

**Entwicklung und Integration
neuartiger Komponenten für
Polymerelektrolytmembran- (PEM) Elektrolyseure**

**Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung**

**Vorgelegt von
Philipp Lettenmeier
aus Stuttgart**

**Hauptberichter:
Mitberichter:**

**Prof. Dr. A. Friedrich
Prof. Dr. T. Turek**

Tag der mündlichen Prüfung:

18.01.2018

Institut für Energiespeicherung (IES) der Universität Stuttgart

2018

Für meine Eltern

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe.

Philipp Lettenmeier

Stuttgart den 07.07.2017

Abstract

In times of global warming caused by the excessive and incautious use of fossil fuels as primary energy source, the search for alternative renewable energy carriers has become one of the most important undertakings of the 21st century. Electricity produced by renewables such as wind and solar power plants is a potential CO₂-neutral way to escape the dependency of fossil fuels. Temporal excess of renewable energy can be converted by water electrolysis into hydrogen and used as chemical energy carrier. Polymer electrolyte membrane (PEM) electrolysis has the potential to become a key technology due to its high efficiency, flexibility and wide range of operation. Thus this technology is suited for cross-linking sectional energy systems such as power to gas. However, in addition to the policy framework challenges, material and component production costs need to be decreased. Furthermore, efficiency needs to be increased in order to mitigate operating costs. In this context, this work proposes several ways to decrease the investment cost by minimizing the use of expensive materials and increase power density as well as efficiency.

The substitution of titanium by stainless steel as base material for manufacturing bipolar plates decreases the investment cost significantly. Highly dense and stable corrosion protection layers can be produced via vacuum plasma spraying (VPS) for stainless steel bipolar plates. Subsequently, with niobium as surface modification, the interfacial contact resistance can be reduced down to an order of magnitude, representing a promising alternative to platinum as a state of the art corrosion protection for the anode side of the PEM electrolysis. Conversely, macro porous layers (MPL) can also be produced on sintered titanium, which is one of the state-of-the-art current collectors. The MPL reduces the electrical contact resistance and improves the mass transport properties at high current densities. Moreover, cost-effective functional current collectors with controlled pore size and porosity have been developed as well by VPS. The through plane pore-graded structures are mechanically stable and allow reducing mass transport restrictions.

The anode catalyst is one of the key challenges in the large-scale market penetration of the PEM electrolysis technology. Practically, only iridium is sufficiently stable in the highly oxidative condition at the anode side, showing the required electro catalytic activity. As it is the scarcest metal in the earth's crust, a reduction of iridium on the anode will have a signifi-

cant impact in the cost of PEM electrolyzers at the Gigawatt scale. In the course of this work a significant reduction of the iridium loading was achieved by developing a green and facile route to synthesize iridium nanoparticles (ca. 2 nm particle size) showing superior oxygen evolution reaction (OER) activity. The metallic iridium core is surrounded by a monolayer thick oxide/hydroxide shell, which oxidizes fully to Ir^{IV} during OER. The solvent purity and the use of a surfactant influence importantly the catalytic activity of the synthesized materials.

Beside cost reduction, the understanding of degradation mechanisms is another pressing challenge in PEM technology. With the help of long-term measurements and various in-situ as well as ex-situ measurement methods and *post mortem* analyses, several degradation mechanisms have been identified, helping to find a tradeoff between reasonable economical operation mode and long-term stability. The degradation was quantified by means of EIS measurements over time and processed into a MATLAB/Simulink-based model, which shows the effects on the system under various operation modes such as partial and overload.

In summary, this work contributes to the cost reduction and efficiency enhancement of the PEM electrolysis technology and will thereby help to integrate this technology into a future cross-sectoral energy economy.

Zusammenfassung

Polymerelektrolytmembran- (PEM) Elektrolyse hat aufgrund ihrer hohen Effizienz, Flexibilität und Leistungsdichte das Potential, eine Schlüsseltechnologie für eine sektorenübergreifende Energiewirtschaft zu werden. Temporär überschüssiger regenerativ erzeugter elektrischer Strom aus Wind- und Sonnenenergie kann mithilfe der PEM-Elektrolyse in Wasserstoff, der Basis fast aller synthetischer Energieträger, CO₂-neutral umgewandelt werden. Somit kann die PEM-Elektrolyse einen Beitrag zur Erreichung der klimapolitischen Ziele des Pariser Vertrags (COP 21) leisten. Für eine betriebswirtschaftliche Nutzung dieser Technologie müssen neben angepassten politischen Rahmenbedingungen auch Material- und Produktionskosten der Technologie reduziert sowie die Effizienz weiter erhöht werden, um die Investitions-, aber auch die Betriebskosten zu senken.

Titanbasierte Bipolarplatten, eine der teuersten Komponenten, lassen sich durch geeignete Oberflächenbeschichtungen durch Edelstahl substituieren. Dadurch können nicht nur Materialkosten, sondern vor allem die Bearbeitungskosten verringert und zudem die Verfügbarkeit dieser Komponente erhöht werden. Mithilfe von Vakuumplasmaspritzverfahren (VPS) lässt sich solch eine hochdichte und stabile Korrosionsschutzschicht herstellen. Durch Niob als Oberflächenmodifikation kann der elektronische Kontaktwiderstand bis zu einer Größenordnung reduziert werden. Niob stellt somit eine vielversprechende Alternative zu Platin als derzeitiger Stand der Technik für die Leitfähigkeitserhöhung der Anodenseite der PEM-Elektrolyse dar. Durch die Wahl geeigneter Beschichtungsparameter können mit Hilfe der VPS-Beschichtungstechnologie poröse Beschichtungen als makroporöse Schicht (MPL) auf gesintertem Titan aufgebracht werden. Diese reduzieren den elektronischen Kontaktwiderstand und verbessern den Massentransport bei höheren Stromdichten. Basierend auf diesen Erfahrungen wurden selbsttragende funktionale Stromkollektoren hergestellt, die durch regelbare Porengröße und Porosität zur Elektrode hin entsprechend feiner werden. Durch diese Gradierung können Massentransportlimitierungen verhindert, Kosten reduziert und Stromkollektoren in Quadratmetergröße produziert werden. Sie sind mechanisch stabil und lassen sich ebenfalls aus Materialalternativen wie zum Beispiel Niob produzieren.

Die Sauerstoffentwicklungskatalysatoren (OER) sind durch ihre hohe Beladung in der Elektrode und den hoch oxidativen Bedingungen der Anodenseite eine Schlüsselherausforderung für eine großtechnische Markteinführung der PEM-Elektrolysetechnologie. Iridium ist

eines der seltensten Metalle der Erdkruste und die Reduktion der Edelmetallbeladung auf der Anodenseite eine der Kernherausforderungen. Die Verwendung von metallischem Iridium, das im Gegensatz zu thermisch behandelten Oxiden eine signifikante Aktivitätssteigerung mit sich bringt, steht ebenso im Fokus wie die Optimierung der Synthese und die elektrochemische wie auch physikalische Charakterisierung der hergestellten Ir-nano-Katalysatoren. Es zeigt sich, dass der metallische Kern von einer amorphen, circa monolayerdicken Oxid/Hydroxid-Schicht umgeben ist. Im OER-Bereich oxidiert diese zu reinem Ir^{IV}. Der Einfluss einer vollständigen Reduktion von IrCl₃ durch NaBH₄ spielt für die elektrochemische Aktivität in der Elektrode eine signifikante Rolle.

Das Verständnis von Degradationsmechanismen ist eine weitere Kernherausforderung der PEM-Technologie. Mithilfe von Langzeitmessungen und verschiedenen *In-situ* wie auch *Ex-situ* Messungen sowie *post mortem*-Analysen sind Degradationsmechanismen identifiziert worden, welche dabei helfen, Rückschlüsse auf Betriebsmodi zu treffen, die einen langjährigen, aber auch wirtschaftlich sinnvollen Betrieb erlauben. Diese sind zeitlich quantifiziert und in ein auf MATLAB/Simulink basierendes Modell verarbeitet worden, welches die Auswirkungen von Betriebsweisen wie Teil- und Überlast auf das System darstellt. Das Modell wurde vielseitig validiert und die elektrochemischen Simulationsparameter wurden durch die Impedanzspektroskopieanalyse generiert.

Zusammenfassend trägt diese Arbeit zur Kostenreduktion und Effizienzerhöhung des PEM-Elektrolyse-Stacks bei, wodurch sie dieser Technologie zu einer betriebswirtschaftlich erfolgreichen Integration in einer sektorenübergreifenden Energiewirtschaft verhelfen kann.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Zusammenfassung	iii
Inhaltsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Thermodynamik	3
2.2 Zellspannung	4
2.2.1 Ohmsche Überspannung.....	4
2.2.2 Durchtritts-Überspannung	4
2.2.3 Massentransportüberspannung.....	5
2.3 Wirkungsgrad	6
3 PEM-Elektrolyse – Stand der Technik	9
3.1 MEA	10
3.1.1 Kathode - Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER)	11
3.1.2 Anode – Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)	12
3.1.3 Polymeraustauschmembran (PEM).....	14
3.1.4 Gaspermeabilität	17
3.1.5 Wasserstoffoxidentskatalysator (HOR)	17
3.2 Stromkollektor	18
3.3 Bipolarplatte	20
3.4 PEM-Elektrolyse-System.....	22
4 Mess- und Herstellungsmethoden	25
4.1 Physikalische Messmethoden	25
4.1.1 Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller's (BET)	25
4.1.2 Rasterkraftmikroskop (AFM)	25
4.1.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)	26
4.1.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	26

4.1.5	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	27
4.1.6	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	27
4.2	Elektrochemische Messmethoden	28
4.2.1	Zyklovoltammetrie (CV).....	28
4.2.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	30
4.3	PEM-Elektrolyseur-Messungen	32
4.3.1	Vorcharakterisierungsteststand	32
4.3.2	Teststand Carmen.....	33
4.3.3	Hylyzer	34
4.4	Produktionsmethoden.....	35
4.4.1	Vakuum-Plasma-Spritzen (VPS).....	35
4.4.2	Nasschemische Katalysatorsynthese.....	36
5	Korrosionsschutzschicht für Edelstahl-Bipolarplatten.....	39
5.1	Experimentelle Arbeit und Methode.....	39
5.1.1	Beschichtung	39
5.1.2	Physikalische Analyse	40
5.1.3	Kontaktwiderstandsmessung (ICR).....	41
5.1.4	Elektrochemische Charakterisierung.....	42
5.1.5	PEM-Elektrolysetests.....	43
5.2	Ergebnisse und Diskussion	44
5.2.1	Physikalische und elektronische Eigenschaften der Beschichtung	44
5.2.2	Elektrochemische Charakterisierung.....	47
5.2.3	Physikalische Charakterisierung nach dem AST	50
5.2.4	PEM-Elektrolysetests.....	55
5.2.5	Post mortem-Analyse	59
5.3	Zusammenfassung und Ausblick	62
6	Stromkollektoren	63
6.1	Experimentelles und Methode.....	63

6.1.1	VPS-Beschichtung	63
6.1.2	Physikalische Charakterisierung	64
6.1.3	Zelltests.....	65
6.2	Diskussion der Ergebnisse	67
6.2.1	MPL.....	68
6.2.2	Physikalische Charakterisierung funktionaler Stromkollektoren	73
6.2.3	Elektrochemische Charakterisierung funktionaler Stromkollektoren.....	78
6.2.4	Numerische Simulation funktionaler Stromkollektoren	83
6.3	Zusammenfassung und Ausblick	86
7	Ir-nano - Sauerstoffentwicklungskatalysator (OER)	89
7.1	Experimentelles und Methoden.....	89
7.1.1	Synthese	89
7.1.2	Tintenzusammensetzung	91
7.1.3	Elektrodenpräparation	91
7.1.4	MEA-Herstellung	91
7.1.5	Physikalische Charakterisierung	92
7.1.6	Elektrochemische Charakterisierung.....	94
7.1.7	Zelltest	95
7.2	Diskussion der Ergebnisse	96
7.2.1	Physikalische Materialcharakterisierung.....	96
7.2.2	Elektrochemische Charakterisierung.....	104
7.2.3	In-situ Charakterisierung durch NAP-XPS.....	113
7.2.4	Zellmessung.....	116
7.3	Zusammenfassung.....	118
8	Degradation und Simulation	121
8.1	Experimentelle Arbeit und Methode.....	121
8.1.1	Degradationsprotokolle.....	123
8.1.2	EIS-Analyse	126

8.1.3	Physikalische Post mortem-Analyse.....	127
8.1.4	Modellierungsmethode.....	128
8.2	Diskussion der Ergebnisse	138
8.2.1	Auswertung Stack I - Systemcharakterisierung	138
8.2.2	Auswertung Stack II – Zellcharakterisierung und Degradation metallischer Katalysatoren.....	146
8.2.3	Auswertung Stack III – Zellcharakterisierung und Degradation keramischer Katalysatoren.....	154
8.2.4	System- und Degradations-Simulation.....	158
8.3	Zusammenfassung und Ausblick	165
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	167
10	Literatur	171
11	Anhang.....	189
11.1	Korrosionsschutzschicht für Edelstahl-Bipolarplatten	189
11.2	Stromkollektoren.....	192
11.3	Ir-nano – Sauerstoffentwicklungskatalysatoren (OER)	195
11.4	Degradation/ Simulation	202
	Symbole und Abkürzungen	206
	Abbildungsverzeichnis.....	210
	Tabellenverzeichnis	215
	Publikationen.....	216
	Danksagung	220
	Curriculum Vitae	221

1 Einleitung

Am 12. Dezember 2015 beschlossen die Teilnehmer der 21. UN-Klimakonferenz (COP 21) das sogenannte Übereinkommen von Paris, die erste völkerrechtlich bindende Willenserklärung zur Limitierung der globalen Erderwärmung auf unter 2°C, beziehungsweise wenn möglich auf unter 1,5 °C im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter [1]. Es ist somit das offizielle Nachfolgeübereinkommen des Kyoto-Protokolls (1997) [2] und trat nach der Ratifizierung der Länder der europäischen Union am 4. November 2016 in Kraft [3]. Es verpflichtet die Teilnehmerländer zur aktiven Reduktion der Treibhausgasemissionen und der Erreichung der Neutralität der Nettoemissionen in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts sowie die Industrieländer zur finanziellen Förderung der finanzschwächeren Partner von bis zu 100 Milliarden \$ pro Jahr ab 2020. Um die 2 °C-Grenze zu halten, wird allerdings davon ausgegangen, dass die CO₂-Neutralität bereits zwischen 2045 und 2060 erreicht werden muss [4].

Mit dem Begriff der „Energiewende“ prägte die Bundesregierung ihren Anspruch einer internationalen Vorreiterrolle in Sachen Energiepolitik und erreichte durch die gezielte Förderung erneuerbarer Energien die Erhöhung der Anteile im Strommix auf circa 30 % [5,6]. Dieser soll nach dem Willen der Bundesregierung bis 2035 auf bis zu 60 % anwachsen. Vor allem Wind- und Sonnenenergie lassen sich derzeit zwar relativ gut vorhersagen, nichtsdestotrotz steigt die Herausforderung der Integration fluktuierender und schwer regelbarer Energiequellen in das bestehende Netz [7,8]. Szenarien des Netzausbaus, Lastmanagement (*demand-side-management*; DSM), wachsender Einfluss von Reserveleistung und die Notwendigkeit der Energiespeicherung werden diskutiert, um eine reine regenerative Energieversorgung zu realisieren.

Wasserelektrolyse könnte eine Schlüssel-Technologie für die Integration erneuerbarer Energien im Energiemix werden. Die Produktion von Wasserstoff, die Grundchemikalie fast aller gängiger synthetischer Energieträger, ermöglicht eine sektorenübergreifende Nutzung erneuerbarer Energien und dadurch auch die Reduktion klimaschädlicher Abgase der beiden anderen großen CO₂-emittierenden Sektoren - Mobilität sowie Industrie und Gewerbe [9]. Durch die hohe Flexibilität, Effizienz und Leistungsdichte rückt vor allem die Polymerelektrolytmembran- (PEM) Elektrolyse in den Fokus der Wissenschaft und Industrie, da sie mittelfristig niedrigere Wasserstoff-Gestehungskosten verspricht als ihre Konkurrenz [10,11].

Die Gestehungskosten setzen sich aus zwei Hauptposten, nämlich der Annuität, welche die jährliche Abschreibung der Investitionskosten beinhaltet, sowie den Stromkosten zusammen. Letztere sind derzeit und auch in Vorhersagemodellen der größte Kostenbeitrag und können über Effizienzerhöhung einzelner Prozesse und des Gesamtsystems verringert werden [10]. Die Investitionskosten können hauptsächlich durch Massenproduktion und geeignete Produktionslinien sowie Kostenreduktion im Einkauf der Komponenten gesenkt werden. Neben dem ökonomischen Potential durch Hochskalierung lassen sich vor allem durch Materialeinsparungen und Materialsubstitutionen und darüber hinaus durch geeignete Produktionsmethoden die Kosten hochpreisiger Komponenten senken.

Abhängig vom System- und Stack-Design sowie dem Hersteller, ist der Stack, der Ort der eigentlichen elektrochemischen Reaktion, mit bis zu 60 % die kostenintensivste Komponente des Elektrolysesystems [12]. Dieser gliedert sich in die Hauptkomponenten Bipolarplatte (BPP), Stromkollektor und in die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) [13]. Die derzeit hauptsächlich aus Titan bestehenden sogenannten Interkonnektoren (BPP und CC) dominieren die Stackkosten je nach Technologie mit bis zu 60 %, wobei die Edelmetallkatalysatoren der Elektroden der MEA, Platin und Iridium, durch ihre Seltenheit ein Risikofaktor für eine großflächige Einführung im GW-Bereich darstellen [14].

Diese Arbeit präsentiert Möglichkeiten der Titansubstitution durch Edelstahl, die durch geeignete Beschichtungsverfahren stabil und durch die Reduktion von Kontaktwiderständen hocheffizient gestaltet werden können. Durch die Nutzung von Vakuum-Plasma-Spritzen können auch kostengünstige hocheffiziente poröse Schichten hergestellt werden, welche als Stromkollektoren in der PEM-Elektrolysetechnologie eingesetzt werden können. Die Untersuchung metallischer Iridium-Nanokatalysatoren ermöglicht Beladungs- und Kostenreduktion durch Materialeinsparung sowie Effizienzerhöhung. Potential zur Reduktion von spezifischen Wasserstoffgestehungskosten hat auch die Erhöhung der Leistungsdichte durch Überlastbetrieb [10], dessen Einfluss auf Degradation und Langzeitstabilität in einem weiteren Kapitel untersucht wird.

2 Grundlagen

In diesem einleitenden Kapitel werden die elektrochemischen Grundlagen beschrieben, welche für das allgemeine Verständnis der Arbeit notwendig sind. Die tiefergehende mathematische Modellierung der Elektrolyse wird im Kapitel 8.1.4 detailliert erläutert.

2.1 Thermodynamik

Die galvanische Zelle beziehungsweise das galvanische Element wandelt chemisch gebundene Energie in elektrische Energie und umgekehrt um. Dieser Vorgang kann je nach chemischer Reaktion reversibel sein und wird in diesem Fall Akkumulator genannt. Zwei Elektroden sind durch einen Elektrolyt räumlich und elektronisch getrennt und mit einem äußeren Stromkreis verbunden. Die zwei Elektrodenreaktionen bestimmen in Summe die maximale elektrische Arbeit zFE_0 , welche durch die Änderung der freien Gibbs'schen Reaktionsenthalpie ΔG der Gesamtreaktion bestimmt wird [15,16].

$$zFE_0 = \Delta G \quad [J \text{ mol}^{-1}] \quad (1)$$

F ist die Faraday-Konstante und z die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen. E_0 stellt die elektrochemisch reversible Gleichgewichtsspannung, also die Spannung ohne Stromfluss, dar. Ist die Zellspannung $E_{Zelle} < E_0$, bedeutet das einen Stromfluss im Sinne der galvanischen Zelle. Ist diese größer, muss eine Reaktion erzwungen werden und es gelten die Bedingungen der Elektrolyse.

$$zFE_{Zelle} - \Delta G > 0 \quad (2)$$

Die freie Gibbs'sche Enthalpie lässt sich bei Standardbedingungen durch die Differenz der Reaktionsenthalpie ΔH^0 und dem Produkt aus Temperatur T und Entropieänderung ΔS^0 berechnen.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad [J \text{ mol}^{-1}] \quad (3)$$

Unter der Berücksichtigung der allgemeinen Redoxgleichung



kann die Abweichung zu den Standardbedingungen durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden.

