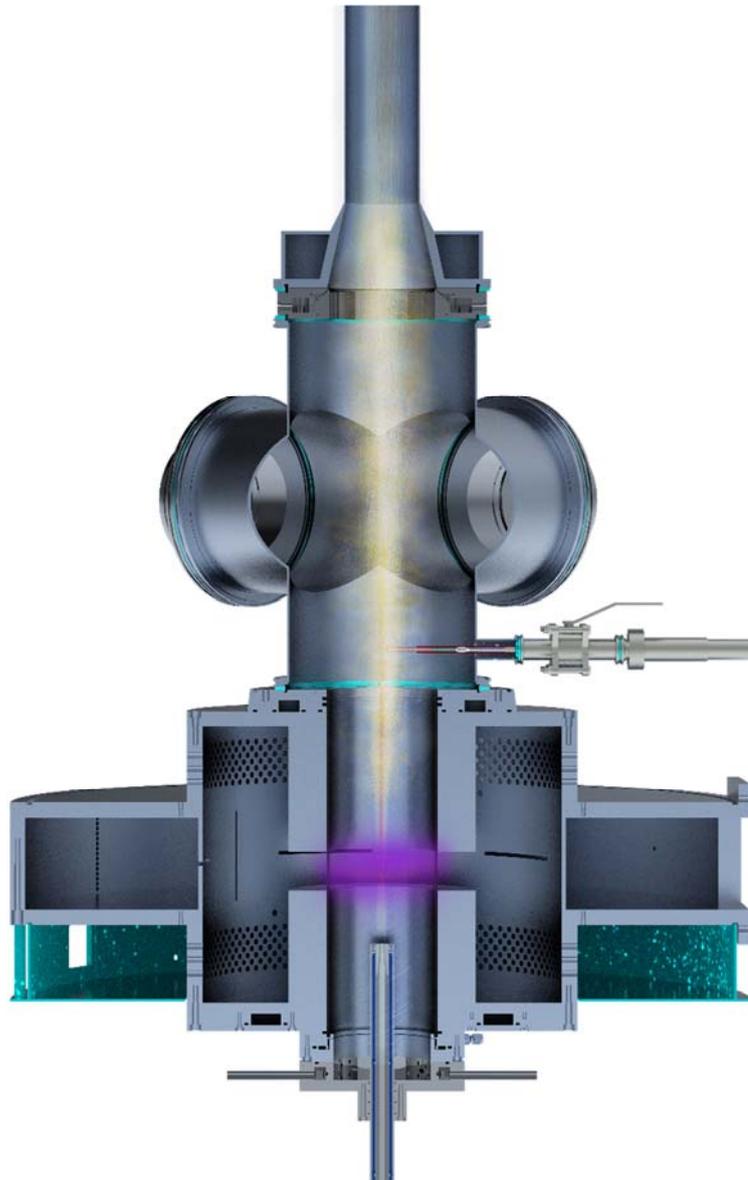


Abbildung 1: Querschnitt des Mikrowellen-Plasmareaktors

dann charakterisiert und weiterverarbeitet werden (AP 2 - 4). Die Prozessführung ist bei Plasmareaktoren aufgrund der hohen Temperaturen von besonderer Bedeutung. Ein instabiles Plasma kann zu lokalen Überhitzungen von Bauteilen führen und diese beschädigen. Aus diesem Grund sind im **Arbeitspaket 1a** verschiedene Modifikationen am Plasmareaktor sowie die Routine zum Betrieb des Reaktors bei 1000 mbar evaluiert worden. In Arbeitspaket 1b und c lag der Fokus im Anschluss auf dem Material. In einem solchen Reaktorsystem gibt es verschiedene Möglichkeiten, die entstehenden Partikel und ihre Eigenschaften zu beeinflussen. Die größten Hebel sind die Wahl des Vorläufers, die Gaszusammensetzung, die eingebrachte Energie und die Verweilzeit der Partikel in der reaktiven Zone. In diesem Forschungsvorhaben wurden zwei Parameter des Prozesses variiert:

In **Arbeitspaket 1b** wurde der Ethanol-Massendurchsatz von 200 g/h auf 800 g/h erhöht. Dies wirkt sich vor allem auf die Kohlenstoffkonzentration im System aus und erhöht die Wahrscheinlichkeit von Kollisionen zwischen den Kohlenstoffarten. Gleichzeitig erhöht sich im Normalfall die Produktionsrate.

In **Arbeitspaket 1c** wurde der Argon-Volumenstrom des zentralen Einlasses von 10 slm auf bis zu 30 slm erhöht, was die Zeit, die den Partikeln zum Wachsen zur Verfügung steht, erheblich verändert. Die Menge des zugeführten Ethanols und Wasserstoffs wurde konstant gehalten, wodurch sich auch die Kohlenstoff- und Wasserstoffkonzentration leicht verändert.

AP 1a: Stabilisierung des Plasmas im benötigten Druckbereich

Der am IUTA aufgebaute Mikrowellen-Plasma-Reaktor des Technikumsmaßstab ist bisher überwiegend in Niederdruckbereich zwischen 20 und 100 mbar betrieben worden. Das Prozessfenster für die Herstellung von Graphen erfordert jedoch einen Druck von ca. 1000 mbar. Das Ziel in diesem Arbeitspaket ist es eine Routine für den Plasmareaktor zu entwickeln, um den Reaktor sicher und stabil bei 1000 mbar betreiben zu können.

Dabei erfolgt die Zündung des Plasmas zunächst bei geringen Druck von 100 mbar. Anschließend wird der Druck langsam erhöht und dabei Prozessparameter wie Volumenflüsse, Stub-Tuner und Mikrowellenleistung angepasst, um die Aufrechterhaltung des Plasmas zu ermöglichen.

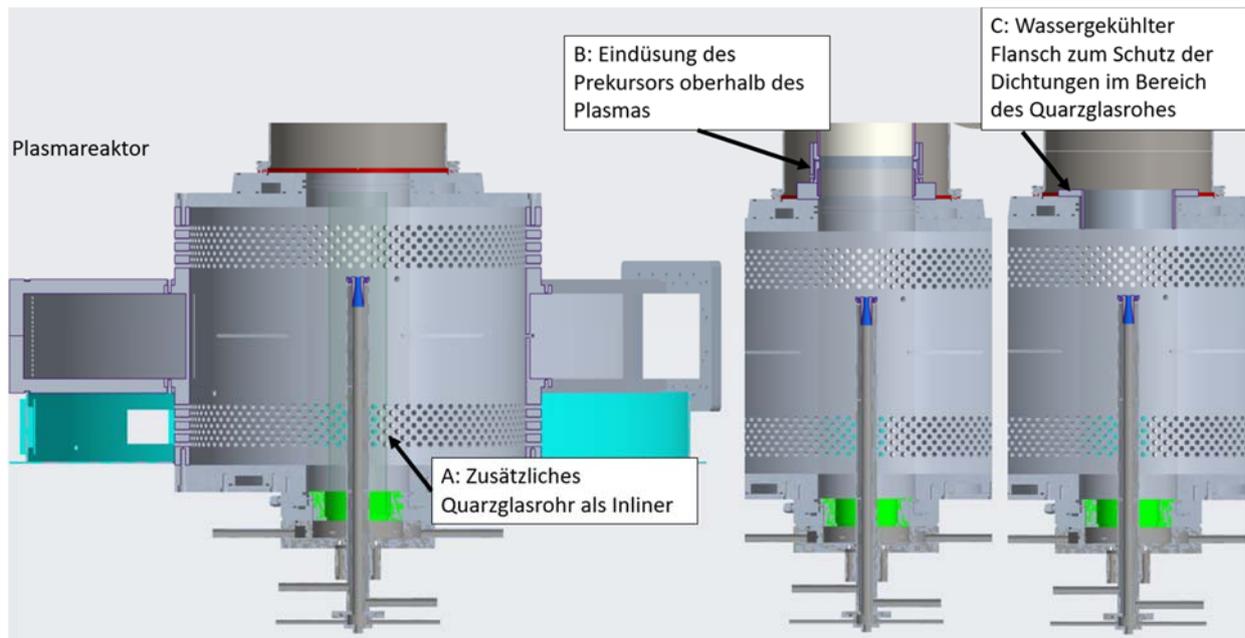


Abbildung 2: Ausschnitt des Plasmareaktors mit unterschiedlichen Modifikationen am Reaktor, die zur Erhöhung der Stabilität im Reaktorbetrieb führen sollen.

Zudem sind unterschiedliche Modifikationen am Reaktor, die zu einem stabilen Reaktorbetrieb bei 1000 mbar führen sollten, erprobt worden. Dazu zählt die Verwendung eines zweiten Quarzglasrohres (Abbildung 2 A), die Eindüsung des Prekursors oberhalb des Plasmas (Abbildung 2 B) sowie ein zusätzlich verbauter wassergekühlter Flansch, der kritische Bereiche des Reaktors schützt (Abbildung 2 C).

Konzept A (mit zusätzlichem Quarzglasrohr) war die Basis für die hier im IGF-Vorhaben durchgeführten Arbeiten. Damit ist die Herstellung von Graphen möglich, jedoch ist die Synthesedauer und somit auch die produzierende Menge stark begrenzt.

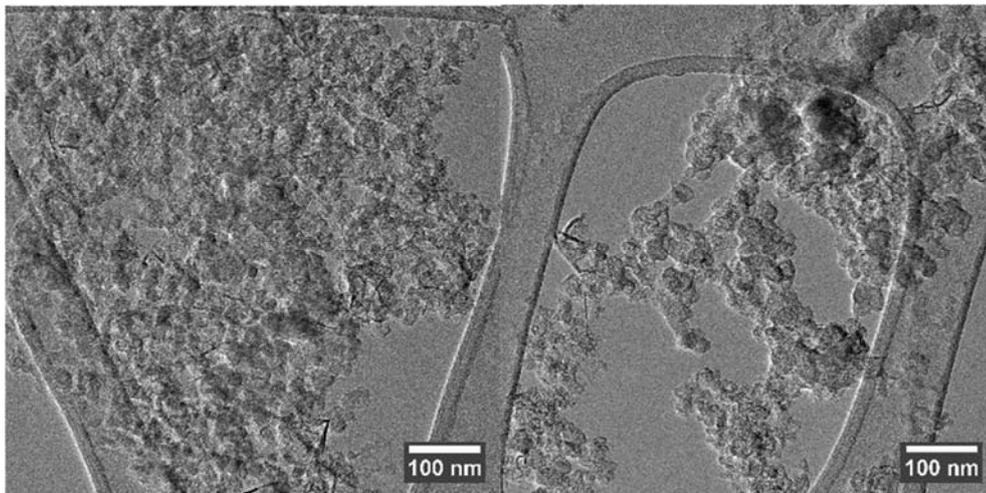


Abbildung 3: Im Plasmareaktor hergestelltes Material bei Verwendung von Konzept B – Zu sehen sind vereinzelte Graphen-Flocken eingebettet in den überwiegend entstandenen rußähnlichen Nanopartikeln.

Konzept B und C sind im Rahmen des IGF-Vorhabens evaluiert worden. Bei Konzept B konnte eine längere Syntheszeit erreicht werden. Die verwendete Ringdüse zeigte nach Ausbau jedoch deutliche temperaturinduzierte Materialverfärbungen. Zudem konnte nur ein geringer Graphenanteil im hergestellten Material festgestellt werden (siehe Abb. 2).

Als zielführend hat sich der wassergekühlte Flansch (Konzept C) in Kombination mit dem Heraufsetzen der axialen Düse bewährt. Der wassergekühlte Flansch schützt die Dichtungen des Quarzglasrohres, so dass keine temperaturinduzierte Leckage des Reaktorsystems entsteht und durch das Heraufsetzen der Düse erfolgt die EtOH-Zugabe oberhalb der Mikrowellen-Einkopplung, wodurch es zu keiner Abschwächung der eingekoppelten Mikrowellen durch auf dem Quarzglasrohr abgelagerten Nanopartikel kommt.

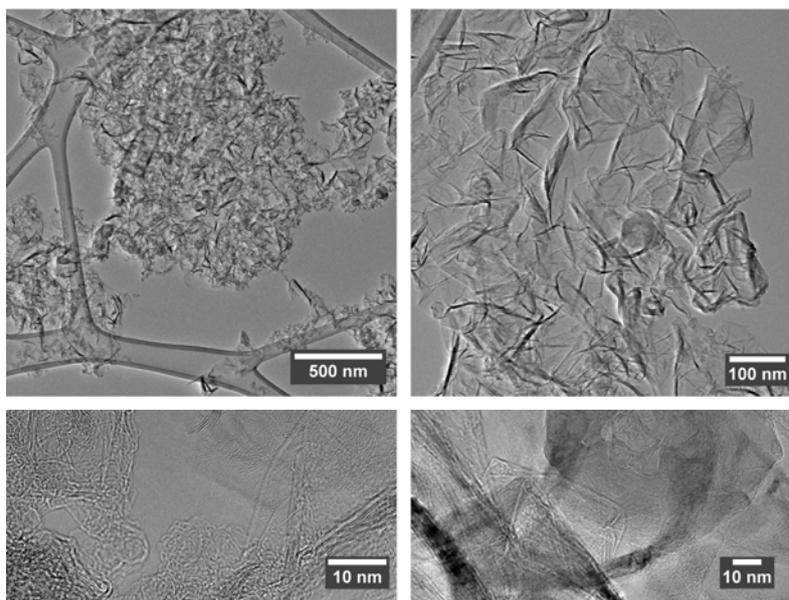


Abbildung 4: TEM-Aufnahmen von im Plasmareaktor hergestellten Graphen bei unterschiedlichen Vergrößerungen mit Konzept C.

Mit diesen Modifikationen am Reaktorsystem ist Graphen hergestellt und anschließend charakterisiert worden. Der Graphenanteil bei Konzept C ist, wie in Abbildung 4 zu sehen, deutlich höher. Dieser Sachverhalt konnte ebenfalls durch RAMAN-Messungen bestätigt werden

(Abbildung 5). Das Material aus Konzept C zeigt deutlich schärfere Peaks im Vergleich zum Material hergestellt mit Konzept B. Der 2D-Peak ist stark ausgeprägt und deutet auf einen hohen Anteil an sp² hybridisiertem Material (Graphen) hin. Das Material aus Konzept B hingegen zeigt deutlich höhere Streuungen und weniger definierte Peaks.

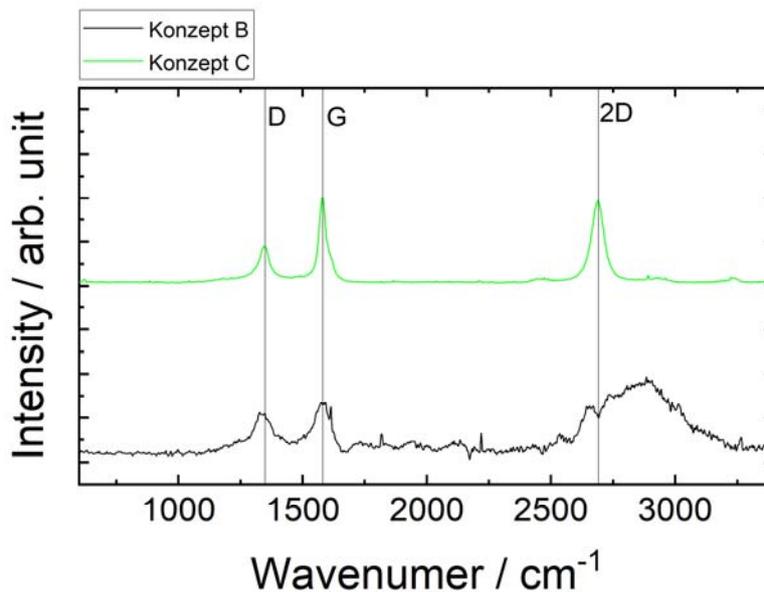


Abbildung 5: RAMAN-Spektren der am IUTA hergestellten Materialien mit Reaktorkonzept B und C.

AP 1b: Erhöhung der Produktionsrate und dessen Auswirkung auf die Graphen-Flocken

Der Ethanol-Massendurchsatz ist schrittweise von 200 g/h auf 400 g/h und dann auf 800 g/h erhöht worden. Dies ist notwendig, um die Produktionsrate zu erhöhen und die Grenzen der Skalierung zu bestimmen. Allerdings wird dadurch auch die Kohlenstoffkonzentration im System massiv erhöht, was wiederum die Wahrscheinlichkeit von Kollisionen zwischen den Kohlenstoffspezies erhöht. Die Auswirkungen hierauf werden im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert.

