

Ulm, 14.05.2024

Autoren: Masuma Sultana Ripa  
Ludwig Jörissen  
Sylvain Brimaud

# **Schlussbericht zum Teilprojekt „Überbrückung der Umwelt-Lücke durch Innovative vielversprechende Brennstoffzellenelektroden“**

**„Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-  
Forschung Baden-Württemberg“  
im Projekt**

**„BRIDGE“**

Förderkennzeichen:03SF0585

Projektlaufzeit: 01.10.2019 bis 30.09.2023

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

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

## Teil I: Kurzbericht

Das Projekt BRIDGE entstand aus einer gemeinsamen Ausschreibung (2+2) des deutschen BMBF und der französischen ANR (Agence National de la Recherche) zum Thema nachhaltige Energie. Das Projekt zielte darauf ab, Hindernisse zu identifizieren, die den Einsatz von vielversprechenden bimetallicen Katalysatormaterialien für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) in effizienten Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Kathoden behindern, die nach Grundlagen- und Modelluntersuchungen unter kontrollierten Laborbedingungen identifiziert wurden. An dem Projekt sind als Partner das französische Unternehmen Symbio (ein Brennstoffzellenhersteller), das französische gemeinsame Forschungsinstitut CNRS - Universität Grenoble Alpes LEPMI (Laboratoire d'électrochimie et physicochimie des matériaux et des interfaces), das deutsche Forschungsinstitut Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) und der deutsche Katalysatorhersteller Heraeus Precious Metals als assoziierter Partner beteiligt. Das Projekt begann im Oktober 2019 und endete im September 2023 (einschließlich einer Verlängerung um ein Jahr gegenüber der ursprünglichen Projektplanung, um die zeitliche Diskrepanz zwischen den Zuwendungsbescheiden der französischen und deutschen Seite auszugleichen).

Im Allgemeinen lassen sich die Eigenschaften vielversprechender bimetallicer PtM/C-Katalysatoren, die die Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion verbessern und eine Verringerung des Pt-Gehalts ermöglichen, gut auf die Leistung von PEMFC bei hohen Stromlasten übertragen. Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs), die diese Materialien an der Kathode einsetzen, schneiden jedoch bei hohen Strombelastungen, bei denen der Sauerstoff-Massentransport limitierend ist, im Vergleich zu nicht legierten Pt/C-Katalysatoren schwächer ab. In der Praxis kann eine Vielzahl von Parametern die Leistung von PEMFCs bei hohen Strombelastungen beeinflussen. Die Parameter reichen von der Zusammensetzung der Katalysatortinte über die Herstellungsbedingungen bis hin zu den Testbedingungen der PEMFCs.

Im Teilprojekt des ZSW wurde der Einfluss der Zusammensetzung des Dispergierungsmittels der Katalysatortinte auf die Leistungscharakteristik von MEAs näher untersucht. Zwanzig verschiedene Zusammensetzungen des aus Mischungen von Wasser mit verschiedenen Alkoholen bestehenden Dispergierungsmittels wurden systematisch mit einem handelsüblichen Pt/C-Katalysator untersucht, während die anderen Versuchsparameter wie Ionomer zu Katalysatorverhältnis, Prozessierung der Tinten, Beschichtungstechnik, Testverfahren etc. strikt beibehalten wurden. Es wurden umfangreiche Datensätze (ex-situ und in-situ gewonnen) erfasst, darunter die strukturellen Merkmale der Kathoden (Porosität), der Einfluss des Dispergierungsmittels auf den hydrodynamischen Durchmesser der Nafion-Ionomer-Agglomerate, die Protonenleitfähigkeit und der Sauerstofftransportwiderstand innerhalb der katalytischen Kathodenschicht, Polarisationskurven der MEAs unter verschiedenen Testbedingungen usw. Um das Ziel des Projekts BRIDGE zu erreichen, wurden strenge und systematische Methoden angewandt, um die Merkmale und Eigenschaften der aktiven Materialien und der funktionellen Elektroden zu untersuchen. Dies ermöglichte die Darstellung belastbarer Beziehungen zwischen den verschiedenen experimentell mit unterschiedlichen Methoden bestimmten Größen, was die weitere Entwicklung zur Optimierung der Leistungscharakteristik von Elektroden mit PtM/C-Katalysatoren unterstützen und so zu einem höheren Technology-Readiness-Level (TRL) beitragen sollte. Diese quantitativen Daten wurden in Form einer Spearman-Korrelationsmatrix zusammengefasst, wobei die Spearman-Rangkorrelationskoeffizienten den Grad des Zusammenhangs zwischen all diesen Parametern und Merkmalen qualitativ darstellen. Es zeigt sich, dass eine höhere Dielektrizitätskonstante des Tintenlösungsmittels den Massentransport des Sauerstoffs in der katalytischen Schicht begünstigt und somit die PEMFC-Leistungen verbessert.

Allerdings geht dies auf Kosten einer Reduktion der Protonenleitfähigkeit. Die Wechselbeziehung zwischen diesen beiden Eigenschaften wird ermittelt und der Einfluss des Lösungsmittels auf die Dispersion des Nafion-Ionomers auf Basis Konzepts der Hansen-Löslichkeitsparameter erklärt.

Ein neuartiger elektrochemischer Laminar-Flow-Zellenaufbau wurde erfolgreich entwickelt, um die maximale Aktivität von ORR-Katalysatoren unter genau definierten Versuchsbedingungen zu bestimmen. Dies ermöglicht eine Verfolgung der Verbesserungen bei der Katalysatorausnutzung unter PEMFC-Bedingungen nach Modifikationen des MEA-Herstellungsprozesses. Darüber hinaus können die mit diesem Aufbau gewonnenen experimentellen Daten zur experimentellen Bestimmung grundlegender thermodynamischer Daten herangezogen werden, wie z. B. die Abhängigkeit der Variation von Enthalpie und Entropie des Übergangszustands, der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Sauerstoffreduktionsreaktion beteiligt ist, vom Elektrodenpotenzial. Diese grundlegenden Größen können Forschungsaktivitäten zur rechnerischen Modellierung des ORR-Reaktionsmechanismus unterstützen.

Eine Auswahl von bimetallic PtNi/C-Kathodenkatalysatoren mit unterschiedlichen Formen wurde vom Projektpartner LEPMI erfolgreich in Mengen hergestellt, die für die Herstellung von MEAs erlauben. Eingehende Charakterisierungen zeigen, dass sich Ni in jedem Schritt des Herstellungsprozesses der MEAs auflöst, beginnend mit dem Schritt der Tintenformulierung und während der PEMFC-Tests. Das Ausmaß der Ni-Verluste hängt von der Form des Katalysators ab (kugelförmig, Schwamm, Oktaeder) und skaliert mit dem Ausmaß des Leistungsabfalls der PEMFC bei hohen Strombelastungen. Die Abnahme der Protonenleitfähigkeit und die Zunahme des experimentell gemessenen Sauerstofftransportwiderstands werden als Folge der Kontamination des Ionomers durch Ni<sup>2+</sup>-Ionen interpretiert. Diese Hypothese wird durch experimentelle Beweise gestützt.

Für eine weitere Entwicklung von bimetallic PtM/C-Katalysatoren zu praktischen PEMFC-Elektroden ist es daher erforderlich, die zweite Metallkomponente im bimetallic Katalysator zu stabilisieren, um eine Verunreinigung des Nafion-Ionomers in der Kathode zu vermeiden.

## Teil II: Eingehende Darstellung

### Die größte Herausforderung bei der Entwicklung leistungsfähiger Brennstoffzellenkathoden: die Umweltlücke.

Die Leistungsgrenzen einer Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) werden wesentlich durch die Kathode, an der die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) abläuft, bestimmt. Bei niedrigen Strombelastungen führt die träge ORR-Kinetik zu erheblichen Spannungsverlusten. Bei hohen Strombelastungen treten zusätzliche Spannungsverluste auf, weil der Massentransport des  $O_2$ -Reaktanten innerhalb der porösen Struktur der Kathode eingeschränkt ist. Diese Verluste führen im Betrieb zu deutlich niedrigeren Brennstoffzellenspannungen als sie durch thermodynamische Überlegungen erwartet werden. In der Praxis werden diese Probleme durch eine Erhöhung der Beladung mit aktivem Katalysatormaterial (Pt/C-Katalysator mit großer Oberfläche) an der PEMFC-Kathode nur teilweise kompensiert. Eine solche Lösung bleibt jedoch unbefriedigend, da Pt/C-Katalysatoren teuer sind und Pt ein kritischer Rohstoff ist, der nur begrenzt zur Verfügung steht.

Ein vielversprechender Weg ist die Verwendung von bimetallic PtM/C-Katalysatoren (mit  $M = Co, Ni$  usw.), die einen doppelten Vorteil bieten. Der erste ist die Verringerung der absolut eingesetzten Menge an Pt in der PEMFC-Kathode und der zweite ist die höhere elektrokatalytische Aktivität ausgewählter PtM/C-Katalysatoren im Vergleich zu Pt/C-Katalysatoren, was zu niedrigeren Überspannungen für die ORR führt. Zahlreiche Studien und Untersuchungen konzentrieren sich entweder darauf, die intrinsischen Mechanismen hinter der Verbesserung der elektrokatalytischen ORR-Aktivität von bimetallic Katalysatoren zu klären oder neuartige (und hochleistungsfähige) PtM/C-Katalysatoren zu entwickeln. Während die Ursachen für die Verbesserung der ORR-Aktivität aus der ersten Gruppe von Studien recht gut verstanden werden, sind die Ergebnisse aus der zweiten Gruppe von Studien eher gemischt. Die Senkung des Überpotentials für die ORR, wurde in Modelluntersuchungen, z. B. mit rotierenden Scheibenelektroden, bei denen das Katalysatormaterial mit dem flüssigen Elektrolyten in Kontakt ist, für verschiedene PtM/C-Katalysatoren sicher nachgewiesen. Sie zeigt sich auch in PEMFC-Untersuchungen in einer höheren Zellspannung bei niedrigen Stromdichten. Allerdings ist die Leistung von Brennstoffzellenkathoden mit bimetallic PtM/C-Katalysator bei hohen Strombelastungen systematisch geringer als die von Pt/C-Katalysatoren, wie in Abbildung 1 dargestellt. Es zeigt sich, dass der  $O_2$ -Massentransport bei Verwendung von PtM/C-Katalysatoren in der Kathode stärker eingeschränkt ist. Somit haben vielversprechende PtM/C-Katalysatoren kaum ihren Weg in die praktische PEMFC-Anwendung gefunden.