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{S^+}{S} \quad [V] \quad (5)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{\partial E_0}{\partial T} = - \frac{1}{nF} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \quad (6)$$

2.2 Zellspannung

Die reversible Gleichgewichtsspannung ist ein theoretischer Wert und wird in der Praxis nicht erreicht. Die Klemmspannung an beiden Elektroden einer galvanischen Zelle setzt sich wie folgt zusammen.

$$E_{Zelle} = E_0 + \eta_{\Omega} + \eta_D + \eta_M + \sum \eta_X \quad [V] \quad (7)$$

E_0 ist die beschriebene druck- und temperaturabhängige Nernst-Spannung. Diese wird mit diversen Überspannungen addiert, um die tatsächlich in der Praxis gemessene Zellspannung zu erreichen. Zu den wichtigsten Überspannungen gehören die ohmsche, die Durchtritts- und die Massentransport-Überspannung. Je nach Technologie, Zelldesign und Reaktionsmechanismen können noch weitere induktive und meist kapazitive Impedanzen auftreten, die zu Überspannungen führen können.

2.2.1 Ohmsche Überspannung

Die ohmsche Überspannung η_{Ω} ist die Summe aller sich linear verhaltenden Überspannungen. Dazu gehören elektrische Verluste an elektronisch leitenden Komponenten und Kontaktwiderständen wie auch Verluste durch den Transport von Ionen durch den Elektrolyt.

$$\eta_{\Omega} = I \sum_i R_i \quad [V] \quad (8)$$

2.2.2 Durchtritts-Überspannung

Die Durchtritts-Überspannung η_D wird durch den Elektronentransfer der elektrochemischen Reaktion hervorgerufen und entsteht durch die kinetische Hemmung der Reaktion am Katalysator. Diese kann durch die sogenannte Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden und verhält sich logarithmisch.

$$\eta_D = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad [V] \quad (9)$$

α wird als Durchtritts- oder Symmetriekoeffizient bezeichnet, i ist die spezifische Stromdichte und i_0 die spezifische Austauschstromdichte. Die Parameter α und i_0 sind material-spezifisch und sehr stark von der Wahl des Katalysators abhängig. Mit Hilfe der logarithmischen Tafelauftragung können diese beiden Parameter bestimmt werden. Der Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse definiert i_0 und die Steigungsgleichung b wird durch den Wert von α dominiert [17].

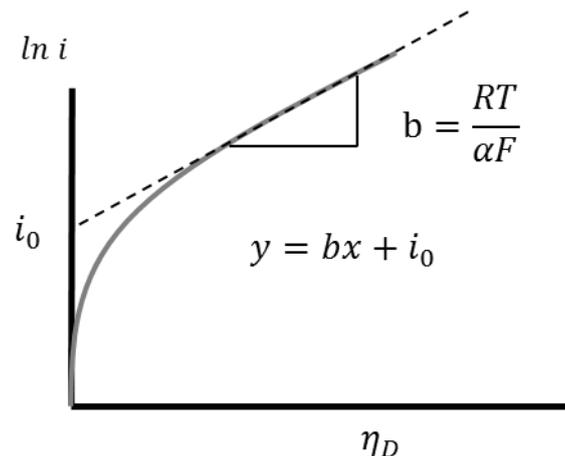


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Tafel'schen Geraden

Die Aktivierungsenergie für die elektrochemische Reaktion an der Elektrode wird durch folgende Gleichung beschrieben.

$$E_A = -2,303R \frac{\partial \lg i_0}{\partial (1/T)} \quad [J \text{ mol}^{-1}] \quad (10)$$

Sie beschreibt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Austauschstromdichte.

$$i_0 = i_{00} e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad \left[\frac{A}{g}, \frac{A}{\text{cm}^2} \right] \quad (11)$$

2.2.3 Massentransportüberspannung

Die Massentransportüberspannung η_M nimmt bei hohen Strömen an Gewichtung zu und wird durch die Transportgeschwindigkeit der Edukte an die aktiven Flächen der Elektrode bestimmt. Sie ist bei Gasen und Lösungen konzentrationsabhängig.

Bezüglich der Elektrolyse von Wasser bedeutet das, dass aktive Zentren von Sauerstoffgas belegt sind und Wasser somit nicht schnell genug das aktive Zentrum erreicht, um die Reaktion erneut stattfinden zu lassen. Dies ist vor allem bei hohen Stromdichten und somit

hohen Umsatzraten der Fall, was folglich zu exponentiellem Ansteigen der Zellspannung führt. Bei relevanten Stromdichten kann die Diffusionsüberspannung durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden [18].

$$\eta_M = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_1}{c_0} \right) \quad (12)$$

c beschreibt die Konzentration des Sauerstoffs im Gas-Wassergemisch an der aktiven Fläche der Elektrode und c_0 einen gewählten Referenzzustand.

2.3 Wirkungsgrad

Im Allgemeinen ist die Definition des Wirkungsgrads der Nutzen durch den Aufwand. Der ideale Wirkungsgrad ε_{id} einer galvanischen Zelle setzt sich aus dem Quotienten der Gibbs'schen freien Enthalpie und der gesamten Reaktionsenthalpie zusammen. In einem elektrochemischen System gibt demnach für spontane Prozesse wie der Brennstoffzelle das Verhältnis der elektrischen Arbeit zur vorhandenen, aber nicht maximal umsetzbaren chemischen Energie, den idealen Wirkungsgrad wieder.

$$\varepsilon_{id} = \frac{\Delta G_m}{\Delta H_m} = 1 - \frac{T\Delta S_m}{\Delta H_m} \quad (13)$$

Der Aufwand im Falle eines erzwungenen Prozesses wie der Wasserelektrolyse ist die elektrische Leistung, die in das System gesteckt werden muss. Der Nutzen ist bei der Wasserelektrolyse allerdings Definitionssache. Wird der genutzte Wasserstoff nach der Erzeugung wieder energetisch verwendet (Umwandlung in mechanische, elektrische oder thermische Energie), muss unter Beachtung der gesamten Umwandlungskette der untere Heizwert H_u verwendet werden.

$$\varepsilon_{LHV} = \frac{\dot{V}_{H_2} \cdot H_u}{P_{el}} \quad (14)$$

Wird allerdings nicht die gesamte Umwandlungskette, sondern nur der Wasserstoff als chemisches Produkt betrachtet, welches in der chemischen Industrie oder als technisches Gas verwendet wird, kann der Brennwert oder obere Heizwert H_o zur Berechnung der Wirkungsgrade herangezogen werden. Die notwendige Reaktionsenthalpie zur Überführung vom flüssigen Edukt Wasser zu gasförmigem Wasserstoff entspricht dem oberen Heizwert.

$$\varepsilon_{HHV} = \frac{\dot{V}_{H_2} \cdot H_0}{P_{el}} \quad (15)$$

Neben den genannten Wirkungsgraden gibt es – abhängig von den Bilanzgrenzen – noch diverse andere Wirkungsgrade. Für diese Arbeit sind jedoch lediglich der sogenannte Spannungswirkungsgrad ε_V und der Faraday-Wirkungsgrad ε_F interessant.

$$\varepsilon_V = \frac{E_{th}}{E_{Zelle}(i,T)} \quad (16)$$

$$\varepsilon_F = \frac{\dot{n}_{re H_2}}{\dot{n}_{id H_2}} \quad (17)$$

Der Spannungswirkungsgrad bezieht sich auf die thermoneutrale Spannung und beträgt bei Standardbedingungen 1,48 V. Die thermoneutrale Spannung ist weitestgehend temperaturunabhängig und bewirkt deshalb einen Effizienzanstieg des Spannungswirkungsgrads bei steigenden Betriebstemperaturen. Der Faraday-Wirkungsgrad setzt die real produzierte Wasserstoffmenge ins Verhältnis zur theoretisch maximalen Produktionsmenge. Sie berücksichtigt zum Beispiel H_2 -Diffusionsverluste über die Membran.

3 PEM-Elektrolyse – Stand der Technik

Im Jahre 1800 entdeckten die zwei englischen Wissenschaftler William Nicholson und Anthony Carlisle die Elektrolyse durch Gleichstrom und etablierten dadurch die Elektrochemie als ein neues Feld der Wissenschaften [19]. Lange Zeit war die Elektrolyse die dominante Technologie zur Erzeugung von Wasserstoff in der Industrie. Mit der Einführung einer Erdgasinfrastruktur wurde diese jedoch weitestgehend von der kostengünstigeren Dampfreformierung verdrängt. Über 200 Jahre später feiert das Spalten von Wasser mittels elektrischen Stroms eine Renaissance als Möglichkeit, regenerativen Strom in den chemischen Energieträger Wasserstoff zu wandeln und zu speichern [13]. Hierbei wird die althergebrachte alkalische Elektrolyse durch eine moderne Technologie – der Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse – ergänzt. Diese geht auf eine Veröffentlichung von Russell et al. 1973 zurück [20]. Besonders die schnelle Reaktionszeit [21], die hohe Leistungsdichte [13,22,23] und die hohe Effizienz [10,13] tragen zu dem erhöhten wissenschaftlichen und industriellen Interesse im Zusammenspiel mit fluktuierenden erneuerbaren Energien bei [22,24–26]. Das Grundprinzip wird in Abbildung 2 dargestellt.

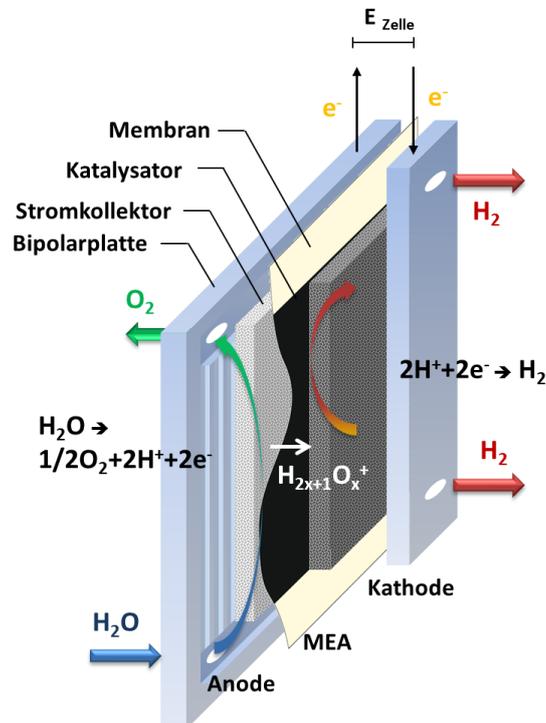


Abbildung 2: Funktionsschema PEM-Elektrolyse

Über die Bipolarplatte wird anodenseitig das Edukt Wasser in die Zelle eingeführt und der entstehende Sauerstoff abgeführt. Diese Funktion kann je nach Zelldesign durch eine

eingeprägte Verteilerstruktur unterstützt werden, welche in unterschiedlichsten Mustern existiert. Bei diesem Zelltyp wird die Funktion der Wasserverteilung und des Gasabtransports durch die Bipolarplatte übernommen. Das Flow-Field kann mit steigender aktiver Zellgröße beliebig kompliziert werden und die Wahl der Struktur kann großen Einfluss auf die Effizienz der Zelle ausüben [27]. Bei anderen Zelltypen wird die Bipolarplatte oftmals Separator genannt, da sie technisch nur den Anodenraum vom Kathodenraum trennt und die Zellen elektrisch verbindet. Die Aufgabe der Wasserverteilung wird dann vom Stromkollektor übernommen, welcher folglich meist dicker und strukturierter ausfällt als bei Zelltechnologien mit Flow-Field. Das Wasser, welches von der Bipolarplatte durch den Stromkollektor an die anodenseitige Elektrode gelangt, wird folgend am Katalysator mittels der angelegten Spannung in molekularen Sauerstoff, Elektronen sowie H^+ -Ionen gespalten. Letztere diffundieren durch die Membran hin zur Kathodenseite und verbinden sich dort mithilfe der Elektronen aus dem Stromkreis zu molekularem Wasserstoff, welcher durch den porösen Stromkollektor über die kathodenseitige Bipolarplatte abgeführt wird. Dieser kann wiederum aufbereitet, gespeichert und genutzt werden. Die Gesamtreaktion lautet demnach:



Da sich diese Arbeit mit der Untersuchung, Kostenreduktion, Optimierung und Integration der drei Kernkomponenten Bipolarplatte, Stromkollektor und MEA beschäftigt, werden diese Komponenten, ihre Funktion und der Stand der Technik im Folgenden beschrieben.

3.1 MEA

Die Membran-Elektroden-Einheit (*membrane electrode assembly*, MEA) oder auch katalysatorbeschichtete Membran (*catalyst coated membrane*, CCM) genannt, ist eine der Schlüsselkomponenten der PEM-Elektrolysetechnologie und der Ort der eigentlichen chemischen Reaktionen. Sie besteht aus einer Feststoff-Polymermembran (*solid polymer electrolyte*, SPE), die auf beiden Seiten mit Elektrodenmaterial beschichtet ist. Das Elektrodenmaterial besteht überwiegend aus Katalysator und Ionomer, welches sowohl als Bindemittel als auch als Protonenleiter fungiert. Die verhältnismäßige Zusammensetzung dieser beiden Komponenten und die Gesamtzusammensetzung der Suspension haben großen Einfluss auf die Effizienz [28–30], müssen aber auch den jeweiligen Produktionsbedingungen angepasst werden [31]. Die Suspension wird typischerweise direkt auf die Membran aufgebracht oder

über das Decal-Verfahren von einer Trägersubstanz auf die Membran übertragen. Sie kann aber auch auf die Gasdiffusionsschicht (*gas diffusion layer, GDL*) aufgetragen werden [32,33].

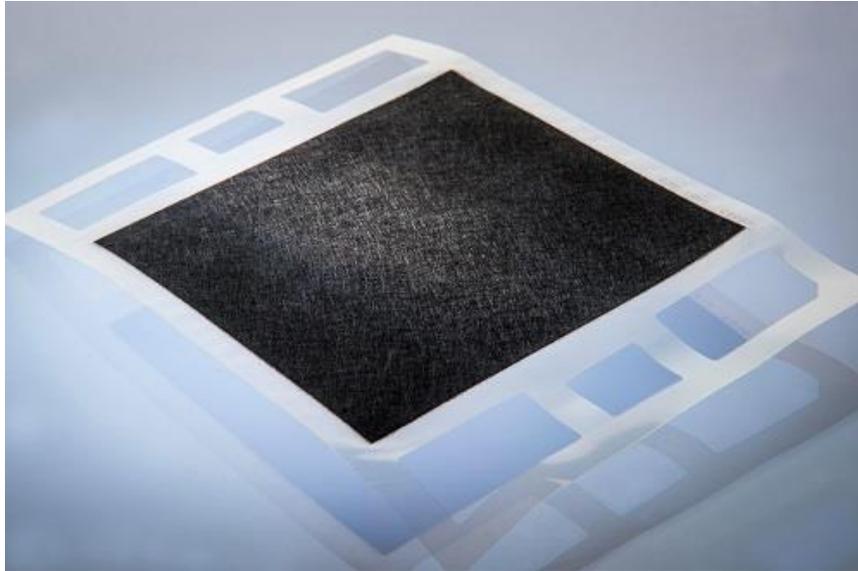


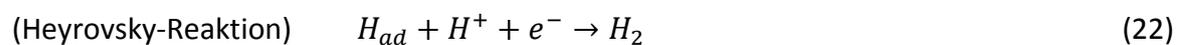
Abbildung 3: Membran-Elektroden-Einheit (MEA) © Greenerity

3.1.1 Kathode - Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER)

Die Wasserstoffentwicklungsreaktion ist für das kathodenseitige Entstehen des Wasserstoffs verantwortlich und kann durch folgende reversible Reaktionsgleichung beschrieben werden [13].



Die ablaufenden Teilreaktionen an Platin, dem meistverwendeten HER-Katalysator, werden durch eine Elektronentransferreaktion, der Volmer-Reaktion, beschrieben, auf die entweder eine reine Adsorptionsreaktion, die Tafel-Reaktion oder eine kombinierte, die sogenannten Heyrovsky-Reaktion [34–38], folgt.



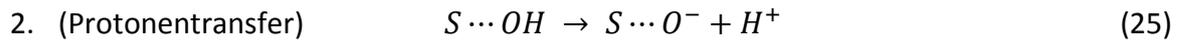
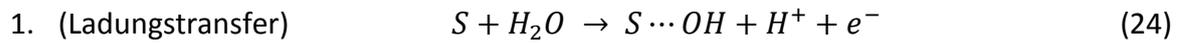
Als kathodenseitiger HER-Katalysator für die PEM-Elektrolyse werden vorwiegend platinbasierte Katalysatormaterialien eingesetzt [39,40]. Verglichen mit der Sauerstoffentwicklung läuft die Wasserstoffentwicklung sowohl sehr schnell, mit entweder der Tafel- oder der Heyrovsky-Reaktion als geschwindigkeitslimitierendem Schritt [34,38], als auch unter vergleichsweise geringen Überspannungen ab [15]. Deshalb ist die kathodenseitig benötigte Katalysatormenge mit 0,5-1 mg/cm² verglichen mit der anodenseitigen Katalysatormenge sehr gering [13]. Aufgrund der hohen Preise und der limitierten Verfügbarkeit von Platin wird weiterhin parallel zu Brennstoffzellenkatalysatoren an der Reduktion und der Substitution von Platin gearbeitet. Schon heute werden standardmäßig Platin-Nanopartikel auf Kohlenstoffträgermaterialien aufgebracht, um die aktive Oberfläche der Platinpartikel zu erhöhen und die Edelmetallbeladung zu reduzieren [40]. Das Ziel einiger Forschergruppen besteht darin, eine 0,1 - 0,2 mg/cm² kathodenseitige Katalysatorbeladung zu erreichen oder Platin vollständig zu substituieren [13,41]. Grigoriev et al. [40] brachten Platin und Palladium auf Kohlenstoffnanofasern auf und erhielten dadurch für Platin leicht verbesserte Aktivitäten im Vergleich zum kommerziell verfügbaren Platin auf Vulcan XC-72. Corrales-Sánchez et al. versuchten die Nutzung von Molybdändisulfid geträgert auf Vulcan XC-72 und reduzierten Kohlenstoffoxiden zu optimieren. Aktivitäten, welche vergleichbar mit Platinkatalysatoren wären, wurden nicht erreicht [42]. Hingegen konnten Ng et al. [43] mit einem Mo-basierten HER-Katalysator sowohl einen effektiven als auch einen stabilen kathodenseitigen Katalysator für die PEM-Elektrolyse herstellen. Wolframcarbid wurde von Nikiforov et al. als Wasserstoffentwicklungskatalysator vor allem für hohe Temperaturen getestet [44]. Es scheint, als sei Wolframcarbit sehr stark temperaturabhängig und als vervielfache sich die Aktivität mit steigender Temperatur. Ein direkter Aktivitätsvergleich mit Platin wurde allerdings nicht veröffentlicht [44]. Aufgrund der vielseitigen Nutzbarkeit dieser Katalysatoren, unter anderem als Katalysator für die Abgasreinigung in PKWs, gilt dieser als verhältnismäßig ausgereift und optimiert. Größeres Forschungsinteresse gilt deshalb dem anodenseitigen Katalysator.

3.1.2 Anode – Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)

Die Anode ist der Ort, an dem das Wasser gespalten wird und Sauerstoff entsteht. Die ablaufende Gesamtreaktion kann an der Anode wie folgt beschrieben werden.



Je nach Medium und Metall, an dem die Reaktion abläuft, werden verschiedenste Teilreaktionsmechanismen vorgeschlagen [45–47]. Die meisten bestehen aus drei bis vier Teilreaktionen mit mindestens einem Adsorptionsschritt und mindestens zwei Elektronentransferreaktionen. Der gängigste und in der Literatur am häufigsten zitierte Reaktionsmechanismus in saurem Medium folgt dem Vorschlag nach Krasil'shchikov [45].