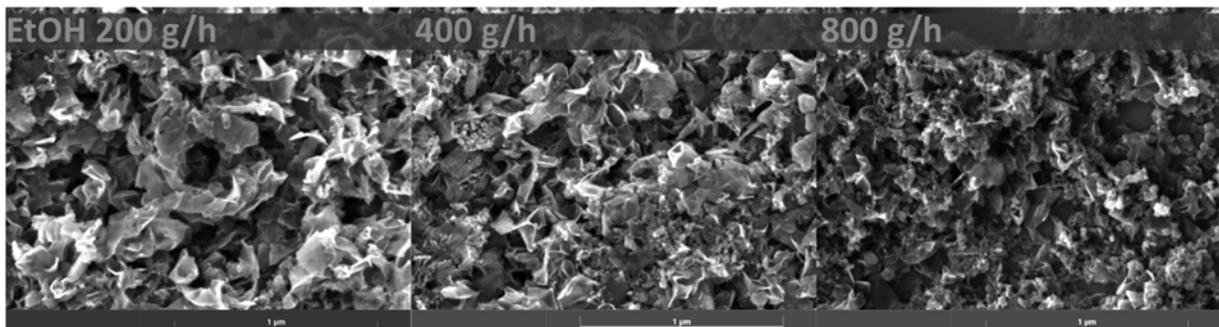


Abbildung 6: REM-Bilder der Materialien hergestellt bei unterschiedlichen Ethanol-Massendurchsätzen.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 6) zeigen, dass sich in allen drei Fällen Graphenflocken gebildet haben. Bei näherer Betrachtung ist jedoch zu erkennen, dass sich mit zunehmender Menge an Kohlenstoff zunehmend Kohlenstoff-Allotrope gebildet haben. Um die Menge dieser Strukturen zu quantifizieren, wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt, bei denen die Zunahme dieser rußähnlichen Strukturen in den DTG-Kurven durch

die Bildung einer Schulter im Bereich unter 500°C sehr gut zu beobachten ist (siehe Abbildung 7) [4]. Unter der Annahme, dass es sich bei dem thermisch oxidierten Material im Bereich unter 500°C um rußähnliches Material handelt, ergibt sich, dass der Graphengehalt im Fall mit 200 g/h und 400 g/h Ethanol 78 bzw. 77 Gew.-% beträgt. Bei einer Ethanolzufuhr von 800 g/h kommt es zu einer deutlichen Zunahme der rußähnlichen Strukturen und der Graphengehalt sinkt auf 69 Gew.-%. Im Hinblick auf die Graphenbildung ist daher jede weitere Erhöhung der Ethanolzufuhr über 400 g/h hinaus kontraproduktiv und führt zu einem geringeren Graphengehalt im Material.

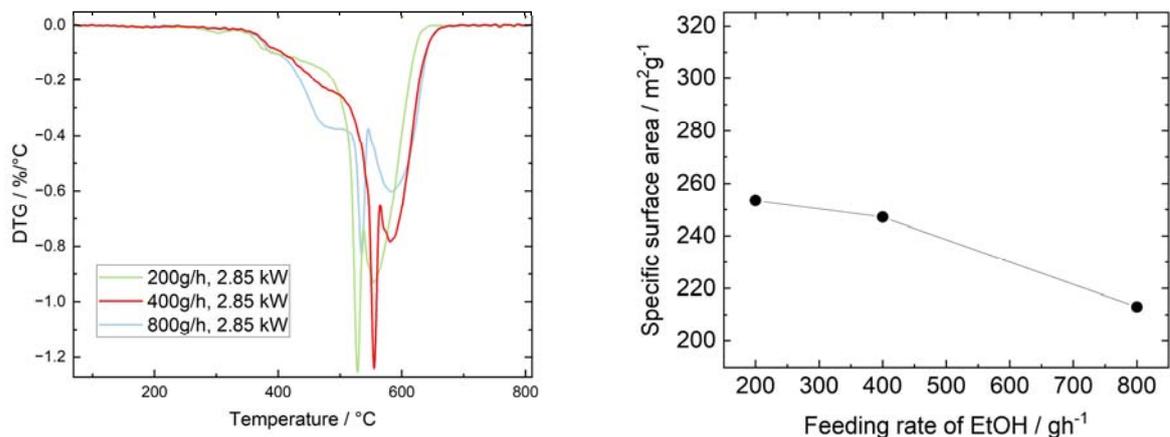


Abbildung 7: Links: TGA - DTG Kurven der unterschiedlichen Graphene . Rechts: Spezifische Oberfläche der Graphene.

Die Auswirkungen dieser rußähnlichen Strukturen können durch weitere Analysen ermittelt werden. So ist beispielsweise zu erkennen, dass die spezifische Oberfläche mit einer erhöhten Ethanolzufuhr abnimmt (Abbildung 7). Die RAMAN-Spektren (Abbildung 8) dieser Materialien zeigen die typischen Merkmale von Graphen mit der Ausbildung von D, G und 2D-Peaks bei ~1350, ~1580 bzw. ~2697 cm⁻¹. Darüber hinaus ist in Abbildung 8 eine Verringerung des 2D/G-Peakflächenverhältnisses von ~1,7 auf 1,3 zu beobachten, was auf eine Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration zurückzuführen ist und somit einem geringeren sp²-Hybridisierungsanteil im Material entspricht.

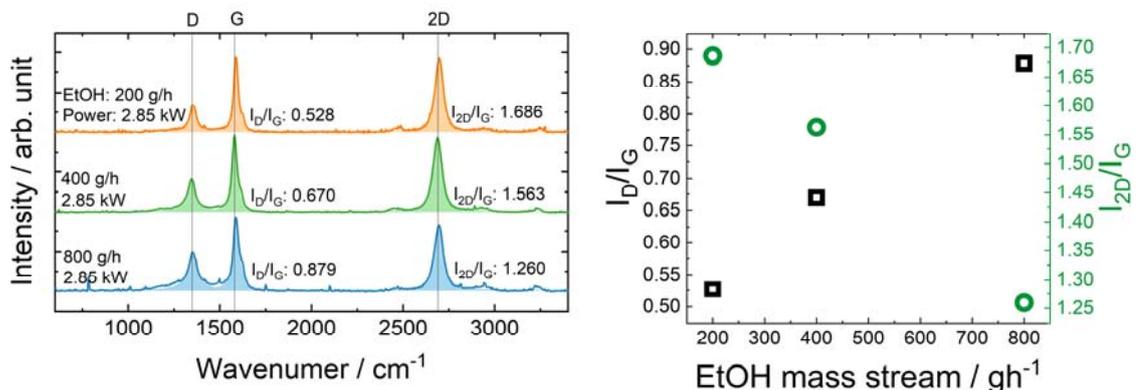


Abbildung 8: RAMAN Spektren und dazugehörige Peakflächenverhältnisse.

Gleichzeitig nehmen die D/G-Peak-Flächenverhältnisse bei höheren Kohlenstoffkonzentrationen zu, was auf eine Zunahme des Grads der Unordnung wie Kanten und Punktdefekte oder das

Vorhandensein amorpher Materialien hinweist, die vermutlich durch eine Zunahme der Kollisionswahrscheinlichkeit zwischen Kohlenstoffspezies verursacht wird.

Für die Anwendung ist jedoch ein anderer Parameter von besonderem Interesse: die elektrische Leitfähigkeit des Materials. Abbildung 9 zeigt den Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Ethanolmassendurchsatz. Hier ist zu erkennen, dass die Produktionsrate einen wesentlichen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit und damit auch auf die Verwendbarkeit des Materials in möglichen Anwendungen hat, in denen Graphen als leitfähiges Substrat eingesetzt werden könnte. Durch die erhöhte Kohlenstoffkonzentration und die veränderten Eigenschaften der Produkte sinkt die elektrische Leitfähigkeit von 3,1 S/cm (EtOH 200 g/h) auf 0,7 S/cm (EtOH 800 g/h), was einen erheblichen Nachteil im Hinblick auf die Skalierbarkeit der Graphen-Synthese mittels Mikrowellen-Plasmareaktoren darstellt.

Die Produktionsrate konnte durch Erhöhung des Ethanol-Massendurchsatzes auf 800 g/h auf 2,55 g/h gesteigert werden, aber gleichzeitig sank die Ausbeute auf 0,6 Gew.-%, was den Prozess wirtschaftlich weniger effizient macht (siehe Abbildung 9). Die bisher erzielten Ergebnisse zeigen, wie wichtig ein gut abgestimmter Prozess ist, um die höchstmögliche Effizienz zu erreichen und eine hohe Graphenqualität zu erhalten.

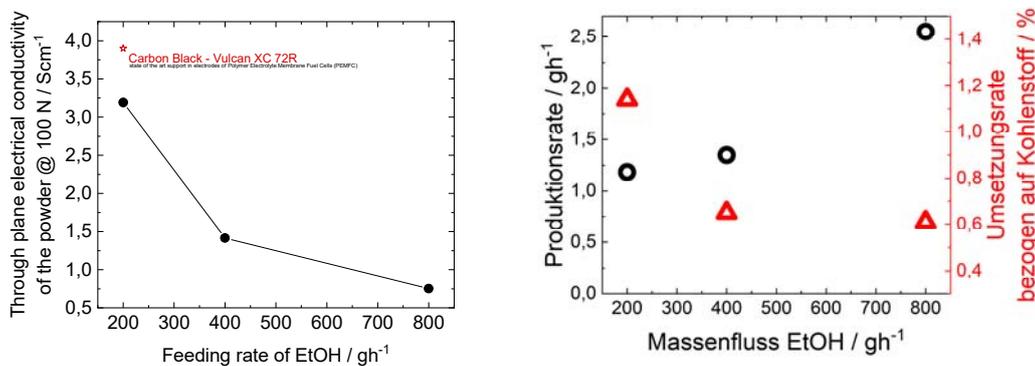


Abbildung 9: Links: Die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Ethanol-Massendurchsatzes. Rechts: Produktionsrate und Umsetzungsrate in Abhängigkeit des EtOH-Massenflusses.

AP 1c: Untersuchung des Einflusses der Verweilzeit auf die Graphen-Charakteristika

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Verweilzeit, von der man annimmt, dass sie einen wesentlichen Einfluss auf das Wachstum des Graphens hat, durch Anpassung des axialen Argon-Trägergasflusses von 10 slm auf 30 slm variiert. Dadurch wird die Verweilzeit von ungefähr 231 ms bei 10 slm Argon auf 87 ms bei 30 slm Argon reduziert, wobei ein temperaturkorrigiertes Geschwindigkeitsprofil angenommen wurde. Dabei ist zu beachten, dass sich auch die Kohlenstoffkonzentration in gewissem Maße ändert. Daher müssen die bisher gewonnenen Erkenntnisse bei der Interpretation der folgenden Ergebnisse zur Auswirkung der Verweilzeit auf die Graphenflocken berücksichtigt werden.

So ist in den REM-Bildern zu erkennen, dass sich bei einem Argon-Trägergasfluss von 10 slm mehr rußartige Strukturen bilden, was auf die erhöhte Kohlenstoffkonzentration zurückzuführen ist (Abbildung 10). Der Massenverlust bis 500°C beträgt 21 Gew.-% (Abbildung 12), d.h. der Graphengehalt von 79 Gew.-% liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei den mit einer Ethanolzufuhr von 200 g/h und 400 g/h hergestellten Proben. Die Unterschiede in der

Kohlenstoffkonzentration zwischen den Proben, die mit einem Argon-Trägergasstrom von 10 und 20 slm hergestellt wurden, und den Proben, die mit einer Ethanolzufuhr von 200 und 400 g/h hergestellt wurden, liegen in einem ähnlichen Bereich, was darauf hindeutet, dass die Verweilzeit keinen großen Einfluss auf die Bildung von rußähnlichen Strukturen hat. Der Einfluss der Verweilzeit ist deutlich sichtbar, wenn man die spezifische Oberfläche betrachtet (Abbildung 12).

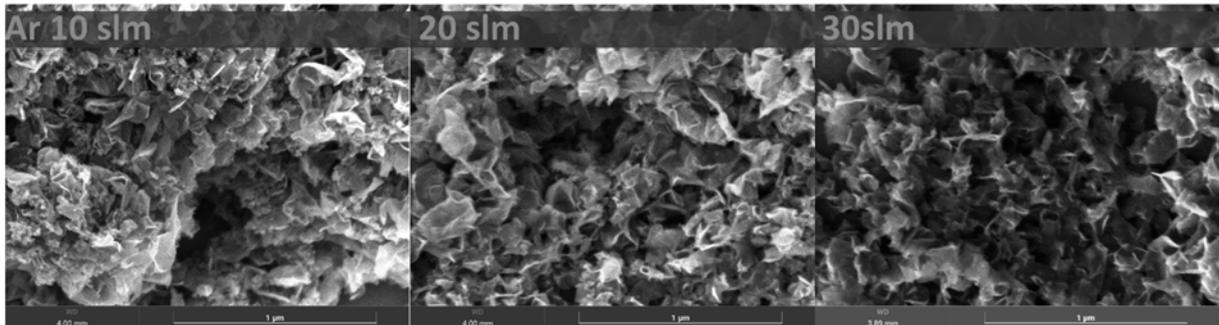


Abbildung 10: REM-Bilder der Materialien hergestellt bei unterschiedlichen Argon-Trägergasflüssen.

Die Kohlenstoffkonzentration hat nur einen geringen Einfluss auf die SSA des Materials, was bedeutet, dass die Änderung der SSA von 210 m²/g auf 318 m²/g bei einer Änderung des Argon-Trägergasflusses von 10 auf 30 slm ein Effekt ist, der hauptsächlich durch die Verweilzeit verursacht wird.

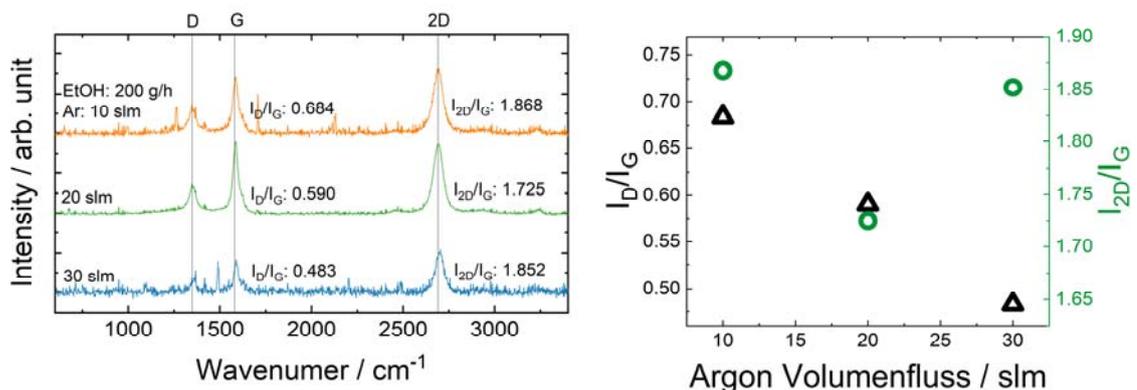


Abbildung 11: RAMAN Spektren und dazugehörige Peakflächenverhältnisse.

RAMAN-Spektren zeigen keine signifikanten Änderungen im Verhältnis der 2D/G-Peakflächen (Abbildung 11). Die D/G-Peakflächenverhältnisse zeigen einen Trend zu niedrigeren Verhältnissen bei hohen Argon-Trägergasflüssen, was durch die geringe Verweilzeit oder auch durch die geringere Kohlenstoffkonzentration verursacht werden könnte. Es kann davon ausgegangen werden, dass sowohl eine niedrige Verweilzeit als auch eine niedrige Kohlenstoffkonzentration zu einer geringeren Defektdichte und damit zu einem niedrigeren D/G-Peakflächenverhältnis führen.

Ein sehr interessanter Faktor bei der Veränderung der Verweilzeit durch Anpassung des Argon-Trägergasflusses ist die Produktionsrate. Hier lässt sich das Prozessfenster für die Bildung von Graphen eindeutig bestimmen. In Abbildung 12 (rechts) ist die Produktionsrate als Funktion des Argon-Trägergasflusses aufgetragen und zeigt ein sehr enges Prozessfenster, in dem Produktionsraten von etwa 1 g/h nur im Bereich zwischen 10 und 20 slm erreicht werden.

Bei einem Versuch, Graphen mit einem Argon-Trägergasfluss von 5 slm zu synthetisieren, konnten nur wenige Milligramm hergestellt werden. Zudem war ein stabiler Betrieb des Reaktors

über einen längeren Zeitraum nicht möglich, da das gebildete Plasma stark schwankte. Im Bereich des hohen Argon-Trägergasflusses konnten bei 30 slm noch 114 mg/h synthetisiert werden. Bei 40 slm wurde kein festes Material mehr gebildet, was darauf hindeutet, dass die Verweilzeit von ca. 87 ms für die Bildung von Graphen zu kurz war. Gleichzeitig konnte mit einem Quadrupol-Massenspektrometer ein Anstieg der Massenanteile von CH₄ und C₂H₂ im Abgas beobachtet werden (Abbildung 13).