Es besteht eine Lücke zwischen Modelluntersuchungen zur Elektrokatalyse, bei denen Katalysatoren für die ORR in Form eines dünnen Films in Kontakt mit einem wässrigen Elektrolyten, der gelöstes  $O_2$  enthält, getestet werden, und Brennstoffzellentests, bei denen die Katalysatoren in eine poröse Elektrode zusammen mit einem Polymerelektrolyten eingebettet sind und mit  $O_2$  aus der Gasphase reagieren. Das Projekt BRIDGE zielte darauf ab, diese Lücke besser zu schließen, um die Gründe zu verstehen, die den Einsatz von bimetallic PtM/C-Katalysatoren an der Kathode in praktischen PEMFC-Kathoden behindern.

Um dies zu erreichen, müssen aussagefähige und systematische Methoden angewandt werden, um die Merkmale und Eigenschaften aktiver Materialien und funktioneller Elektroden zu untersuchen. Dies sollte eine Darstellung belastbarer Beziehungen zwischen den verschiedenen experimentell und in verschiedenen Umgebungen gemessenen Größen ermöglichen, was die weitere Entwicklung von Optimierungsstrategien unterstützen wird.

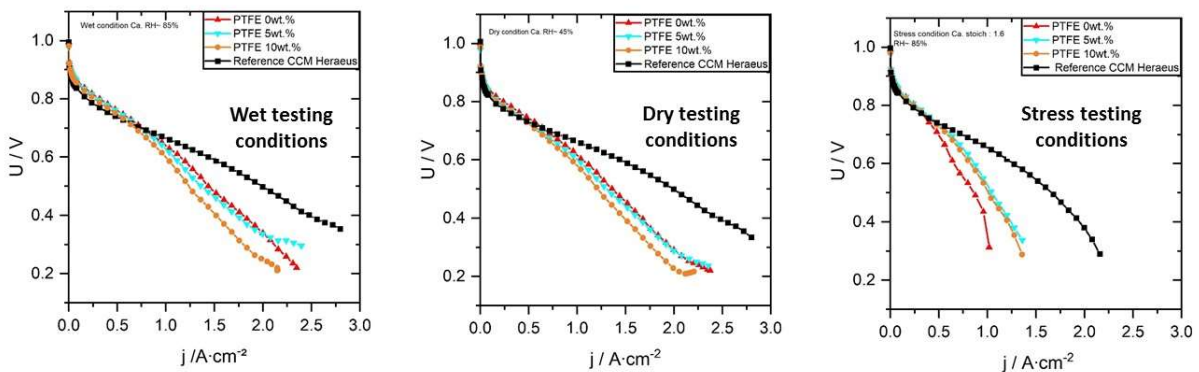
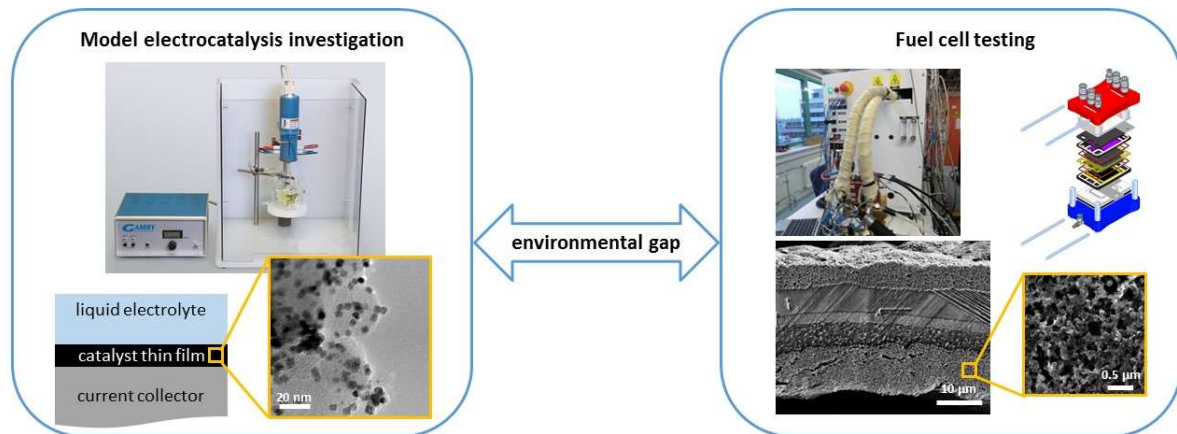


Abbildung 1: [Oben] Veranschaulichung der Umweltlücke zwischen Modell-Elektrokatalyse-Untersuchungen für die Entwicklung neuartiger Katalysatoren und Brennstoffzellen-Testbedingungen. [Unten] eine Reihe von PEMFC-Polarisationskurven, die am ZSW mit der Kathode aufgenommen wurden, in die entweder ein kommerzieller Pt/C-Katalysator des assoziierten Partners Heraeus (schwarze Spuren) oder ein vom Partner LEPMI hergestellter PtNi/C-Katalysator (farbige Spuren) unter verschiedenen Testbedingungen eingebettet ist.

## Überblick über die Ergebnisse des ZSW

### Zusammensetzung der Katalysatortinte und Leistung der Brennstoffzelle bei hoher Strombelastung

Die folgende Abbildung 2 zeigt die gesamten experimentellen Parameter, die die Leistung der PEMFC bei hohen Strombelastungen beeinflussen, zusammengesetzt aus einem Überblick über die Literatur und dem internen Wissen am ZSW. Drei Hauptthemenruppen gliedern diese zahlreichen Parameter:

- Die Zusammensetzung der Katalysatortinte, die zur Herstellung der katalysatorbeschichteten Membran (CCM) verwendet wird: Art des Ionomers, Art des Katalysators, Art des Lösungsmittels, Verhältnis der Tintenkomponenten zueinander, etc.
- Die Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA): Beschichtungstechnik für die Herstellung der Elektrode, Nachbearbeitung der Elektroden, Art der Gasdiffusionsschicht, usw.
- Die Prüfbedingungen: Geometrie des Strömungsfeldes, Betriebsbedingungen (relative Luftfeuchtigkeit, Stöchiometrien der Reaktanten usw.), usw.

Es erscheint unrealistisch, alle diese Parameter systematisch zu untersuchen. Somit bleibt das relative Gewicht der verschiedenen Parameter bei der Bestimmung der endgültigen PEMFC-Leistungen unbestimmt. Darüber hinaus deutet dies auch darauf hin, dass die zuvor berichteten Ergebnisse über das Ausmaß des Einflusses eines bestimmten Parameters (z. B. des Verhältnisses von Ionomer zu Kohlenstoff in der Katalysatortinte oder des Äquivalentgewichts des verwendeten Ionomers) für PEMFC, die unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen und/oder mit unterschiedlicher Zellenhardware (mit unterschiedlicher Strömungsfeldgeometrie) getestet wurden, unterschiedlich sein könnten.

Dennoch sind breit angelegte systematische Modelluntersuchungen erforderlich, um die Faktoren, die die Behinderung des  $O_2$ -Massentransports bestimmen, besser zu verstehen und Ansätze für die Verbesserung der Eigenschaften von Kathoden mit bimetallic PtM/C-Katalysatoren zu finden. Als Modelluntersuchung für das Projekt BRIDGE wurde der Einfluss der Zusammensetzung des Dispersionsmittels für die zur Herstellung der Kathode verwendeten Katalysatorpaste gewählt und die anderen Parameter strikt unverändert zu lassen. Für die Herstellung der Elektroden wurde eine direkte Beschichtung der Ionenaustauschermembran mit der kürzlich am ZSW eingeführten computergesteuerten Ultraschall-Sprühbeschichtung verwendet. Diese Technik ermöglicht eine bessere Reproduzierbarkeit als z.B. die manuelle Sprühbeschichtung und bietet den zusätzlichen Vorteil, dass sie benutzerunabhängig ist und durch konstante Beschichtungsparameter (Beschichtungsgeschwindigkeit, Tröpfchengröße usw.) einen konstanten Einfluss auf die resultierenden strukturellen Eigenschaften der Elektroden ausübt.

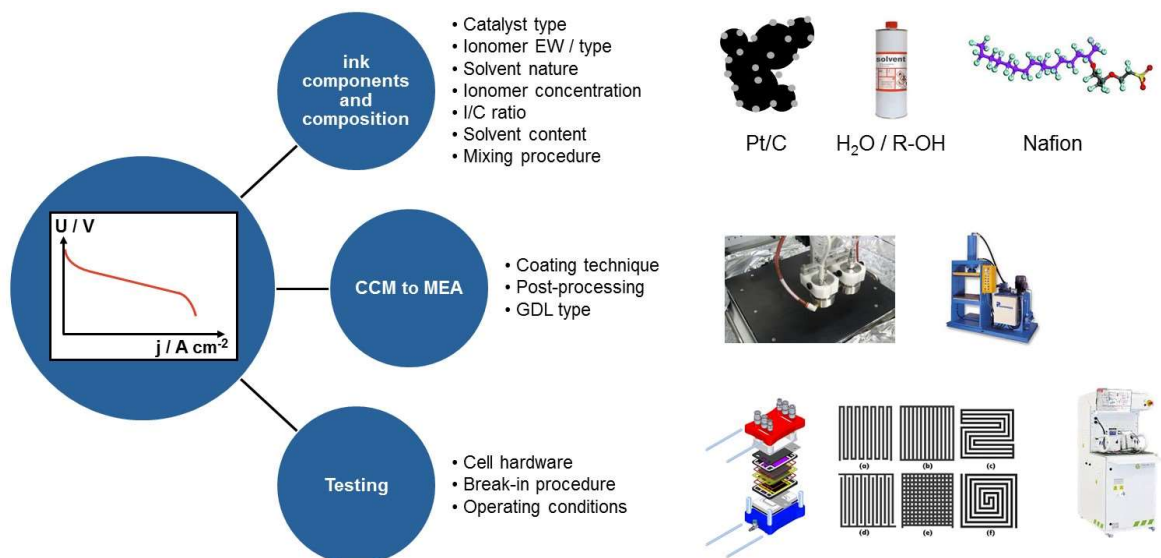


Abbildung 2: Überblick über die Parameter, die die Leistung der PEMFC-Kathode beeinflussen

Um die Auswirkungen des Lösungsmittels der Kathodenkatalysatorpaste auf die CCM-Leistungen bei hoher Strombelastung im Detail zu klären, wurden zwanzig CCMs mit verschiedenen wässrigen Alkohollösungsmitteln hergestellt. Diese Lösungsmittel bestanden aus einem Gemisch aus Wasser und Alkohol im Bereich von 10 Gew.-% bis 85 Gew.-% für vier verschiedene Alkohole: Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH), n-Propanol (n-PrOH) und Isopropanol (i-PrOH). Für diese systematische Untersuchung wurde ein kommerzieller Pt/C-Katalysator verwendet.

