

# Von nanostrukturierten Materialien zur wirtschaftlichen Brennstoffzelle

## *Nanostructured materials for economic fuel cells*

Alexander Schenk

Zur effizienten und emissionsarmen Umwandlung von chemischer in elektrische Energie mit Brennstoffzellen bedarf es langlebiger, korrosionsbeständiger und elektrochemisch hochaktiver Materialien. Die gegenwärtig verwendeten platinbasierten Katalysatorsysteme werden zur Kostenminimierung mit Übergangsmetallen kombiniert. Diese Herangehensweise ermöglicht die Steigerung der katalytischen Aktivität und damit die Stromproduktion, bezogen auf die eingesetzte Menge an Platin.

Um die Energieversorgung trotz begrenzter Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe und gleichzeitiger verbindlicher umweltpolitischer Vorgaben zur Reduktion von Schadstoff- und Treibhausgasemissionen auch in Zukunft sicherzustellen, bedarf es neuer Technologien zur Steigerung der Effizienz der Energieumwandlung. Die Polymerelektrolytbrennstoffzelle ermöglicht die emissionsfreie, effiziente und nachhaltige elektrische Energieerzeugung für mobile, portable und stationäre Anwendungen. Zur Beschleunigung der Markteinführung und zur Ressourcenschonung stehen neue, kostengünstige Katalysatorsysteme für Brennstoffzellen im Fokus der Entwicklung.

### Die Polymerelektrolytbrennstoffzelle

Brennstoffzellen gehören zu den galvanischen Zellen und sind vom Prinzip her ähnlich den Batterien aufgebaut: Zwei Elektroden (Anode, Kathode) sind durch den Elektrolyt getrennt. Der Elektrolyt leitet Ionen, aber keinen elektrischen Strom. An der Anode wird der Brennstoff, zum Beispiel Wasserstoff ( $H_2$ ), umgesetzt und bildet in der Katalysatorschicht das protonierte Wassermolekül Oxonium ( $H_3O^+$ , gebräuchlich:  $H^+$ ) und Elektronen. Die Elektronen ( $e^-$ ) fließen über den äußeren Stromkreis und treiben dort den elektrischen Verbraucher an. Die Ionen wandern durch den Elektrolyten und reagieren an der Kathode mit Elektronen und Luftsauerstoff ( $O_2$ ) zu Wasser ( $H_2O$ ) als Reaktionsprodukt. >

*The direct and efficient conversion of chemically stored energy into electrical energy using fuel cells requires durable, corrosion-resistant and electrochemically highly active materials. State-of-the-art platinum catalysts are combined with other transition metals in order to decrease material costs. This approach enhances the catalytic activity and thus increases the output of electrical energy based on the amount of platinum used.*

*Limited availability of fossil fuels and binding environmental requirements for the reduction of pollutants and greenhouse gases are key issues in today's energy supplying industries. To ensure a continuous power supply in the future, it is necessary to increase the efficiency of energy conversion, distribution and usage. The polymer electrolyte fuel cell enables the emission-free, efficient and sustainable production of electrical power for mobile, portable and stationary applications. For the widespread uptake of fuel cell technology and the conservation of resources at the same time, major efforts are devoted to the development of novel and cost-efficient catalyst systems.*