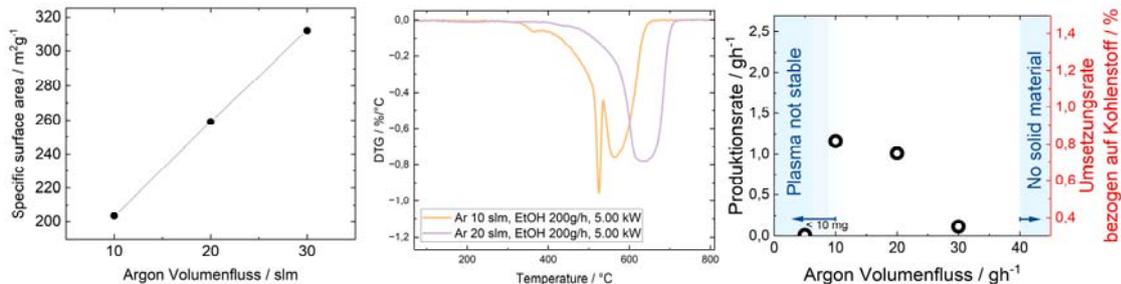


Abbildung 12: Links: Resultierende spezifische Oberfläche bei unterschiedlichen Argon-Trägergasflüssen. Mitte: DTG Kurven von Graphen hergestellt mit 10 und 20 slm Trägergasfluss. Rechts: Produktionsrate und Umsetzungsrate in Abhängigkeit des EtOH-Massenflusses.

Der Nachweis von CH₄ und C₂H₂ im Abgas, die Vorstufen für Feststoff sein können, deutet darauf hin, dass der Reaktionsweg zu Graphen unterbrochen wurde und stützt damit das Argument, dass die Verweilzeit bei hohen Trägergasflüssen zu kurz ist. Die Leitfähigkeiten konnten für die Graphenproben hergestellt mit 10 und 20 slm Argon-Trägergasstrom bestimmt werden und lagen bei 1,98 S/cm (10 slm) sowie 1,58 S/cm (20 slm). Das deutet daraufhin, dass eine tendenziell längere Verweilzeit einen positiven Effekt auf die Leitfähigkeit des Materials hat.

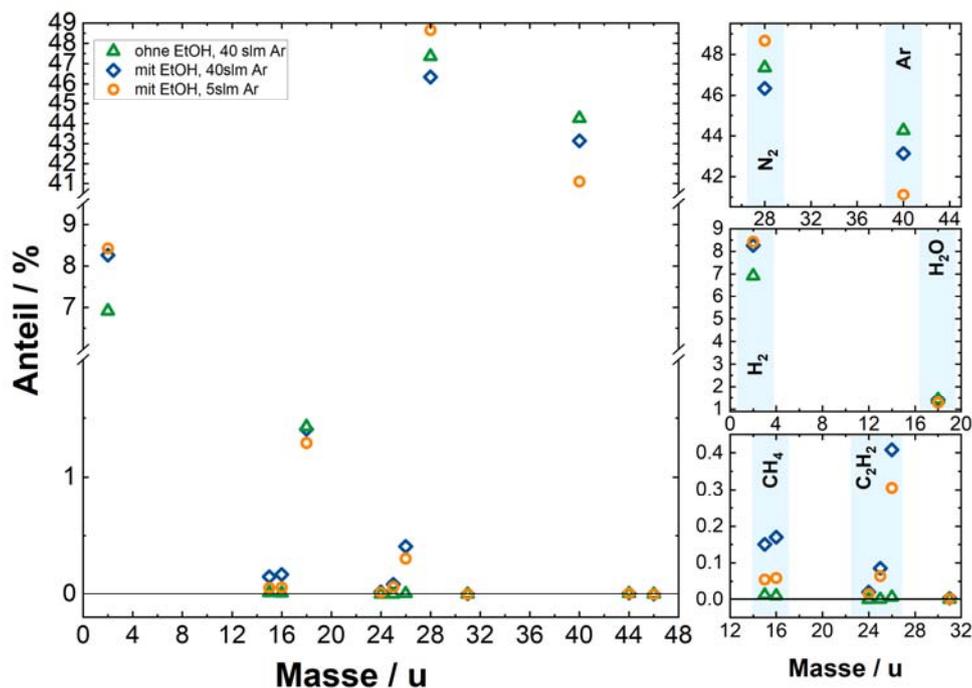


Abbildung 13: QMS Daten des Reaktorabgases bei unterschiedlichen Prozessbedingungen (siehe Grafik)

Abbildung 14 fasst die Auswirkungen der beiden hier im Forschungsvorhaben untersuchten Parameter auf die Eigenschaften des Graphens zusammen. Es ist zu erkennen, dass die Precursorkonzentration aus verfahrenstechnischer Sicht einen starken Einfluss auf die Produktionsrate und Ausbeute hat. Im Hinblick auf die Materialeigenschaften ist vor allem die

elektrische Leitfähigkeit betroffen. Hohe Precursor-Konzentrationen führen zu einer deutlich verringerten elektrischen Leitfähigkeit. Die spezifische Oberfläche ändert sich dagegen kaum. Die Variation des Argon-Trägergasflusses wiederum hat einen stärkeren Einfluss auf den Prozess und auf das Material. Für den Prozess sollte weder ein zu niedriger noch ein zu hoher Trägergasstrom gewählt werden, um eine akzeptable Produktionsrate zu erreichen. Daraus ergibt sich eine Verweilzeit zwischen 127 und 231 ms für die Bildung von Graphen. Im Hinblick auf die Materialeigenschaften bewirkt ein hoher Trägergasstrom eine höhere spezifische Oberfläche des Graphens. Die elektrische Leitfähigkeit hingegen sinkt leicht mit höheren Trägergasstrom. Damit zeigt sich, dass die Prozessbedingungen je nach geforderten Materialeigenschaften gezielt angepasst werden müssen, um so ein für die Anwendung optimiertes Materialsystem zu erreichen.

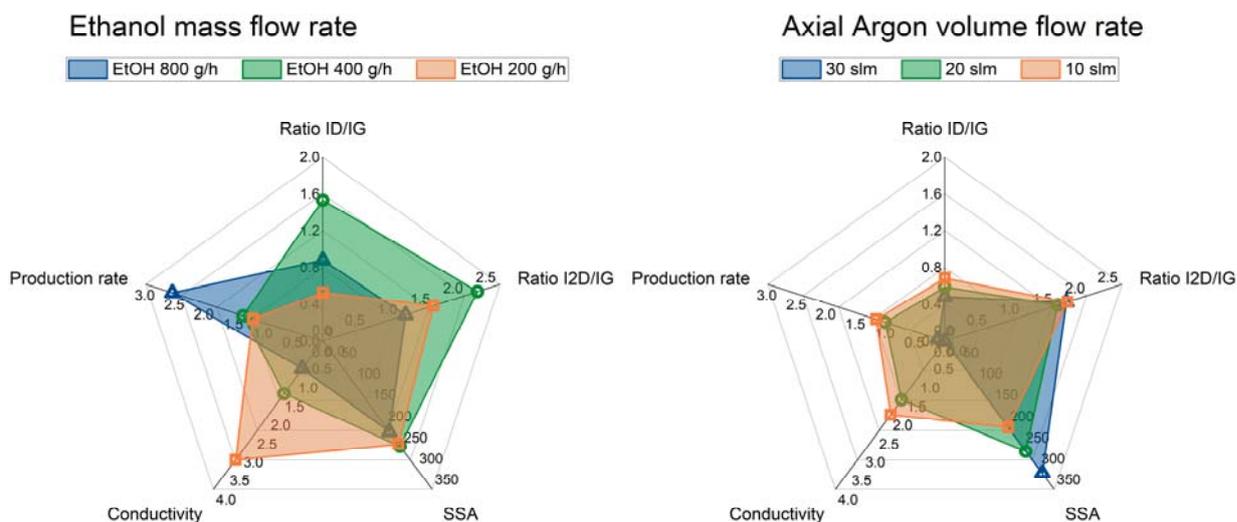


Abbildung 14: Eigenschaften der Graphene in Abhängigkeit der variierten Prozessbedingungen.

Arbeitspaket 2 (AP 2): Herstellung von Kathoden-Katalysator-Schichten (CCMs)

Das Forschungsvorhaben zielte darauf ab, die im Plasmaprozess hergestellten Graphene anschließend auf Tauglichkeit als Katalysatorträger in PEM-Brennstoffzellen zu prüfen. Dafür sind unterschiedliche Graphene ausgewählt, diese platiniert und anschließend zu Kathoden-Katalysator-Schichten verarbeitet worden. Tabelle 1 gibt Aufschluss über die Herstellungsbedingungen, die Probendecklaration sowie die Probeneigenschaften.

Tabelle 1: Experimentell hergestellte Graphene mit einer Auflistung von physikalischen Eigenschaften mit hoher Relevanz für die Bewertung des Materials hinsichtlich dem Einsatz als Katalysatorträger in PEMFC-MEA.

Probe	EtOH [g/h]	Verweilzeit [ms]	Power [kW]	Beschreibung	σ [S/cm @100N]	IEP	Spez. Oberfläche [m ² /g]
IUTA #164	800	104	2,85	Hoher Rußanteil	0,754	10,4	213
IUTA #165	400	114	2,85	Überwiegend Graphen	1,416	9,3	247

IUTA #171	200	127	2,85	Graphen	3,191	8	253
IUTA #173	800	104	7,5	Höhere Mikrowellenleistung	0,636	10	260
IUTA #283	200	114	3,75	Ähnlich IUTA #171, Prozessoptimierung stattgefunden	2,1 (1,62)	3,8	241
IUTA #302	200	114	5	Ähnlich IUTA #171	1,58		259
IUTA #305	200	231	5	Höhe Verweilzeit	1,98		203

AP 2a: Pt-Abscheidung auf den spezifisch hergestellten Graphen-Trägerpartikeln

Das Ziel dieses Arbeitspakets ist die Entwicklung einer robusten, quantitativen und allgemeinen Methode zur Abscheidung von Pt-Nanopartikeln (Pt-NP) auf Graphenen.

Das vom ZBT gewählte Verfahren zur Abscheidung von Pt-NPs basiert auf der elektrophoretischen Abscheidung von Pt-Kolloiden in Wasser, welche durch das Laserablationsverfahren hergestellt wurden. Dieses Verfahren hat mehrere Vorteile gegenüber standardmäßigen nasschemischen Reduktionsverfahren: (i) die Pt-Partikelgrößenverteilung wird durch die Parameter der Laserablations- und Zentrifugen-Bedingungen bestimmt; (ii) die ligandenfreien Pt-NP sind elektrochemisch aktiver und erfordern keine Reinigungsverfahren; (iii) unsere veröffentlichten Ergebnisse zeigen eine homogene Verteilung von Pt-Partikeln auf dem Substrat; (iv) das Verfahren ist spontan, reproduzierbar, einfach zu handhaben, und macht nicht zuletzt (v) keine gefährlichen Chemikalien oder Pt-Vorstufen erforderlich.

Pt-Kolloide wurden freundlicherweise von Particular GmbH in Form von vAW kostenlos hergestellt und geliefert. Der Referenzkatalysator wurde von der Heraeus GmbH zur Verfügung gestellt.

Tabelle 2: Liste von kommerziell erhältlichen im Projekt verwendeten Graphenen mit einer Zusammenfassung von relevanten Eigenschaften für die Entwicklung eines Referenz-Systems zur Katalysator-Trägerung und MEA-Herstellung. Darunter der spezifischen Oberfläche SSA, spezifischen Leitfähigkeit und des isoelektrischen Punkts.

Bezeichnung	Kategorie	Korngröße	SSA [m ² /g]	[S/cm]@100N	IEP [pH]
CP-0067	Graphen Platelets	6-8nm	120--150	5,58	4,4
CP-0068	Graphen Platelets	11-15nm	50--80	16,84	3,8
CP-0080	Graphen	0,6-3,7nm	500--1000	0,37	6,7
CP-0081	Graphen Platelets	~2nm	750	0,62	3,3
CP-0096	Reduced Graphen Oxide	D50 <10µm	>180	2,48	3,4
nanografi rGO	Reduced Graphen Oxide	0,5-2nm	1562	~8	<2,8
Vulcan XC72R	Carbon Black	50nm	250	~3,8	11,6

Um den Prozess der Trägerung von Pt-NP auf Graphen zu realisieren, wurden sowohl eine Reihe verschiedener kommerzieller Graphene als auch kolloidale Pt-Dispersionen unterschiedlicher Zusammensetzung angeschafft und untersucht. Neben einer erfolgreichen Pt-Abscheidung wurden die Ziele des AP 2b und des AP 3 berücksichtigt, nämlich die Herstellung einer leistungsfähigen Kathodenkatalysatorschicht (KKS) und Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Deshalb waren neben dem isoelektrischen Punkt (IEP) auch eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit und spezifische Oberfläche wichtige Auswahlkriterien.

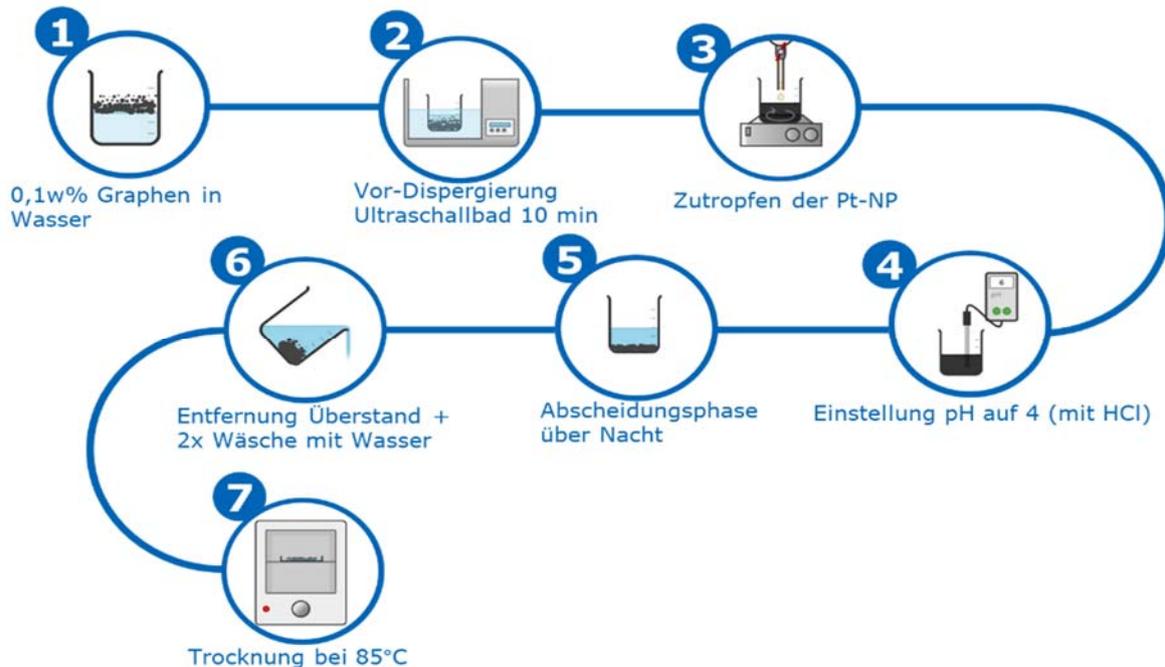


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Prozesses der Abscheidung von Platin-NP auf kommerziellen Graphenen zur Etablierung eines Referenz-Systems.

In der Tabelle 2 sind die untersuchten Graphene gelistet. Daten zur Korngröße und spezifischer Oberfläche kommen vom Hersteller. Die elektrische Pulverleitfähigkeit wird in der eigenentwickelten Pulverleitfähigkeitsmesszelle (PLMZ) als Funktion der Anpresskraft vermessen. Der IEP wird im Colloid Metrix Stabino II bestimmt, siehe Abschnitt 4a. Für eine erfolgreiche Platinabscheidung ist ein IEP mit möglichst großem Potentialunterschied zu den Pt-NP notwendig. Weitere Untersuchungen wurden mit dem Graphen CP-0068 durchgeführt.

Die Platinabscheidung in der Flüssigphase erfolgt mithilfe der ligandenfreien Pt-NP, welche in wässriger KOH Lösung mit pH 7 dispergiert sind und sich im Vergleich zu anderen Pt-NP Dispersionen (z.B. Natrium Phosphat-Puffersystemen) erfolgreich abscheiden lassen. Das Katalysatorpulver für die Dispersionsherstellung soll einen Platin Anteil von 20 wt% erreichen. Zunächst wird das Graphen in Wasser im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend werden die Pt-NP unter Rühren in die Dispersion getropft. Nach vollständigem Eintropfen wird der pH-Wert fest- (pH 5-6) und auf 4,0 eingestellt. Dazu wird 0,01M HCl verwendet. Im Anschluss wird die Dispersion stehen gelassen, bis nach 30 Minuten eine einsetzende Sedimentierung zu erkennen ist. Um diese zu beschleunigen, wird mit einer Pipette Überstand abgenommen und der Rest zentrifugiert. Die Sedimente werden gesammelt und zwei Mal mit VE-Wasser gewaschen. Der Fortschritt der Trägerung wird mittels UV/Vis Spektroskopie kontrolliert. Im letzten Schritt wird die Probe im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und das Pulver ausgekratzt. Der tatsächliche

Platingehalt der Probe wird über eine thermogravimetrische Analyse bestimmt. Es können zwischen 10 und 40 wt% Pt-NP auf Graphen geträgert werden.