Der kinetische dominierte Bereich der Polarisationskurven, die in der Abbildung 3 unten für  $j \leq 0,1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  dargestellt sind, werden durch die Art des Alkohols und den relativen Gehalt in der Tinte nicht beeinflusst. Der Einfluss des Alkoholgehalts im Lösungsmittel der Katalysatorpaste auf die Leistung der resultierenden CCMs ist vor allem im Bereich der Strombelastung zu erkennen, bei dem der Massentransport des  $O_2$ -Reaktanten begrenzend wirkt. Mit wenigen Ausnahmen ist der allgemeine Trend ein Anstieg des  $O_2$ -Massentransport-Überpotenzials ( $\eta_{\text{trans}}$ ) bei einer Erhöhung des Alkoholgehalts im Lösungsmittel der Katalysatorpaste, jedoch in unterschiedlichem Ausmaß, je nach Art des verwendeten Alkohols. Das Ausmaß des Anstiegs von  $\eta_{\text{trans}}$  mit zunehmendem Alkoholanteil im Lösungsmittel der Katalysatorpaste ist bei EtOH und i-PrOH ausgeprägter als bei MeOH und n-PrOH. Die Leistungen der Kathodenkatalysatorschichten, die aus wässrigem MeOH hergestellt wurden, werden offenbar am wenigsten durch den Alkoholgehalt in der Tinte beeinflusst.

Um über einen einfachen phänomenologischen Bericht über den Einfluss des Lösungsmittels hinauszugehen und den Effekt des Dispergierungsmittels zu nachzuvollziehen, wurden weitere, systematische Untersuchungen zur Charakterisierung der strukturellen Merkmale der Kathodenkatalysatorschichten und ihrer verschiedenen Eigenschaften sowohl ex situ mit physikalischen Methoden als auch in situ unternommen.

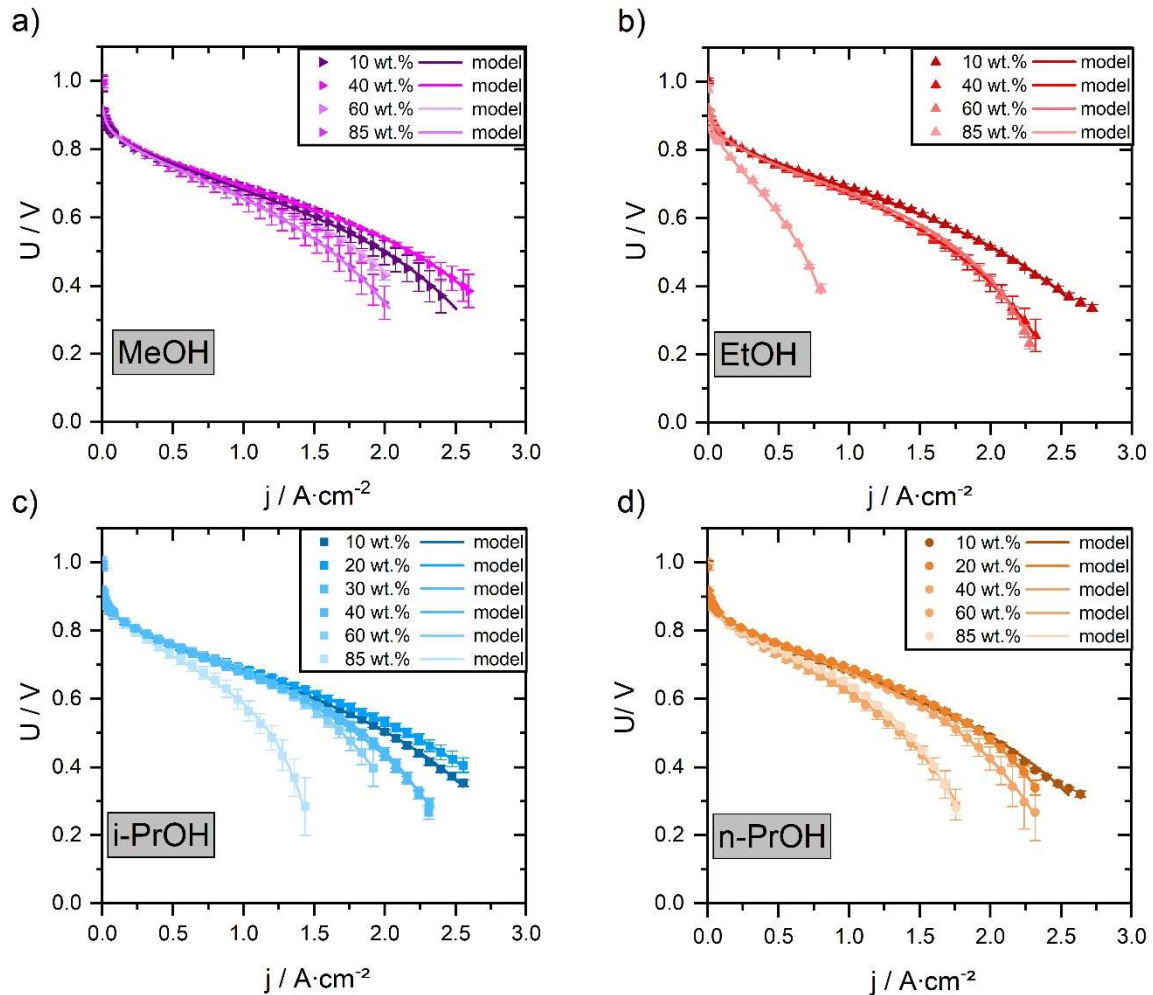


Abbildung 3: PEMFC-Polarisationskurven von  $25 \text{ cm}^2$  MEAs mit handelsüblichem Pt/C-Katalysator, bei denen das wässrige Alkohollösungsmittel in der Katalysatorfarbe für die Herstellung der Kathode systematisch variiert wurde, wie in der Abbildung angegeben. Alle anderen Parameter blieben völlig unverändert. Die MEAs wurden am ZSW hergestellt und getestet. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde durch die Herstellung und Prüfung von zwei oder drei MEAs für jede Lösungsmittelzusammensetzung gewährleistet (die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Polarisationsdatenpunkte an).

Die Zusammensetzung des Dispergierungsmittels für die Katalysatorfarbe hat einen großen Einfluss auf die strukturellen und morphologischen Merkmale der sprühbeschichteten Kathodenkatalysatorschichten, die quantitativ durch Hg-Intrusionsporosimetrie und qualitativ durch REM-Bildgebung untersucht wurden. Die Ergebnisse der beiden Charakterisierungsmethoden, die in der nachstehenden Abbildung 4 dargestellt sind, stimmen gut überein. Unabhängig von der Art des Alkohols nimmt das kumulative Porenvolumen ( $C_{pv}$ ) der Katalysatorschicht kontinuierlich ab, wenn der Anteil des Alkohols im Lösungsmittel der Farbe steigt. Folglich erscheinen die Oberflächen der CCMs mit zunehmendem Alkoholanteil in der Farbe qualitativ glatter und kompakter. Auf den ersten Blick geht eine Verringerung der Kathodenporosität mit einer Erhöhung der  $O_2$ -Massentransportwiderstands einher. Ein solcher Anstieg von  $\eta_{trans}$  führt zu einer niedrigeren

Zellspannung bei hohen Stromdichten, wie aus den oben dargestellten Polarisationskurven hervorgeht.

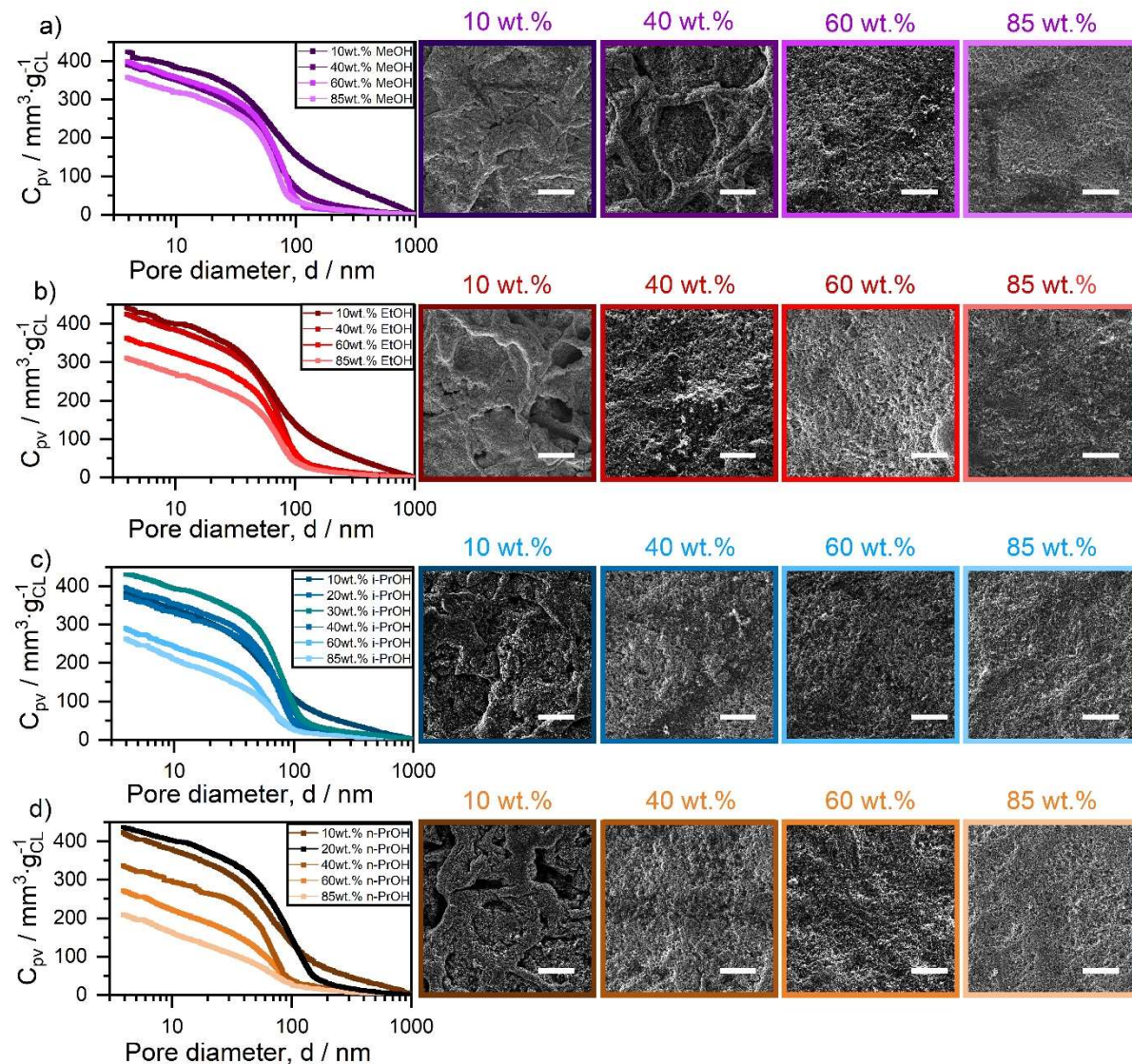


Abbildung 4: Kumulatives Porenvolumen ( $C_{pv}$ ) im Vergleich zur Porengröße und repräsentative Oberflächen-REM-Bilder der Kathodenkatalysatorschichten für verschiedene Alkoholgehalte in den Katalysator-tinten, wie in der Abbildung gekennzeichnet, a) MeOH-Wasser-Lösungsmittel, b) EtOH-Wasser-Lösungsmittel, c) i-PrOH-Wasser-Lösungsmittel und d) n-PrOH-Wasser-Lösungsmittel. Der Maßstab in den REM-Bildern beträgt  $10 \mu\text{m}$ .

