

DISS. ETH N<sup>o</sup> 24919

**Characterization and Polymer Electrolyte Fuel Cell  
Application of Bimetallic Aerogels**

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

SEBASTIAN MICHAEL HENNING

*M.Sc., Technical University of Munich*

born on *June 4<sup>th</sup>, 1988*

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Thomas Schmidt, examiner  
Prof. Dr. Maksym Kovalenko, co-examiner  
Dr. Juan Herranz, co-examiner

2018

## Summary

The commercial breakthrough of hydrogen-powered fuel cell electric vehicles (FCEVs) is among others deferred by the substantial costs of the central polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) that provide electric energy to the powertrain system. In order to meet the automotive power density and durability requirements, state-of-the-art PEFCs contain high amounts of the noble metal platinum (Pt) to catalyze the electrochemical reactions. Thus, this thesis commences by pointing out different strategies to reduce the utilization of expensive Pt and concomitantly PEFC costs while maintaining performance. The main research direction combines two approaches by focusing on unsupported and Pt-alloy oxygen reduction reaction (ORR) catalysts simultaneously. First, the synthesis of a novel Pt-Ni aerogel material is presented, followed by extensive structural characterization to explain the high ORR activity of this catalyst. It was found that the applied aqueous synthesis under ambient conditions leads to the formation of homogeneous alloys with catalytic activity comparable to state-of-the-art carbon-supported Pt-alloy catalysts. Next, another aerogel derivative (Pt-Cu) was produced and the stability vs. non-noble metal dissolution was tested. The results pointed at moderate Cu dissolution and an almost linear relationship between alloy phase Cu-content and ORR activity was discovered. The second part comprises the PEFC implementation of Pt-Ni aerogel to demonstrate the catalyst's applicability and relevance of the pursued strategy. It could be shown that the addition of a filler material to the catalyst layers of Pt-Ni aerogel is pivotal to obtain the desired porosity and pore size distribution for efficient reactant mass transport. Ultimately, a performance in H<sub>2</sub>/air polarization curves commensurate to that of catalyst layers from a commercial Pt on carbon benchmark catalyst (Pt/C) was achieved. When tested for degradation under start-up/shut-down condition of PEFCs, Pt-Ni aerogel demonstrated strongly superior durability to Pt/C as expressed by preservation of the cell's power density and the catalyst's surface area. This was related to the integrity of the catalyst layers and the catalyst after the test due to the absence of a corrodible carbon support. Additionally, PEFC durability tests simulating a typical FCEV driving cycle indicated substantial Ni dissolution from the Pt-Ni aerogel catalyst pointing at the suppression of the latter phenomena as the next important development step. Overall, this work demonstrates the great potential of PEFCs with Pt-alloy aerogel catalysts since power density and durability match or exceed the one of Pt/C PEFCs. Through application of a further optimized aerogel catalyst, a reduction in Pt utilization and PEFC costs can be envisioned.

## Zusammenfassung

Der kommerzielle Erfolg von Brennstoffzellenfahrzeugen, die mit Wasserstoff betrieben werden, wird unter anderem durch die hohen Kosten der zentralen Polymerelektrolytbrennstoffzellen gehemmt. Dabei stellen letztere Polymerelektrolytbrennstoffzellen die notwendige Energie für den Antriebsstrang bereit. Um die Anforderungen der Automobilindustrie an Leistungsdichte und Widerstandsfähigkeit zu erfüllen, enthalten modernste Brennstoffzellen erhebliche Mengen des Edelmetalls Platin (Pt) um die elektrochemischen Reaktionen zu katalysieren. Folglich beginnt diese Arbeit mit einem Überblick über verschiedene Strategien, wie der Pt-Einsatz und gleichzeitig die Brennstoffzellenkosten ohne Leistungseinbußen gesenkt werden können. Im zentralen Forschungsansatz werden zwei Strategien kombiniert und der Fokus auf Pt-Legierung-Katalysatoren ohne Trägermaterial für die Sauerstoffreduktionsreaktion gelegt. Zunächst wird die Syntheseroute eines neuartigen Pt-Ni Aerogels vorgestellt und dessen Struktur intensiv charakterisiert, um die hohe katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion zu erklären. Dabei wurde herausgefunden, dass unter Umgebungsbedingungen eine homogene Legierung mit der eingesetzten Synthese erhalten wird, dessen katalytische Aktivität vergleichbar ist mit modernsten Pt-Legierung-Katalysatoren auf Kohlenstoffträgermaterial. Anschließend wurde ein weiteres Aerogel (Pt-Cu) synthetisiert und die Stabilität hinsichtlich Auflösung des Nichteledmetalls untersucht. Die Ergebnisse deuteten auf moderate Kupferauflösung hin und es konnte ein direkter Zusammenhang zwischen Kupfergehalt in der Legierung und der katalytischen Aktivität festgestellt werden. Im zweiten Teil wird die Implementierung des Pt-Ni Aerogels in der Polymerelektrolytbrennstoffzelle beschrieben, um die Anwendbarkeit des Katalysators und die Relevanz des verfolgten Ansatzes zu unterstreichen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass der Zusatz eines Füllmaterials zu den Katalysatorschichten des Pt-Ni Aerogels entscheidend ist, um die gewünschte Porosität und Porengrößenverteilung für effizienten Stofftransport der reaktiven Gase zu erhalten. Letztendlich wurden Strom-Spannungs-Kennlinien in Wasserstoff/Luft Atmosphäre aufgezeichnet, die denen von Katalysatorschichten aus kommerziellen Pt-Katalysatoren auf Kohlenstoffträgermaterial (Pt/C) entsprachen. Bei Belastungstests, die das Starten/Abschalten von Brennstoffzellenfahrzeugen simulieren, wies das Pt-Ni Aerogel deutlich höhere Stabilität als Pt/C auf, was sich an dem Erhalt der Brennstoffzellen-Leistungsdichte und der Katalysatoroberfläche zeigte. Dieses Verhalten konnte mit der Unversehrtheit der Katalysatorschicht und des Katalysators nach dem Test

aufgrund der Abwesenheit des korrodierbaren Kohlenstoffträgermaterials erklärt werden. Zusätzlich wurde in Belastungstests, die das Brennstoffzellenverhalten während des normalen Fahrzyklus nachahmen, signifikante Nickelauflösung aus dem Pt-Ni Aerogel beobachtet. Dies bedeutet, dass sich der nächste wichtigste Entwicklungsschritt mit der Verminderung dieses Phänomens beschaffen muss. Insgesamt unterstreicht diese Arbeit das große Potential von Polymerelektrolytbrennstoffzellen mit Pt-Legierung Aerogel Katalysatoren, denn es wurden Leistungsdichten und Widerstandsfähigkeiten gemessen, die denen von Pt/C Brennstoffzellen entsprechen bzw. diese sogar übertreffen. Weitere Optimierung vorausgesetzt, ist durch die Anwendung von Aerogel Katalysatoren eine Reduktion des Pt-Einsatzes und der Brennstoffzellenkosten vorstellbar.