Die nachfolgende Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Trägerung der Pt-NP auf ausgewählten Graphenen. Anfängliche Abweichungen zum Zielwert, insbesondere in den Versuchen A007 bis A013 sind zum einen durch den schließlich ungeeigneten Katalysatorträger CP-68 mit zu geringer spezifischer Oberfläche zu erklären. Zum anderen ist in Versuch A010 die zu hohe Platin Beladung durch die zunächst fehlende Homogenisierung des Pt-NP Kolloids zu erklären, sodass in der letzten Abscheidung mit diesem Batch die Konzentration der Pt-NP durch teilweises Sedimentieren höher ausfiel. In den nachfolgenden Versuchen ab A012 wird das Pt-NP Kolloid vor dem Abmessen homogenisiert.

Tabelle 3: Tabellarische Darstellung der erreichten Platinbeladung in Abhängigkeit vom NP-Batch und dem Graphen-Support.

Nr.	Graphen	Pt-NP Batch	Pt Beladung [wt%]	Zielwert [wt%]	Fehler Belegung
A007	CP-68	1	15	20	25%
A008	CP-68	1	11	20	45%
A009	CP-68	1	11	20	45%
A010	CP-68	1	26,6	20	33%
A012	CP-68	2	16	20	20%
A013	CP-68	2	30	40	25%
A014	CP-67	2	37	40	8%
A016	Vulcan XC72	2	38,8	40	3%
A011	CP-80	1	16,5	20	18%
A015	CP-80	2	38,8	40	3%
A017	CP-80	3	39	40	3%
A018	CP-80	3	39	40	3%

Es gelingt Bedingungen zu finden, bei denen eine elektrostatische Trägerung von Pt-NP auf kommerziellen Referenz-Graphen sehr effizient möglich ist. Die Prozessparameter sind aber abhängig von den verwendeten Materialkombinationen (Support, Pt-NP) und müssen stets neu optimiert und angepasst werden.

Es wurden zwei experimentell hergestellte Plasma-Graphene für weitere Untersuchungen ausgewählt, IUTA#165 und IUTA#171, ausschlaggebend war die vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit (1,4 und 3,2 S/cm @ 100 N) sowie ein isoelektrischer Punkt im basischen Milieu, siehe Tabelle 1. Die Übertragung der Prozessparameter von dem Referenz-System auf die im Plasmareaktor hergestellten Graphene hat sich als nicht realisierbar erwiesen.

Die Dispergierung im zuvor entwickelten wässrigen System war nicht möglich, weil die experimentellen Graphene sehr hydrophob und nicht mit Wasser mischbar gewesen sind. Der Einsatz von alkoholischen Dispersionsmitteln (*iso*-Propanol, Ethanol) war wiederum inkompatibel mit der zuvor verwendeten Pt-Nanopartikeldispersion (wässrige Dispersion, stabilisiert mit KOH), welche bei Zugabe auch von geringen Mengen Alkohol instabil geworden

und ausgefallen ist. Der Prozess der Trägerung von Pt-NP musste daher neu entwickelt werden. Zur Lösung dieses Problems wurden zunächst Dispergieradditive getestet. Ionomere von Nafion und Aquivion führten zwar zu einer erfolgreichen Dispergierung, verschoben aber die Lage des IEP stark in den sauren Bereich, so dass eine elektrostatische Pt-NP Trägerung nicht mehr möglich war.

Kommerzielle Dispergieradditive von BYK, Disperbyk 2015 und Disperbyk191 wurden getestet. Beim Disperbyk2015 handelt es sich um ein modifiziertes Styrol-Maleinsäure Copolymer. Das Additiv Disperbyk191 enthält laut Herstellerangaben modifizierte Polyacrylate. Die Additive verbleiben allerdings in der Dispersion, daher musste zunächst die Kompatibilität der Additive im Betrieb der MEA sichergestellt werden. Das Additiv Disperbyk 2015 hat die Dispergierbarkeit des Graphens verbessert und hatte keine negativen Effekte auf die Performance der MEA, während der Zusatz von Disperbyk191 zu einer signifikanten Verminderung der elektrochemischen Leistungsdaten führte, siehe getestet im Modellsystem mit kommerziellem Katalysator von Heraeus).

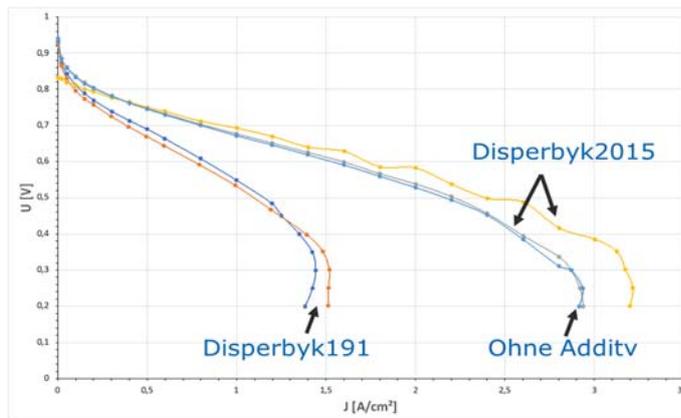


Abbildung 16: Polarisationskurven von MEA mit Zugabe der Additive Disperbyk 191 und 2015. Messbedingungen: Pol 1, siehe Tabelle 10

Allerdings ist die Dispersion dadurch so stabil geworden, dass die notwendige Abtrennung des Dispersionsmittels nur durch Abdampfen, und nicht mittels Zentrifugation gewesen ist, was zu einem sehr aufwändigen, langwierigen und perspektivisch auch energieintensiven Prozess geführt hat. Des Weiteren wurden wässrig-organische Mehrphasensysteme verschiedener Lösungsmittel getestet. Die Hypothese, dass Pt-NP aus der wässrigen Phase nach dem Prinzip

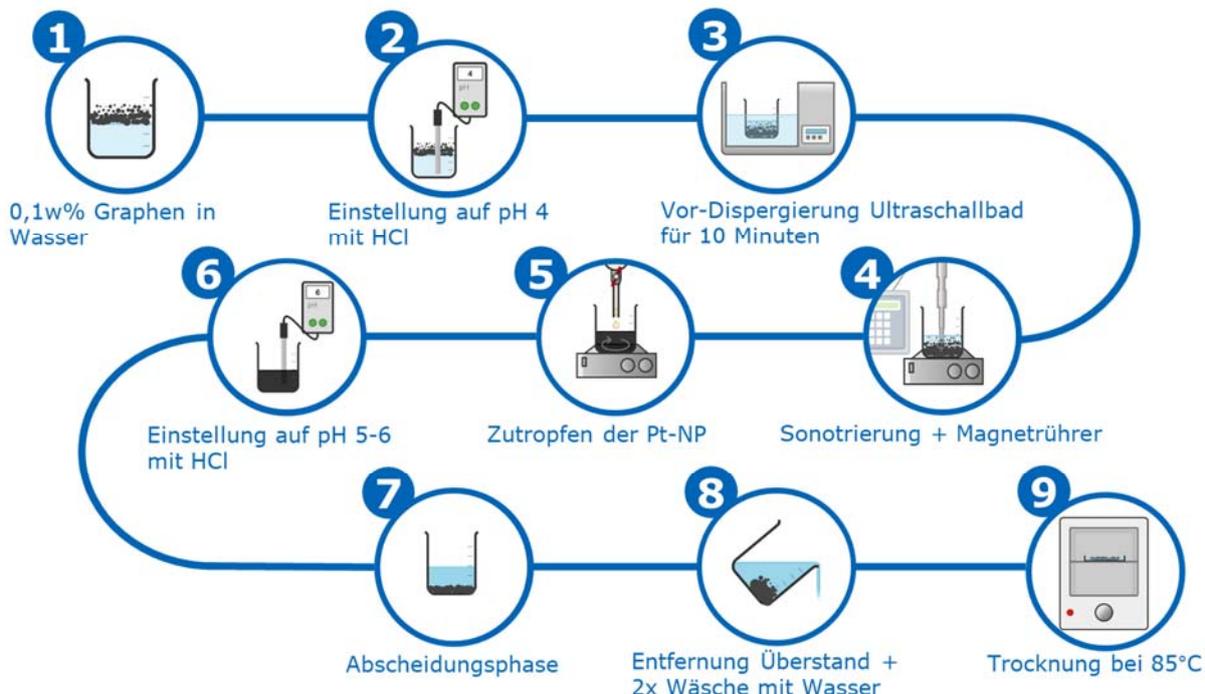


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Prozesses der Abscheidung von Platin-NP auf experimentellem Plasma-Graphen.

der Extraktion und Gleichgewichtsverschiebung in die organische Phase transportiert werden können wurde nicht bestätigt, eine Trägerung fand nicht statt. Schließlich wurden verschiedene physikalische Prozessschritte getestet (Scherkraftdispersierer, Ultraschallsonotrode, Ultraschallbad unter Variation der Zeit, Intensität bzw. Umdrehungen pro Minute und des pH-Werts, kontinuierliches Rühren). Es wurden schließlich Bedingungen gefunden, die eine erfolgreiche Dispergierung von IUTA#171 PG in Wasser ermöglicht haben. Die Dispergierung wurde durch ansäuern auf einen pH Wert von 4,4 mit HCl und anschließende Dispergierung im Ultraschallbad für 10 min erreicht. Zwecks Skalierung wurde erfolgreich der Ultraschallfänger eingesetzt. Die Dispergierprozedur konnte erfolgreich auf IUTA#283 PG übertragen werden Die zuvor entwickelten Abscheidungsbedingungen von Laser-ablatierten Pt-Nanopartikeln auf PG konnten erfolgreich auf IUTA#283 PG übertragen werden Es wurden Pt/PG Katalysatoren mit Pt-Beladungen zwischen 30 – 45 gew% hergestellt. Es wurden Pt-NP mit einer Größenverteilung

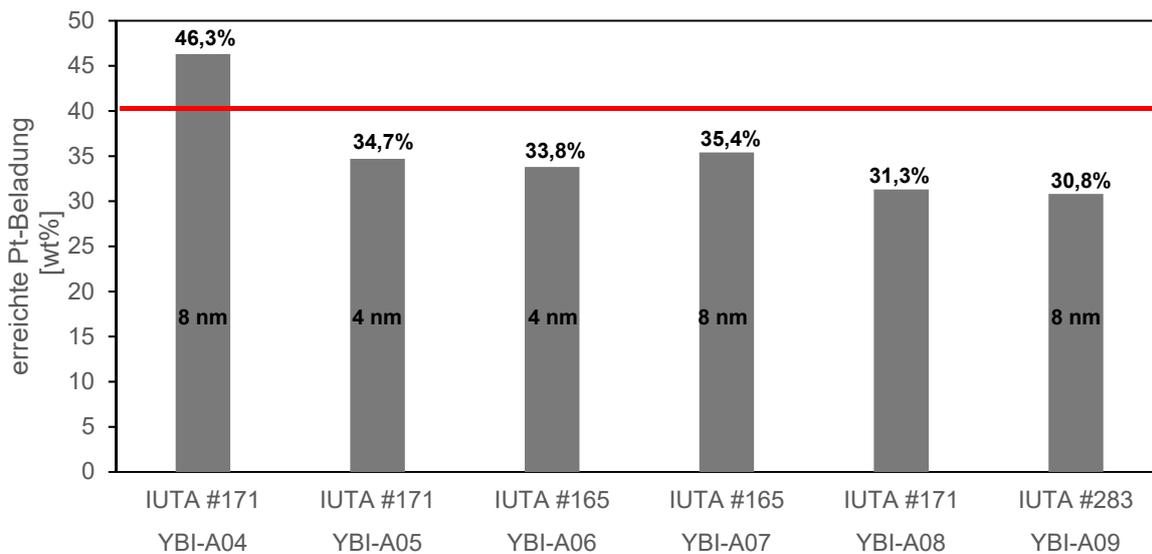


Abbildung 18: Die Ergebnisse der Abscheidung von Pt-NP auf verschiedenen Plasma-Graphenen entsprechend der angepassten Prozedur in Form eines Balkendiagramms. Die rote Markierung zeigt die angestrebte Menge an Platin, die Balken zeigen die tatsächlich erreichte Beladung.

um 4 und 8 nm erfolgreich auf PG geträgert. Eine Überprüfung der Partikelgrößenverteilung mittels TEM ergab die Abbildung 19 in dargestellte Verteilung. Erwartet wurden scharfe Verteilungen jeweils um 8 und 4 nm, was nur bei der Probe YBI-A05 auch vorgefunden wurde, während die auf der 8 nm-NP Dispersion basierte Probe um 5nm verteilt worden ist. Es ist unklar, ob es sich hierbei um mangelnde statistische Signifikanz handelt oder die Dispersion ggf. instabil geworden ist und es zu einer Auftrennung gekommen ist.

Im Verlauf des Projekts wurden beachtliche Fortschritte hinsichtlich der Prozessierung von laser-ablatierten Pt-NP zu geträgerten Katalysatoren erzielt, aber auch Schwächen und Risiken dieser Methode aufgedeckt worden. Die Herstellung der lasergenerierten NP-Dispersionen braucht besonderes Know-How und sehr spezielle Geräte. Es gibt nur sehr wenige Hersteller (uns ist nur einer bekannt) und keine industrielle Produktion. Diese Konstellation birgt das Risiko in einen Lieferengpass zu geraten, falls einer der wenigen Produzenten ausfallen sollte, von dem man abhängig ist. Die Konzentration der Pt-NP ist mit 100 ml/L vergleichsweise gering, was den Prozess der Trägerung arbeitsintensiv und ineffizient macht. Deshalb wurde zusätzlich zu der bekannten Methode der elektrostatischen Trägerung von Pt-NP eine alternative Methode zur Herstellung und Trägerung von Nanopartikeln erforscht, nämlich die **Polyolmethode**. Das Ziel der Synthese besteht darin, Pt-NPs aus einem Pt-Precursor zu synthetisieren und sie gleichzeitig mit einer möglichst hohen Massenkonzentration von bis zu 40 gew% Pt-NPs auf ein Kohlenstoff-

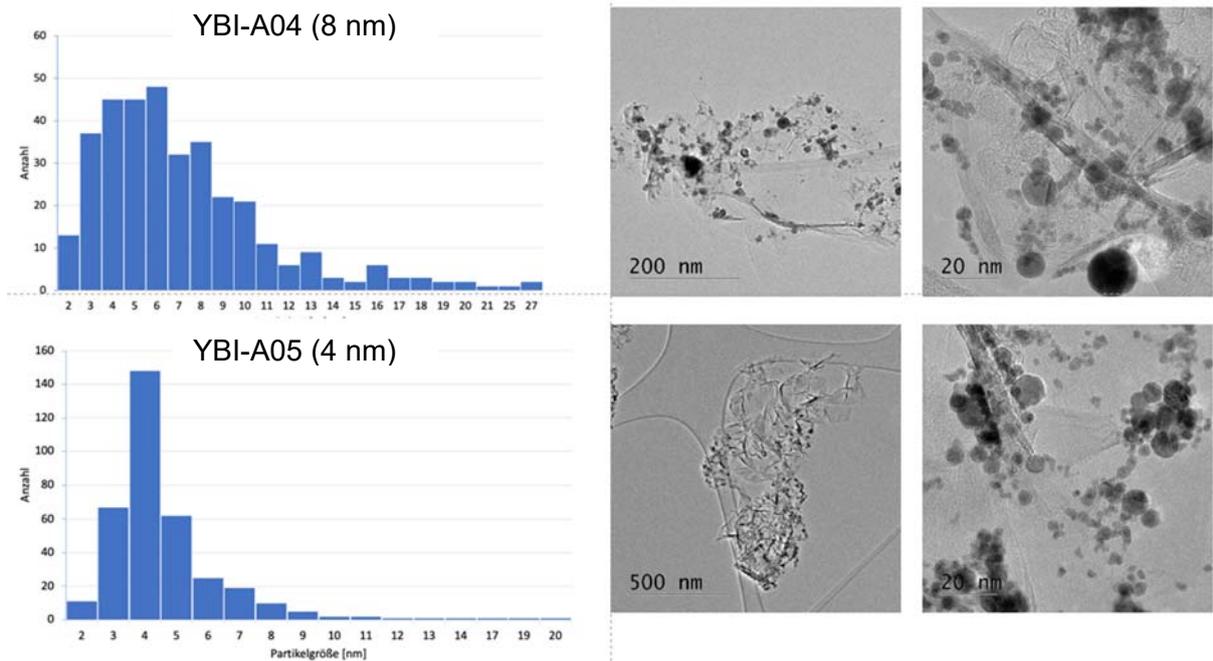


Abbildung 19: Ergebnisse der Untersuchung von geträgerten Pt-NP mittels TEM. Die Histogramme auf der linken Seite zeigen die Partikelgrößenverteilung von laser-ablatierten Pt-NP, mit den jeweiligen Angaben des Herstellers in Klammern. Auf der rechten Seite finden sich TEM Aufnahmen der entsprechenden auf PGraphen geträgerten Nanopartikel.