Die Porosität der Kathodenkatalysatorschicht lässt sich weiter in Primärporen (d. h. den Hohlraum innerhalb der Kohlenstoffträgeraggregate des Pt/C-Katalysators) und Sekundärporen (d. h. den Hohlraum zwischen den Kohlenstoffträgeraggregaten des Pt/C-Katalysators) aufteilen. Nachfolgend ist der  $C_{pv}$ -Wert der primären und sekundären Poren in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Dispergierungsmittels der Tinte (die hauptsächlich durch den Alkoholgehalt und dessen Beschaffenheit beeinflusst wird) dargestellt. Das im Kohlenstoffträger des Pt/C-Katalysators verfügbare Porenvolumen bleibt von der Art des Alkohols und seinem Gehalt im Dispergierungsmittel unbeeinflusst. Für die Sekundärporen können dagegen zwei Regime unterschieden werden. Ein erstes, bei dem der  $C_{pv}$ -Wert mit zunehmendem  $\epsilon$ -Wert kontinuierlich ansteigt, und zwar bis zu einem Wert von ca. 55-60 für Lösungsmittelmischungen mit hohen Alkoholgehalten über 40 Gew.-%. Eine zweite für  $\epsilon$  oberhalb dieses Wertes, bei der  $C_{pv}$  mit zunehmendem  $\epsilon$  annähernd unverändert bleibt (bei niedrigen Alkoholgehalten unter 40 Gew.-% wird die Dielektrizitätskonstante der

Lösungsmittelgemische hauptsächlich durch die Dielektrizitätskonstante des Wassers bestimmt). Dies deutet darauf hin, dass die Porosität der Kathodenkatalysatorschicht und die daraus resultierenden Eigenschaften für den O<sub>2</sub>-Massentransport mit Tintenlösungsmitteln maximiert werden können, die hohe Dielektrizitätskonstanten aufweisen.

Darüber hinaus beeinflusst das wässrige alkoholische Dispergierungsmittel nicht nur die Dispersion des Pt/C-Katalysators in der Tinte, sondern auch die Dispersion des Nafion-Ionomers, das zur Gewährleistung der protonischen Leitfähigkeit in der Katalysatorschicht eingesetzt wird. Ein Diagramm des hydrodynamischen Durchmessers ( $D_h$ ) der Ionomer-Agglomerate, abgeleitet aus Messungen der dynamischen Lichtstreuung als Funktion des Alkoholgehalts (und seiner Art) im Dispergierungsmittel der Tinte, zeigt erhebliche Schwankungen in Abhängigkeit von der Art des Alkohols, siehe die Abbildung 5 unten. Das Konzept der Hansen-Löslichkeitsparameter erklärt diese experimentelle Beobachtung (die in diesem Abschlussbericht nicht näher erläutert wird). Kurz gesagt, es konnte gezeigt werden, dass die polare Komponente des Hansen-Löslichkeitsparameters der Hauptdeskriptor für die Variation von  $D_h$  ist, da seine Variation mit dem Alkoholgehalt und der Art des Alkohols bemerkenswert gut mit der Variation von  $D_h$  übereinstimmt. Zusammengefasst deuten die Richtung der Veränderungen der polaren Komponente des Löslichkeitsparameters, die mit zunehmendem Alkoholgehalt im Lösungsmittel der von  $D_h$  entgegengesetzt ist, die hohen Werte für die Abstände des Löslichkeitsparameters und die relativ moderaten Veränderungen des absoluten Werts von  $D_h$  mit dem Alkoholgehalt darauf hin, dass die Nafion-Agglomerate in wässrigen Alkoholmischungen tatsächlich destabilisiert werden, allerdings innerhalb von Bereichen des Alkoholgehalts im Dispergierungsmittel, die von der Art des Alkohols abhängen. Diese Destabilisierung reicht jedoch nicht aus, um die Bildung kleinerer Agglomerate zu bewirken (d. h. die Anzahl der Agglomerate zu erhöhen), sondern die primären Nafion-Aggregate, aus denen die Agglomerate bestehen, werden je nach der Polarität des vom Alkoholgehalt bestimmten Dispergierungsmittels voneinander weggezogen. Dies führt dementsprechend entweder zu einer Zunahme oder zu einer Abnahme des hydrodynamischen Durchmessers der Agglomerate.

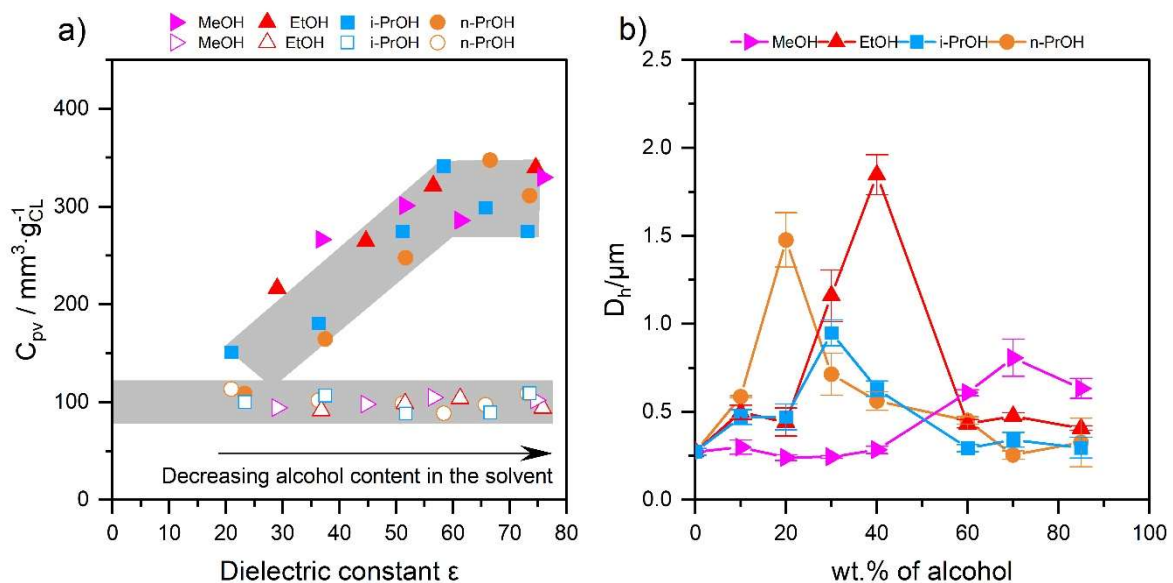


Abbildung 5: [Links] Kumulatives Porenvolumen der katalytischen Kathodenschicht für die Primärporen (4-30 nm, offene Symbole) und die Sekundärporen (30-1000 nm, gefüllte Symbole), gemessen durch Hg-Intrusion als Funktion der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels der Katalysator-tinte. (rechts) Hydrodynamischer Durchmesser der Nafion-Agglomerate, gemessen durch dynamische Lichtstreuung als Funktion der Art des Alkohols und seines Gehalts im Lösungsmittel der Tinte, wie in der Abbildung angegeben.

Beispiele für die in situ gemessenen Eigenschaften der Kathodenkatalysatorschichten sind in der nachstehenden Abbildung dargestellt. Die experimentellen Methoden zur Messung des Widerstands gegen die Leitung von Protonen ( $R_{H^+}$ ) und des Widerstands gegen den  $O_2$ -Massentransport ( $O_2$ -MRT) innerhalb der Kathodenkatalysatorschicht auf PEMFC-Ebene wurden aus der Literatur übernommen und am ZSW erfolgreich umgesetzt. Diese werden nun als Routinemessungen für F&E-Aktivitäten im Bereich der MEA-Entwicklungen am ZSW eingesetzt. Die Trends, die mit zunehmendem Alkoholgehalt und der Art des Alkohols im Dispergierungsmittel beobachtet wurden, sind in Abbildung 6 unten dargestellt.

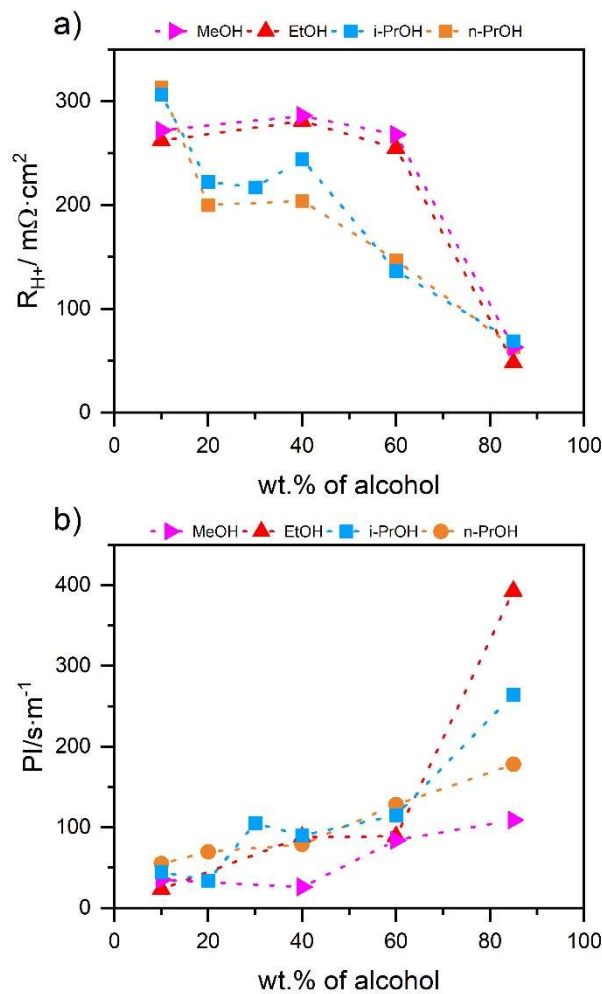


Abbildung 6: Einfluss der Art des Alkohols und seines Gehalts im Lösungsmittel der Katalysatorfarbe auf [oben] Änderungen des Widerstands gegen die Protonenleitung innerhalb der Kathodenkatalysatorschicht und [unten] Änderungen des  $O_2$ -Massentransportwiderstands innerhalb der Kathodenkatalysatorschicht ( $O_2$ -MRT, PI).