Durch die hochkorrosiven Bedingungen von Spannungen über 2 V und pH-Werten von bis zu null in reiner Sauerstoffatmosphäre hat die Wahl des Sauerstoffentwicklungskatalysators für die Spaltung von Wasser in der PEM-Elektrolyse großen Einfluss auf Kosten, Stabilität und Effizienz. Anodenseitig sind derzeit fast ausschließlich iridiumbasierte Katalysatoren in PEM-Elektrolyseuren zu finden. Mit einem Preis von ca. \$ 575.00 pro Feinunze [48] ist Iridium nicht nur teuer, sondern auch eines der seltensten Elemente der Erdkruste und mit einer Jahresproduktion von vier bis neun Tonnen nur begrenzt verfügbar [14,49,50]. Forschungsarbeiten konzentrieren sich demnach auf die Reduzierung der Katalysatormenge durch die Verringerung der Partikelgröße und der damit einhergehenden Erhöhung der massenspezifischen Oberfläche [51]. Zudem liegt das Augenmerk auf dem Nutzen von Elektrokeramiken als Trägermaterial [52–54], auf bi-metallischen Lösungsansätzen [53,55–59] oder auf der Optimierung von Phasenstrukturen [56,60,61]. Verschiedenste Lösungswege zur Erhöhung der Aktivität und/oder der Reduktion von Katalysatormaterialien werden verfolgt, welche allerdings meist das thermische Nachbehandeln des Materials gemein haben. Tran et al. reduzierten den Anteil von Iridium durch Dotieren von Oxidschichten mit Silizium und erhielten dadurch sehr hohe Umsatzraten (TOF) der Sauerstoffreaktion am aktiven Material [61].

Einer der Gründe, warum die Suche nach verbesserten Katalysatoren so langsam fortschreitet, besteht darin, dass sich die Auswahl dieser Materialien hauptsächlich auf theoretische Ansätze wie DFT-Analysen stützt [62,63]. Dies scheint ein kritischer Punkt in der Elekt-

rochemie zu werden [64], da die theoretischen Ansätze zwar eine wichtige Basis darstellen, praktisch ausgeführte Syntheseveruche damit allerdings nicht ersetzt werden können.

Ruthenium und dessen Oxide gelten als die aktivsten Materialien für die Sauerstoffentwicklungsreaktion, bei welcher sich allerdings Oxidationsstufen höher als Ru^{4+} bilden und diese in Wasser löslich und somit nicht stabil sind. Die Stabilisierung des Rutheniums mit beispielsweise Iridium stellt einen Weg dar, um die stabilen Eigenschaften des Iridiums mit der hohen Aktivität von Ruthenium zu kombinieren. $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) Katalysatorsysteme sind in der Literatur seit über vier Jahrzehnten als Sauerstoffentwicklungskatalysatoren in Verwendung [13,65]. Marshal et al. entwickelten eine Vielzahl von Metallmischoxiden (MOX) mit dem Ziel, die Iridiummenge zu reduzieren und Ruthenium zu stabilisieren [66]. Zuvor arbeitete die Gruppe um Trasatti an der Herstellung von *dimensional stable anodes* (DSA), die für die Chlor-Alkali-Elektrolyse entwickelt wurden [67]. Allerdings sind auch für diese Materialien thermische Behandlungen zur Stabilisierung und der Herstellung dichter Materialien von Nöten. Die bisweilen höchsten Aktivitäten zeigen allerdings Ru- [68] und Ir- [69,70] Nano-Materialien. Interessant ist dabei, dass diese Katalysatoren nicht thermisch behandelt wurden und somit weitestgehend einen metallischen Kern und eine äußere Oxid/Hydroxidschicht besitzen. Die Gruppe von Strasser veröffentlichte 2015 diese metallischen Nanostrukturen [52,53] ebenso wie Pi et al. [71], die alle eine hervorragende elektrochemische Aktivität aufweisen. Allerdings neigen diese metallischen Katalysatoren zu beschleunigter Degradation. So veröffentlichte die Gruppe von Mayrhofer 2016 eine um zwei bis drei Größenordnungen geringere Stabilität für metallische Katalysatoren als für deren Oxide [72–74].

3.1.3 Polymeraustauschmembran (PEM)

Die Polymeraustauschmembran ist eine der Kernkomponenten der PEM-Elektrolyse und ist in der Regel für drei Hauptaufgaben zuständig [75,76]:

1. Physikalische Trennung der Produktgase Wasserstoff und Sauerstoff
2. H^+ -Ionenleiter und somit Ladungsträger für Protonen
3. Elektronischer Isolator, um einen Kurzschluss der positiv geladenen Anodenseite und der negativ geladenen Kathodenseite zu vermeiden.

Festelektrolyte, wie in diesem Fall auf perfluorierter Sulfonsäure basierte Kationenleiter, werden seit den 70er Jahren beispielsweise unter dem Handelsnamen Nafion® oder Aquivion® vertrieben. Die Unterschiede der Produkte beider Hersteller sind im Wesentlichen die Länge der Seitenketten und das Verhältnis von SO_3H - zu CF_2 -Gruppen [15,75–77]. Die Membran besteht aus einem hydrophoben Fluor-Kohlenstoffgerüst, ähnlich der des Teflons (PTFE) und dessen hydrophilen Seitenketten aus Sulfonsäuregruppen, die für das Quellen der Membran und dem eigentlichen Protonentransport verantwortlich sind. Die wichtigsten Eigenschaften werden im Folgenden kurz beschrieben. Einen ausführlichen Überblick über ionenleitfähige Membranen kann Kreuer [78,79] geben und über den Stand des Wissens von Nafion®-Membranen kann der Review-Artikel von Mauritz et al. Auskunft geben [80].

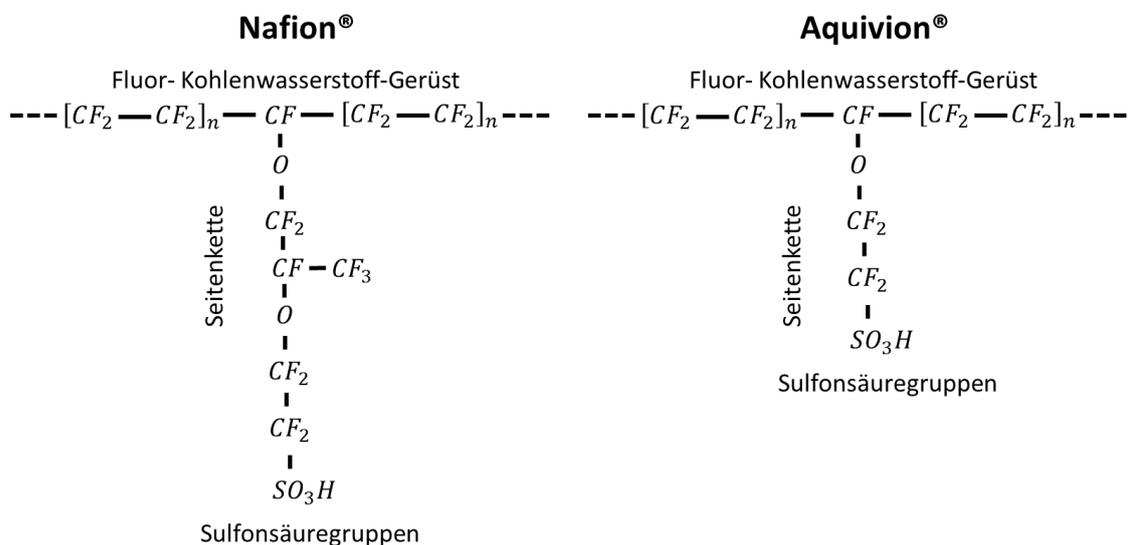


Abbildung 4: Molekülstruktur der Ionomere Nafion® (links) und Aquivion® (rechts) [78]

3.1.3.1 Ionenleitfähigkeit

Die Ionenleitfähigkeit der PEM ist selektiv und begründet sich auf die Struktur der in Abbildung 4 dargestellten Molekularstrukturen der Ionomere. Am PTFE-Gerüst bilden sich je nach Hersteller und Ionomer verschiedenlange Seitenketten, an deren Ende extrem saure und hydrophile Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$) sitzen. Diese Endgruppen sind so hydrophil, dass sie selbst bei niedriger relativer Feuchte Wassermoleküle an sich binden. In Verbindung mit den hydrophoben Eigenschaften des PTFE-Gerüsts, bilden sich spontan zylinderförmige Strukturen aus. Das sogenannte „parallel cylinder model“ ist weitestgehend anerkannt. Diskutiert wird allerdings über die Größe dieser Zylinderausdehnung. Es wird sowohl davon gesprochen, dass diese Zylinder selbst bei niedriger relativer Feuchte einen konstanten Durch-

messer von circa 2,4 nm besitzen [78], als auch davon, dass es aufgrund elektrostatischer Kräfte zu lokal flachen Ausprägungen kommt, die es dem Protonenträger erlauben, mit den Sulfonsäuregruppen zu interagieren. Diese flachen Wasserfilme fungieren dann als eine Art positiv geladener Kleber, welcher die negativ geladenen Polymerstrukturen zusammenhalten [81]. Die Protonen werden durch zwei Mechanismen durch die Membran transportiert. Der eine Mechanismus macht sich die sogenannte Extrapleitfähigkeit von Protonen zunutze. Das anodenseitig entstehende H^+ -Ion kann bei geeigneter Ausrichtung der $(SO_3^- H_3O^+)$ -Komplexe mittels quantenmechanischen Tunneleffekts auf dieses aufspringen. Dieser Komplex gibt gleichzeitig ein H^+ -Ion an einen benachbarten Komplex ab. Bei ausreichender Ionenkonzentration ist die Neuausrichtung des an der Sulfonsäuregruppe gebundenen Wassermoleküls der geschwindigkeitslimitierende Schritt, da sich die Wassermoleküle infolge des Ladungsübergangs nach dem Grotthuss-Mechanismus erst neu ordnen müssen [15]. Dieser Anteil an der Ionenleitfähigkeit der Membran stellt allerdings den kleineren dar. Der zweite Mechanismus ist der sogenannte „*Vehicle*“-Mechanismus, welcher Protonen in hydratisierter Form durch die Membran diffundieren lässt. Wassermoleküle fungieren als Protonenträger und werden aufgrund der Potentialdifferenz zur Kathodenseite gezogen. Eine vollständige Hydratisierung besteht aus weiteren Wassermolekülen, die sich an das H_3O^+ -Molekül anlagern und somit hauptverantwortlich für den Wassertransport von der Anode zur Kathode sind [15,75,77,82,83]. Neben der relativen Feuchte, die bei Wasserelektrolyse eine geringere Rolle spielt, da von stetiger und vollständiger Sättigung ausgegangen werden darf, ist darüber hinaus die Temperatur ein wichtiger Parameter für die Ionenleitfähigkeit der Membran [84,85].

3.1.3.2 Ionomer-Degradation

Langzeitstabilität erweist sich sowohl in der Brennstoffzellentechnologie als auch im Bereich der PEM-Elektrolyse als eine der kritischsten Herausforderungen für eine großflächige Kommerzialisierung. Chemische Degradation des Polymers ist der in der Literatur am häufigsten genannte Degradationsmechanismus. Bei unvollständiger Umsetzung der Wasserspaltung und der Bildung von Wasserstoffperoxid kann es zur Bildung von Peroxidradikalen kommen, welche die Polymerstruktur der Membranen angreifen und Bindungen brechen können. Dies kann sowohl zur Ausdünnung und Gewichtsverlust von Membranen als auch zum Verlust von Elektrodenmaterial führen, welcher sich durch fehlende Bindung im System verteilt [76,86]. Neben Katalysatorverlust kann Degradation von Nafion® und das Ausdünnen

der Membran auch zu einer Effizienzsteigerung durch Verringerung des Ionenwiderstands führen, was allerdings im schlechtesten Falle Lochbildung und Gasdurchtritt nach sich ziehen kann [87]. Chandesris et al. beobachteten hauptsächlich Membrandegradation auf der Kathodenseite der PEM-Elektrolyse, bedingt durch Sauerstoffdiffusion und Radikalbildung. Verantwortlich ist hierfür häufig die Fenton-Reaktion in Verbindung mit Metall-Ionen [88]. Messen lässt sich die Degradation der Ionomere beispielsweise durch die Detektion von Fluor- und Schwefelanionen im Wasser oder akkumuliert im Ionenaustausch-Hartz [23].

3.1.4 Gaspermeabilität

Neben der Diffusion von Wasser durch die Membran, kann bei Gasqualitätsmessungen jeweils ein gewisser Anteil Wasserstoff im Sauerstoff gemessen werden und umgekehrt ein gewisser Anteil Sauerstoff im Wasserstoff, wenn auch hierbei im geringeren Maße. Diese Verunreinigungen kommen dadurch zustande, dass sich sowohl H_2 als auch O_2 in Wasser lösen und hauptsächlich durch den Gradienten des chemischen Potentials und somit durch den Partialdruckgradienten auf die jeweils andere Seite diffundieren. Die Transportmechanismen werden hauptsächlich durch Fick'sche Diffusion beeinflusst, allerdings spielen vor allem beim Sauerstofftransport durch die Membran auch konvektive Kräfte eine Rolle, insbesondere aufgrund des Wassertransfers zur Kathodenseite [83,89–91]. Die Gaspermeabilität hängt also stark von der Temperatur, der Membrandicke und dem Druck ab [92]. Welche Mischgaskonzentration jeweils auf der Anode oder der Kathode vorherrscht, bestimmt allerdings maßgeblich die Stromdichte. Bei niedrigeren Stromdichten wie beispielsweise beim Teillastbetrieb eines Elektrolyseurs wird ein geringeres Gasvolumen produziert und das Verhältnis zwischen Fremdgas durch Gasdiffusion und Produktgas steigt.

3.1.5 Wasserstoffoxidationskatalysator (HOR)

Ab einer Wasserstoffkonzentration im Sauerstoff von 3.9 mol% bis 95 mol% [93] ist die Gasmischung zündfähig und kann im Elektrolysebetrieb zu Gefährdungen führen. Stromdichte und möglicher Differenzdruck sind die Hauptparameter, welche die Mischgasbildung maßgeblich beeinflussen [94]. Mit geringerer Dicke der Membran sinkt der ohmsche Widerstand und die Effizienz der Zelle steigt. Eine geringere Dicke der Membran hat allerdings negativen Einfluss auf die Gasqualität beziehungsweise die Mischgaskonzentrationsbildung. Es bestehen verschiedene Ansätze, diesem Problem entgegenzuwirken. Die Entwicklung von neuen Polymeren [95,96] und deren chemische Modifikation [97] gehen bislang meist mit

einer Reduktion der Leitfähigkeit einher. Stromkollektoren aus Platin oder Platinbeschichtungen auf Stromkollektoren wurden ebenfalls getestet, um die Mischgaskonzentration zu verringern [98,99]. Die Frage der Platinauflösung und damit die Langzeitstabilität unter sauren Bedingungen wurde bislang allerdings nur für PEM-Brennstoffzellen untersucht, deren Zellspannungen weit unter 2 V und der der PEM-Elektrolyse liegen [100,101]. Die Nutzung von katalytischen „Deoxo“-Kartuschen, in welchen Wasserstoffreste katalytisch zu Wasser reagieren, stellen den momentanen Stand der Technik dar, können aber lokal hohe Mischgaskonzentrationen nicht verhindern. Auch HOR-Zwischenschichten in der Membran oder multifunktionale OER/HOR-Mischkatalysatoren an der Anodenseite sind denkbar, um Mischgasbildung zu reduzieren.

3.2 Stromkollektor

Der Stromkollektor, im englischen *current collector (CC)*, *porous transport layer (PTL)* oder *gas diffusion layer (GDL)* genannt, ist ein weiteres elementares Bauteil kommerziell verfügbarer PEM-Elektrolyseure. Er übernimmt folgende Aufgaben:

1. Elektronische Leitfähigkeit von der Bipolarplatte hin zur katalytischen Schicht
2. Gute elektronische Kontaktierung
3. Abtransport der an der Elektrode entstehenden Gase
4. Bestmögliche anodenseitige Verteilung des Wassers an die Elektrode

Für den Stromkollektor ist somit sowohl ein Optimum der elektronischen Leitfähigkeit und des Kontaktwiderstands, als auch des Massentransports der Gase und des Wassers in die jeweils entgegengesetzte Richtung zu finden. Des Weiteren muss vor allem der anodenseitige Stromkollektor eine Vielzahl an weiteren Eigenschaften besitzen:

1. Korrosionsbeständigkeit bei Spannungen bis über 2 V
2. Geeignete Porengröße und Porosität [102]
3. Mechanische Stabilität vor allem gegenüber Wasserstoff-Versprödung (Kathode)
4. Hohe Porosität für einen optimierten Abtransport der entstehenden Gase
5. Geringer Kontaktwiderstand zu den angrenzenden Bauteilen
6. Möglichkeit der Hochskalierung für Großproduktionen im MW-GW Bereich

Der Stand der Technik auf der Kathodenseite sind poröse Kohlenstoffpapiere, welche vorwiegend in der PEM-Brennstoffzellentechnologie verwendet werden, oder feine Edelstahlgewebe, dessen Maschenweiten zur Bipolarplatte hin anwachsen können. Auch gesinterte, poröse Edelstahlplatten oder -vliese können als kathodenseitiger Stromkollektor verwendet werden. Aufgrund der moderaten Bedingungen an der Kathodenseite konzentrieren sich die Forschungsarbeiten derzeit wesentlich auf den anodenseitigen Stromkollektor [91]. Auf der Sauerstoffseite ist die Atmosphäre für die Materialien zum einen wegen der reinen Sauerstoffatmosphäre und des niedrigen pH-Werts, zum anderen wegen des hohen Potentials sehr korrosiv. Aus diesem Grund werden weitestgehend korrosionsbeständige Metalle wie beispielsweise Titan eingesetzt. Auch anodenseitig können Streckmetalle (Meshes), Titanvliese und auch poröse gesinterte Titanplatten eingesetzt werden [27,91,102–107].

Der elektronische Widerstand des Stromkollektors hängt sowohl von der volumetrischen Porosität als auch von der absoluten Kontaktfläche zwischen der Bipolarplatte und der Elektroden-schicht ab. Mit sinkender Porosität sinkt auch der elektronische Widerstand des Stromkollektors [27,102]. Optimale Porosität von 30-50 % und Porengrößen zwischen 10-13 μm werden hinsichtlich elektronischen Widerstands vs. Massentransport empfohlen [102]. Sintermaterialien können durch die geeignete Wahl der Titan-Partikel bezüglich Porosität und Porengröße optimiert werden, sind aber für große Zellflächen ungeeignet [106]. Vliese, Streckbleche und Schäume sind zum einen weniger limitiert bezüglich Dicke und Form [108], zum anderen sind sie auch günstiger in der Herstellung [109]. Die Kontrolle der optimalen Porengröße und Porosität ist jedoch häufig aufwendiger. Arbabi et al. untersuchten und berechneten die Transportmechanismen im Stromkollektor durch die Injektionen von Gasblasen in ein flüssigkeitsgefülltes poröses Netzwerk [104,110]. Ihrer Arbeit zufolge wird der Transport von Gasblasen durch ein poröses Netzwerk selbst bei hohen Stromdichten durch die Kapillarkraft dominiert.

Der elektronische Kontaktwiderstand (ICR) vom Stromkollektor zur Elektrode ist ein entscheidender Faktor für die Reduktion des ohmschen Widerstandes und somit für die Effizienz einer PEM-Zelle [27]. Der ICR kann durch die Verwendung von Edelmetallbeschichtungen wie beispielsweise Platin stark verringert werden [111–114]. In der PEM-Brennstoffzellentechnologie wurde durch die Verwendung einer mikroporösen Schicht (MPL) das Wassermanagement verbessert und der Kontaktwiderstand verringert [115,116].

Die MPL wird normalerweise auf die Gasdiffusionsschicht aufgebracht. Obwohl mehr als 149 referierte Veröffentlichungen seit 2002 zu diesem Thema in Verbindung mit der Brennstoffzelle zu finden sind, ist noch keine für die PEM-Elektrolyse veröffentlicht (ISI Web of Knowledge).