### The polymer electrolyte fuel cell

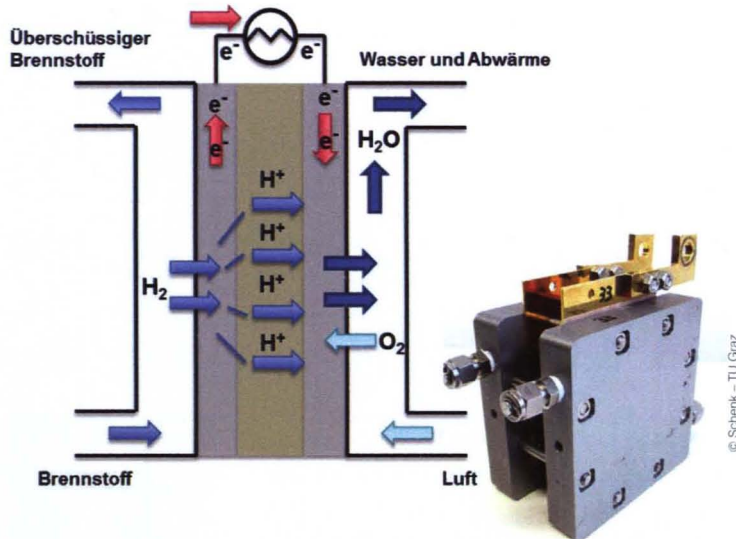
*Fuel cells are galvanic cells and in their principle comparable to batteries: two electrodes (anode, cathode) are separated by an electrolyte. The electrolyte conducts ions but is an electric insulator. Within a polymer electrolyte fuel cell, the fuel e.g. hydrogen ( $H_2$ ) is supplied to the cell on the anode, where it forms oxonium cations ( $H_3O^+$ , usually denoted as  $H^+$ ) and electrons in the catalyst layer. The electrons are transported through an external circuit and utilized to power an external load. The oxonium ions migrate through the electrolyte and react at the cathode with electrons from the external circuit and oxygen ( $O_2$ ) from ambient air. The only reaction product is water ( $H_2O$ ). >*



Alexander Schenk ist Postdoc am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik. Seit 2015 leitet er im Brennstoffzellenlabor das Projekt MEA Power zur Reduktion der Platinbeladung in Brennstoffzellen für die kombinierte Strom- und Wärmeabgewinnung.

*Alexander Schenk is post-doctoral researcher and member of the Fuel Cell Systems Laboratory at the Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology. Since 2015, he has directed the FFG-funded project MEA Power to reduce the platinum loading in fuel-cell based combined heat and power production.*





**Abbildung 1:**  
Das Funktionsprinzip  
einer Polymerelektrolytbrenn-  
stoffzelle.

**Figure 1:**  
The principle of the polymer  
electrolyte fuel cell.

### Die Sauerstoffreduktionsreaktion

Die derzeit eingesetzten platinbasierten Nano-Katalysatoren erzielen außerordentlich hohe Reaktionsraten zur Wasserstoffoxidation an der Anode in der Brennstoffzelle. Die deutlich niedrigere Reaktionskinetik der Sauerstoffreduktion an der Kathode limitiert sowohl die Leistungsdichte als auch den Umwandlungswirkungsgrad. Um die Sauerstoffreduktionskinetik an die Wasserstoffoxidation anzupassen, werden an der Kathode derzeit bis zu 10-fach höhere Mengen an Platin-Katalysatoren eingesetzt. Der Großteil der Kosten der Brennstoffzelle entfallen dadurch auf den Kathodenkatalysator.

Die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme für Brennstoffzellen erfolgt unter den Randbedingungen der ausreichenden Verfügbarkeit, hoher Aktivität unter den korrosiven und oxidierenden Bedingungen an der Kathode, langer Lebensdauer und guter Skalierbarkeit der Produktionsmethoden. Zur Wahl der geeigneten Materialien bedarf es jedoch des Verständnisses der fundamentalen Vorgänge an der Platinoberfläche der eingesetzten Nano-Katalysatoren während der Sauerstoffreduktion, des Einflusses der Katalysatorstruktur und des Verständnisses unterschiedlicher Fertigungsverfahren.