Insgesamt ermöglicht diese große Menge an experimentell systematisch gemessenen, quantitativen Daten den Einsatz statistischer Werkzeuge, um die Beziehungen zwischen den Eigenschaften und Merkmalen der Kathodenkatalysatorschichten qualitativ darzustellen. Soweit uns bekannt ist, wird zum ersten Mal eine Korrelationsmatrix nach Spearman verwendet, um den Grad des Zusammenhangs zwischen den verschiedenen Merkmalen und Eigenschaften der Kathodenkatalysatorschichten darzustellen. Kurz gesagt, die Spearmansche Rangkorrelation basiert auf der Hypothese monotoner Beziehungen zwischen den verschiedenen experimentell gemessenen Größen, um einen Koeffizienten abzuleiten, der entweder positiv (positive Beziehung) oder negativ (negative Beziehung) ist. Je näher der Wert des Koeffizienten bei 1 (oder -1) liegt, desto stärker ist die Korrelation zwischen den Merkmalen und/oder den Eigenschaften der Kathodenkatalysatorschicht. Das Ergebnis der

systematischen Untersuchung des Einflusses des Dispergierungsmittels ist in der nachstehenden Abbildung 7 dargestellt. Aus einem solchen Korrelationsdiagramm lassen sich zahlreiche Schlussfolgerungen ableiten, deren Ursachen auf der Grundlage des derzeitigen physikalischen Verständnisses des Systems diskutiert werden können. Nachfolgend werden einige wesentliche davon kurz beschrieben. Zunächst besteht erwartungsgemäß eine sehr starke positive Korrelation zwischen dem O<sub>2</sub>-Massentransportwiderstand (O<sub>2</sub>-MRT) in der Kathodenkatalysatorschicht und der Massentransportüberspannung ( $\eta_{\text{trans}}$ ) bei hohen Strombelastungen in der PEMFC. Trotz zahlreicher gegenteiliger Behauptungen in der Literatur gibt es keine Korrelation zwischen dem hydrodynamischen Durchmesser (D<sub>h</sub>) der Nafion-Ionomer-Agglomerate und  $\eta_{\text{trans}}$  bei hohen Strombelastungen. Eine starke negative Korrelation ergibt sich zwischen dem Protonenleitwiderstand (R<sub>H+</sub>) und dem O<sub>2</sub>-MRT. Dies deutet darauf hin, dass sich eine Optimierung der Protonenleitung in der katalytischen Schicht nachteilig auf den Sauerstofftransport auswirkt und umgekehrt. Dies lässt sich anhand der starken positiven Korrelation zwischen dem kumulativen Porenvolumen (C<sub>pv</sub>) für die Sekundärporen und dem R<sub>H+</sub> verstehen. Eine offenere Struktur in der porösen Kathode verringert die Verfügbarkeit von Leitungswegen für die Protonen innerhalb der Schicht. Diese beiden grundlegenden Merkmale/Eigenschaften können also nicht unabhängig voneinander eingestellt und optimiert werden, um leistungsfähigere Katalysatorschichten herzustellen. Schließlich deuten die starken Korrelationskoeffizienten zwischen der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des Dispergierungsmittels und  $\eta_{\text{trans}}$ , O<sub>2</sub>-MRT und C<sub>pv</sub> darauf hin, dass eine hohe Dielektrizitätskonstante für das Dispergierungsmittel für die Herstellung von leistungsfähigeren Kathodenkatalysatorschichten für PEMFC wünschenswert ist, allerdings auf Kosten eines größeren R<sub>H+</sub>.

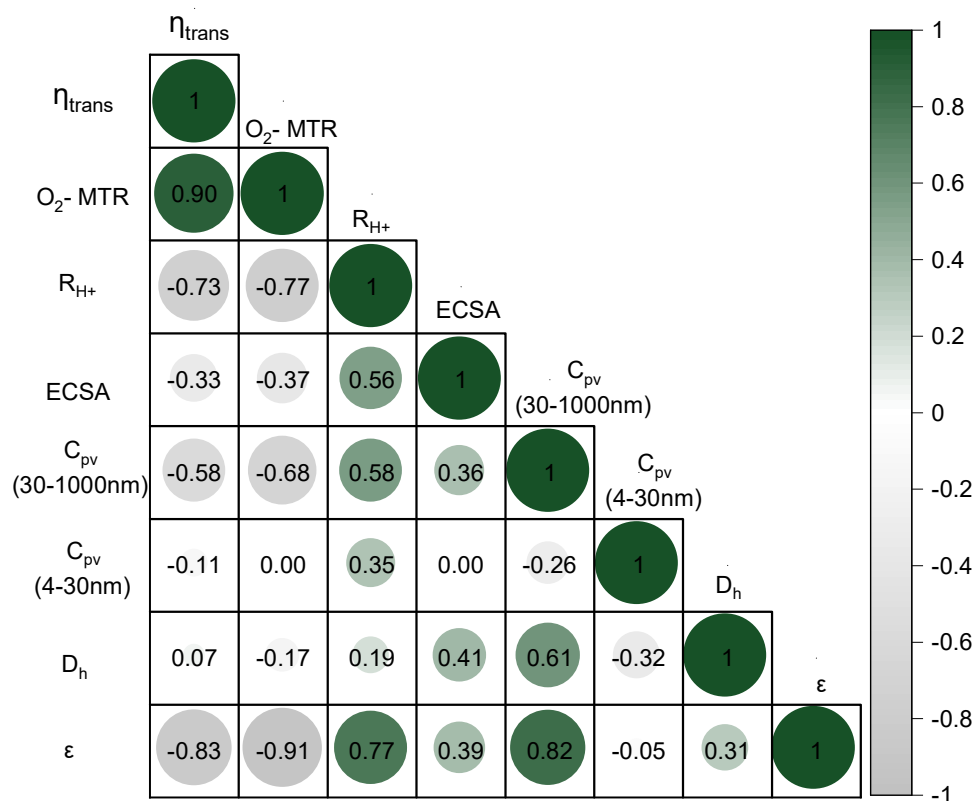
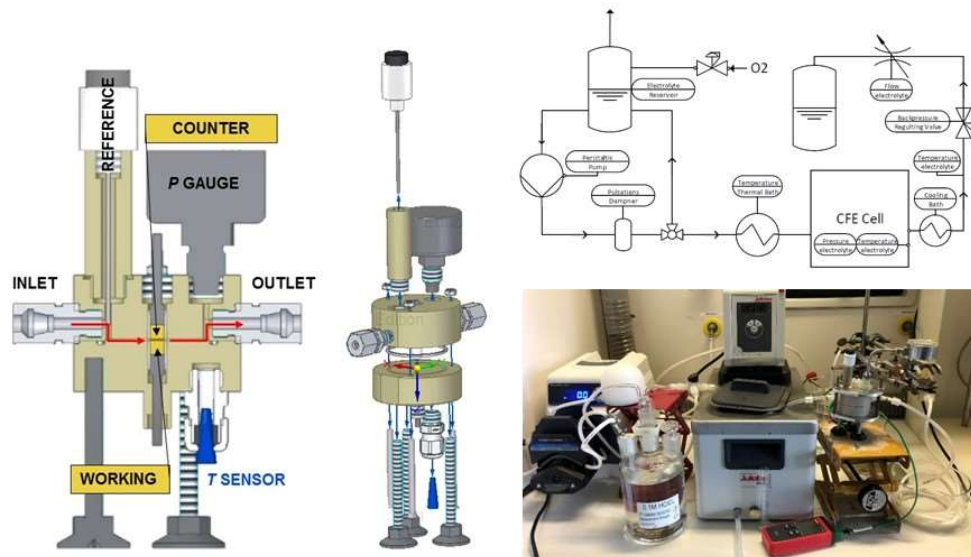


Abbildung 7: Spearman-Korrelationsmatrix für die verschiedenen Merkmale und Eigenschaften der Kathodenkatalysatorschichten nach den Untersuchungen zum Einfluss der Tintenlösemittelzusammensetzung

### Elektrokatalytische Aktivität von Elektrokatalysatoren

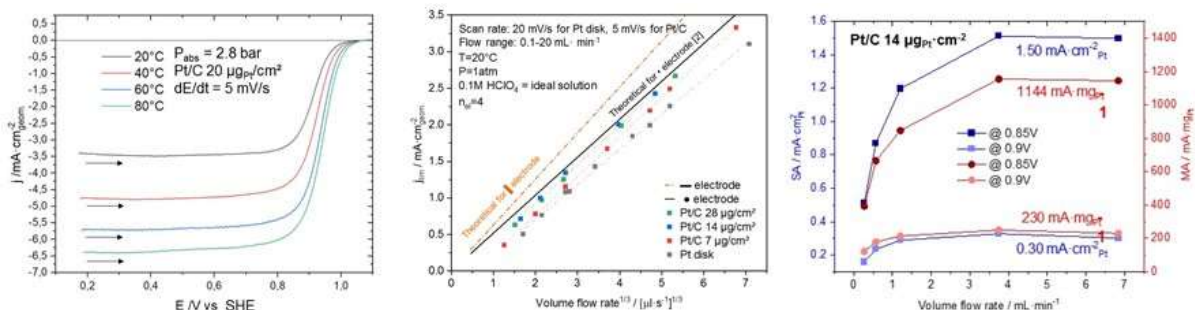
Um weitere Erkenntnisse über die Eigenschaften von Katalysatoren zu gewinnen, die in der PEMFC-Kathode eingesetzt werden sollen, wurde am ZSW ein neuartiger elektrochemischer

Durchflusszellenaufbau mit einer laminaren Elektrolytströmung entwickelt. Dieser Aufbau ermöglicht elektrochemische Messungen bis zu 80°C mit einer festen Konzentration von gelöstem Sauerstoff im Elektrolyten und ist in *Abbildung 8* dargestellt. Der Hauptzweck dieses Aufbaus ist die Bestimmung der maximalen Massenaktivität und der maximalen Oberflächenaktivität von Kathodenkatalysatormaterialien in Dünnschichtkonfiguration (siehe *Abbildung 1*) bei erhöhter Temperatur (nahe der PEMFC-Anwendung). Auf diese Weise kann die Optimierung der Katalysatorausnutzung bei der Einbettung in die Kathodenkatalysatorschicht von MEAs nach Modifikationen des PEMFC-Elektrodenherstellungsprozesses verfolgt werden. Ein zusätzliches interessantes Merkmal dieses Aufbaus ist die Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrodenpitze als Stromabnehmer für den Katalysator-Dünnschicht. Somit können bereits etablierte Methoden zur Herstellung von Dünnschichten direkt angewandt werden, und eine breite Anwendung dieses neuartigen Versuchsaufbaus ist absehbar.