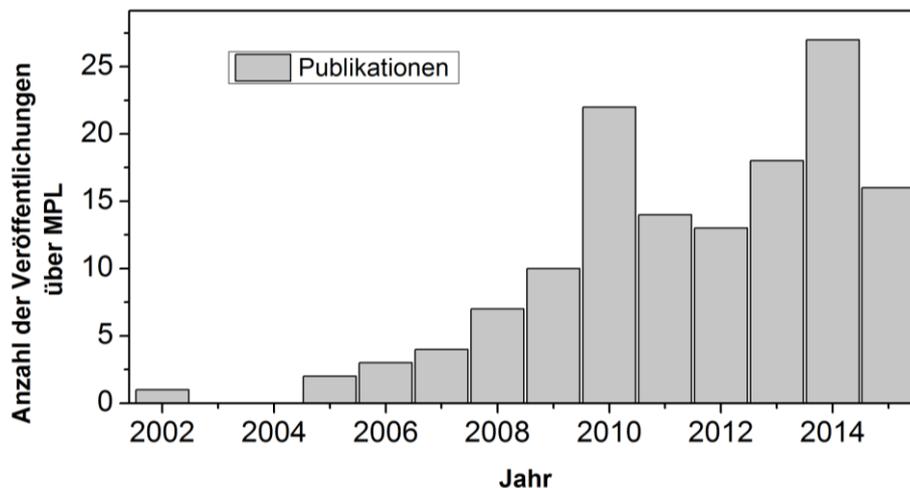


Abbildung 5: Anzahl der Publikationen über MPL für Brennstoffzellen; Quelle: ISI Web of Knowledge

3.3 Bipolarplatte

Abhängig vom Zelldesign konventioneller PEM-Wasserelektrolysesysteme ist die Bipolarplatte mit bis zu 51 % der Stackkosten oftmals eine der teuersten Komponenten [12,117–119]. Das liegt am hohen Materialeinsatz und der komplizierten Herstellung und Verarbeitung dieser Komponente [109]. Literaturangaben speziell für Elektrolyseanforderungen sind selten und daher beziehen sich die folgenden Anforderungen auch auf Literaturangaben aus dem Feld der Brennstoffzellen [117,120–122].

1. Trennung der Gase auf Anodenseite und Kathodenseite
2. Stromübertragung von der positiv geladenen Anode zur negativ geladenen Kathodenseite
3. Optimale Wasserverteilung über die aktive Fläche hin zur anodenseitigen Elektrodenstruktur
4. Abtransport der entstehenden Gase

Diese Spezifikationen haben zur Folge, dass verwendete Materialien konventioneller Bipolarplatten folgende Eigenschaften erfüllen müssen [117,121].

1. Gute elektronische Leitfähigkeit für sehr hohe Ströme und geringe Kontaktwiderstände
2. Optimiertes Strömungsfeld für die Verteilung und den Zufluss von Wasser zur elektrochemisch aktiven Fläche und gleichzeitig optimierter Abtransport der entstehenden Gase
3. Gute Wärmeleitfähigkeit für eine homogene Temperaturverteilung
4. Kathodenseitige Beständigkeit gegenüber Wasserstoffversprödung und Oxidation
5. Anodenseitige Korrosionsbeständigkeit gegenüber Sauerstoff, saurem Medium und Potentiale bis über 2 V vs. RHE
6. Mechanische Stabilität und Dichtheit

Die anodenseitig korrosiven Betriebsbedingungen und der Kontakt zur ätzenden Membran bestimmen die Materialauswahl der Bipolarplatten [118,122], weshalb sie in industriellen Systemen häufig aus Titan bestehen. Der Materialpreis von reinem Titan (Grade 1-2) [13] ist vergleichsweise hoch und die Verarbeitung aufgrund der sehr spröden Eigenschaften schwierig [109,109,123]. Oftmals muss ein Strömungsfeld in die anodenseitige Bipolarplatte geätzt werden, was zu einem Anstieg der Produktionskosten führt. Unter den gegebenen Bedingungen ist die Bildung einer passiven und nur schlecht elektronisch leitenden Oxidationsschicht selbst bei der Verwendung von Titan eine weitere Herausforderung [111,124]. Auch die Bildung von instabilen Hydroxiden an der Kathode sollte verhindert werden. Beides führt zu ohmschen Verlusten durch Erhöhung des Kontaktwiderstands und somit zu Effizienzverlusten [125], welche aber durch zusätzliche Beschichtungen oder Oberflächenmodifikationen mit Edelmetallen verhindert werden können [111,120,125–128].

In kommerziellen Elektrolyseuren ist die anodenseitige gleich der kathodenseitigen Bipolarplatte, was bei der Nutzung alternativer Materialien anodenseitig eine Korrosionsschutzschicht erfordert. Die Oxidation vieler Metalle würde gelöste Ionen freisetzen, welche die Membran vergiften können und zu stark ansteigender Degradation führen kann [128,129]. Kupfer, Aluminium, Edelstahl oder andere elektronisch leitende, leicht zu verarbeitende Materialien können durch verschiedene Beschichtungsverfahren mit korrosionsresistenten Materialien beschichtet werden und somit die Kosten für Bipolarplatten senken. Dünnschichtbe-

schichtungen wie Au [130], TiN [131], TiN/C [132], TaN [133] und SnO₂:F [134] wurden dementsprechend schon als Korrosionsschicht für Bipolarplatten für PEMFC untersucht. All diese Materialien und Beschichtungen können den stark oxidativen Bedingungen der Kathodenseite der Brennstoffzelle dauerhaft nicht standhalten und die Stabilität ist aufgrund der höheren Potentiale unter PEM-Elektrolysebedingungen noch vermeintlich geringer.

Industrieunternehmen verfolgen die Strategie, Teile der metallischen Bipolarplatte durch Kunststoffe zu ersetzen und somit zumindest besonders sensible Bereiche im Kontakt mit der Membran vor Korrosion zu schützen [135].

Eine wichtige Entwicklungsaufgabe im Bereich der PEM-Brennstoffzellen ist die Optimierung des Strömungsfelds [136,137]. Die Erkenntnisse über thermisches Management, Druckverlust und Konzentrationsgradienten können aber aufgrund der unterschiedlichen Medien nicht ohne weiteres übernommen werden [13]. Zwar gibt es erste Ansätze für numerische Simulationen [138] und erste Leistungsuntersuchungen abhängig vom Strömungsfeldesign wurden durchgeführt [139], diese konnten bislang aber nur im kleinen Maßstab und unter Laborbedingungen ausgeführt werden. Insbesondere die Wasserverteilung dürfte beim Aufskalieren in den MW-Bereich an Bedeutung gewinnen [13]. Vor allem zur Reduzierung der Kosten sind Ansätze interessant, die die Aufgabe der Wasserverteilung an den Stromkollektor abgeben. Geeignet sind dafür vor allem funktionale Gitter- oder Gewebestrukturen mit zur Bipolarplatte ansteigenden Gitterkonstanten.

Großen Einfluss auf die Effizienz der Elektrolyse hat auch der Anpressdruck der Bipolarplatte an die Stromkollektoren. Der elektronische Kontaktwiderstand ist vor allem bei Metallen stark vom Anpressdruck abhängig [140]. Der optimale Anpressdruck wird allerdings noch von der Rauheit und den Adhäsionskräften [141], der Dicke und der mechanischen Stabilität der Membran oder der Dichtung beeinflusst.

3.4 PEM-Elektrolyse-System

Ein allgemeingültiges PEM-Elektrolyseursystem kann aufgrund der unterschiedlichen Stack- und Systemdesigns nicht gegeben werden. Abbildung 6 stellt ein vereinfachtes Flussdiagramm mit den wichtigsten Komponenten für die Elektrolyse dar.

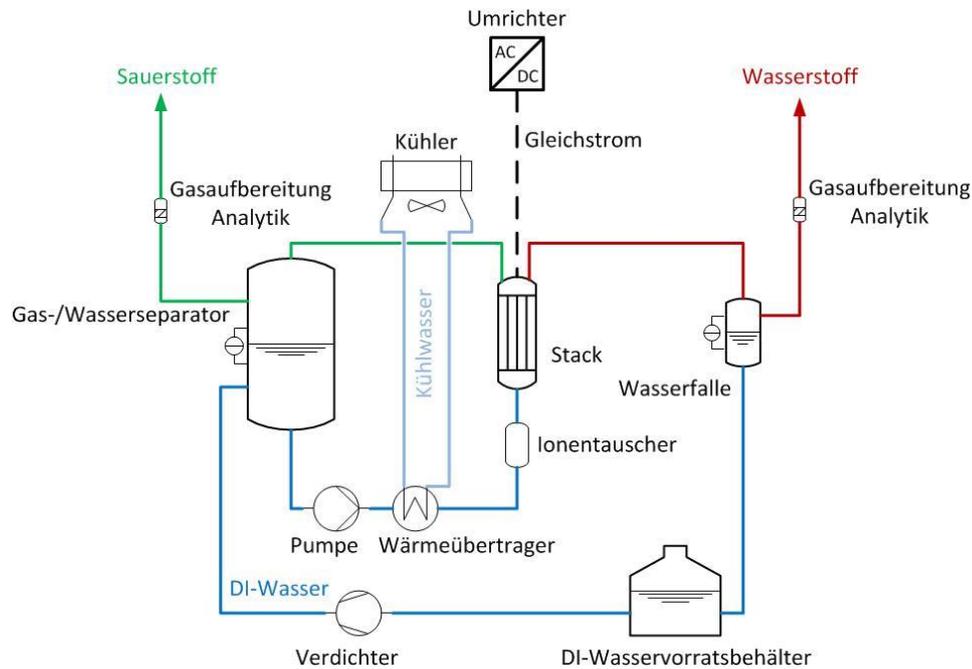


Abbildung 6: Schematisches PEM-Elektrolyse Flussschema

Ein PEM-Elektrolysesystem besteht aus einem anodenseitigen Kreislauf, der DI-Wasser durch einen Wärmeübertrager und einen Ionenaustauscher in den Stack zuführt und das Gas-wassergemisch aus dem Stack zurück in den Gas-/Wasserseparator leitet. Der Sauerstoff wird aufbereitet und analysiert (H_2 in O_2), woraufhin er zur Nutzung zur Verfügung steht oder an die Umgebung abgegeben werden kann. Wasser wird je nach Verbrauch und Bedarf vom DI-Wasservorratsbehälter in das System gepumpt. Kathodenseitig ist ein Kreislauf nicht notwendig, kann aber unter anderem aufgrund von thermischem Management realisiert werden. Zusätzlicher Energieaufwand (Pumpe) ist dann die Folge. Auskondensiertes Kathodenwasser kann aufbereitet und zurück in den Vorratsbehälter geführt werden. Das Wasserstoffgas wird anschließend je nach Anforderungen gereinigt, getrocknet und analysiert.

Aktuell kommerziell verfügbare Systeme gibt es in unterschiedlichsten Leistungsklassen, Zellgrößen und Druckbereichen. Sie sind je nach Auslegung und Geschäftsmodell beliebig flexibel. So werden Anlagen mit Überlastfähigkeit von bis zu 200% angeboten. Ein Trend hin zu größeren Zellflächen und Leistungsklassen lässt sich allerdings bei allen Herstellern beobachten. Tabelle 1 fasst eine konservative Sammlung aktueller Elektrolyseursysteme zusammen. Perspektivisch entwickeln sich Leistungsklassen zu >10 MW beziehungsweise Zellflächen in Richtung Quadratmeter.

Tabelle 1: Kenn- und Leistungsdaten aktueller PEM-Elektrolysesysteme

Kenndaten	Einheit	Labor	Kommerzielle Kleinanlagen	Pilotanlagen
Leistung	W	1-1K	1k-100K	100K-5M
Temperatur	°C	20-90	40-80	45-70
Druck	bar	0-100	5-30	20-35
Stromdichte	A cm ⁻²	0-6	0,3-3	0,3-3
Spannung	V	< 3	1,6-2,2	1,6-2,2
Zellfläche	cm ²	4-200	100-300	300-1500 (Tendenz steigend)
Stackeffizienz	%	65-90	65-80	65-80
Systemeffizienz	%	-	60-75	60-75
Zellzahl		1-8	20-100	200-300

4 Mess- und Herstellungsmethoden

Das vorliegende Kapitel dient der Vorstellung der Messmethoden, mit denen in den folgenden Kapiteln Materialien und Zellen getestet und charakterisiert werden. Es wird ein kurzer Überblick gegeben, um die wichtigsten Methoden für die Arbeit zu verdeutlichen. Auch relevante Beschichtungsverfahren oder Synthesemethoden werden kurz vorgestellt. Für detaillierte Beschreibungen wird auf die Literatur verwiesen.

4.1 Physikalische Messmethoden

Die physikalischen Messmethoden sollen helfen, die elektrochemischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten besser zu verstehen und einen Einblick in die physikalische Charakteristik der Materialien zu gewinnen. Dabei geht es um bildgebende Verfahren, um die Morphologie der Materialien nachzuvollziehen, wie auch Methoden zur physikochemischen Struktur- und Materialcharakterisierung.

4.1.1 Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller's (BET)

BET-Messungen dienen zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche vor allem von porösen Materialien und Partikeln. Die nach den Anfangsbuchstaben der Erfinder Brunauer, Emmett und Teller's (BET) benannte Messmethode errechnet die Oberfläche des Prüfmaterials aus der Größe eines physikalisch adsorbierten Inertgases, welche auf dem zu vermessenden Material eine Monolage bildet [142]. Weiterführende Informationen sind auch in dem Buch „Materials and Structures“ zu finden [143].¹

4.1.2 Rasterkraftmikroskop (AFM)

Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope*, AFM) ist eine hochauflösende Analyse-methode, die auf die Kraftwechselwirkung einer Spitze und einer Oberfläche basiert. Die an einer Feder befestigte nanometerscharfe Spitze fährt eine definierte Fläche rasterförmig ab und kann je nach Spitzeneigenschaft und Betriebsmodus Informationen über Leitfähigkeit, Oberflächenbeschaffenheit, Härtegrad und Elastizität liefern [144]. Diese Informationen können plastisch dargestellt werden. Dabei wird ein Laserstrahl auf die Spitze gerichtet und

¹ Die Proben dieser Arbeit wurden mit Stickstoff vermessen, vor allem bei Materialien mit einer geringen spezifischen Oberfläche kann auch Krypton verwendet werden. Die Versuchsdurchführung wie auch die Auswertung der Daten wurden durch Frau Noriko Sata durchgeführt.

der reflektierte Strahl mit einem Photodetektor aufgefangen (Lichtzeigerprinzip). Alternativ kann die Messung der Verbiegung des Hebelarms interferometrisch erfolgen. Durch die Verwendung elektronisch leitender Spitzen können auch elektronische Materialinformationen gewonnen werden. Die Spitze kann im Kontakt mit der Probe, kontaktlos oder im Tapping-Modus über die Probe geführt werden [145].²

4.1.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Wechselwirkung einer zu vermessenden Probe mit einem feinen Elektronenstrahl, der über eine definierte Fläche rasterförmig geführt wird, erlaubt die Darstellung und Vergrößerung von Oberflächen bis zu einem Faktor von 100.000. Detektiert werden können die bei dem Elektronenbeschuss entstehenden Sekundärelektronen, welche aufgrund ihrer niedrigen Energie von wenigen eV aus den obersten Schichten der Probe stammen und Aufschluss über die Topographie der Probe geben. Mit der Detektion von Rückstreuoelektronen können auch Informationen über die Materialdichte und somit auf die Beschaffenheit des Materials gewonnen werden. Dichtere Materialien reflektieren mehr Primärelektronen als leichtere und können somit voneinander unterschieden werden. Die Detektion von Röntgenstrahlung ermöglicht zusätzlich die elementare Analyse der Proben. Die für diese Arbeit verwendeten Bilder und Analysen wurden mit dem „Zeiss ULTRA plus“ mit Ladungskompensation aufgenommen [146].³

4.1.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*x-ray photo spectroscopy*, XPS) stellt eine Methode der elementaren Oberflächenanalyse zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Materialien dar. In erster Linie dient die Messung einer qualitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, darüber hinaus kann XPS Aussagen über deren Oxidationsstufen wie auch erste richtungsweisende Aussagen zur Quantität treffen. Ausgewertet wird die kinetische Energie detektierter Elektronen, die zuvor durch monochromatische Röntgenstrahlung aus ihren Bahnen geschossen wurden und Aufschluss auf ihre charakteristische Bindungsenergie geben. Durch den Beschuss mit inerten Gasen (Ar), dem so-

² Die AFM-Messungen wurden von den Kollegen der Esslinger Hochschule Herrn Tobias Morawietz und Herrn Michael Handl durchgeführt. Die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse erfolgte mit signifikanter Unterstützung von Frau Prof. Renate Hiesgen

³ Die REM Aufnahmen wurden von Frau Ina Plock durchgeführt.

nannten *Sputtern*, können obere Schichten abgetragen und somit Tiefenprofile von Messproben erstellt werden. Dies kann zur Bestimmung von Oxidschichtdicken oder elementaren Zusammensetzungsprofilen dienen. Einen tieferen Einblick zur Oberflächenanalyse mit XPS können unter anderem die Ausführungen von J. Watts und J. Wolstenholme geben [147].⁴

4.1.5 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Ist das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen und selbst des Rasterelektronenmikroskops nicht mehr ausreichend, muss die Wellenlänge verringert werden. Dies ist mit der Nutzung von Elektronenstrahlen möglich, deren Wellenlänge von der Beschleunigungsspannung abhängig ist und eine maximale Auflösung von 0,1 - 0,5 Å erreicht. Im Unterschied zum REM durchströmen die Elektronen die Proben, die entsprechende Anforderungen an Probenstärke und Probenpräparation erfüllen müssen. Die Elektronen ändern beim Durchströmen ihre Bewegungsrichtung. Es kommt zur sogenannten Rutherford-Streuung, welche die Ablenkung der an den positiv geladenen Atomkernen vorbeiströmenden negativ geladenen Elektronen beschreibt. Da unterschiedliche Masse unterschiedliche Streuung hervorruft, lassen sich Informationen über die Materialien generieren. Ebenso sind mit hochauflösendem (*high resolution*, HR) HRTEM Aufschlüsse zu Kristallstrukturen und deren Ausrichtung sowie Gitterparameter und Atomabstände möglich [148].⁵

4.1.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktometrie (*x-ray diffraction*, XRD) bezeichnet eine kristallografische Messmethode, mit der Aussagen über die Gitterparameter, Kristallstrukturen und Kristallgrößen sowie die Qualität von Kristallen gewonnen werden können. Die Betrachtung der Interferenz, die bei der Beugung von Strahlen in derselben Größenordnung wie die Gitterparameter des zu untersuchenden Objekts auftritt, ermöglicht Aussagen über die Kristallstruktur. Da Röntgenstrahlung mit 0,1 – 10 pm in derselben Größenordnung wie der Atomabstand von Kristallen liegt, gehört XRD seit der Entdeckung 1912 von Friedrich, Knipping und Laue [149]

⁴ Sowohl die experimentelle Durchführung als auch die Aufbereitung der XPS-Analysen wurde von Pawel Gatzdicki und Indro Biswas durchgeführt.

⁵ Die TEM-Messungen wurden an der Universität Stuttgart beziehungsweise der Universität Ulm durchgeführt. Vor allem die Auswertung der Nano-Materialien erfolgte mit Unterstützung von Frau Ute Golla-Schindler.

zu einer Standardmethode der Materialcharakterisierung. Weiterführende Informationen können auch im Buch von Allmann et al. [150] gefunden werden.⁶

4.2 Elektrochemische Messmethoden

Die elektrochemischen Messmethoden dienen der Charakterisierung, Degradations- und Effizienzanalyse der entwickelten und zu untersuchenden Materialien und Komponenten.