### Neue Katalysatoren für die Brennstoffzelle

Die Bandbreite möglicher Elemente für den Einsatz als Katalysator in Polymerelektrolytbrennstoffzellen ist überschaubar; neben Platin sind nur noch Gold und Iridium in ihrer Bulkform bei Potenzialen höher als 0,9 V thermodynamisch stabil. Daher beschäftigt sich der Großteil der Forschungsvorhaben mit der Steigerung der Aktivität von Platin gegenüber der Sauerstoffreduktion. Studien zeigten, dass eine 2- bis 4-fache Steigerung der Massenaktivität, also der katalytischen Aktivität bezogen auf die eingesetzte Menge an Platin, ausreichend wäre, um diese Brenn-

### The oxygen reduction reaction

At the anode, hydrogen is oxidized at very high rates when state-of-the-art platinum-based nanoparticle catalysts are used. However, at the cathode, the slow reaction kinetics of the oxygen reduction limits the power density of fuel cells and their conversion efficiency. Thus, currently up to 10-fold higher platinum loadings are used on the cathode in order to enable a reasonable performance, leaving the cathode catalyst to be the dominant factor to determine the costs of polymer-electrolyte fuel cell systems.

For the development of novel fuel-cell catalyst systems, it is necessary to consider the abundance of possible materials as well as their activity and stability under the corrosive and oxidizing environment of the fuel-cell cathode. The identification of eligible materials demands an understanding of the structure of nanoparticle catalysts and of all fundamental processes, which occur on their surfaces during oxygen reduction. Furthermore, the facile scale-up for producing innovative fuel cell catalyst systems is anticipated, thus requiring a broad knowledge of manufacturing methods.

### Novel catalysts for fuel cells

The range of possible materials is limited. Apart from platinum, only gold and iridium are thermodynamically stable in their bulk form at potentials greater than 0.9 V. Therefore, many research activities are focused on enhancing the activity of platinum towards oxygen reduction. Studies showed that a 2- to 4-fold increase in mass activity, i.e. the catalytic activity based on the amount of platinum used, would be sufficient to make the fuel cell economically viable. However, a higher worldwide consumption of platinum due to increasing fuel-cell production will affect the price of platinum. Today's assumptions suggest that ultimately a 4- to 10-fold increase in mass activity will be necessary to enable the widespread commercial success of fuel cell technology.

The targeted enhancement of the oxygen-reduction mass activity is achieved by synthesizing catalysts with so-called core-shell nanostructures. Typically, the shell is a platinum layer on the surface of platinum alloyed with a less noble 3d metal, such as iron, cobalt, nickel or copper. The platinum shell protects the alloys kinetically against the dissolution of the less noble metal components. The alloy core alters the electronic properties of the shell, resulting in an enhanced oxygen reduction activity of the alloy catalysts in comparison to pure platinum. Before introducing these new catalysts in a real application, they are characterized ex situ, i.e. outside of the fuel



stoffzelle wirtschaftlich zu machen. Jedoch wird eine steigende Nachfrage nach Platin durch die Brennstoffzellenproduktion den Platinpreis beeinflussen, sodass im Endeffekt eine 4- bis 10-fache Steigerung der Massenaktivität für den kommerziellen Erfolg dieser Brennstoffzellentechnologie notwendig sein wird.

Die angestrebte Steigerung der Massenaktivität wird durch Katalysatoren mit Kern-Schalen-Strukturen geschaffen. Die Schale ist dabei eine Platinschicht an der Oberfläche der Katalysator-Nanopartikel. Der Kern besteht zumeist aus einer Legierung von Platin mit weniger edlen 3d-Metallen, wie Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer. Die Platinschale stabilisiert die Legierungen kinetisch gegen das Herauslösen der weniger edlen Komponenten, während der Legierungskern die elektronischen Eigenschaften der Platindeckschicht ändert und die Sauerstoffreduktionsrate an der Platinoberfläche steigert. Die Charakterisierung der Katalysatorsysteme erfolgt zuerst ex situ, also außerhalb der Brennstoffzelle, in sogenannten Halbzellen; das heißt, es wird für die Sauerstoffreduktion nur die Kathode untersucht. Wenige Mikrogramm des hergestellten Katalysators werden dazu auf eine rotierende Scheibenelektrode (englisch: rotating disk electrode, RDEs) aufgebracht und anschließend wird deren Aktivität und Stabilität bestimmt. Zeigt der Katalysator die gewünschten Eigenschaften, werden Gasdiffusionselektroden gefertigt und das Katalysatorsystem in der Brennstoffzelle auf Leistung und Lebensdauer getestet.