*Abbildung 8: Der am ZSW entwickelte Aufbau einer laminaren Durchflusszelle zur Bestimmung der Aktivität des Kathodenkatalysators bei erhöhter Temperatur.*

Die nachstehende *Abbildung 9* veranschaulicht einige experimentelle Ergebnisse, die mit diesem Aufbau erzielt wurden. Es wurden zahlreiche experimentelle Parameter untersucht, wie z. B. die Katalysatorbeladung in der Dünnschicht, die Potenzialabtastrate, die Durchflussrate des Elektrolyten, die hydrodynamischen Eigenschaften der elektrochemischen Zelle usw., um zuverlässig die maximale katalytische Aktivität der Katalysatormaterialien zu messen.



*Abbildung 9: [Links] ORR-Polarisationskurven für einen handelsüblichen Pt/C-Katalysator bei verschiedenen Temperaturen, mitte: Levich-Plot für verschiedene Beladungen des Pt/C-Katalysators. [Rechts] Einfluss des Elektrolytdurchsatzes auf die Oberflächenaktivität (SA) und die Massenaktivität (MA)*

Dieser Versuchsaufbau ermöglicht auch die experimentelle Bestimmung grundlegender Größen nach einer geeigneten Verarbeitung der experimentellen Daten. Die folgende *Abbildung* zeigt zwei

Beispiele. Auf der Grundlage eines Arrhenius-Diagramms kann die Aktivierungsenergie für die Diffusion von  $O_2$ -Molekülen in den flüssigen Elektrolyten geschätzt werden, und es wurde festgestellt, dass sie  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt. Die leichte Abweichung von einem streng linearen Verhalten im Diagramm deutet darauf hin, dass die Diffusion von  $O_2$  durch das Nafion-Ionomer, das als Bindemittel für den dünnen Katalysatorfilm verwendet wird, einen Beitrag zum experimentell gemessenen Gesamtdiffusionskoeffizienten leistet. Weitere Arbeiten werden derzeit durchgeführt, um dies später experimentell zu herauszuarbeiten. Dies wäre von unmittelbarem praktischen Interesse für die Entwicklung einer leistungsfähigeren PEMFC-Kathode.

Die Verwendung der Eyring-Gleichung für die Verarbeitung der kinetischen Daten ermöglicht die experimentelle Bestimmung der Potenzialabhängigkeit der Änderungen der Enthalpie und der Entropie, um den Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts in der ORR-Reaktionskinetik zu erreichen. Es gibt wahrscheinlich keine eindeutige Interpretation der glockenförmigen Abhängigkeit der Aktivierungsentropie vom Elektrodenpotential (Abbildung 10). Dennoch zeigt das Ergebnis, dass die Anfangsphase der elektrokatalytischen Aktivierung für die ORR nur in einer Abnahme des absoluten Werts der Entropie gegenüber dem aktivierten Komplex besteht, da die Enthalpie unverändert bleibt. Solche quantitativen experimentellen Daten sind sehr wertvoll für die rechnerische Modellierung des Reaktionsmechanismus an katalytischen Oberflächen.

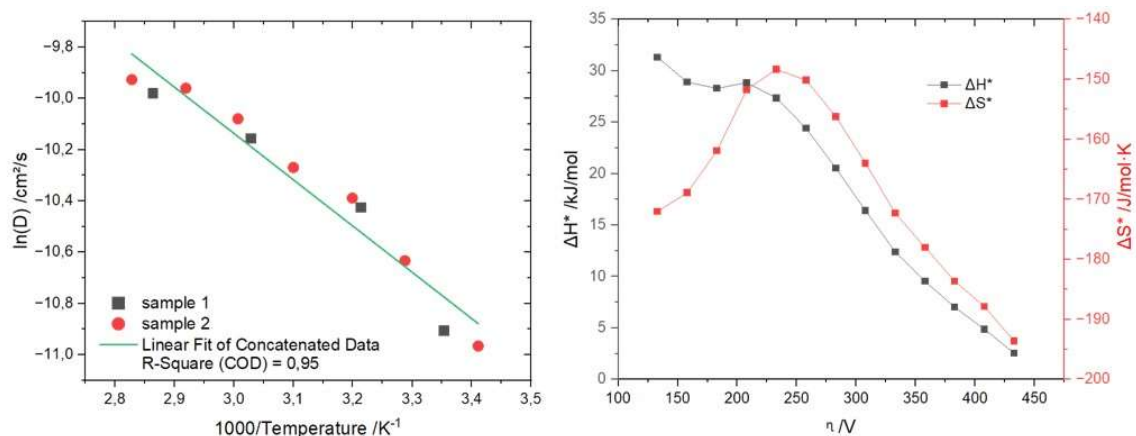


Abbildung 10: [Links] Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Diffusion von  $O_2$  in  $0,1 \text{ M HClO}_4$ . [Rechts] Einfluss der Überspannung auf die Aktivierungsenthalpie und -entropie für die ORR am Pt/C-Katalysator

### Verwertung und Weiterverfolgung

Die Verwertung der im Rahmen des Projekts BRIDGE gewonnenen Ergebnisse erfolgte im Wesentlichen in Form von wissenschaftlichen Mitteilungen. Die Ergebnisse wurden in Form von Postern und mündlichen Präsentationen auf internationalen wissenschaftlichen Konferenzen bekannt gegeben:

- 241<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting (Vancouver, Canada, 2022): 1 oral communication
- 243<sup>rd</sup> Electrochemical Society Meeting (Boston, USA, 2023): 1 poster
- 74<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Lyon, France, 2023): 2 oral communications, 1 poster
- 9<sup>th</sup> International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells (Ulm, Germany, 2023): 1 poster
- 18<sup>th</sup> Ulm Electrochemical Talks (Ulm, Germany, 2023): 1 poster
- 37<sup>th</sup> Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (Stresa, Italy, 2024): 1 oral communication

Darüber hinaus sind vier wissenschaftliche Publikationen (darunter eine gemeinsame Publikation ZSW-LEPMI-Symbio), die aus den Ergebnissen des Projekts BRIDGE abgeleitet wurden, in Vorbereitung und werden im Jahr 2024 bei begutachteten wissenschaftlichen Zeitschriften eingereicht.

### Kurzer Überblick über die von den französischen Partnern erzielten Ergebnisse und Zusammenarbeit

Das LEPMI hat die Synthese von PtNi/C-Oktaedern und PtNi/C-Schwamm-Kathodenkatalysatoren in ausreichenden Mengen für die Herstellung von MEAs und deren Prüfung am ZSW erfolgreich hochskaliert. Die MEAs wurden mit MEAs verglichen, die mit kommerziellen PtNi/C- und PtNi/C-Kugeln hergestellt wurden (siehe Abbildung unten).

Wie erwartet, zeigen die Polarisationskurven einen günstigen Einfluss der bimetallic PtNi/C-Kathodenkatalysatoren im Vergleich zu Pt/C-Katalysatoren bei niedrigen Strombelastungen und größere Überspannungen bei hohen Strombelastungen, wenn der Massentransport des O<sub>2</sub>-Reaktanten limitierend ist. Trotz zahlreicher Versuche, wie z. B. einer Erhöhung der Hydrophobie der Kathodenkatalysatorschicht durch Zugabe von PTFE oder einer Abstimmung der Versuchsbedingungen, ist es nicht gelungen, diesen letzten Trend umzukehren. Daher konzentrierten sich die Forschungsarbeiten auf die Klärung der Ursache für dieses Ergebnis.