Trägermaterial zu tragen. Die Rezeptur orientiert sich an Literaturbekanntem Methode [5] wobei der Ansatz von 0,0813 g auf 0,2 g Katalysatormaterial hochskaliert wird. Um den Gesamtansatz von maximal 500 mL nicht zu überschreiten, wird sowohl das VE-Wasser als auch das Ethylenglycol, das im Überschuss zugegeben wird, jeweils mit 200 mL beibehalten.

Tabelle 4: Tabellarische Auflistung der Experimente zur Herstellung von Pt-Nanopartikel mittels der Polyol-Methode und ihrer Trägerung auf diversen Ruß- und Graphen-Substraten. Die Ausbeute an Pt ausgehend von dem eingesetzten Salz ist angegeben, wie auch die Beladung des Substrats mit Pt und die mittlere Größe der hergestellten Nanopartikel. Die elektrochemische Performanz ist durch die Stromdichte im Arbeitspunkt von 0,6 V angegeben.

Versuchs-Nr.	C	Ausbeute in %	Pt (w) in %	Pt-NPs [nm]	Spacer	MEA-Nr.	J bei 0,6 V in A/cm ²
V-Nr-1	Vulcan XC72R	86,95	27,77	4,0	-	4054	0,74
V-Nr-2	Graphen 171	64,20	7,63	-	-	-	-
V-Nr-3	Graphen 171	50,21	7,49	-	-	-	-
V-Nr-4	Vulcan XC72R	85,10	14,17	3,6	-	-	-
V-Nr-5	Graphen 96	82,50	25,70	4,1	-	4133	0,47
V-Nr-5					Vulcan XC72R	4134	0,56
V-Nr-6	Graphen 96	94,13	39,09	4,4	Vulcan XC72R	4147	0,74
V-Nr-6					-	4148	0,76
V-Nr-7	Graphen 96	99,05	43,91	3,3	-	-	-
V-Nr-8	Graphen 171	82,83	42,44	5,7	-	4168	0,32
V-Nr-8					Vulcan XC72R	4169	0,05

In den Versuchen werden drei verschiedene Kohlenstoff-Trägermaterialien verwendet: kommerzielles Vulcan XC72R, Graphenoxid CP96 und experimentell hergestelltes PG IUTA-171.

Die Polyol-Methode zur Abscheidung von Pt-NP konnte erfolgreich demonstriert werden. Neben Modellsystemen (Vulcan XC72R und kommerzielles Graphen 96 von Iolitec) wurde IUTA#171 PG mit bis zu 42 gew% Pt ausgehend von Hexachloroplatinsäure als Precursor beladen. Die Größenverteilung der Pt-NP lag bei 5,7 nm verteilt zwischen 3 und 9 nm. Die wichtigsten untersuchten Komponenten und Prozessparameter:

- Precursor: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; Base: Harnstoff/NaOH; Reduktion: 1,2-Ethylenglykol
- Prozessparameter: T, t, pH, EG/Wasser Verhältnis, Konzentration Komponenten

Im Rahmen der Untersuchungen wurde festgestellt, dass Platin-Nanopartikel (Pt-NP) durch die Polyolmethode effizient auf Vulcan sowie auf graphenoiden Kohlenstoffen abgeschieden werden können. Dabei konnte die Pt-Beladung auf den Trägermaterialien präzise und zuverlässig kontrolliert werden. Trotz dieser Erfolge zeigt die elektrochemische Leistung der Materialien weiterhin Optimierungspotenzial, das in zukünftigen Arbeiten adressiert werden sollte.

Tabelle 5: Chemikalien mit den Einwaagen für die Pt-NP Synthese mittels der Polyolmethode

Chemikalien	Funktion	Einwaagen
Harnstoff	Einstellung des basischen pH-Werts	4,24 g
VE-Wasser	Lösungsmittel	200,00 mL
Kohlenstoff	Trägermaterial	0,12 g
Ethylenglykol	Reduktions- und Lösungsmittel	200,00 mL
0,05 M $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lsg	Platin (IV)-Salz, Precursor	12,54 g/ 0,05 Mol

AP 2b: Herstellung und Optimierung der Kathoden-Katalysator-Schichten

Das Ziel dieses AP ist die Prozessierung des Pt/Graphen Katalysators zu Katalysatorschichten.

Dispersionsherstellung: Als Startpunkt wird eine abgewandelte Rezeptur zur Herstellung von KKS verwendet. Anpassungen daran werden im Hinblick für eine möglichst hohe Materialausbeute vorgenommen. Im nachgelagerten Auftragsprozess besteht ein Totvolumen durch Schläuche und Ventile von ca. 3ml. Damit im Totvolumen nicht zu viel Katalysator verloren geht, wird der Feststoffanteil der Dispersion von 0,5% auf 0,3% reduziert. Gleichzeitig wird die Lösemittel Zusammensetzung auf 60% Isopropanol erhöht und H₂O auf 40% reduziert. Damit solle eine schnellere Trocknung der dünneren Dispersion erreicht werden. Das I/C Verhältnis von 0,9 wird zunächst beibehalten. Als Ionomer wird Aquivion D83-6A verwendet. Die Dispersion wird im Ultraschallbad für 15 Minuten homogenisiert. Die Ultraschallsonotrode wird in den Intensitätsstufen 40--70% für jeweils 3 Minuten pro Stufe angewendet. Dabei wird das Becherglas Mittig zur Sonotrode ausgerichtet und die Sonotrode bis wenige Millimeter über den Boden eingetaucht. Dabei befindet sich das Becherglas in einem eisgekühlten Wasserbad. Die Herstellung einer KKS aus dem mit Pt-NP beladenen Graphen CP068 wird mittels indirect Catalyst Coated Membrane (iCCM) Verfahren durchgeführt. Die Beschichtung erfolgt Im Ultraschallsprühverfahren mit einem Gerät von Sono tek, bei dem die Sprühkopfposition, die Sprührate und die Heizplattentemperatur eingestellt werden kann. Durch die Wahl einer kleineren Kathodengröße von 5 cm² muss das Sprühprogramm angepasst werden. Gewählt wird ein geringerer Abstand des Sprühkopfs vom Substrat (iCCM, GDE). Dies ermöglicht ein präzises Auftragen der Schichten ohne viel Overspray. Mit dem gleichzeitig kleineren Sprühkegel wird die Sprührate auf 0,1 ml/min angepasst. Bei zu hoher Sprührate entstehen Trocknungsartefakte. Mit einer Heizplattentemperatur von 100°C können bei Auftragung auf eine 200 µm starke PTFE Trägerfolie beim nachgelagerten Verpressen gute Übertragungsergebnisse erreicht werden. Für eine Platinbelegung von 0,1 mg/cm² sind je nach Dispersion 50 bis 200 Schichten notwendig. anschließend wird die Schicht von der Transferfolie auf eine Membran, Nafion HP, mit

standardisierter Anode mit Pt-Belegung von 0,05 mg Pt/cm² übertragen. Standardmäßig werden die Forschungs-MEAs in der Größe von 25 cm² hergestellt. Aufgrund der hohen Materialkosten der Platin-NP wird bei der Graphen-MEA auf das 5cm² Format zurückgegriffen. Ergebnis: es sind Bedingungen gefunden worden, unter denen eine stabile Dispersion aus Pt/Graphen hergestellt und mittels USBE über iCCM zu Schichten verarbeitet werden kann. Es konnte nachgewiesen werden, dass Kathoden einer Fläche von 5 cm² eine vergleichbare Leistungsdichte aufweisen wie Kathoden mit einer Fläche von 25 cm². Das ist bemerkenswert, weil keine Anpassung der Anode und der in-situ Messsysteme (Testzelle) an die reduzierte Kathodengröße erfolgt ist. In der folgenden Tabelle sind die Einflüsse von Parametern der Zusammensetzung und Prozessierung von Katalysatoren zu Elektroden und anschließend zu MEAs zusammengetragen.

Tabelle 6: Elektrochemische Performanz von Referenz-MEAs in Abhängigkeit der Schlüsselfaktoren Spacer, MEA-Art, Heisspressdruck und I/C Verhältnis. Wenn nicht anders vermerkt wird Vulcan XC72 als Spacer verwendet. Die Stromdichte wird unter Bedingungen mit hoher relativer Gasfeuchte und hoher Stöchiometrie

Ldf. Nr.	MEA Nummer	Katalysator-nummer	I/C Verhältnis	Spacer Anteil	Beladung Pt/C (inkl. Spacer)	MEA Art	reale Pt Belegung [mg/cm ²]	Anpresskraft Heißpressen [kN]	Stromdichte [A/cm ²]@U=0,6	maximale Stromdichte [A/cm ²]
V001	M3396	A007	0,9	0	15%	iccm	0,14	20	0,1	0,259
V002	M4310	A008	0,9	0	11%	iccm	0,00	20	fehlgeschlagen	
V003	M3411	A008	0,9	0	11%	iccm	0,22	20	fehlgeschlagen	
V004	M3452	A010	0,9	0,5	13,30%	iccm	0,20	20	fehlgeschlagen	
V005	M3453	A010	0,9	0,5	13,30%	iccm	0,20	20	0,02	0,077
V006	M3490	A009	0,9	0	11%	iccm	0,20	20	fehlgeschlagen	
V007	M3491	A009	0,9	0,33	7,37%	iccm	0,22	20	fehlgeschlagen	
V008	M3521	A014	0,7	0	37%	iccm	0,27	20	0,01	0,037
V009	M3528	A012	0,7	0	16%	iccm	0,12	20	0	0,012
V010	M3529	A012	0,7	0	16%	iccm	0,10	20	0,002	0,013
V011	M3540	A015	0,9	0,66	12,80%	GDE	0,03	5	0,195	0,575
V012	M3541	A015	0,9	0,66	12,80%	GDE	0,36	5	0,07	0,642
V013	M3542	A015	0,9	0,66	12,80%	iccm	0,07	5	0,35	1,115
V014	M3543	A015	0,9	0,66	12,80%	iccm	0,04	5	0,25	0,754
V015	M3544	A010	0,7	0,5	13,00%	dccm	0,05	20	0,042	0,258
V016	M3545	A010	0,7	0,5	13,00%	dccm	0,12	20	0,05	0,157
V017	M3546	A010	0,7	0,5	13,00%	GDE	0,10	5	0,09	0,327
V018	M3547	A010	0,7	0,5	13,00%	GDE	0,12	0	0,11	0,344
V019	M3548	A010	0,7	0,5	13,00%	GDE	0,08	0	0,125	0,422
V020	M3549	A010	0,7	0,5	13,00%	GDE	0,06	5	0,075	0,314
V021	M3550	A010	0,7	0,5	13,00%	GDE	0,11	5	0,1	0,315
V022	M3551	A010	0,7	0,5	13,00%	GDE	0,05	0	0,05	0,158
V023	M3570	A015	0,9	0,66 Ketjen	12,80%	GDE	0,08	5	0,39	1,065
V024	M3571	A015	0,9	0,66 Ketjen	12,80%	iccm	0,08	5	0,3	1,18
V025	M3576	A016	0,9	1	38,80%	GDE	0,09	5	0,5	1,82
V026	M3577	A016	0,9	1	38,80%	iccm	0,11	5	0,4	1,26

Die Versuche mit den Nummern V001 bis V010 zeigen nach MEA-Assemblierung keine elektrochemische Aktivität. Das verwendete Katalysatormaterial ist inaktiv, weil keine oder nur eine unzureichende Pt-NP Trägerung stattgefunden hat, siehe auch Tabelle 3. Die Experimente mit den Nummern V011-V014 verwenden das Graphen CP-80 als Katalysatorträgermaterial. Die Verwendung von Spacern hat einen signifikanten Einfluss auf die Leistungsdichte. Bei einem Spacer Anteil von 0,66 (d.h. 1 Äquivalent Katalysator und 2 Äquivalente Spacer) und einem I/C Verhältnis von 0,9 können erste erkennbare Stromdichten gemessen werden. Die Versuche V015 bis V022 untersuchen fertigungstechnische Variationen, wie den Herstellungsprozess durch iCCM, dCCM und GDE. Zudem wird die Heißpresskraft zwischen 0 und 20 kN variiert. Als Resultat der DOE Versuchsreihe nutzen die Versuche V023 und V024 Ketjen Black als Spacer Material. Die Versuche V025 und V026 sind Referenzen ohne die Verwendung von Graphen in der KKS. Hier ist jedoch zu beachten, dass die effektive Platinbeladung mit 38,8 wt% deutlich höher ist und damit die Schichtdicke signifikant geringer ausfällt. Folgende Faktoren können als wichtige Voraussetzungen einer performanten Graphen-basierten CCM identifiziert werden:

- Die Verwendung von Spacern zur Optimierung des Massentransports ist unausweichlich. Die Füllstoffe Vulcan XC72 und KetjenBlack führen in Anteilen von 1 oder 2 Äquivalenten bezogen auf das Katalysatormaterial (in der Tabelle 6 entsprechend als Feststoff-Anteil an der Katalysatorschicht von 0,5 bzw 0,66 beschrieben) zu signifikanten Leistungssteigerungen, obwohl die Flächenkonzentration des Katalysatormetalls durch die Zugabe von Spacern sinkt und die Schichtdicke größer wird. Ein Spacer Anteil unter 0,5 ist nicht ausreichend.
- Ein I/C Verhältnis unter 0,9 ist nicht vorteilhaft hinsichtlich der Leistungsdichte
- Ein zu starker Druck bei dem Heisspressen wirkt sich eher nachteilig auf die Leistung aus
- Die MEA-Herstellungsmethoden iCCM und GDE sind gleichwertig bei der Herstellung von Graphen-basierten MEA-Elektroden

Vier nach verschiedenen Fertigungsverfahren hergestellte Schichten wurden mittels Querschnitt-SEM / EDX untersucht. Unter den Prüflingen waren zwei iCCM MEAs und zwei GDEs, mit variablem Katalysator:Spacer Verhältnis und Pt-Belegungen zwischen 0,1-0,2 mg/cm². Ziele der Untersuchungen waren:

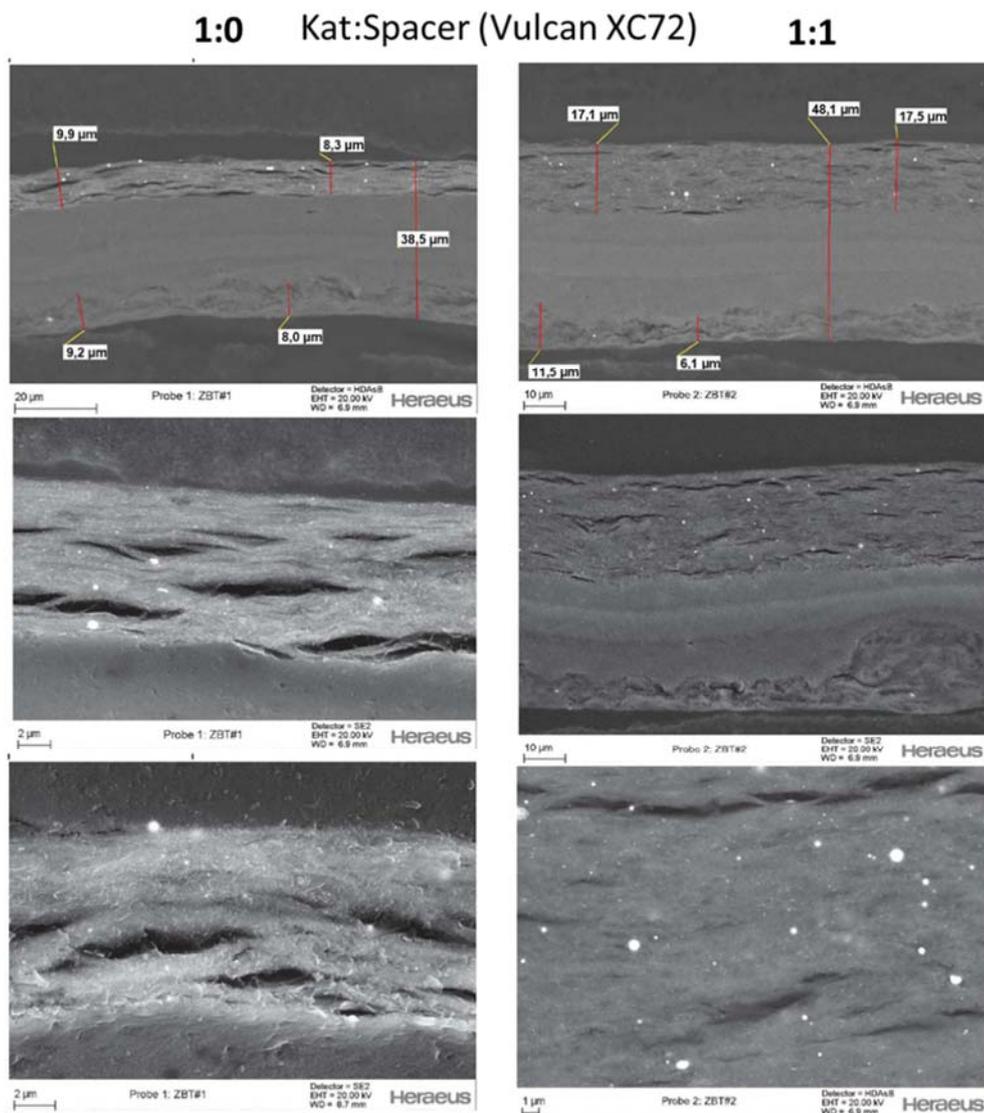


Abbildung 20: Querschnitts-Mikroskopie einer MEA. Links: Kathodenkatalysatorschicht ohne Spacer, Rechts: Kathodenkatalysatorschicht mit der Zugabe von einem Äquivalent Vulcan VX72.