4.2.1 Zyklovoltammetrie (CV)

Die Zyklovoltammetrie (*cyclovoltammetrie*, CV), also die spannungsgesteuerte Vermessung von elektrochemischen Prozessen ist ein Basiswerkzeug des Elektrochemikers. In der Korrosionswissenschaft auch gerne potentiodynamische Messung genannt, wird die Spannung mit einer festgelegten Spannungsänderungsgeschwindigkeit von einem Minimum zu einem Maximum und zurück zyklisiert. Die dadurch hervorgerufene Stromänderung wird detektiert und ermöglicht Aussagen zu elektrochemischen Prozessen. Dies können Adsorptions- oder Desorptionsprozesse, Korrosions-, Redoxprozesse und darüber hinaus elektrokatalytische Reaktionen wie beispielsweise OER oder HER sein. In Abbildung 7 sind die drei genannten Prozesse schematisch dargestellt.

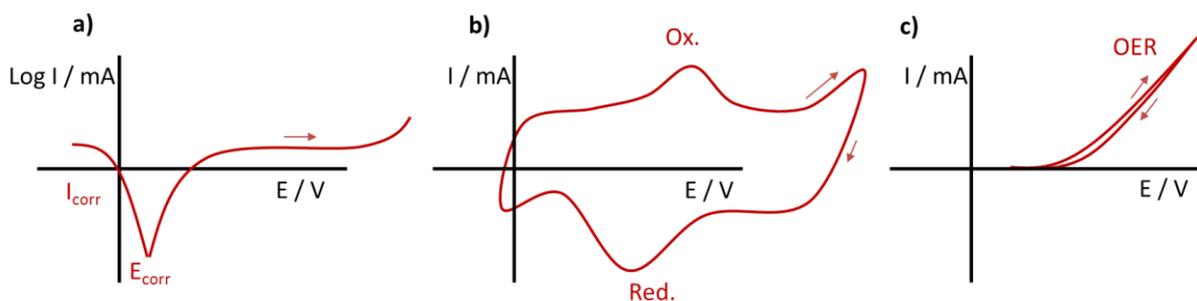


Abbildung 7: Schema der: a) potentiodynamischen Korrosionsmessung, b) zykvoltammetrischen Materialcharakterisierung, c) Kinetik der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)

Zur Materialcharakterisierung wird oft eine Dreielektrodenanordnung verwendet, die es mit Hilfe einer Referenzelektrode ermöglicht, den Anoden- und Kathodenprozess separat zu betrachten. Da die Spannung im Gegensatz zum Strom ein relativer Wert ist und eine Potentialdifferenz beschreibt, ist es hilfreich, das Potential eines bekannten Prozesses als Referenzwert heranzuziehen. Die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) oder die reversible Was-

⁶ Die XRD Messungen wie auch die Rietveld-Analysen wurden von den Kollegen Frau Natalia Canas und Herrn Oliver Freitag durchgeführt.

serstoff-Elektrode (RHE) sind zwei mögliche Referenzspannungen, die in der Dreielektrodenanordnung den Spannungsnulldpunkt beschreiben.

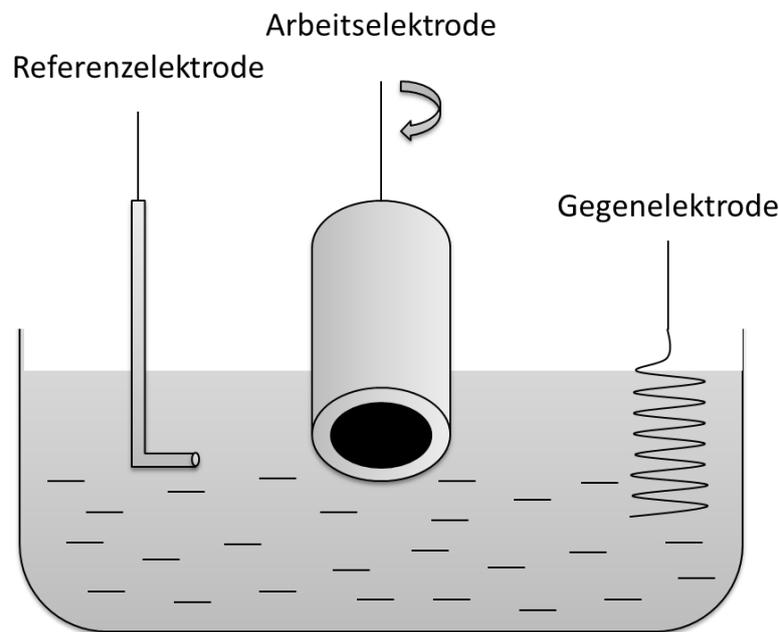


Abbildung 8: Dreielektrodenanordnung mit einer Arbeitselektrode (WE), einer Gegenelektrode (GE) und einer Referenzelektrode (RE)

Als Gegenelektrode dient oft ein Draht oder eine dünne Platinfolie, als Arbeitselektrode eine sogenannte rotierende Scheibenelektrode (*rotating disc electrode*, RDE). Letztgenannte ist eine in PEEK (Polyetheretherketon) oder Teflon (Tetrafluorethylen) eingebettete, sehr gut elektronisch leitende und chemisch stabile Trägersubstanz (*gold*, *glassy carbon*, GC), die mit dem zu vermessenden Material beschichtet wird. Mit einem Galvanostaten/Potentiostaten, also einer sehr genauen, hoch ohmschen Strom-/Spannungsquelle werden die Elektroden verbunden, wobei die Stromquelle zwischen Arbeits- und Gegenelektrode und die Spannungsmesskabel zwischen Arbeits- und Referenzelektrode kontaktiert werden.

Besonders innerhalb der Systemtechnik hat sich allerdings die stromgeführte, sprich galvanostatische Betriebsweise durchgesetzt. Das Äquivalent zum CV ist die U-I-Kennlinie, bei welcher der Strom meist von 0 A mit bestimmter Stromänderungsgeschwindigkeit bis zu einem gesetzten Maximum ansteigt. Die U-I-Kennlinie erlaubt erste Rückschlüsse auf die Charakteristik der Zelle.

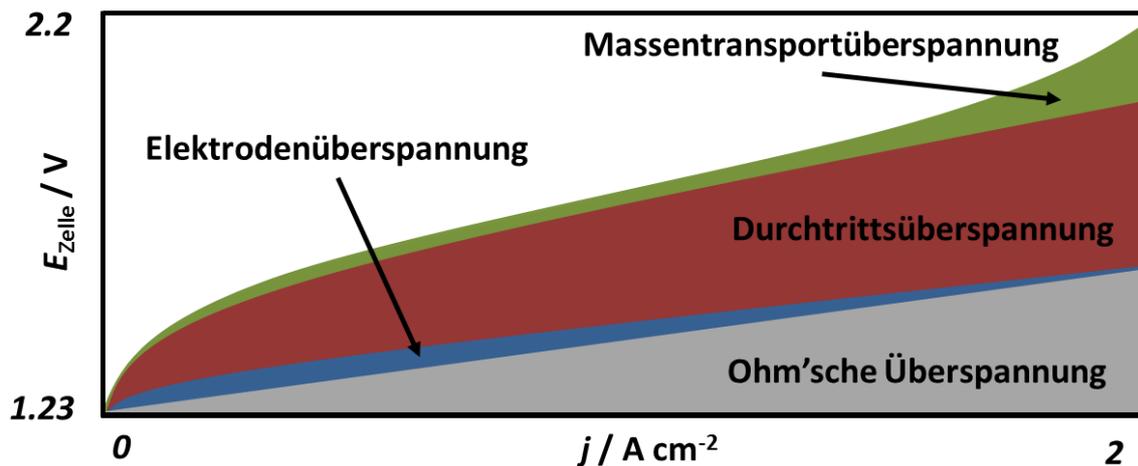


Abbildung 9: Schema der U-I-Kennlinie eines PEM-Wasserelektrolyseurs

Das in Abbildung 9 dargestellte Schema zeigt eine typische U-I-Kennlinie und die Einflüsse der einzelnen Überspannungen auf den Verlauf. Die ohmsche Überspannung ist linear und beeinflusst die Steigung der U-I-Kennlinie. Die Durchtritts-Überspannung verläuft in logarithmischer Charakteristik und hat sowohl Einfluss auf die Steigung der U-I-Kennlinie wie auch auf eine mögliche parallele Verschiebung. Der Einfluss des Massentransports steigt mit zunehmender Stromdichte und verhält sich je nach Zelldesign exponentiell. Weitere Überspannungen aufgrund von Ladungstransport, weiteren Nebenreaktionen oder anderen kapazitiven Impedanzen sind derzeit noch nicht vollends durchdrungen und können sich dementsprechend von den anderen im Verhalten unterscheiden. Die Summe all dieser Überspannungen ergibt addiert zur reversiblen Nernst-Spannung die gemessene Zellspannung.

4.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Ein weiteres wichtiges Tool der elektrochemischen Messmethoden stellt die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) dar. Sie ermöglicht im Gegensatz zur Zyklovoltammetrie die Trennung der einzelnen Prozesse durch das Aufprägen eines Wechselstroms variabler Frequenz innerhalb eines bestimmten Betriebspunkts.

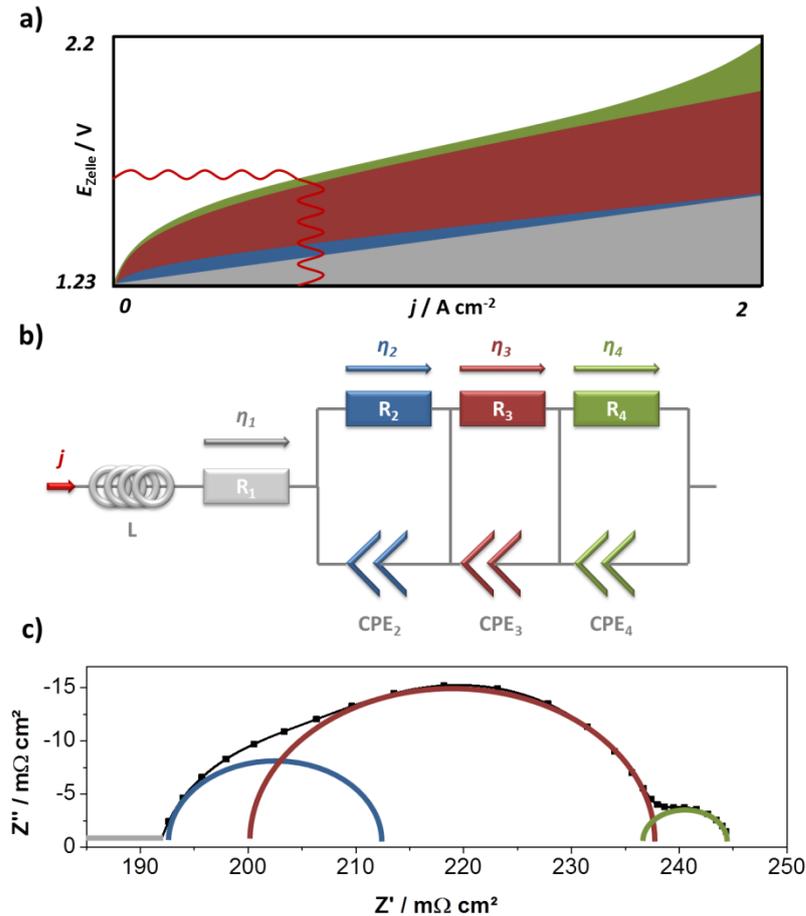


Abbildung 10: a) Schematische Darstellung der Funktionsweise einer elektrochemischen Impedanzspektroskopie, b) Elektrisches Ersatzschaltbild der einzelnen Prozesse, c) Nyquist-Auftragung der EIS und die frequenzabhängige Zuordnung des Ersatzschaltbilds

Die Analyse der Impedanz unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung lässt eine Zuordnung der einzelnen Prozesse zu und ermöglicht einen tieferen Blick in die Zelle während des Betriebs. Mithilfe eines Ersatzschaltbilds können diese Prozesse quantifiziert werden. Abbildung 10 a) stellt schematisch das Funktionsprinzip der EIS dar, b) ein mögliches dazugehöriges Ersatzschaltbild und c) die Zuordnung der einzelnen Elemente in der Nyquist-Auftragung. Bei sehr hohen Frequenzen kann aufgrund der Kabelführung die Impedanz in den induktiven Bereich fallen, dies wird durch eine Spule (L) im Ersatzschaltbild beschrieben. Der ohmsche Anteil wird durch einen einfachen Widerstand und die kapazitiven, frequenzabhängigen Prozesse (Doppelschichtkapazität, Elektronendurchtrittswiderstand oder Massentransportlimitierungen) durch R/CPE -Elemente beschrieben. Da die Kapazität oftmals nicht ideal ist und Oberflächenrauigkeit das kapazitive Verhalten beeinflusst, werden anstelle von idealen Kondensatoren sogenannte *Constant Phase Elemente* (CPE) verwendet, die

eine Abflachung des perfekten Halbkreises bewirken [151]. Rechnerisch lassen sich die Elemente wie folgt beschreiben.

$$Z_L = j\omega L \quad (28)$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (29)$$

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha C} \quad (30)$$

α beschreibt einen dimensionslosen Koeffizienten zwischen 0 und 1 [152]. Physikalisch lässt er sich am besten durch die Verschiebung zweier nicht perfekt paralleler Kondensatorplatten beschreiben und pendelt sich realistisch zwischen 0,7 und 1 ein.

4.3 PEM-Elektrolyseur-Messungen

Die Vermessung der einzelnen Komponenten wurde in PEM-Elektrolysezellen unterschiedlichen Designs und unterschiedlicher Zellgröße durchgeführt.

4.3.1 Vorcharakterisierungsteststand

Der Vorcharakterisierungsteststand besteht aus zwei oder drei anodenseitig titanbeschichteten Edelstahlplatten (VA 1.4404). Ein Streckmetall unter dem Stromkollektor dient als Strömungsfeld. Die aktive Fläche beträgt 4 cm² und der gesamte Aufbau ist im Wasser versenkt. Das Wasserbad steht auf einer regelbaren Heizplatte und im Wasser befindet sich ein Magnetfisch, der für eine Strömung sorgt, die mit Hilfe eines Ionenaustauschharzes (Aldex Chemical Co. LTD) die Wasserleitfähigkeit gering hält. Teflon-Bälle schwimmen auf dem Wasser, um die Verdunstung und den Gaseintrag zu entschleunigen. Alle zwei Tage wird das Wasser durch frisches Wasser mit einem Widerstand von mehr als 10 M Ω ausgetauscht. Mithilfe von zwei Kontaktstäben wird zum einen der Strom auf die Zelle gegeben, zum anderen dienen sie als Spannungsabgreifer. U-I-Kennlinie sowie andere Messprotokolle (stromgesteuert) können vollautomatisch betrieben werden. Die Messungen finden folglich bei Umgebungsdruck und fest eingestellter Temperatur statt.

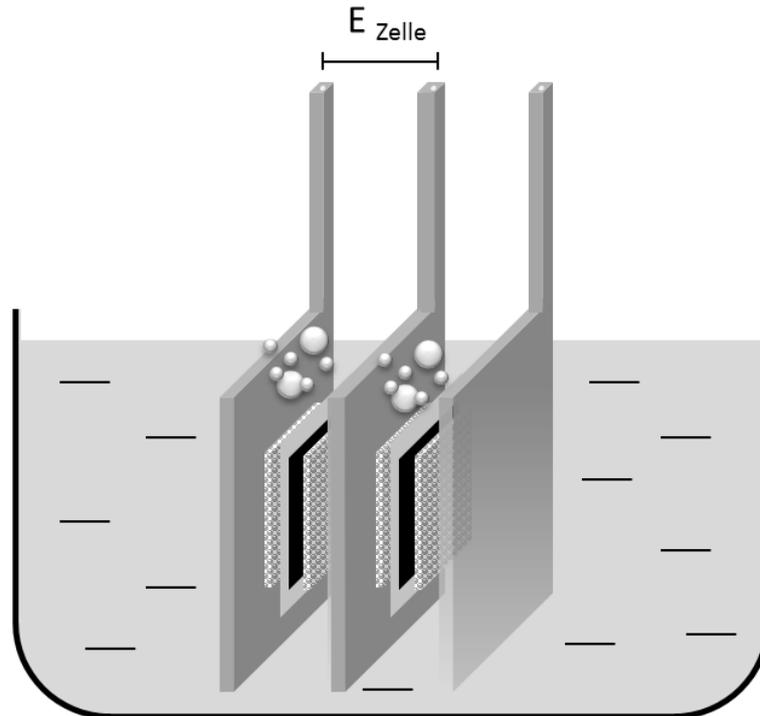


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Vorcharakterisierungszelle

4.3.2 Teststand Carmen

Carmen ist ein halb automatisierter Teststand, der während der vorliegenden Arbeit ausgelegt und gebaut wurde. Er dient dem Zweck flexibler Messungen und kann je nach Konfiguration auch Drücke und Differenzdrücke bis 5 bar aufbauen. Die Temperatureinstellung folgt über ein Lauda Thermalbad und muss extern eingestellt werden. Der Messstand verfügt über diverse Temperatur- und Drucksensoren, die sich vor allem vor und nach der Zelle befinden. Carmen enthält einen anodenseitigen Gastrockner und einen nachgeschalteten Wasserstoffsensoren zur Detektion der Wasserstoffkonzentration im Sauerstoffstrom. Durch eine einstellbare Schlauchpumpe kann der Durchfluss variiert werden. Das Netzteil lässt Ströme bis 350 A und Spannungen bis 80 V zu. Stromgeführte Lastenprotokolle und U-I-Kennlinien können automatisiert betrieben werden. Bevor das Wasser aus dem Gas-Wasserseparator in die Zelle geführt wird, wird es durch eine Ionenaustauschpatrone (Aldex Chemical Co. LTD) mit anschließendem Leitfähigkeitssensor geführt. Der Stack besteht aus anodenseitig beschichtetem Edelstahl 316L und wurde intern ausgelegt. Anoden- und kathodenseitig verfügt jede Zelle über eine parallele Verteilstruktur (*flow-field*). Die aktive Fläche beträgt 25 cm².

4.3.3 Hylyzer

Der Hylyzer E92 Teststand von Hydrogenics ist eine kommerziell verfügbare Technologie. Kundenspezifische Anpassungen für das DLR, wie beispielsweise angepasste Netzteile für Überlastfähigkeit bis zu 190 % der Nominalstromdichte, wurden vorgenommen, um die Untersuchung beschleunigter Degradationsprotokolle zu ermöglichen. Das System wurde für einen 40 Zellenstack entwickelt. Die vermessenen Stacks haben aus Kostengründen und aufgrund der Gesamtleistung bei Überlast nur 8 Zellen. Die aktive Zellfläche beträgt 120 cm² und die Referenzzelle besteht aus massiven Titan-Bipolarplatten mit komplexem Strömungsfeld. Die Kontaktfläche der Anoden- und die Kathodenseite sind beschichtet, um die Bildung von Titanoxid zu vermeiden. Anodenseitig ist der Stromkollektor metall-, kathodenseitig kohlenstoffbasiert. Anodenseitig wird das Edukt Wasser im Kreislauf geführt, wobei der etwas überdimensionierte Gas-/Wasserseparator auch als Wasserspeicher dient. Von dort wird das Wasser durch eine Pumpe über einen Wärmeübertrager geführt, der bei Erreichen einer gesetzten Maximaltemperatur (gemessen am Anodenausgang) den anodenseitigen Eingangstrom über ein Ventilator-System abkühlt. Vor dem Stackeingang befindet sich eine Patrone mit Ionenaustauschharz mit nachgeschalteter Wasserleitfähigkeitsmessung. Kathodenseitig existiert ein Gasauslass, der das Gas-Wassergemisch über einen Kondensatabscheider führt. Das aufgefangene Kathodenwasser wird zurück in den Wasservorratsbehälter und der Wasserstoff über eine Leitung über das Dach geführt. Erreicht der Wasserspiegel des Gas-Wasserabscheiders das untere Limit, wird Wasser vom Vorratsbehälter nachgepumpt. Aufgefüllt wird der Vorratsbehälter durch eine unter Druck stehende DI-Wasserleitung mit Leitfähigkeiten von unter 0,1 µS. Der Elektrolyseur kann flexibel zwischen dem maximalen Betriebsdruck von 7,5 bar, einer Maximaltemperatur von 65°C und einem Maximalstrom von 700 A (5,8 A cm⁻²) betrieben werden.