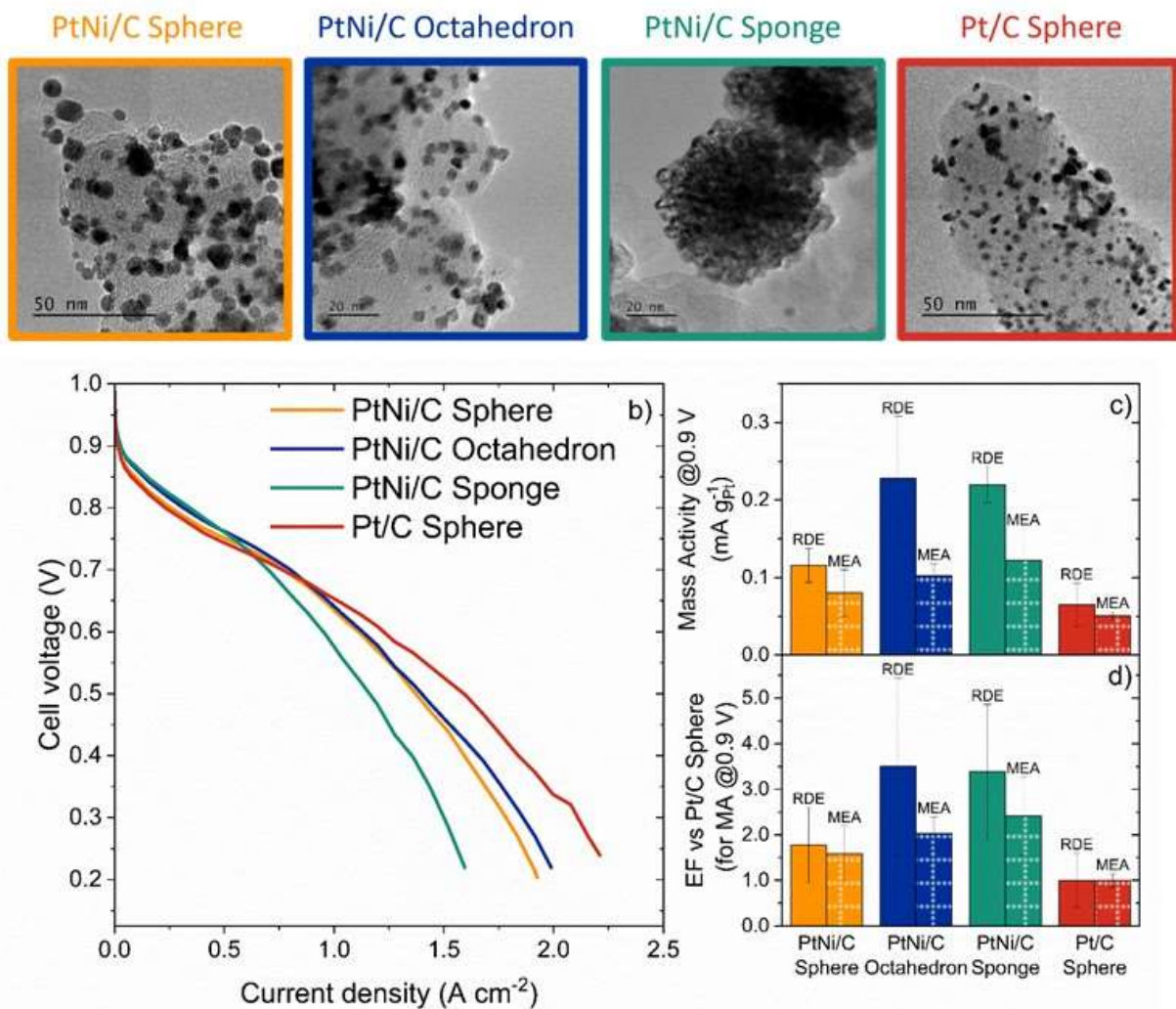


Abbildung 11: a) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen aus der Bibliothek der PtNi/C-Materialien, die für die Herstellung von PEMFC-Kathoden verwendet wurden, mit gleicher Vergrößerung, b) 25 cm<sup>2</sup> MEA-Polarisationskurve, aufgenommen bei 80°C, 100% RH, 1,5 barg in H<sub>2</sub>/Luft, c) Massenaktivität des Katalysators bei 0,9 V in RDE- und MEA-Aufbau (aufgenommen bei 80°C, 100% RH, 1,5 barg in H<sub>2</sub>/Luft), gemittelt über die beiden Messreihen. d) Enhancement Factor (EF)

*im Vergleich zum Referenz-Pt/C-Kugel-Katalysator in jeder Anordnung: Massenaktivität des Katalysators bei 0,9 V geteilt durch die des Pt/C-Referenzkatalysators sowohl für die MEA- als auch für die Flüssigelektrolyt (RDE)-Charakterisierung (RDE bei 25°C, 1600 rpm/min in 0,1 M HClO<sub>4</sub> und MEA bei 80°C und 1,5 barg)*

Für alle Materialien (mit oder ohne Nickel) ist die in der PEMFC erhaltene Massenaktivität (Strom bei 0,9 V, normiert auf die Pt-Beladung) im Vergleich zu den Messungen mit Flüssigelektrolyt niedriger, jedoch in unterschiedlichem Ausmaß je nach Art des Katalysatormaterials. Dieser Unterschied deutet trotz der höheren Messtemperatur (80°C mit MEA vs. 25°C mit RDE) auf einen geringeren Ausnutzungsfaktor der Katalysatoren in der aktiven Schicht der MEA hin. Um die Auswirkungen der MEA-Integration auf die verschiedenen Katalysatoren dieser Studie zu vergleichen, wurden die Enhancement-Faktoren (EF) der Massenaktivität bei 0,9 V sowohl für RDE- als auch für MEA-Aufbauten berechnet. Dies ermöglicht eine qualitative Bewertung der relativen Leistung im Vergleich zur Pt/C-Referenz. Der Anreicherungsfaktor von PtNi/C-Schwamm und PtNi/C-Oktaeder nimmt im Vergleich zu Pt/C ab, wenn man von RDE zu MEA übergeht. Dies kann auf zwei Dinge hindeuten: i) bei den bimetallicen Materialien ist die MEA-Integration aufgrund einer veränderten Struktur der Katalysatorschicht für den Nutzungsfaktor der aktiven Oberfläche von Natur aus nachteiliger, oder ii) die Oberfläche des Katalysators wurde verändert, was zu einer schlechteren intrinsischen Aktivität führt.

Aus der nachstehenden Abbildung geht hervor, dass eine Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit (RH) während der PEMFC-Tests die Leistungen nur für die MEAs mit PtNi/C-Oktaeder und Schwamm verbessert. Bei sehr trockenen Bedingungen sinken ihre Leistungen und nähern sich denen von PtNi/C und Pt/C Sphere an (bei den beiden letztgenannten kann kein Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit festgestellt werden). Dies deutet darauf hin, dass die Aktivität der beiden leistungsstärksten Materialien (PtNi/C-Oktaeder und Schwamm) durch die Hydratation der Kathodenkatalysatorschicht begrenzt ist. Wie erwartet, verbessert die Erhöhung der Sauerstoffstöchiometrie die Leistung bei allen Materialien. Der Einfluss der Erhöhung der O<sub>2</sub>-Stöchiometrie auf die Verbesserung der Leistung der MEAs hängt jedoch vom Katalysatormaterial ab, das in die Kathodenkatalysatorschicht eingebettet ist, und zwar in der Reihenfolge Pt/C-Kugel < PtNi/C-Kugel < PtNi/C-Oktaeder << PtNi/C-Schwamm. Die erwarteten Einschränkungen des Sauerstoffmassentransports innerhalb der Katalysatorschicht folgen entsprechend dieser Rangfolge. Um die Transporteigenschaften zu untersuchen, werden sowohl der Sauerstoff- als auch der Protonentransportwiderstand in situ für jede Kathodenkatalysatorschicht nach der Aufnahme der Polarisationskurven gemessen. Der lokale Sauerstofftransportwiderstand ist von einer Katalysatorschicht zur anderen sehr unterschiedlich. Am geringsten ist er bei dem Referenzmaterial Pt/C Sphere, während er bei PtNi/C Sphere und Octahedron um den Faktor 3 und bei PtNi/C Sponge sogar um den Faktor 4 zunimmt. Dies steht in perfekter Übereinstimmung mit den relativen Stromabfällen, die bei höherer Stromdichte für die 4 Materialien in den Polarisationskurven zu beobachten sind.

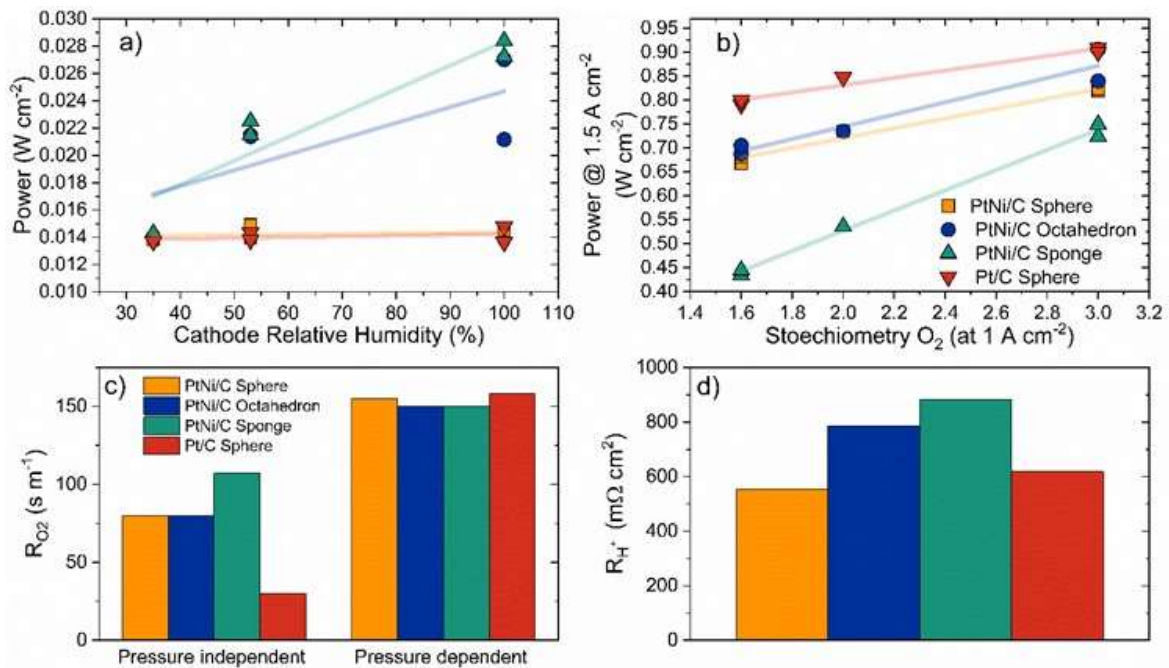


Abbildung 12: a) Leistungsdichte bei 0,9 V in Abhängigkeit von der relativen Feuchte der Kathode b) Leistungsdichte bei 1,5 A cm<sup>-2</sup> in Abhängigkeit von der Sauerstoffstöchiometrie  $q_t$  1 A cm<sup>-2</sup> für die MEA<sub>ZSW</sub> c) Druckabhängiger und druckunabhängiger Sauerstofftransportwiderstand gemessen bei 80°C, 100 % RH. und d) Protonentransportwiderstand gemessen für jede MEA am Ende des Tests unter H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Anode/Kathode) bei 60 % RH., 80°C

Das Pt/Ni-Atomverhältnis wurde für alle Proben bei jedem Schritt vom unbehandelten Pulver bis zur getesteten MEA mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) überwacht (siehe Abbildung unten). Das auffälligste Ergebnis ist der frühe Ni-Verlust, der durch die Integration des PtNi/C-Katalysators in die Tinte verursacht wird. Zwischen 16 und 30 % des ursprünglich vorhandenen Ni werden allein durch die Formulierung der Katalysator-tinte aufgelöst. Interessanterweise findet auch bei PtNi/C Sponge ein Ni-Verlust statt, obwohl das Pulver für diesen Katalysator einem Säureauslaugungsschritt in 1 M Schwefelsäure unterzogen wurde. Dies deutet darauf hin, dass die Tintenzusammensetzung die Ni-Auflösung stärker begünstigt als der Säureauslaugungsschritt. Der Rückgang des Ni-Anteils im Katalysator wird nach dem Aufbringen der Tinte durch Ultraschall-Sprühbeschichtung und noch stärker nach der Prüfung der MEA verstärkt. Die Intensität der Auflösung bei jedem Schritt variiert mit dem betrachteten Material. Der gesamte Ni-Verlust und die Beladung mit SO<sub>3</sub>-Anteilen in den aktiven Schichten, berechnet aus dem Ionomer-Äquivalentgewicht und der Ionomer-Beladung, sind in derselben Abbildung dargestellt. Bei PtNi/C-Schwamm würde die Menge an Ni, die in der Phase der frischen MEA verloren geht, bereits ausreichen, um alle Protonen des Ionomers durch Ni<sup>2+</sup>-Ionen zu ersetzen, selbst wenn jedes Ion nur einmal koordiniert würde.