Bestätigung bzw. Hinweise für die Theorie zu finden, dass die geringe elektrochemische Leistung der Graphen-basierten Elektroden auf mangelhaftem Stofftransport von Eduktgasen und Produktwasser wegen einer geringen Porosität der KKS basiert.

Ergebnis: es sind eindeutige Unterschiede zu erkennen: die Schichtdicke der Kathode ohne Spacer beträgt ungefähr nur 8 bis 10 μm , außerdem erscheint diese delaminiert. Delaminierung kann zu hohen Widerständen (elektrisch, protonisch) führen und die Performanz senken. Zugabe von Spacer im Anteil 1:1 führt zu einer Schichtdicke von etwa 25 μm sowie, augenscheinlich, zu einer homogeneren Schicht.

Die Struktur (d.h. Porosität) der KKS nach der Zugabe verschiedener Anteile von Vulcan abzubilden, und Belege für die These zu finden, dass Vulcan die Porosität der Graphen-KKS erhöht. Ergebnis: Poren sind nicht zu sehen, lediglich die Schichtdicke und Morphologie.

Die Struktur (d.h. Porosität, Pt-Verteilung) der KKS abhängig von dem Herstellungsverfahren (iCCM vs. GDE) vergleichend darzustellen. Ergebnis: Qualitativ sind Unterschiede zu sehen, eine Verknüpfung der Strukturbilder mit Leistungsdaten ist nicht offensichtlich.

Arbeitspaket 3 (AP 3): Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs)

AP 3a: Herstellung von Referenz-MEAs aus kommerziellen Graphenen

Das Ziel dieses AP ist die Assemblierung der in AP2 erhaltenen KKS zu MEAs. Das wird durch Heißverpressung mit der Membran und einer standardisierten Anode erreicht.

Der Heißpressvorgang bei einem Druck von 8 MPa und 160 °C für 10 min hatte zunächst eine unvollständige Übertragung der KKS von der Transferfolie auf die Membran zur Folge gehabt. Nur 62 wt% der Graphenschicht wurden auf Nafion HP übertragen (siehe Abbildung 1b und 1c). Um eine vollständige Übertragung zu erreichen, wurde eine alternative Transferfolie aus PET getestet (Daicel N5030C). Dieser Versuch war erfolglos. Durch die Verringerung der Temperatur der Heizplatte in der USBE von 150 auf 100°C konnte eine vollständige Übertragung erreicht werden. Durch eine geringere Trocknungstemperatur wird die aufgetragene Schicht in

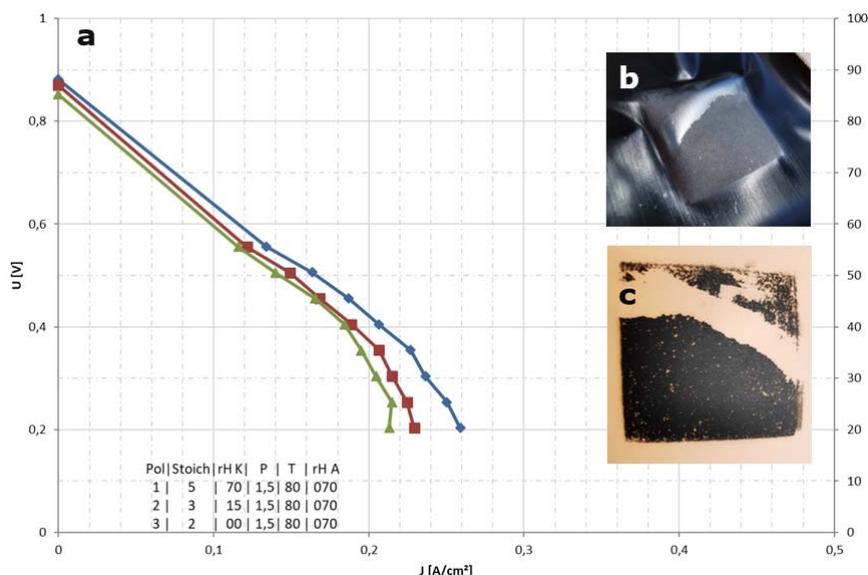


Abbildung 21: Herstellung und elektrochemische Eigenschaften einer Graphen-iCCM und MEA. a: Polarizationskurven. B: unvollständig übertragene KKS. C: zurückgebliebene KKS auf der Transferfolie bei nicht optimierter Heizplattentemperatur von 150°C.

geringerem Maß getrocknet, was auch gravimetrisch beobachtet wurde. Dadurch ist die Haftung der Graphen-KKS auf der Transferfolie schwächer und diese wird daher besser, nämlich vollständig, auf die Membran übertragen.

Die elektrochemischen Leistungsdaten (Polarisationskurven, siehe Abbildung 1a) liegen unter den Referenzwerten etablierter Schichten (Pt/VulcanXC72R), entsprechen jedoch den Daten aus Voruntersuchungen über KKS mit reinem Graphen als Katalysatorträger ohne Spacer-Partikel, und übertreffen diese sogar.

Ergebnis: Es wurden Parameter zur erfolgreichen Übertragung der KKS von der Transferfolie zur MEA gefunden. Um bessere Leistungsdaten aufgrund der hohen Kompressibilität graphenbasierter Katalysatoren und damit der geringeren Sauerstoffdurchlässigkeit von der Luft zur Kathodenkatalysatorschicht zu erreichen, muss die Zusammensetzung der Schicht durch Zugabe von Abstandshalterpartikeln optimiert werden. Die gefundenen Parameter werden auf die am IUTA experimentell hergestellten Graphene übertragen.

AP 3b: Herstellung von Kathoden-Katalysator-Schichten und Assemblierung zur MEA

Der Assemblierungsprozess über die Heißpresse hat sich gut vom Modellsystem auf PG-basierte KKS übertragen lassen. Es wird nahezu immer eine vollständige, defektfreie Übertragung der KKS von der Transferfolie auf die Membran erzielt. Ausgehend von den PG IUTA #165, IUTA #171 und IUTA #283 wurden KKS und schließlich auch MEAs hergestellt und elektrochemischen Tests unterzogen. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 7 und den Balkendiagrammen in Abbildung 22 und Abbildung 23.

Tabelle 7: Performanz nach Art des Graphens, Pt-Partikelgröße, Pt Beladung, Spacer Anteil, Pt Belegung.

MEA Nr.	A Nr.	Graphen	Pt (nm)	Pt/C (wt%)	Spacer-Anteil	J @ 0,6V (A/cm ²)	c(Pt) (mg/cm ²)
M3542	A015	CP-80	8	12,8	1:2	0,25	-
M3945	YBI-A04	IUTA #171	8	23,1	1:1	0,6	0,05
M3961	YBI-A04	IUTA #171	8	46,3	-	0,27	0,11
M3943 M3944	YBI-A05	IUTA #171	4	17,4	1:1	0,4	0,05
M3958 M3957	YBI-A06	IUTA #165	4	16,9	1:1	0,4	0,05
M3959	YBI-A06	IUTA #165	4	33,8	-	0,25	0,1
M4041	YBI-A07	IUTA #165	8	17,7	1:1	0,19	0,05
M4249	YBI-A09	IUTA #283	8	15,4	1:1	0,73	0,11*
M4250	YBI-A09	IUTA #283	8	15,4	1:1	0,96	0,16**

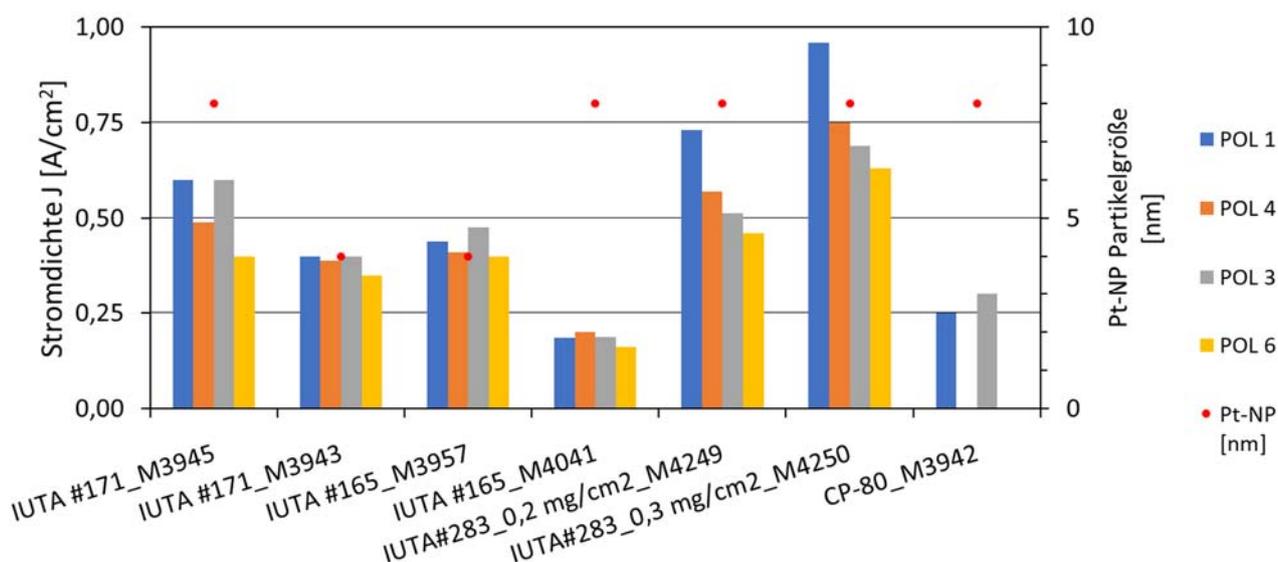


Abbildung 22: Stromdichten der Polarisationskurven 1 bis 4 im Arbeitspunkt von $U = 0,6$ V.

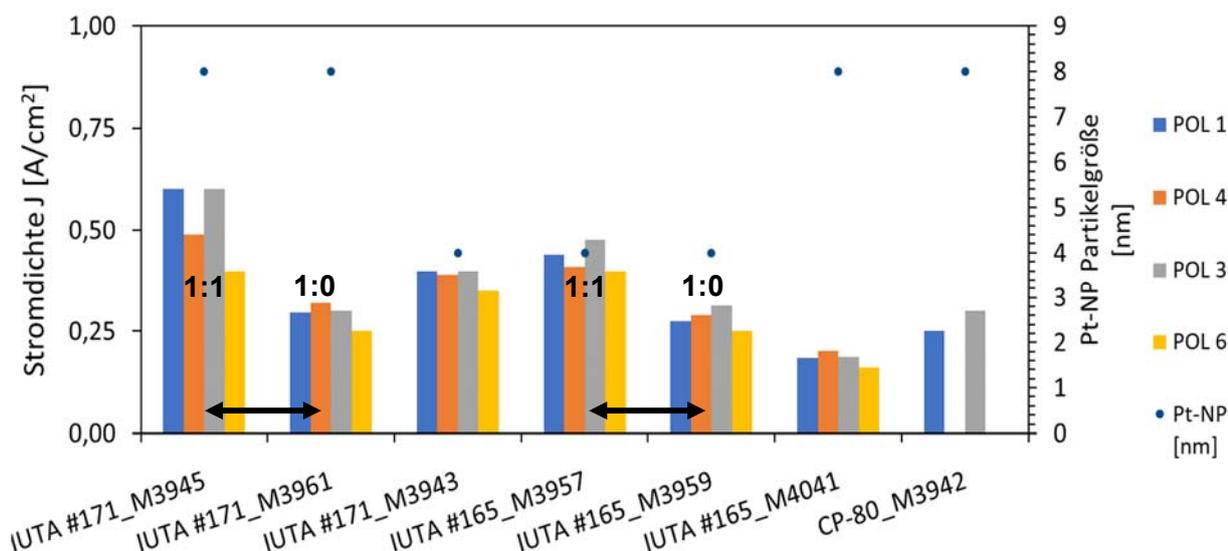


Abbildung 23: Stromdichten der Polarisationskurven 1 bis 4 im Arbeitspunkt von $U = 0,6$ V. Die Verhältnisangaben beziehen sich auf den Spacer, Vulcan 72XCR wobei 1:0 = ohne Spacer und 1:1 = mit Spacer im Verhältnis 1:1.

Im Rahmen der Untersuchung der MEA Leistung konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

Einfluss von Füllmaterialien (Spacer): Es zeigte sich, dass die Zugabe von Vulcan XC72 im Verhältnis 1:1 zum Katalysator einen signifikanten Einfluss auf die Performanz hat (siehe M3945 vs. M3961 und M3957 vs. M3959).

Unterschiede in der Graphenart: Die Performanz der Graphenmaterialien PG IUTA#171 und IUTA#283 ist vergleichbar und übertrifft die von IUTA#165. Eine mögliche Erklärung dafür ist die höhere elektrische Leitfähigkeit der Materialien.

Auswertung wird mit der Kraft, der Pulverhöhe und der elektrischen Spannung und dem Strom die Leitfähigkeit errechnet. Um die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Druck abzubilden, wird der Druck schrittweise erhöht und die Messwerte am Potentiostaten abgelesen. Angegeben wird die Pulverleitfähigkeit im Zusammenhang mit Brennstoffzellen in Siemens bei 100 N/cm^2 .

Gemessen wird der Gesamtwiderstand, indem der Kontaktwiderstand zwischen dem Pulver und den kontaktierenden Stempeln inkludiert ist. Die Pulverleitfähigkeit kann durch die Verwendung von Differenzen aus mehreren Messungen errechnet werden. Zunächst werden die gemessenen Werte mithilfe einer Fitfunktion auf eine Skala angepasst. Im Anschluss wird die Differenz von der ersten und der zweiten sowie der ersten und der dritten Messung gebildet. Der Mittelwert dieser beiden Werte wird als endgültiger Messwert ausgegeben. Diese sind für die hier untersuchen Graphene in der Tabelle 1 (experimentelle hergestellte Plasma-Graphene) und der Tabelle 8 (kommerzielle Referenzen) angegeben.

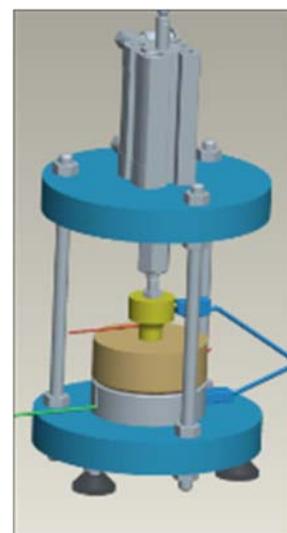


Abbildung 25: Skizze einer Pulverleitfähigkeitsmesszelle

Charakterisierung der Oberflächenladung

Der isoelektrische Punkt (IEP) ist an dem pH-Wert, an welchem die Oberflächenladung keine Gesamtladung trägt, beziehungsweise neutral ist. Variation des pH-Wert kann die Oberflächenladung beeinflussen. Säuren (H^+) verändern die Oberflächenladung zum positiven, Basen (OH^-) zum negativen. Mit dem Gerät Stabino II des Herstellers Colloid Metrix kann die Oberflächenladung bestimmt, und gleichzeitig durch eine Titration mit Säure oder Base der IEP ermittelt werden.

Tabelle 8: Bezeichnung und ausgewählte Eigenschaften der im Forschungsvorhaben untersuchten kommerziellen Graphene.

Bezeichnung	Kategorie	Korngröße	SSA [m^2/g]	[S/cm]@100N	IEP [pH]
CP-0067	Graphen Platelets	6-8nm	120--150	5,58	4,4
CP-0068	Graphen Platelets	11-15nm	50--80	16,84	3,8
CP-0080	Graphen	0,6-3,7nm	500--1000	0,37	6,7
CP-0081	Graphen Platelets	~2nm	750	0,62	3,3
CP-0096	Reduced Graphen Oxide	D50 <math><10\mu\text{m}</math>	>180	2,48	3,4
nanografi rGO	Reduced Graphen Oxide	0,5-2nm	1562	~8	<2,8
Vulcan XC72R	Carbon Black	50nm	250	~3,8	11,6

Die Versuchsvorschrift sieht vor, dass eine Dispersion aus der Pulverprobe und 0,1M KCl hergestellt wird. Nach 12 Minuten dispergieren im Ultraschallbad wird die Probe in das Gerät gefüllt und bis zur Stabilisierung abgewartet. Bei einer negativen Oberflächenladung wird mit Säure (0,01 M HCl) titriert und bei einer positiven mit Base (0,1M KOH). Programmierbare Versuchsvorschriften ermöglichen das statische oder dynamische Einstellen des Titrationsvolumens, um Rauschen um den IEP zu reduzieren.