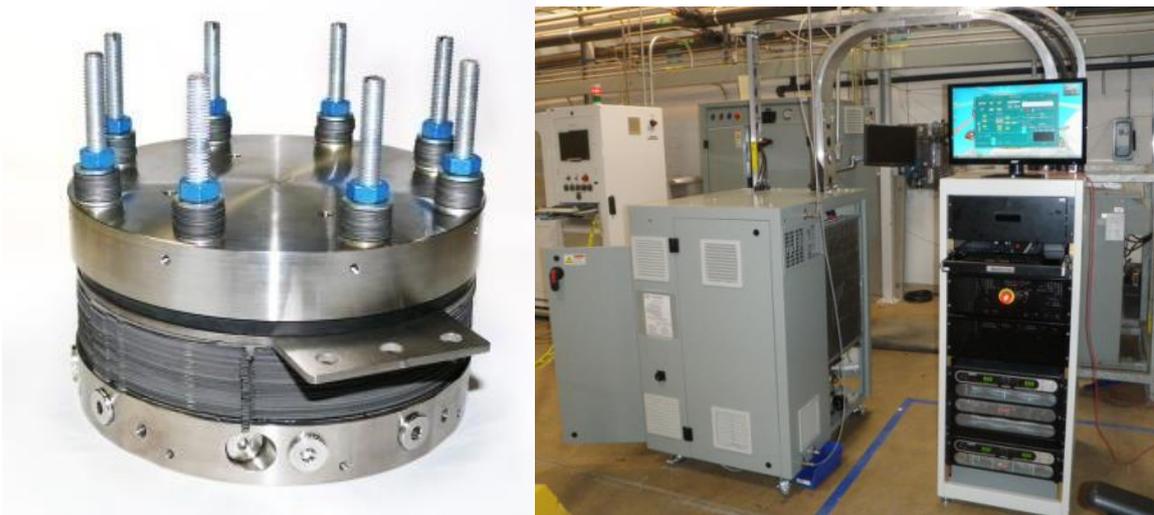


Abbildung 12: Hylyzerabbildung; a) Stack und b) System mit Verfahrenstechnik (links) und Umrichter (rechts)

4.4 Produktionsmethoden

Die für diese Arbeit wichtigsten Herstellungstechniken sind die nasschemische Synthesemethode für die Herstellung von Iridium-Katalysatoren und das Vakuum-Plasma-Spritzen (VPS) als Beschichtungstechnologien für Bipolarplatten sowie für die Herstellung poröser Schichten. Auch diese werden kurz vorgestellt und allgemein beschrieben.

4.4.1 Vakuum-Plasma-Spritzen (VPS)

VPS ist in dieser Arbeit eine wiederkehrende Beschichtungstechnologie für unterschiedliche Anwendungen. Prinzipiell sind für einige dieser Anwendungen auch *electro/electroless plating*, *chemical vapour deposition* oder *physical vapour deposition* (PVD) denkbar [153,154], von denen Letzteres auch in dieser Arbeit als Oberflächenmodifikation und Oxidationsschutzschicht verwendet wurde. Allerdings ist nur VPS in der Lage, dickere Schichten von mehreren 10 μm Dicke und unterschiedlicher Eigenschaften zu produzieren [155]. Das Prinzip der VPS-Beschichtungstechnologie ist in Abbildung 13 dargestellt.

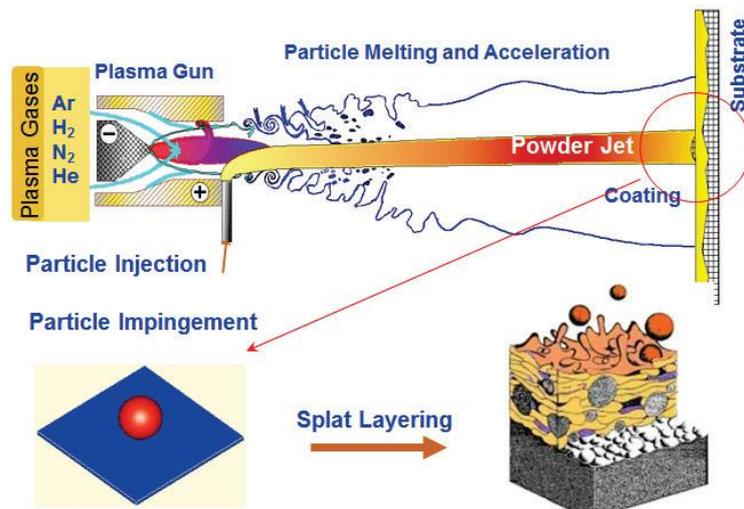


Abbildung 13: Prinzip des Gleichstrom-Plasma-Spritzverfahrens [154]

Zwischen einer fingerförmigen Kathode und einer umgebenden Anode wird durch das Anlegen einer Gleichspannung ein Lichtbogen erzeugt, der eine Stromstärke von mehreren hundert Amperes ermöglicht. Dieser ionisiert ein durchströmendes Gasgemisch, welches dadurch elektrisch leitfähig wird und sich auf einige zehntausend Grad aufheizt. In dieses Plasma werden dann Partikel von einigen 100 nm bis zu einigen 100 µm injiziert. Der Plasmaström schmelzt die Partikel auf und beschleunigt diese auf das zu beschichtende Substrat [156]. Als Injektionspartikel können Metalle, Keramiken oder Polymere wie auch Mischungen verwendet werden. Eine Schutzatmosphäre oder die Verwendung eines Vakuums kann die Oxidation der Partikel vermeiden, somit lassen sich auch leitfähige Beschichtungen produzieren. Ebenso können die Eigenschaften wie Dichte, Rauheit, Porosität oder Dicke dieser Schichten variiert werden. Energieeintrag, Gaszusammensetzung, Geschwindigkeit, Temperatur, Partikelgröße, Entfernung zum Substrat beziehungsweise die Anzahl der Durchläufe stellen die entsprechenden Stellschrauben dar [157].

4.4.2 Nasschemische Katalysatorsynthese

Die nasschemische Synthesemethode wurde für die Herstellung hochaktiver metallischer Iridium-Katalysatoren verwendet. Das Prinzip der Synthese wird in Abbildung 14 dargestellt. Ein sogenannter Precursor, also ein Ausgangsstoff, wird in einem Lösemittel gelöst. Selbiges geschieht mit dem Reduktionsmittel. Beide Lösungen werden daraufhin vermischt, wobei das Reduktionsmittel den Ausgangsstoff chemisch reduziert und den Katalysator, im konkreten Fall metallisches Iridium, bildet.

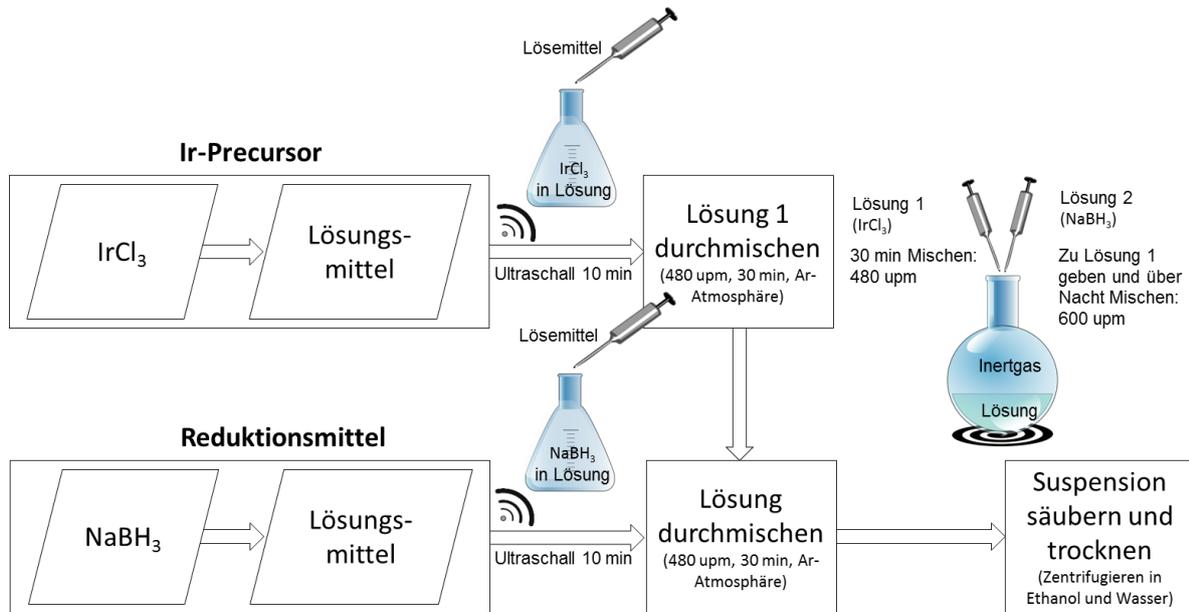


Abbildung 14: Prinzip der nasschemischen Katalysatorsynthese

Die genaue Zusammensetzung des Precursors wie auch des Reduktionsmittels, des Lösungsmittels und gegebenenfalls der Trägersubstanz sowie Additiven werden im Kapitel 7.1 der Katalysatoren eingehend beschrieben.

5 Korrosionsschutzschicht für Edelstahl-Bipolarplatten

Ziel dieses Kapitels ist die Substitution von massiven Titan-Bipolarplatten durch beschichteten Edelstahl. Derzeit werden auch Titan-Bipolarplatten oberflächenbeschichtet, um ein Anwachsen der Oxidschicht und somit Degradation sowie Effizienzverlust zu vermeiden [13,113], häufig wird hierzu Platin als Oberflächenbeschichtung verwendet. Neben der Korrosionsschutzschicht werden in diesem Kapitel auch Ansätze zur Effizienzsteigerung und zur Degradationsvermeidung durch Oberflächenbeschichtung untersucht. Dabei liegt der Fokus zusätzlich auf der Reduktion der Material- und Bearbeitungskosten, um die Wirtschaftlichkeit der PEM-Elektrolyse zu erhöhen. Hierfür werden Niob-Beschichtungen als Alternative zu Platin zur Reduzierung der Kontaktwiderstände hergestellt und charakterisiert.

Die Ergebnisse dieses Kapitels konnten im Laufe der Arbeit in referierten wissenschaftlichen Fachmagazinen veröffentlicht werden.⁷

5.1 Experimentelle Arbeit und Methode

Die im Grundlagenkapitel beschriebene VPS-Beschichtungstechnologie wird in diesem Kapitel spezifiziert. Ebenfalls werden die Rahmenbedingungen und Testaufbauten zur Charakterisierung der Beschichtungen konkretisiert.

5.1.1 Beschichtung

Es wurden zwei verschiedene Beschichtungstechniken verwendet. Die erste Beschichtung, die als Korrosionsschutzschicht diente, wurde mit dem Vakuumplasmaspritzverfahren (*vacuum plasma spraying*, VPS) hergestellt. Dafür wurden 18 x 18 mm² Metallplättchen wie auch kommerzielle Bipolarplatten E92 der Firma Hydrogenics aus Edelstahl 316L (1.4404) gesäubert und deren Oberfläche mittels Sandstrahlen aufgeraut. In der Vakuumkammer (50 mbar) erfolgte die Erhitzung der zu beschichtenden Proben auf 250 °C, bevor diese mit dem

⁷ A.S. Gago, S.A. Ansar, B. Saruhan, U. Schulz, P. Lettenmeier, N.A. Cañas, et al., Protective coatings on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers, *J. Power Sources*. 307 (2016) 815–825.
 P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, B. Saruhan, O. Freitag, P. Gazdzicki, et al., Low-Cost and Durable Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers, *Sci. Rep.* 7 (2017) 44035.
 P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, F. Burggraf, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Coated Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F3119–F3124.

Beschichtungsmaterial besprüht wurden. Als Korrosionsschutzmaterial für die Bipolarplatten diente Titan (Grad 1, Partikelgröße $< 45 \mu\text{m}$) von TLS Technik Spezialpulver (Bitterfeld-Wolfen, Germany). Um eine möglichst dichte Beschichtung zu erstellen, wurde ein Aufschmelzen möglichst aller Titanpartikel angestrebt. Die hierfür benötigte maximale Plasmaenthalpie von $21,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ musste durch die Auswahl der richtigen Parameter, wie der Wahl des Volumenstroms von Ar, N_2 und H_2 , sowie der richtigen Düse, der elektrisch zugeführten Leistung und der Vorheiztemperatur der Partikel, erreicht werden. Mit der Bestimmung der Düsengeschwindigkeit und des Düsenabstands während der Beschichtung waren Verformungen durch übermäßigen Wärmeeintrag zu verhindern. Die Dicke der Beschichtungen hängt von der Anzahl der Düsendurchläufe ab und wurde für die in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen auf 16 Durchläufe festgelegt.

Die Restporosität und Fehlstellungen der Beschichtung wurden mit thermisch stabilem Harz (EpoHeat CLR) sowie dessen Härter abgedichtet und im Vakuum in die Poren gezogen. Nach dem Aushärten (min. 1 Stunde, $65 \text{ }^\circ\text{C}$) erfolgte die Befreiung der Oberfläche vom Harz durch entsprechende Polierung. Mit der finalen Schleifpapierstärke von 4000 konnte eine homogene Kontaktoberfläche hergestellt werden.

Oberflächenmodifikationen wurden mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (*physical vapor deposition*, PVD) realisiert (Pilot Instrument von Ardenne Anlagentechnik, Dresden).⁸ Vor der Beschichtung wurden die Proben für circa 20 Minuten und bei einer Spannung von 500 V mit einem Argonplasma geätzt und gesäubert. Bei einem Kesseldruck von $4 \mu\text{bar}$ und einer Leistung von 270-1000 W schied sich nach 10-15 Minuten eine Schicht von ca. $1-2 \mu\text{m}$ auf den Proben ab. Als PVD-Beschichtungsmaterial wurde Platin und Niob verwendet.

5.1.2 Physikalische Analyse

Für die optische Analyse der Proben und der Bipolarplatten wurden REM-Bilder (Zeiss ULTRA Elektronenmikroskop) mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV vor und nach der elektrochemischen Charakterisierung (siehe Kap. 5.1.4 und Kap. 5.1.5) aufgenommen. Topographische Informationen wurden mithilfe rasterkraftmikroskopischer Messungen vor

⁸ Die PVD-Beschichtung wurde in Köln am DLR Institut für Materialphysik im Weltraum von Bilge Saruhan-Brings durchgeführt.

und nach der elektrochemischen Vermessung gewonnen. Hierfür wurde der Strom einer definierten Fläche und einer konstanten Spannung von 3V mithilfe der Tapping-Methode (Peakforce Tapping®) abgetastet. Die gut leitende PtIr-Spitze (PPP-NCHPT, 42 N/m; Nanosensor) rasterte die Fläche der Proben unter einer relativen Feuchte von 20 % und unter Raumtemperatur ab und erlaubte die Analyse der relativen stromleitenden Fläche. Der Grenzwert betrug 20 pA. Bei Aufnahmen von Strom-Spannungsmessungen zur Analyse der Bandlücke lag der Stromgrenzwert bei 1 nA im Spannungsband zwischen -2 V und +2 V.

Zur Analyse der Kristallstruktur wurden XRD-Messungen mit dem Diffraktometer D8 Discover von Bruker, einem Flächendetektor VÅNTEC-2000 im Reflektionsmodus und unter Bragg-Brentano-Bedingungen durchgeführt. Eine Kupferanode mit einer Beschleunigungsspannung von 45 kV und einem Strom von 0,650 mA stellte hierbei die Röntgenstrahlungsquelle dar. Der Kollimatordurchmesser betrug 1 mm. Es erfolgten vier Messungen mit einer jeweiligen Integrationsdauer von 180 s pro Probe vor und nach der elektrochemischen Charakterisierung. Der Startwinkel betrug 12° (2 Theta) und wurde in vier Schritten bis zum Erreichen eines Kollimatorwinkels von 46,5° erhöht.

Die chemische Elementaranalyse ging mithilfe von Ultrahochvakuum-XPS (Thermo Scientific ESCALAB 250, 1×10^{-9} mbar) vonstatten. Das Tiefenprofil wurde über die Materialabtragung durch eine Ar-Ionen-Kanone (Thermo EX05) realisiert. Der Ar-Partialdruck belief sich dabei auf $2-3 \times 10^{-8}$ mbar, um einen Ar⁺ Strom von 3-7 µA zu erreichen. Die abgetragene Fläche betrug $3 \times 4 \text{ mm}^2$, die Beschleunigungsspannung 2 kV und der Emissionsstrom 10 mA. Da die Abtragungstiefe für die Materialien nicht kalibriert war, wird sie in Ar⁺-Ionendosis angegeben. Für die XPS-Messungen wurde eine Al K α -Röntgenstrahlenquelle (Thermo XR4) und eine $0,8 \text{ mm}^2$ Linsenfläche gewählt. Bei jeder Messung erfolgte die Aufnahme eines Detailspektrums von C1s, O1s, Ti2p, Nb3d sowie zusätzlich vor Beginn und am Ende der Abtragung ein Übersichtsspektrum im Band zwischen 0 und 1000 eV.

5.1.3 Kontaktwiderstandsmessung (ICR)

Zur Charakterisierung der Kontaktwiderstände der einzelnen Proben beziehungsweise der verschiedenen Beschichtungen wurden Kontaktwiderstandsmessungen durchgeführt. Zu diesem Zweck erfolgten die Säuberung der beschichteten Probenblättchen von beiden Seiten mit 0,5 M H₂SO₄-Lösung und die Bettung zwischen zwei gut polierte Kupferzylinder. Zwi-

schen der zu vermessenden Beschichtung beziehungsweise zwischen der relevanten Kontaktfläche und dem Kupferzylinder wurde eine Lage von 0,28 mm dickem Kohlenstoffpapier (Toray) gelegt. Über eine hydraulische Presse wurde der Anpressdruck variiert, um den daraus resultierenden Kontaktwiderstand druckabhängig zu messen. Hierfür wurde mit einem Potentiostaten (Zahner-Elektrik IM6) und Booster (Module PP240) ein konstanter Strom von 5 A aufgebracht und die resultierende Spannung mit einer Vierpunktanordnung gemessen. Die Variation des Anpressdrucks erfolgte bei den Probenblättchen aufgrund der kleineren Fläche zwischen 50 und 650 N cm⁻².

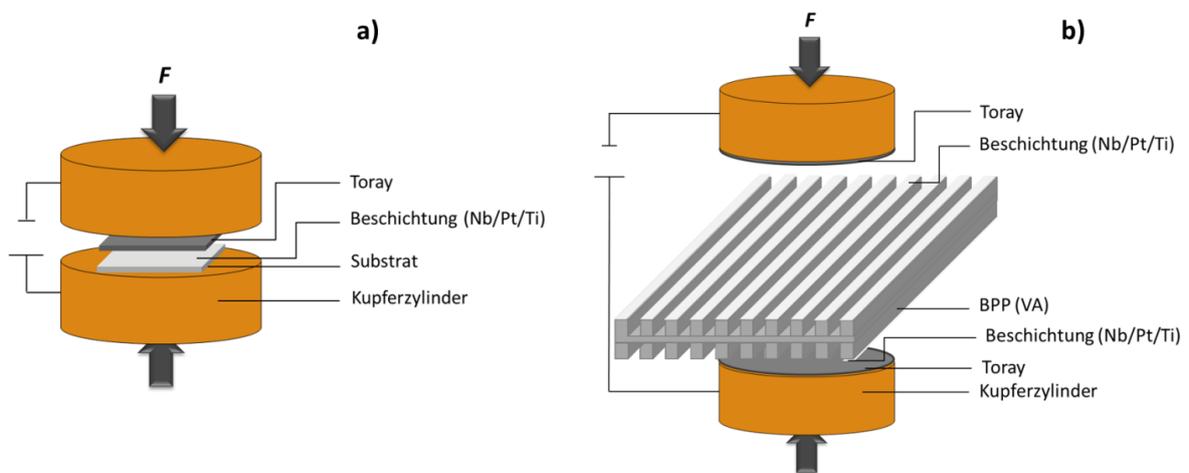


Abbildung 15: Kontaktwiderstandsmessung: a) Probenblättchen, b) Bipolarplatte

Die Vermessung der beschichteten Bipolarplatten wich leicht von der Messung der Probenblättchen ab (Abbildung 15 b). Zum einen waren die Bipolarplatten beidseitig beschichtet und lagen deshalb auf beiden Seiten auf dem Kohlenstoffpapier auf, zum anderen war ein Flow-Field in die Bipolarplatten eingepreßt und die Kontaktfläche unterschied sich von der Pressfläche der Kupferzylinder (\varnothing 50 mm) um den Faktor 0,5. Dadurch ergab sich ein Anpressdruck für die Bipolarplatten zwischen 20 und 200 N cm⁻². Alle Messungen wurden mindestens viermal durchgeführt, um eine zuverlässige Datenbasis zu generieren. Sie wurden um die Referenzmessung (Messung ohne Probe, nur mit Kohlenstoffpapier) korrigiert.