Die Elektroden mit den im Brennstoffzellenlabor entwickelten Katalysatorsystemen werden in Brennstoffzellenstapeln des Industriepartners eingesetzt und erfolgreich getestet. Dabei konnte die Platinbeladung gegenüber kommerziell verwendeten Elektroden in Brennstoffzellen bei gleichbleibender Leistung und Lebensdauer um 20 Prozent reduziert werden.

### Brennstoffzellenforschung

Neben der Katalysatorentwicklung werden am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik in der Arbeitsgruppe von Viktor Hacker die Einflüsse auf die Lebensdauer von Polymerelektrolytbrennstoffzellen (SecondAct, FC-Diamond, PEM-REX S), der Einsatz von flüssigen Energieträgern in Niedertemperatur-Brennstoffzellen (e!polycat, H<sub>2</sub>-Speicher) und, basierend auf einem patentierten Prozess, die Wasserstoffproduktion und Wasserstoffreinigung (HyStorm, Mestrex, OSOD) im Rahmen von nationalen und internationalen Forschungsprojekten untersucht. ■

cell, in half-cell measurements, only investigating the cathode. For this, a few micrograms of the synthesized catalysts are deployed on rotating disk electrodes and subjected to activity and stability testing. After confirming the required properties, the catalysts are implemented in gas-diffusion electrodes and tested in fuel-cell set-ups.

Electrodes containing the catalyst systems developed by the team of the Fuel Cell Systems Laboratory were successfully used in fuel-cell stacks of industrial partners. Through this, a reduction of the platinum loading by 20% in comparison to state-of-the-art fuel cell electrodes was achieved, while maintaining high performance and durability at the same time.

### Fuel cell research

Aside from catalyst development, the Fuel Cell Systems Group of Viktor Hacker investigates influences on the lifetime of polymer-electrolyte fuel cells (SecondAct, FC-Diamond, PEMREX S), the utilization of liquid fuels (e!polycat, H<sub>2</sub>-Speicher) as well as the production and purification of hydrogen (HyStorm, Mestrex, OSOD), based on a recently patented process. ■

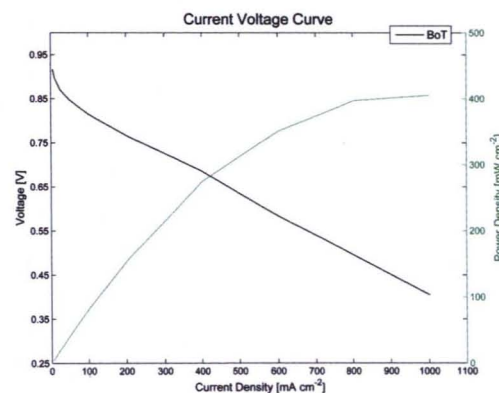
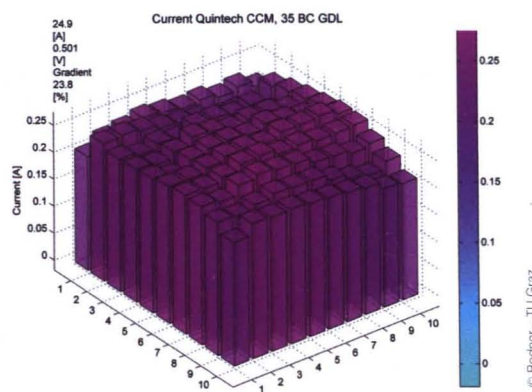


Abbildung 2: Strom-Spannungs-Charakteristik einer Polymerelektrolytbrennstoffzelle und die zugehörige Stromverteilung über die Fläche bei einer Stromdichte von 1 A cm<sup>-2</sup>.

Figure 2: The current-voltage characteristics of a polymer electrolyte fuel cell and the corresponding spatial current distribution at a current density of 1 A cm<sup>-2</sup>.



© Bodner - TU Graz