Darüber hinaus sind zur Charakterisierung des Materials bildgebende Verfahren wie die Rasterelektronenmikroskopie sowie die Transmissionselektronenmikroskopie herangezogen worden. Ergänzend kamen weitere Methoden zur Analyse der Materialeigenschaften zum Einsatz, wie die Raman-Spektroskopie oder die BET Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Die Charakterisierung des im Vorhaben hergestellten Materials vom IUTA ist aufgrund der Synergie zu den Synthesen im Berichtsteil „Beschreibung der erzielten Ergebnisse“ dargestellt und beschrieben worden.

Die RAMAN-Untersuchungen der kommerziellen Graphen-Proben sind in diesen Abschnitt in Abbildung 26 zu finden.

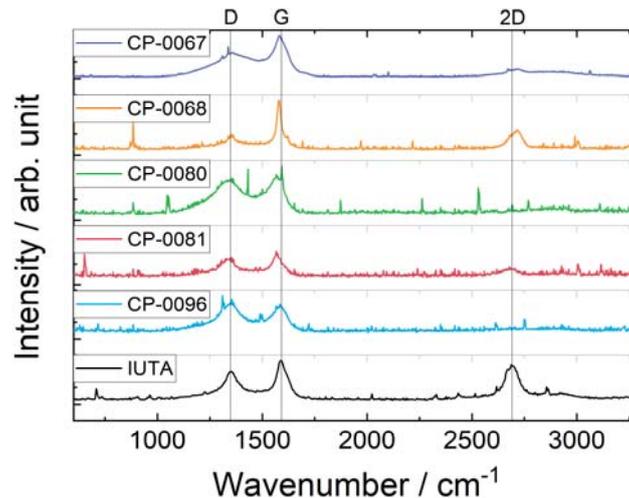


Abbildung 26: RAMAN-Spektren der kommerziellen Graphen-Proben sowie einer Referenz Probe vom IUTA

Hierbei zeigt sich, dass sich die kommerziellen Materialien deutlich von den am IUTA hergestellten Material unterscheiden (siehe z. B. Abbildung 5). Der 2D-Peak ist bei den kommerziellen Proben nur geringfügig ausgeprägt und spricht zunächst für einen geringen Anteil an sp² hybridisierten Kohlenstoffstrukturen. Zudem sind die Strukturweiten der kommerziellen Proben überwiegend im Mikrometerbereich anzusiedeln wohingegen sich die Strukturweiten der am IUTA hergestellten Proben im Nanometerbereich liegen. Somit ist das Material vom IUTA deutlich feiner strukturiert.

Untersuchung der Dispergierbarkeit der Graphene mittels Analytischer Zentrifuge

Das Prinzip der analytischen Zentrifugation beruht auf der erzwungenen Sedimentation sowie der orts- und zeitaufgelösten Aufzeichnung der Sedimentationsbewegung der dispergierten Partikel in Form von Transmissionsprofilen [6]. Durch die Untersuchung der Wechselwirkung von Feststoffen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln können sowohl empirisch passende Dispersionsmittel identifiziert werden, als auch Rückschlüsse über die Oberflächeneigenschaften der Feststoffe gezogen werden. Fraktionen unterschiedlicher Partikelgrößen oder mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften können voneinander getrennt werden. In einer vom externen Dienstleister (Universität Duisburg-Essen) durchgeführten Untersuchungsreihe wird eine Reihe von Graphenen untersucht (IUTA #164, #165, #173, #283). Die zentralen Fragestellungen sind:

- (1) Können Feststofffraktionen identifiziert, separiert und quantifiziert werden, d.h. ist z.B. Ruß enthalten
- (2) welche Dispersionsmittel eignen sich für die Dispergierung der PG

(3) können Oberflächeneigenschaften ermittelt werden, welche die Beschreibung der Materialien vertiefen und u.U. mit bekannten Struktur- oder Prozessparametern korreliert werden können.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden die Graphene in verschiedenen organischen Lösungsmitteln dispergiert. Dabei wurden zwei Konzentrationen getestet: eine konzentrierte Lösung (K) mit 0,5 g/L und eine verdünnte Lösung (V) mit 0,1 g/L. Die Dispergierung erfolgte unter Anwendung von Ultraschall mit einer Leistung von 11 W auf 5 mL Probenvolumen über einen Zeitraum von 5 Minuten. Um eine Erwärmung zu vermeiden, wurde ein Eiswasserbad als Kühlung eingesetzt.

Nach der Dispergierung wurden die Proben bei 2000 U/min im Lumiszentrifugiergerät zentrifugiert. Diese Zentrifugation wurde zur Erhöhung der Messgenauigkeit in einer Doppelbestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in Form von Transmittogrammen und mittels integraler Extinktion dargestellt. Hierbei wurde die Transmission über die gesamte Probenhöhe integriert, um die Extinktion präzise zu bestimmen. Abschließend erfolgte die Ermittlung der Hansen-Parameter der Graphene.

Die Dispersionsmittel der ersten Stufe umfassten: Ethanol EtOH (protisch, polar), Dimethylformamid DMF (aprotisch, polar) und Tetrahydrofuran THF (unpolar). In der zweiten Stufe wurde eine Eingrenzung auf polare, aprotische Dispersionsmittel vorgenommen, darunter Propylencarbonat PC, N-Methyl-2-pyrrolidone NMP und Aceton ACE. In Abbildung 27 sind beispielhaft die Transmittogramme eines Graphens dargestellt. Eine hohe Transmission (hell) bedeutet, dass sich der Feststoff schnell abgesetzt hat, die Dispersion ist daher nicht stabil (EtOH, THF, ACE). Eine geringe Transmission spricht für eine hohe Dispersionsstabilität (DMF, NMP).

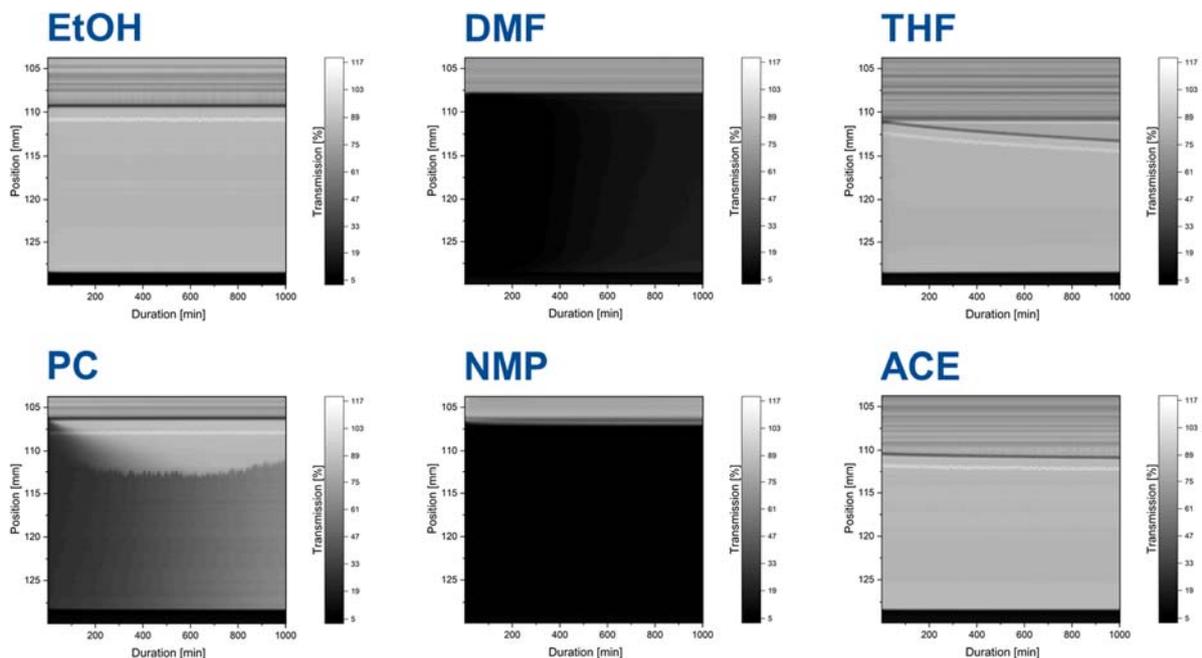


Abbildung 27: Transmittogramme des Graphen IUTA #283 bei einer Konzentration von 0,5 g/L in den sechs getesteten Dispersionsmitteln

Aus den Transmittogrammen ergibt sich die integrale Extinktion, siehe die folgende **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**

Die Berechnung der Hansen-Parameter [7] ergab folgende Ergebnisse:

Tabelle 9: Hansen-Parameter der untersuchten Graphene

	δD [MPa ^{1/2}]	δP [MPa ^{1/2}]	δH [MPa ^{1/2}]
	Disperse	Polar	Hydrogen
IUTA #283	18,02	13,12	7,75
IUTA #173	17,77	11,64	8,35
IUTA #165	17,80	12,87	9,00
IUTA #164	17,24	12,37	8,19

Alle Hansen-Parameter sind sehr ähnlich zueinander, es konnten keine sicheren Korrelationen mit Prozessparametern (Tabelle 9) gefunden werden. Die Untersuchungen zeigen, dass alle getesteten Graphenproben sich am besten in stark polaren Lösungsmitteln wie N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) oder Dimethylformamid (DMF) dispergieren lassen. Diese Ergebnisse stimmen mit bisherigen Erfahrungswerten überein.

Gleichzeitig wurde festgestellt, dass polare Lösungsmittel in der Regel instabile Dispersionen ergeben. Ein möglicherweise vorhandener Ruß konnte nicht nachgewiesen werden, und es wurde keine fraktionierte Sedimentation beobachtet.

AP 4b: Ex-Situ Charakterisierung der gasphasensynthetisierten Graphen-basierten und neuartigen Katalysatoren

Elektronenmikroskopie erfolgt mit dem Transmissionelektronenmikroskop (TEM). Modell JEOL JEM-2200FS an der Universität Duisburg Essen. Der selbst hergestellte Graphenkatalysator wird in einer Ethanol/Wasser Dispersion auf einen Probenträger, ein Kupfergitter, getropft. Mit dem TEM kann die Partikelgröße der Pt-NP auf dem Trägermaterial erfasst werden. Dazu müssen die dunklen Pt-NP durch händisches Zählen verschiedener TEM Aufnahmen ausgewertet werden. Damit statistische Relevanz gegeben ist, werden ca. 300 Datenpunkte pro Probe erhoben. Auf der TEM Aufnahmen kann zusätzlich die Anzahl der Layer von Graphen geschätzt werden, sofern diese senkrecht zur Blickrichtung stehen. Die Kanten des schichtartigen Aufbaus von Graphen sind mit hoher Vergrößerung als parallele Linien zu erkennen und können gezählt werden. Damit ist jedoch kein Rückschluss auf die durchschnittliche Schichtdicke möglich, da die horizontal zur Blickrichtung angeordneten Graphen Schichten nicht berücksichtigt werden können.

Thermogravimetrische Analyse zur Platinquantifizierung erfolgt mit dem Gerät TGA55 von TA Instruments. Kohlenstoff verbrennt bei Temperaturen um 500 °C, übrig bleiben die Platinrückstände. Die Versuchsvorschrift besagt, ca. 5mg der Probe in einen Keramiktiegel zu geben. Zuvor wird der leere Tiegel tariert. Mit einer Geschwindigkeit von 10°C pro Minute erfolgt unter einem konstanten Luftstrom (25 ml/min) die Erhitzung bis auf 1000 °C. Nach dem anschließenden Herunterkühlen kann der Platingehalt abgelesen werden. In Tabelle 3.10a sind die erreichten Platinbeladungen einiger durchgeführter Abscheidungsversuche gezeigt. Anfängliche Abweichungen zum Zielwert, insbesondere in den Versuchen A007 bis A013 sind zum einen durch den schließlich ungeeigneten Katalysatorträger CP-68 mit geringer spezifischer Oberfläche zu erklären. Zum anderen ist in Versuch A010 die zu hohe Platin Beladung durch die zunächst fehlende Homogenisierung des Pt-NP Kolloids zu erklären, sodass in der letzten Abscheidung mit diesem Batch die Konzentration der Pt-NP durch teilweises Sedimentieren höher ausfiel. In den nachfolgenden Versuchen ab A012 wird das Pt-NP Kolloid vor dem Abmessen homogenisiert.

AP 4c: In-Situ Charakterisierung der MEAs mit Kathoden aus korrosionsstabilen Graphen-basierten Katalysatoren

Nach der Assemblierung KKS mit PEM und einer Anode (siehe AP3) wird die erhaltene voll-CCM mit zwei Gasdiffusionsschichten komplettiert (H23C8 oder H23C9 von Freudenberg) und in eine Messzelle (BalticFuelCells) zwischen zwei Bipolarplatten (ZBT-Design, 5 fach mäanderförmiges Flowfield mit Steg-Kanalabstand von je 0,8 mm über 25cm², Graphit-Kunststoff Compound) eingespannt. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt durch Aufnahme von Spannungs/Strom-Diagrammen im Teststand unter zwei verschiedenen Bedingungen. Das Ziel ist, einerseits die „maximale“ Leistungsfähigkeit zu bestimmen (POL 1), andererseits die Leistung unter „realen“, d.h. angelehnt an die Betriebsweise in einem Krafffahrzeug (POL 3), zu quantifizieren. Für ausgewählte Proben wird eine beschleunigte Alterungsprozedur (AST) durchgeführt, um die Langzeitstabilität der MEAs bewerten zu können. Dies erfolgt durch Aufnahme von Polarisationskurven, gekennzeichnet als POL 4 und POL 6.

Die Messbedingungen sind in der folgenden zusammengefasst:

Tabelle 10: Nr. der Polarisationskurve, Stoich: Gas-Stöchiometrie, rH K: relative Feuchte des Gases kathodenseitig in %, P: Druck in bar, T: Temperatur in °C, rH A: relative Feuchte des Gases anodenseitig in %.

Polkurve	Stoich	rH K	p [bar]	T [°C]	rH A
Pol 1	5	70	1,5	80	70
Pol 3	2	0	1,5	80	70
AST 10k Dreieckszyklen 0,4-1,0 V; 1,0 V/s, 80°C, 70% rH					
Pol 4	5	70	1,5	80	70
Pol 6	2	0	1,5	80	70

Der Kennwert für den Vergleich der elektrischen Leistungsfähigkeit ist die Stromdichte J [A/cm²] in dem Betriebspunkt U = 0,6 V

Tabellarische Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

Arbeitspaket 1 (AP1): Materialentwicklung – Herstellung von Graphen	
Forschungseinrichtung 1	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
AP1a Stabilisierung des Plasmas	Es sind unterschiedliche Ansätze verfolgt worden, um den Reaktorbetrieb bei 1000 mbar zu ermöglichen. Mit Konzept C (siehe Ergebnisse AP 1a) konnte eine kontinuierliche Synthese von Graphen über längere Zeit durchgeführt werden. Das Charakteristika des

	hergestellten Graphens entsprach den Erwartungen, womit die verfolgten Ziele erreicht worden sind.
<p>AP1b Erhöhung der Produktionsrate</p> <p>Versuchsreihe zur Untersuchung Erhöhung der Produktionsrate und dessen Auswirkung auf die Graphen-Flocken.</p> <p>Ethanolzufuhr ist schrittweise von 200 g/h auf 800 g/h erhöht worden.</p>	<p>Es wurden unterschiedliche Graphene bei 200 g/h, 400 g/h und 800g/h Ethanol-Massendurchsatz hergestellt und charakterisiert.</p> <p>Hierbei konnte die Produktionsrate auf bis zu 2,55 g/h erhöht werden. Die Zielmenge von 10 g/h konnte jedoch nicht erreicht werden, wirkt sich jedoch nicht auf die finalen Ergebnisse des Projektes aus.</p> <p>Zudem konnte gezeigt werden, dass sich mit erhöhtem EtOH-Massendurchsatz rußähnliche Strukturen bilden.</p>
<p>AP1c Untersuchung des Einflusses der Verweilzeit</p> <p>Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der Verweilzeit.</p> <p>Argon-Trägergasstrom ist von 5 slm schrittweise auf 40 slm erhöht worden.</p> <p>(Entspricht einer Verweilzeit zw. 404 und 68 ms)</p>	<p>Synthesen mit Argon-Trägergasstrom zwischen 5 und 40 slm sind durchgeführt worden. Bei der Synthese mit 5 slm Argon-Trägergasstrom kam es zu deutlichen Fluktuationen des Plasmas. Ein längerer Betrieb ist aus technischer Sicht nicht möglich gewesen. Nur weniger Milligramm Graphen haben sich gebildet. Bei 10 und 20 slm Argon-Trägergasstrom (Verweilzeit 230 bzw. 127 ms) konnten ca. 1 g/h Graphen gewonnen werden. Bei 30 slm (Verweilzeit 87 ms) kam es zu einer Reduktion auf 0,1 g/h. Bei einem Trägergasstrom von 40 slm (68 ms) sind aufgrund der resultierenden geringen Verweilzeit keine Graphen-Flocken entstanden.</p> <p>Es hat sich somit gezeigt, dass es ein, in Bezug auf die Verweilzeit, sehr enges Prozessfenster gibt, in dem es zur Graphenbildung kommt. (130 – 230 ms)</p>
Arbeitspaket 2 (AP2): Herstellung von Kathoden-Katalysator-Schichten (CCMs)	
Forschungseinrichtung 2	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
<p>AP2a: Pt-Abscheidung</p> <p>Auswahl von durch FE1 im Plasmareaktor hergestellten Graphenen (Plasma-Graphene, PG) basierend auf durch FE1 bereitgestellten und in AP4b selbst erhobenen experimentellen Daten für weitere Untersuchungen</p>	<p>Es wurden zwei PG für weitere Untersuchungen ausgewählt IUTA#171 und IUTA#283 ausschlaggebend war die vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit 3,2 S/cm und 2,1 S/cm @ 100 N) sowie ein isoelektrischer Punkt im basischen Milieu. Letzteres ist für die elektrostatische Pt-NP Trägerung notwendig</p> <p><i>Das angestrebte Ziel wurde erreicht.</i></p>
Dispergierung von PG in wässrigen Systemen und	Folgende Lösungsansätze zum Erreichen einer Dispergierung von PG in Wasser wurden getestet:

Abscheidung von Laser-ablatierten Pt-NP	<p>Erfolgreiche Dispergierung von IUTA#171 PG in Wasser wurde durch ansäuern auf einen pH Wert von 4,4 mit HCl und anschließende Dispergierung im Ultraschallbad für 10 min erreicht. Zwecks Skalierung wurde erfolgreich der Ultraschallfinger eingesetzt.</p> <p>Die Dispergierprozedur konnte erfolgreich auf IUTA#283 PG übertragen werden</p> <p>Die zuvor entwickelten A Abscheidungsbedingungen von Laser-ablatierten Pt-Nanopartikeln auf PG konnten erfolgreich auf IUTA#283 PG übertragen werden</p> <p>Es wurden Pt/PG Katalysatoren mit Pt-Beladungen zwischen 30 – 45 gew% hergestellt, ermittelt via thermogravimetrischer Analyse (TG)</p> <p>Es wurden Pt-NP mit einer Größenverteilung um 4 und 8 nm erfolgreich auf PG geträgert</p>
Entwicklung alternativer Methode zur Trägerung von Pt-NP auf PG mittels der Polyol-Methode	<p>Als Alternative zu Laser-ablatierten Pt-NP wurde die Polyol-Methode zur Abscheidung von Pt-NP erfolgreich demonstriert. Neben Modellsystemen (Vulcan XC72R und kommerzielles Graphen 96 von Iolitec) wurde IUTA#171 PG mit bis zu 42 gew% Pt ausgehend von Hexachloroplatinsäure beladen. Die Größenverteilung der Pt-NP lag bei 5,7 nm verteilt zwischen 3 und 9 nm.</p>
AP2b: Herstellung der KKS aus Pt/PG aus dem Polyol-Prozess mittels Ultraschall-beschichtung (USBE)	<p>Die zuvor etablierten Methoden zur Herstellung von KKS basierend konnten auf die mittels der Polyol-Methode hergestellten Katalysatoren übertragen werden.</p> <p><i>Das angestrebte Ziel wurde erreicht.</i></p>
Optimierung der KKS	<p>Zur Optimierung der Leistung der Pt/PG-basierten CCMs wurden folgende Parameter untersucht: Art des PG (IUTA# 165, #171 und #283), Größe der Laser-ablatierten Pt-NP, Flächenbelegung von Pt [mg/cm²]. Elektrochemische Leistungsdaten siehe AP 4c</p>
Arbeitspaket 3 (AP3): Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs)	
Forschungseinrichtung 1	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
AP3a Herstellung der MEA nach dem iCCM Verfahren. Ermittlung von Parametern der Beschichtung mittels USBE und Heißverpressung	<p>Vollständige und reproduzierbare Übertragung der KKS von der Teflonfolie auf die PEM (Nafion HP) wurde erreicht. Entscheidende Parameter: Heizplattentemperatur der USBE von 100 °C, Heißverpressung bei 8 MPa, 160°C für 10 min.</p> <p><i>Das angestrebte Ziel wurde erreicht.</i></p>

AP3b Assemblierung zur MEA	Der etablierte Assemblierungsprozess mittels Heißverpressung hat sich gut auf die neuen Systeme (IUTA#283 PG und Polyol-Pt-NP/PG) übertragen lassen Es wird nahezu immer eine vollständige, defektfreie Übertragung der KKS von der Transferfolie auf die Membran erzielt <i>Das angestrebte Ziel wurde erreicht.</i>
Arbeitspaket 4 (AP4): Charakterisierung	
Forschungseinrichtung 1 & 2	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
AP4a: Charakterisierung der Graphene Ermittlung der spezifischen Oberfläche mittels Stickstoffadsorptions-Verfahren nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)	Die Werte für die spezifische Oberfläche der Proben liegen zwischen 203 m ² /g (10 slm Ar-Trägergasstrom, Verweilzeit 230 ms) und 312 m ² /g (30 slm Ar-Trägergasstrom, Verweilzeit 87 ms). Hieraus geht hervor, dass die spezifische Oberfläche durch Reduktion der Verweilzeit steigt.
RAMAN-Spektroskopie	Die RAMAN-Spektren der Proben bestätigen die Ausbildung von Graphen bei allen in dieser Versuchsreihe gewonnenen Proben aufgrund der charakteristischen D-, G- sowie 2D-Peaks. Die Verhältnisse zwischen den Peaks, die zur Beschreibung der Graphenproben verwendet werden, liegen zwischen 1,7 und 1,9 für das 2D/G-Verhältnis und zwischen 0,5 und 0,7 für das D/G-Verhältnis. Hier ist nur ein Trend beim D/G-Verhältnis zu erkennen und deutet auf eine etwas geringere Defektdichte bei Verringerung der Verweilzeit hin.
Ex situ Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie	Die Rasterelektronenmikroskopie bieten als abbildendes Verfahren Einblick in die Morphologie des Materials. Es sind keine Unterschiede zwischen den einzelnen Proben zu erkennen, die auf Änderung der Verweilzeit beruhen. Bei einem Trägergasstrom von 10 slm (Verweilzeit 230 ms) sind rußähnliche Strukturen in der Probe zu finden, die jedoch auf eine leicht erhöhten Kohlenstoffkonzentration zurückzuführen sind.
AP4b: Charakterisierung Katalysatoren Ex situ Analyse PG	Ex-Situ der Bereitgestellte PG wurden hinsichtlich elektrischer Pulverleitfähigkeit, dem iso-elektrischen Punkt untersucht, und mittels Messung des pH-Abhängigen Zeta-Potentials untersucht. Mikroskopische Untersuchungen erfolgten zwecks der Charakterisierung

	der Pt-NP hinsichtlich Größenverteilung und Homogenität der Verteilung auf dem Support.
Dispersionsanalytik	Untersuchungen mittels analytischer Zentrifuge sollen Aufschluss über Partikelfractionen des PG geben
<p>AP4c: In-Situ Charakterisierung der MEAs</p> <p>In situ Testung der PG-basierten MEAs: Der Einfluss von den in AP 3b (Optimierung der KKS) untersuchten Parametern wurden auf die elektrische Leistung der MEA, gemessen an der Stromdichte in dem Betriebspunkt bei $U = 0,6V$ bestimmt.</p>	<p>Einfluss der Art des Graphens: die Performanz des PG IUTA#171 ist ähnlich IUTA #283 und besser als IUTA#165. Mögliche Erklärung: elektrische Leitfähigkeit.</p> <p>Pt-NP der Größenverteilung um 8 nm zeigen eine leicht höhere Aktivität als Pt-NP um 4 nm (M3943/M3944 vs. M4055/M4056)</p> <p>Die Pt-Beladung auf dem Support hat keinen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit (23 gew% vs. 16 gew%, M3945 vs. M4055/M4056)</p> <p>Die Flächenbelegung der Aktivkomponente Pt hat einen signifikanten Einfluss auf die Performanz (M4249 vs. M4250)</p> <p>Die Performanz (bei Testbedingungen Pol1) wurde im Berichtszeitraum von einer Stromdichte bei $U=0,6V$ von unter $0,2 A/cm^2$ auf $1 A/cm^2$ optimiert</p>
	<i>Die angestrebten Ziele innerhalb des AP wurden erreicht.</i>

Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben

Für Personenmonate des wissenschaftlich-technischen Personals (Ansatz A.1)

FE1 (IUTA): Für die Bearbeitung des Vorhabens wurde wissenschaftliches Personal im zeitlichen Umfang von **28,11** PM HPA A eingesetzt. die Überschreitung wurde rechtzeitig angezeigt.

FE2 (ZBT): Für die Bearbeitung des Vorhabens wurde wissenschaftliches Personal im zeitlichen Umfang von **22,40** PM HPA A eingesetzt. Auch hier wurde eine Überschreitung wurde rechtzeitig angezeigt.

Für Gerätebeschaffung (Ansatz B)

Von keiner beteiligten Forschungseinrichtung beantragt

Für Leistungen Dritter (Ansatz C)

FE1 (IUTA): nicht beantragt

FE2 (ZBT): Es wurden Externe Untersuchungen: „Analytische Zentrifuge“ sowie TEM Untersuchungen beim ICAN der UDE wie geplant in Auftrag gegeben.

Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

In den Forschungseinrichtungen waren das eingesetzte Personal und die geleisteten Arbeiten entsprechend dem Arbeitsplan angemessen und für den erzielten Projektfortschritt notwendig. Die durchgeführten Arbeiten erfolgten weitgehend planmäßig und entsprechend der im Projektantrag formulierten Zielstellungen. Allerdings wurde aufgrund einiger Verzögerungen eine ausgabenneutrale Verlängerung beantragt und bewilligt.

Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Der im Projektantrag vorgestellte wissenschaftlich-technische sowie wirtschaftliche Nutzen insbesondere für KMU bleibt bestehen.

Die Umstrukturierung der Energiewirtschaft hin zum Ausbau erneuerbarer Energien zur nachhaltigen Verwendung der natürlich vorkommenden Ressourcen benötigt Lösungen zur Speicherung, Bereitstellung und Nutzung dieser Energien, wobei derzeit keine Technologie allein als die Schlüsseltechnologie zur Lösung aller Probleme angesehen werden kann. Vielmehr entsteht ein paralleler Technologietrend, bei dem entweder Batterien zur direkten Speicherung oder komprimierte gasförmige, teilweise auch flüssige Energieträger wie zum Beispiel Wasserstoff als Zwischenspeicher zur Energiebereitstellung genutzt werden. Viele Branchen wie der Langstrecken- und Güterverkehr profitieren aufgrund der hohen Flexibilität und Energiedichte von der Wasserstoff-Strategie und bevorzugen diese erkennbar. Für den Durchbruch der Wasserstoffwirtschaft bedarf es hier vor allem der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC), die die im Wasserstoff gespeicherte Energie effizient wieder als elektrische Energie bereitstellen können.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens GRAPHKAT wurden Entwicklungen und Kompetenzen von deutschen KMU zur innovativen Herstellung zukunftssträchtiger Materialien im Bereich der PEM-Technologie verwendet. Entlang der kompletten Wertschöpfungskette konnten Fertigungsprozesse evaluiert und so die Kompetenzen erweitert werden. Die Herausforderungen bei den einzelnen Prozessschritten besonders im Hinblick auf die Kommerzialisierung konnten dargelegt werden und geben kleinen und mittleren Unternehmen wertvolle Einblicke zur Bewertung graphenbasierter PEM-Brennstoffzellen.

Auch im Hinblick auf die weitere Materialentwicklung legt GRAHKAT eine entscheidende Basis zur Entwicklung von hochleistungsfähigen Fe-N-C Katalysatoren, die das Potential haben Platin in der Kathode einer PEMFC zu ersetzen, was zu einer enormen Kostenreduktion bei der Herstellung von PEMFC sowie zu einer Reduktion unerwünschter geopolitischer Abhängigkeiten führen würde.

Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

- Durchgeführte Transfermaßnahmen (von Projektbeginn bis heute):
 - 22.09.2021: 1. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses im Forschungsvorhaben, Videokonferenz
 - 02.06.2022: 2. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses im Forschungsvorhaben, Videokonferenz
 - 24.04.2024: 3. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses im Forschungsvorhaben, Videokonferenz

- Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Bericht	Weiterbildung von KMU-Mitarbeitern	CENIDE Newsletter und IUTA Tätigkeitsbericht (Auflage ca. 1500 bzw 400)	Jährlich
Poster auf Fachtagung	Transfer der Ergebnisse bei internationalen Konferenzen	Teilnahme an - MRS Fall Meeting, Boston (virtuell)	Dez. 2022
Poster auf Fachtagung	Transfer der Ergebnisse bei nationalen Konferenzen	Teilnahme an - Graphene 2022, Aachen	Juli 2022
Internetpräsenz	Rasche & umfassende Verbreitung der Ergebnisse	Veröffentlichung auf den Seiten des IUTA	Seit 29.09.2021
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Fortlaufende Diskussion der Forschungsergebnisse mit den Mitgliedern des PA	Vorstellung des Projekts und Diskussion der geplanten Arbeiten Vorstellung des Projekts und der ersten erzielten Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehens Vorstellung der Ergebnisse und Diskussion Abschlusspräsentation und Diskussion der erzielten Ergebnisse	PA1: 22.09.2021 PA2: 02.06.2022 PA3: 24.04.2024
Betreuung von Abschlussarbeiten (Bach., Master)	Ergebnisverwertung in der Lehre	ZBT	Beschäftigung eines Masteranden (Fabian Puslat 08.03.2022 bis 08.09.2022) Beschäftigung einer Bachelorandin (Christine Schulik 01.07.2023 bis 22.09.2023)

Beschäftigung eines Praktikanten		ZBT	Yassine Benzarti, 10.2022 – 02.2024
Beschäftigung einer Praktikantin		IUTA	Helena Hollstein, 28.02.2022 – 08.04.2022

▪ Geplante Transfermaßnahmen (auch nach Projektende)

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Vortrag	Weiterbildung von KMU-Mitarbeitern	CENIDE-Fortbildungsseminar	Ab Juli 2024
Ausstellung	Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	Nationale Messen (durch CENIDE)	Ab Juli 2024
Publikation	Veröffentlichung der Ergebnisse in internationalen Fachzeitschriften und internationalen Tagungen	z.B. Powder Technology	Ab August 2024
Internetpräsenz	Rasche & umfassende Verbreitung der Ergebnisse	Veröffentlichung auf den Seiten des IUTA	30.06.2024

Einschätzung der Realisierbarkeit des fortgeschriebenen Transferplans

Aufgrund der bisher gemachten Erfahrung, dem merklichen Interesse nicht nur der beteiligten Unternehmen im PA, sondern auch der Industrie und den vorhandenen Netzwerken der beiden Forschungseinrichtungen wird auch die weitere Realisierbarkeit des Transferplans als hoch eingeschätzt.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Kunze, S. Kuns, M. Spree, T. Hülser, C. Schulz, H. Wiggers, S.M. Schnurre, Synthesis of silicon nanoparticles in a pilot-plant-scale microwave plasma reactor: Impact of flow rates and precursor concentration on the nanoparticle size and aggregation, *Powder Technology*, 342 (2019) 880-886.
- [2] A. Dato, M. Frenklach, Substrate-free microwave synthesis of graphene: experimental conditions and hydrocarbon precursors, *New Journal of Physics*, 12 (2010) 125013.
- [3] P. Fortugno, S. Musikhin, X. Shi, H. Wang, H. Wiggers, C. Schulz, Synthesis of freestanding few-layer graphene in microwave plasma: The role of oxygen, *Carbon*, 186 (2022) 560-573.
- [4] P. Fortugno, C.-F. López-Cámara, F. Hagen, H. Wiggers, C. Schulz, Relevance of C/O ratios in the gas-phase synthesis of freestanding few-layer graphene, *Applications in Energy and Combustion Science*, 15 (2023).
- [5] B. Fang, N.K. Chaudhari, M.-S. Kim, J.H. Kim, J.-S. Yu, Homogeneous Deposition of Platinum Nanoparticles on Carbon Black for Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 15330-15338.
- [6] S. Bapat, D. Segets, Sedimentation Dynamics of Colloidal Formulations through Direct Visualization: Implications for Fuel Cell Catalyst Inks, *ACS Applied Nano Materials*, 3 (2020) 7384-7391.
- [7] S. Bapat, S.O. Kilian, H. Wiggers, D. Segets, Towards a framework for evaluating and reporting Hansen solubility parameters: applications to particle dispersions, *Nanoscale Advances*, 3 (2021) 4400-4410.