5.1.4 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung der beschichteten Probenblättchen wurde in einer elektrochemischen Halbzelle (siehe Kapitel 4.2.1) durchgeführt. Die Gegenelektrode stellte ein Platinplättchen, die Referenzelektrode eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE,

HydroFlex[®]) dar. Die Arbeitselektrode bestand aus einem in PEEK gefassten Probenhalter, der mit einer Kapsel verschlossen wurde, die wiederum eine kreisflächige Öffnung (\varnothing 10 mm) besaß – die aktive Fläche. Als Elektrolyt wurde eine 0,5 molare wässrige H_2SO_4 -Lösung verwendet. Die Messungen erfolgten in sauerstoffgesättigter Umgebung und 65 °C. Als Strom-/Spannungsquelle diente ein Potentiostat/Galvanostat (Autolab PGSTAT12). Vor und nach der chronoamperometrischen Messung (*Accelerating Stress Test*, AST über 6 h bei 2 V) wurden potentiodynamische Messungen von -0,2 V bis +2 V und einer Abtastrate von 1 mV s^{-1} durchgeführt, um die Korrosionsspannung (E_{corr}) und den Korrosionsstrom (i_{corr}) bestimmen zu können. Vor der Messprozedur erfolgte eine potentiodynamische Messung von -0,2 bis +2 V und einer Abtastrate von 5 mV s^{-1} , um die Oberfläche von möglichen Verunreinigungen zu säubern. Folgende Beschichtungen wurden vermessen: Niob (PVD) auf Titansubstrat (Nb/Ti), VPS titanbeschichteter Edelstahl (Ti/VA), Niob-Beschichtung (PVD) auf Edelstahl (Nb/VA) und Niob als Oberflächenmodifikation für titanbeschichteten Edelstahl (Nb/Ti/VA).

5.1.5 PEM-Elektrolysetests

Die Auswahl diverser Beschichtungen inklusive zweier Referenzzellen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zelle 1 und 2 repräsentieren die Hydrogenics Standardtechnologie und fungieren als Referenzzelle. Die restlichen Zellen bestehen aus Edelstahl (VA 316L) und wurden mit Titan (Ti), Platin auf Titan (Pt/Ti) und Niob auf Titan (Nb/Ti) beschichtet (siehe Kap. 5.1.1). Das Forschungslabor von Hydrogenics in Kanada führte den Zusammenbau des Stacks durch. Bei der Dichtigkeitsprüfung gab es ein Problem bei Zelle 7 und 8, welche folglich neu zusammengestellt werden mussten. Aufgrund fehlender MEAs E300 von Greenerity (Standard Beladung) war es nötig, auf E400 auszuweichen, was einen direkten Vergleich mit den Referenzzellen allerdings erschwert. Die Messungen wurden im Hylyzer durchgeführt (Kapitel 4.3.3).

Tabelle 2: Stackzusammenstellung für Beschichtungstests

Zelle	BPP Anode	BPP Kathode	MEA
1	Hydrogenics	Hydrogenics	E300 (N115 CS)
2	Hydrogenics	Hydrogenics	E300 (N115 CS)
3	Ti/VA	Hydrogenics	E300 (N115 CS)
4	Ti/VA	Ti/VA	E300 (N115 CS)
5	Pt/Ti/VA	Ti/VA	E300 (N115 CS)
6	Pt/Ti/VA	Pt/Ti/VA	E300 (N115 CS)
7	Nb/Ti/VA	Pt/Ti/VA	E400 (N115 CS)
8	Nb/Ti/VA	Nb/Ti/VA	E400 (N115 CS)

Vor Messprotokollstart wurde eine Initialisierungsphase von mehreren 100 h bei 1 A cm^{-2} und circa $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, um stabile Bedingungen zu erreichen. Als Ausgangscharakterisierung erfolgten für jede Zelle elektrochemische impedanzspektroskopische Messungen bei $27 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 A Betriebsstrom und einem Amplitudenstrom von 3 A bei Frequenzen zwischen 0,1 und 750 Hz und Umgebungsdruck. Ebenso wurden U-I-Kennlinien bis 1 A cm^{-2} bei $28 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Abtastrate von ca. $4,2 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ vor Beginn des Protokolls, nach 500 h und am Ende des Protokolls gemessen. Als Messprotokoll wurden 1000 h bei 1 A cm^{-2} , circa 38°C und $7,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ konstanter Betrieb gewählt. Nach Durchführung des Protokolls wurden die EIS-Messungen wiederholt, um mögliche Alterungs- und Degradationsvorgänge elektrochemisch zu erfassen. Die EIS-Messungen fanden bei streng kontrollierten, konstanten Bedingungen statt, um die Vergleichbarkeit der Messungen vor und nach dem Protokoll zu gewährleisten. Sie wurden extern kontaktiert und mit einem Potentiostat/Galvanostat (Zahner-Elektrik IM6) mit Verstärker (Module PP240) vermessen.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Physikalische und elektronische Eigenschaften der Beschichtung

Die Morphologie der Beschichtungen, besonders aber der VPS-Titanbeschichtung lässt sich mithilfe von REM-Aufnahmen darstellen. Abbildung 16 a) und b) zeigen die Beschichtung des Nb/Ti/VA-Probenplättchens, wobei a) ein Übersichtsbild mit niedriger Vergrößerung und b) ein Detailbild der Niob-Oberflächenbeschichtung mit höherer Vergrößerung darstellt. Die Dicke der VPS-Titanbeschichtung lässt sich durch diese Aufnahmen auf ca. $130 \text{ }\mu\text{m}$ determinieren. Die viel dünnere, circa $1 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Niobschicht bedeckt vollständig die Titan-

beschichtung. Die anderen Probenplättchen zeigen ein vergleichbares Bild. Abbildung 16 c) stellt ein XRD-Spektrum desselben Probenplättchens dar. Es zeigt klar ausgebildete Peaks, die dem Niob zugeordnet werden können. Der größte Peak bei $2\text{-Theta} = 39^\circ$ entspricht der dominierenden Niob (110)-Orientierung. Die meisten Röntgenstrahlen werden innerhalb der Niob-Beschichtung reflektiert. Ansätze von Peaks, die dem Titan zugeordnet werden können, lassen sich erkennen, edelstahlcharakteristische Peaks konnten nicht gefunden werden.

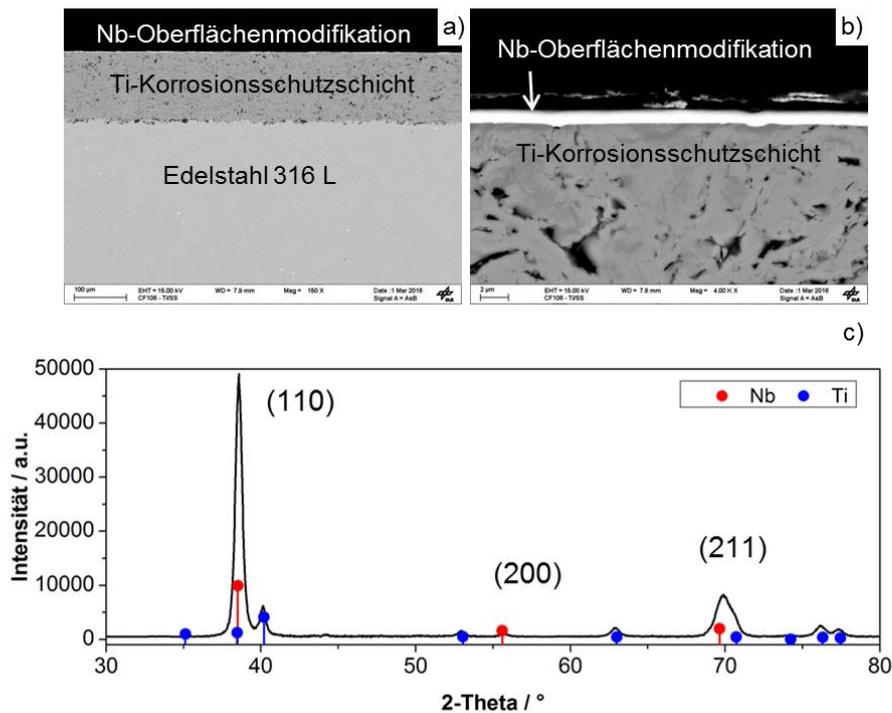


Abbildung 16: a) SEM-Übersichtsbild der beschichteten Nb/Ti/VA-Probenplättchen; b) Vergrößerung des Schnittbilds hin auf die Nb-Beschichtung; c) XRD-Spektrum der Nb/Ti-Beschichtung

Mithilfe der Rietveld-Analyse können materialcharakteristische Parameter berechnet werden (siehe Tabelle 3). Die errechnete Kristallgröße liegt zwischen 10 und 20 nm, kann durch AFM-Messungen bestätigt werden (Abbildung A 1, Anhang) und liegt im bereits veröffentlichten Größenbereich für Niob-Kristalle mit einem Gitterparameter a von ca. $3,3 \text{ \AA}$ [158].

Tabelle 3: Berechnete materialcharakteristische Strukturparameter von Niob und Titan des Probenplättchens Nb/Ti/VA und Platin des Probenplättchens Pt/Ti/VA zum Vergleich

Parameter	Nb (in Nb/Ti/VA)	Ti (in Nb/Ti/VA)	Pt (in Pt/Ti/VA)
Phase	Niob	Titan	Platin
Kristallgruppe	Im-3m	P63/mmc	Fm-3m
Strukturparameter			
a (Å)	3.2954 (6)	3.085 (11)	3.94146 (10)
c (Å)	-	4.81 (6)	-
Zellvolumen (Å ³)	35.788 (19)	39.6 (6)	61.23112 (18)
Kristallgröße (nm)	18.4 (11)	18 (5)	117.7 (36)
Kristalldichte (g cm ⁻³)	8.622 (5)	12.04 (17)	21.1615 (17)

Sowohl die Niob-Beschichtung als auch das Titan haben größtenteils metallische Eigenschaften und TiO₂- bzw. Nb₂O₅-Oxide konnten mit Hilfe von XRD nicht nachgewiesen werden. Die Oxidbildung der Oberflächen, vor allem aber die Bildung von TiO₂, gilt als einer der Hauptfaktoren für Degradation und Effizienzverlust [13]. Durch die Vermeidung von Oxidation könnten die guten elektronischen Eigenschaften des metallischen Titans langfristig beibehalten werden. Oberflächenbeschichtungen mit guten beziehungsweise besseren elektronischen Eigenschaften können somit nicht nur die Titanoxidbildung verhindern, sondern den Kontaktwiderstand an sich verringern. Platin [114,159] und Gold [160] sind in der PEM-Technologie oft verwendete Beschichtungsmaterialien, führen allerdings zu erhöhten Materialkosten. Abbildung 17 zeigt den anpressdruckabhängigen Kontaktwiderstand der Probenplättchen mit Niob-Beschichtung im Vergleich zur Titanbeschichtung. Die Oberflächenbeschichtung reduziert den Kontaktwiderstand um fast eine Größenordnung und bestätigt den positiven Einfluss von Niob auf die elektronischen Eigenschaften von Titan und dessen Oxide [161]. Die Platinbeschichtung reduziert den Kontaktwiderstand um fast drei Größenordnungen auf nahezu null und kann als Benchmark-Material betrachtet werden.

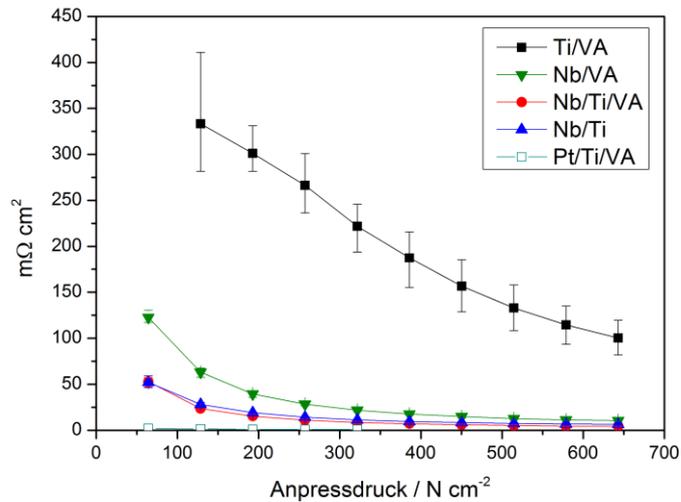


Abbildung 17: Anpressdruckabhängige Kontaktwiderstandsmessungen der Proben Ti/VA, Nb/VA, Nb/Ti, Nb/Ti/VA und Pt/Ti/VA

Diese positiven elektronischen Eigenschaften von Niob als Oberflächenmodifikation von titanbeschichteten Edelstahl-Bipolarplatten legitimieren eine tiefere und eingehende Untersuchung des Materials auf chemische Stabilität unter simulierten anodenseitigen PEM-Elektrolysebedingungen und daraus folgend die Verwendung im Feldtest unter realen Bedingungen.

5.2.2 Elektrochemische Charakterisierung

Dieses Kapitel konzentriert sich auf die elektrochemische Stabilität der Materialien unter simulierten anodenseitigen Elektrolysebedingungen. In sauerstoffgesättigter 0,5 molarer H₂SO₄-Lösung (pH ≈ 0) wurden die Proben 6 h bei 65 °C auf 2 V vs. RHE gehalten (chronoamperometrische Messung) und zuvor wie auch danach mit potentiodynamischen Messungen elektrochemisch charakterisiert.

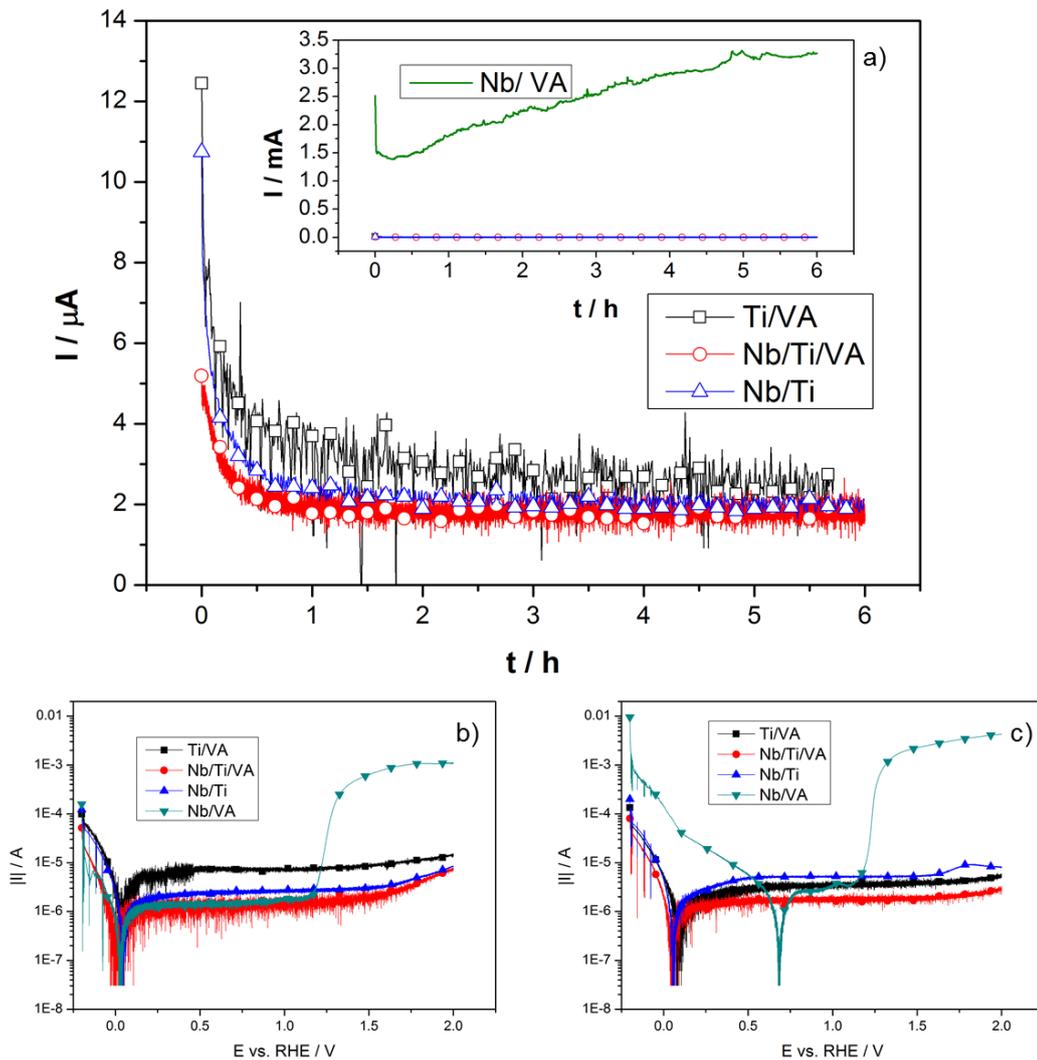


Abbildung 18: a) 6-stündige chronoamperometrische Messung bei 2 V vs. RHE, 65 °C und in O₂-gesättigter 0,5 molarer H₂SO₄-Lösung der Probenplättchen Ti/VA, Nb/Ti/VA und Nb/Ti; im Insert dieselbe Messung für Nb/VA mit angepasster Skala; b) Potentiodynamische Messung vor und c) nach dem AST unter denselben Bedingungen und einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 1 mV s⁻¹

Abbildung 18 a) zeigt die chronoamperometrische Messung, die unter diesen Bedingungen auch als beschleunigte Degradationsmessung (*accelerated stress test, AST*) bezeichnet werden kann, da die Bedingungen der Messung nur im direkten Kontakt mit der Elektrodenoberfläche vorherrschen, die Bipolarplatte allerdings im Regelfall einen gewissen Abstand zur Elektrode vorweist. Alle titanenthaltenden Probenplättchen zeigen ein vergleichbares Verhalten und nach einer anfänglichen Oberflächenoxidbildung pendelt sich der gemessene Strom bei ca. 2 μA ein. Im Gegensatz dazu weist Nb/VA im Insert von Abbildung 18 a) mit angepasster Skala einen stetig steigenden, drei Größenordnungen größeren Korrosionsstrom

auf. Während also die Referenzprobe Nb/Ti und die beiden VPS-titanbeschichteten Edelstähle nach einer gewissen Passivierungsphase stabile Bedingungen vorweisen, kann die PVD-Niob-Beschichtung allein das Edelstahlsubstrat vor Korrosion nicht schützen. Einen tieferen Einblick kann die potentiodynamische Charakterisierung der Probenplättchen vor und nach dem AST geben (Abbildung 18 b und c). Mit ihrer Hilfe können materialcharakteristische Korrosionsparameter wie Korrosionsstrom i_{corr} und Korrosionsspannung E_{corr} bestimmt werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Korrosionsstrom und Korrosionsspannung der Proben Nb/Ti/VA, Nb/Ti, Nb/VA und Ti/VA

Probe:	Vor dem AST		Nach dem AST	
	E_{corr}	$i_{\text{corr}} / 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$	E_{corr}	$i_{\text{corr}} / 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$
Nb/Ti/VA	-0,017	0,4	0,05	0,25
Nb/Ti	0,070	1,1	0,02	0,4
Nb/VA	-0,018	0,3	0,7	0,6
Ti/VA	0,019	6	0,07	0,5

Auffallend ist, dass Ti/VA vor dem AST einen deutlich höheren Korrosionsstrom von $6 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ aufweist als die Niob-beschichteten Proben. Dies deutet auf eine anfänglich dominierende TiO_{2-x} -Bildung hin, die mithilfe der Niob-Beschichtung verhindert werden kann. Im niedrigen Spannungsbereich ist die Oberflächenoxidierung dementsprechend die dominierende Oxidationsreaktion. Die Korrosionsspannung liegt bei allen Proben anfänglich bei ca. 0 V. Die Reduktionsreaktion bei Spannungen unter 0 V vs. RHE kann der Wasserstoffentwicklungsreaktion zugeordnet werden (Formel 19). Im Gegensatz zu allen anderen Proben, die stabiles, passives Verhalten auch bei hohen Spannungen $> 1,2 \text{ V}$ aufweisen, zeigt die Niob-beschichtete Edelstahlprobe eine für Edelstahl typische transpassive Welle bei circa $1,2 \text{ V}$ vs. RHE, die unter anderem der Bildung von Fe^{2+} und Fe^{3+} zugewiesen werden kann [162,163]. Dieses Verhalten bestätigt daher die Messung von Abbildung 18 a) (Insert), die bei 2 V einen klaren Korrosionsstrom aufweist. Die PVD-Niob-Beschichtung kann die Auflösung von Fe und Cr bei Spannungen von über $1,2 \text{ V}$ nicht verhindern und eignet sich bei den genannten Bedingungen nicht als alleinige Korrosionsschutzbeschichtung für Edelstahl. Des Weiteren kann ein Ansteigen der Korrosionsspannung von Nb/VA nach dem AST (Abbildung 18) auf ca. 700 mV beobachtet werden, während die anderen Proben ein unverändertes Verhalten zeigen. Die Verschiebung der Korrosionsspannung von Nb/VA zu höheren Spannungen entsteht durch zusätzliche Reduktionsreaktionen der oxidierten Edelstahlkomponen-

ten. Bei Spannungen unter 0 V dominiert weiterhin die Wasserstoffentwicklungsreaktion, was gut durch die verschiedenen Tafel-Steigungen beobachtet werden kann. Zusätzlich kann ein Anstieg des Korrosionsstroms im trans-passiven Bereich festgestellt werden, der sich durch die erhöhte elektrochemische Reaktionsfläche erklären lässt. REM-Aufnahmen von Nb/VA zeigen einen deutlichen Loch-Fraß in das Edelstahlsubstrat (Abbildung 19 d) und bestätigen die elektrochemischen Beobachtungen optisch.