Dies würde die protonische Leitfähigkeit des Ionomers in der aktiven Schicht vollständig deaktivieren. Wie jedoch in spezifischen Studien gezeigt wurde, wird das freigesetzte Nickel schnell in der gesamten Ionomerphase, einschließlich der Membran, homogenisiert. Diese Verunreinigung der Ionomer-Phasenschicht durch das gelöste Ni<sup>2+</sup> ist bei PtNi/C Sponge deutlich größer als bei den MEAs, in die die beiden anderen PtNi/C-Katalysatoren eingebettet sind, was zu einer stärkeren Behinderung des O<sub>2</sub>-Transportweges und der H<sup>+</sup>-Leitung durch die Ionomer-Dünnschicht führt. Dies führt zu den höchsten R<sub>O<sub>2</sub></sub>- und R<sub>H<sup>+</sup></sub>-Werten für die MEA, in die der PtNi/C-Schwamm eingebettet ist, und zu einem größeren Leistungsabfall bei hohen Strombelastungen. Um diesen Effekt abzumildern, wird ein stärker ausgeprägter Säureauslaugungsschritt empfohlen, um gelöste Kationen zu entfernen, entweder auf dem Rohpulver oder als letzter Schritt der MEA-Herstellung durch Einweichen der MEA in Säure.

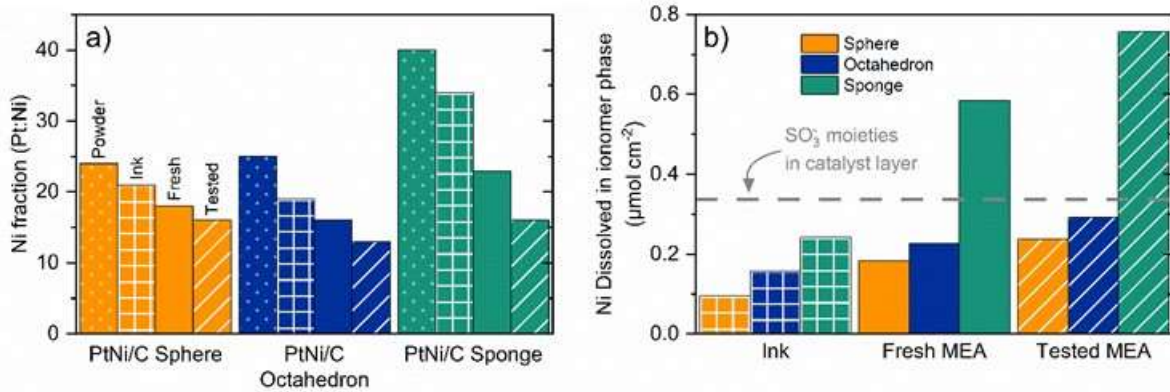


Abbildung 13: a) Ni-Anteil im Verhältnis zu Pt für die PtNi-Katalysatoren in verschiedenen Stadien ihrer MEA-Integration, berechnet aus EDX b) Entsprechende Gesamtmenge an Ni, die in der Ionomerphase nach der Einführung in die Tinte freigesetzt wurde, auf der frischen MEA und auf der getesteten MEA. Die gestrichelte graue Linie zeigt die Beladung des Ionomers mit SO<sub>3</sub>- Anteilen in der aktiven Schicht.

Eine elektrochemische Durchflusszelle in Kombination mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (FC-ICP-MS) ist ein leistungsfähiges Instrument zum Verständnis der Mechanismen der Metallauflösung und zur Entwicklung von Strategien zur Abschwächung. Die Menge der aus PtNi/C-Nanokatalysatoren gelösten Pt- und Ni-Atome kann in situ unter gut kontrollierten Bedingungen quantifiziert werden. Die FC-ICP-MS-Ergebnisse, die in der Abbildung unten dargestellt sind, zeigen, dass die Morphologie des Nanokatalysators die Auflösungsgeschwindigkeit von Pt und Ni beeinflusst, nicht aber den Auflösungsmechanismus. Sie liefern auch analytische Beweise dafür, dass die Auflösung von Pt-Atomen durchweg von der Auflösung von Ni-Atomen begleitet wird, die die stöchiometrische Zusammensetzung überschreiten. Darüber hinaus wird die elektrochemische Auflösung von Ni-Atomen durch eine Ex-situ-Säureauslaugung abgeschwächt, aber nicht vollständig verhindert. Stabilisierte Pt- und Ni-Auflösungsraten wurden nach einem einstündigen beschleunigten Belastungstest (AST) erreicht. Die Auflösungsrate von Pt bleibt vor und nach dem AST konstant. Im Gegensatz dazu sinkt die Auflösungsrate von Ni nach dem AST um den Faktor 10. Unter den verschiedenen Nanopartikelformen bieten sphärische PtNi/C-Nanopartikel im Vergleich zu anderen Nanopartikelformen die beste Lösung hinsichtlich der Pt- und Ni-Retention.

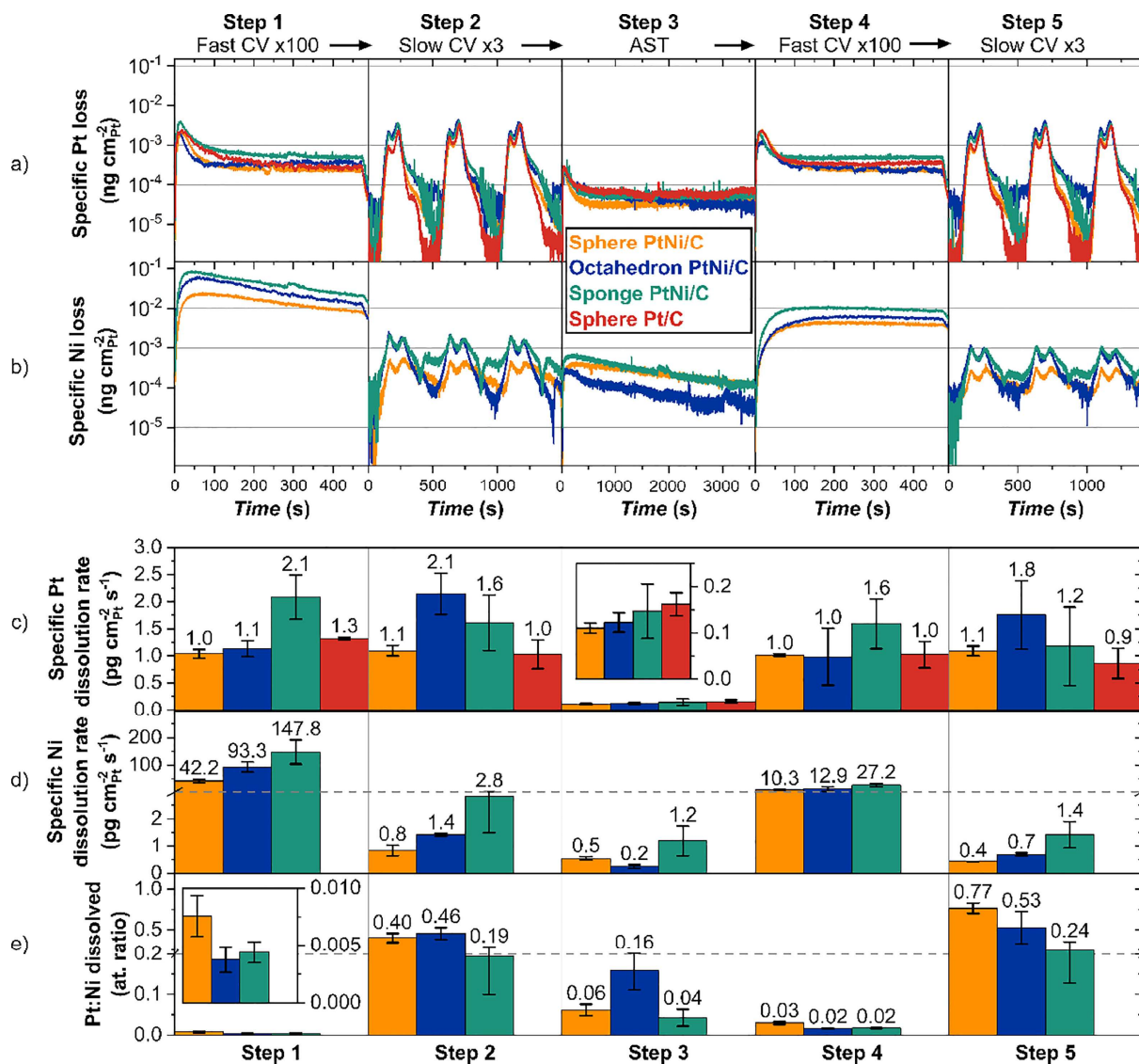


Abbildung 14: Pt- und Ni-Auflösungssignale während des elektrochemischen Alterungsprotokolls. (a) Pt- und (b) Ni-Auflösungssignale, normiert durch ECSA. Die Skalen sind logarithmisch, um einen Vergleich zwischen den verschiedenen Schritten des Alterungsprotokolls zu ermöglichen. (c) Pt- und (d) kumulierte Verluste während jedes Schrittes, normiert durch ECSA, mit entsprechenden Fehlerbalken. (e) Pt:Ni-Atomverhältnis, das in jedem Schritt ermittelt wurde, mit Einfügung, um das niedrige Pt:Ni-Verhältnis in Schritt 1 hervorzuheben. Die gestrichelten grauen Linien stellen einen Bruch in der Skala dar. Zwischen den einzelnen Schritten wird ein Potenzial von 0,4 V angelegt, um eine konstante Basislinie für die Pt- und Ni-Auflösung zu erhalten. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen von drei unabhängigen Messungen.