5.2.3 Physikalische Charakterisierung nach dem AST

Um mögliche Materialveränderungen nach den elektrochemischen Charakterisierungen messen und quantifizieren sowie Aussagen über die elektrochemische Schutzwirkung der Beschichtungen hinaus treffen zu können, wurden die Proben nach dem AST mithilfe von REM, XPS und AFM charakterisiert und mit den unbenutzten Proben verglichen. Die REM-Aufnahmen sind im Einklang mit den Interpretationen der elektrochemischen Untersuchungen. Die Abbildung 19 a) und b) zeigen die Nb/Ti/VA-Beschichtung als Übersichtsbild beider Beschichtungen sowie die Vergrößerung im Bereich der Niob-Beschichtung. Nb/Ti zeigt optisch ebenfalls keine signifikanten Veränderungen nach dem AST wie Abbildung 19 c) zeigt. Im Gegensatz dazu ist für Nb/VA (Abbildung 19 d) deutlich Korrosion in Form von Loch-Fraß zu beobachten. Auch die vergrößerte Oberfläche, die zu höherem trans-passiven Strom führt, ist ersichtlich.

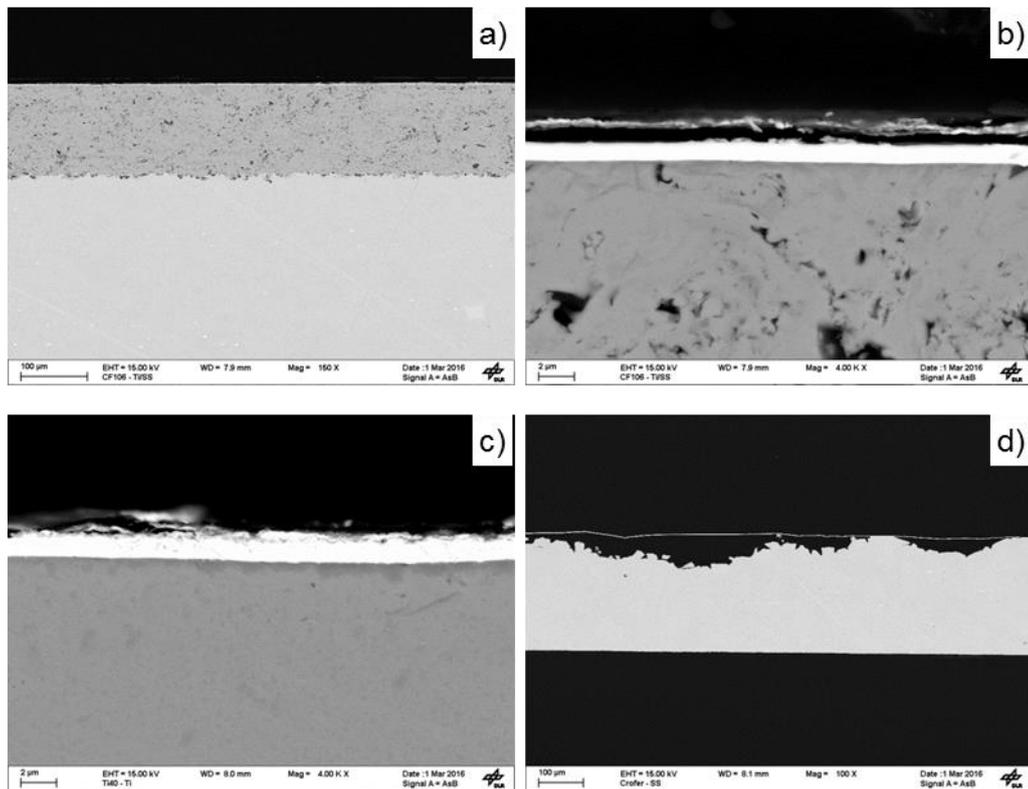


Abbildung 19: REM-Aufnahmen nach dem AST der Proben Nb/Ti/VA; a) niedrige Vergrößerung und b) hohe Vergrößerung, c) Nb/Ti und d) Nb/VA

Quantitative Aussagen zu den elektronischen Eigenschaften können mithilfe von AFM-Messungen gewonnen werden. Abbildung 20 zeigt exemplarisch die topografischen (links) und die gewonnenen elektronischen Daten (rechts) von Nb/VA und Nb/Ti/VA. Für alle titanenthaltenden, nicht korrodierten Proben sehen die Messungen ähnlich aus. Exemplarisch werden die Messungen von Nb/Ti/VA vor (c-d) und nach (e-f) dem AST sowie die Messungen nach dem AST der Nb/VA-Probe (a-b) dargestellt. Es zeigt sich, dass für die elektrochemisch stabilen Proben die quantitativ elektronisch leitende Fläche etwa konstant bleibt. Für Nb/VA können allerdings auch mit AFM große, nichtleitende Flächen beobachtet werden, die dem Loch-Fraß zugeordnet werden können. Bandlückenmessungen der Probe Nb/Ti/VA zeigen allerdings ein Ansteigen von 1,3 auf 2,2 eV und deuten auf qualitativ veränderte elektronische Eigenschaften der Beschichtung hin.

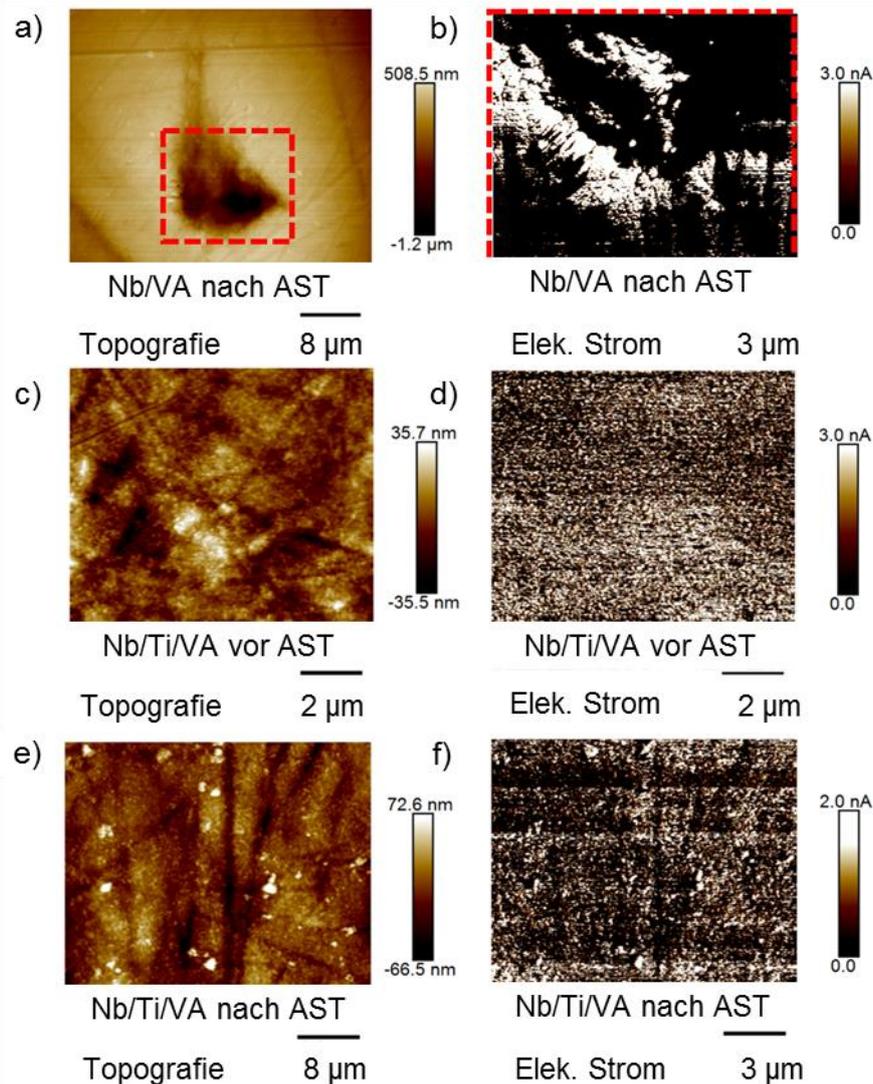


Abbildung 20: links: Topografische AFM-Messungen; rechts: Quantitative Leitfähigkeitsmessung durch eine PtIr-AFM-Spitze der Proben Nb/VA (a und b) und Nb/Ti/VA vor (c und d) und nach (e und f) dem AST

XPS erlaubt die Analyse von Materialänderungen nach dem AST. Auch in diesem Fall sind die Messergebnisse der analysierten Proben sehr ähnlich. Nb/Ti/VA wird als Beispiel verwendet. Abbildung 21 a) stellt den Verlauf der Peak-Fläche der Nb3d- und der Ti2p-Banden über die verwendete Ionendosis dar, die als Tiefenangabe der nicht kalibrierten Tiefenprofilmessung fungiert. Bei beiden, vor und nach dem AST, ist der Verlauf vergleichbar. Der Verlauf der Nb3d-Bande steigt kontinuierlich an, bis sie bei einer Ionendosis von ca. 8 mC cm^{-2} stark abfällt. Die Ti2p-Kurve liegt bis zu der genannten Ionendosis bei 0 und steigt mit dem Abfall des Nb3d-Verlaufs negativ korrelierend an. Nach ca. 8 mC cm^{-2} ist die Niob-Beschichtung demnach abgetragen und die darunterliegende Titanbeschichtung wird gemessen. Bis zu diesem Punkt steigt also der Niob-Anteil. Abbildung 21 c) zeigt den Vergleich

des Titanspektrums vor und nach dem AST, die keine signifikante Veränderung darstellt. Die diesbezügliche Hauptaussage ist das Fehlen von Titanoxiden unterhalb der Niob-Beschichtung für alle vermessenen Proben im analysierten Bindungsenergiebereich zwischen 545 und 460 eV [164].

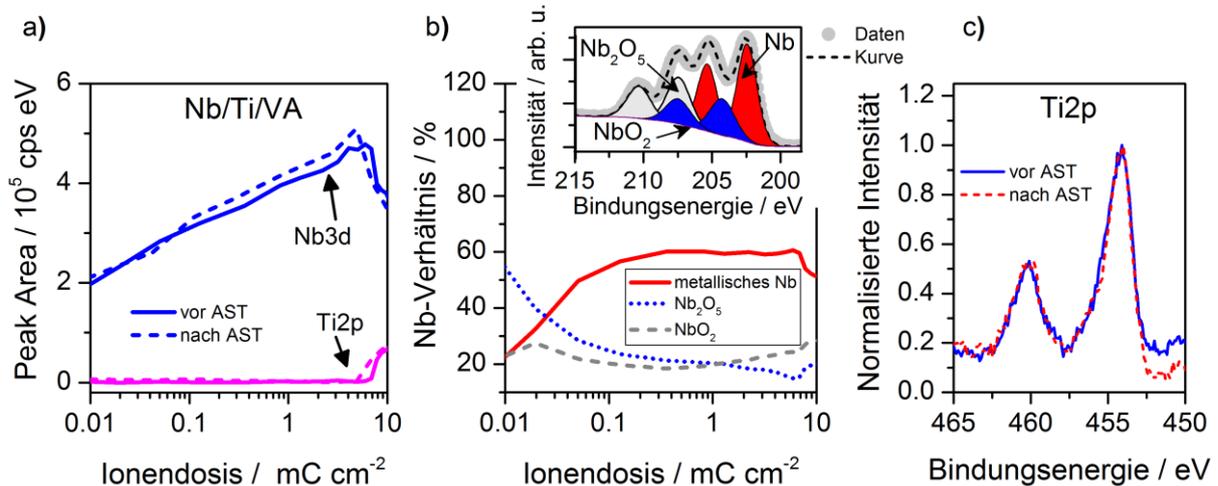


Abbildung 21: XPS-Tiefenprofile von Nb/Ti/VA; a) Änderung der Peak-Fläche von Nb3d und Ti2p über Ar⁺ Ionendosis; b) Niob-Zusammensetzung über Ionendosis (Insert: exemplarische Analyse der Zusammensetzung bei der Ionendosis von 0,05 mC cm⁻²) und c) Ti2p-Spektrum der Probe bei einer Ionendosis von ~7-8 mC cm⁻² vor und nach AST

Das XPS-Spektrum der Nb3d-Bande kann unter der Berücksichtigung der drei Spezies Nb, NbO₂ und Nb₂O₅ aufgeschlüsselt werden. Die Auswertung wurde mithilfe der Niederenergiebanden (Nb3d_{5/2}) bei Bindungsenergien von 202,6, 204,4 und 207,5 eV durchgeführt (siehe Abbildung 21 b) [164–166]. Etwas detaillierter zeigt Abbildung 22 die Aufschlüsselung der Spezies vor und nach dem AST (a und b) sowie die analytische Auswertung der relativen Oxiddicke und das Verhältnis zwischen Metall und Oxiden. An der Oberfläche ist die Konzentration von metallischem Nb nahe null und Nb₂O₅ dominiert das Spektrum, sowohl vor als auch nach dem AST. Mit steigender Ionendosis und somit größerer Eindringtiefe in die Niob-Schicht, steigt der metallische Anteil stetig. Auch der Anteil des semileitenden NbO₂ erhöht sich, bleibt allerdings auf niedrigem Niveau von ca. 20 %. Nach dem AST ist ein deutlicher Trend hin zu einer dickeren Nb₂O₅-Schicht zu beobachten. Die Auswertung in Abbildung 22 c) bestätigt dies mit dem Anstieg des Verhältnisses der relativen Oxiddicken von 0,25 auf 1,5 %. Auch das Verhältnis von Metall zu Oxiden sinkt leicht. Die logarithmische Skala in Abbildung 22 a) und b) sowie der klar erkennbare Anstieg der Oxidschichtdicken täuschen allerdings etwas darüber hinweg, dass diese sehr dünn im Verhältnis zur Gesamtdicke sind.

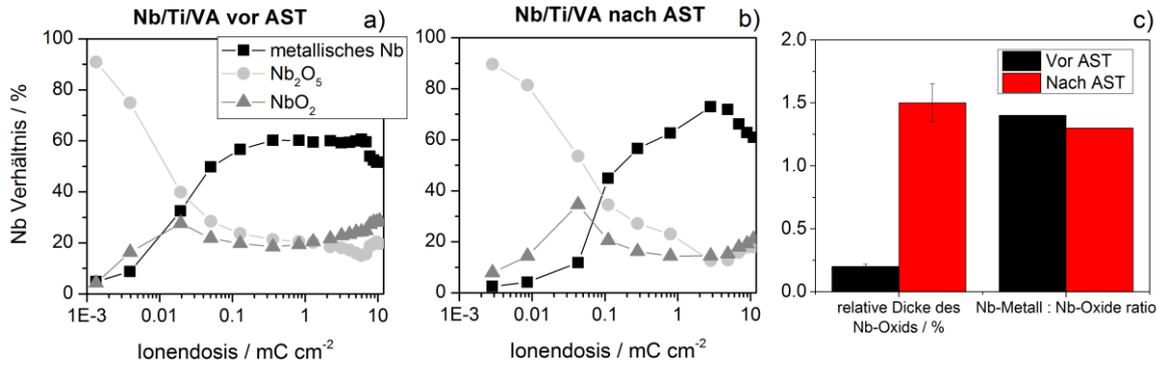


Abbildung 22: Tiefenprofile vor (a) und nach (b) dem AST der Probe Nb/Ti/VA mit Aufschlüsselung der Spezies und c) graphische Darstellung des Metall/Oxid-Verhältnisses und die prozentuale relative Dicke der Oxidschicht

Es zeigt sich in der Charakterisierung der Probenplättchen vor und nach den elektrochemischen Messungen eine deutliche Veränderung in den chemischen und elektronischen Zusammensetzungen beziehungsweise Eigenschaften. Eindeutig ist, dass die VPS-Titanbeschichtung das Edelstahlsubstrat gegen Korrosion bei hohen Spannungen und stark oxidativen Bedingungen schützt und die PVD-Niob-Beschichtung allein dazu nicht in der Lage ist. Allerdings hat die Oberflächenbehandlung mit Niob einen positiven Effekt auf die elektronische Leitfähigkeit der Proben. Diese ändern sich wie erwartet während des ASTs und es bilden sich Niob-Oxide. Niob-Oxide gelten als gefragte und stabile Materialien und werden mit steigender Tendenz als Katalysatoren, in Biomaterialien, für Sensoren, in der Mikroelektronik und in der Optik eingesetzt. Stabile Oxide sind Niobmonoxid (NbO , leitfähig), Niobdioxid (NbO_2 , Halbleiter) und Niobpentaoxid (Nb_2O_5 , isolierend) und haben stark unterschiedliche elektronische Eigenschaften. Es liegt daher nahe, dass mit steigendem Anteil von Nb_2O_5 die elektronischen Eigenschaften leiden. Allerdings ist es wahrscheinlich, dass metastabile Oxide (NbO_x) mit Stöchiometrien im Bereich $0 < x < 1$ und $2,0 < x < 2,5$ sowie polymorphe Modifikationen die Komplexität der sich bildenden Oxide erhöhen [167]. Konkret wird von einer großen Anzahl von Fehlstellungen im Nb_2O_5 in saurer Umgebung berichtet, die n-type halbleitende Eigenschaften ausbildet [168]. Zusammengefasst ist die sich bildende Niob-Oxidschicht im Vergleich zu TiO_2 weit komplexer aufgebaut, aber ebenfalls stabil in korrosiver Umgebung und zeigt verbesserte elektronische Eigenschaften und eignet sich somit sehr gut für eine anodenseitige Beschichtung der Bipolarplatten.

5.2.4 PEM-Elektrolysetests

Sowohl die elektrochemische als auch die physikalische Charakterisierung hat die Korrosionsstabilität der VPS-Beschichtung und die positiven elektronischen Eigenschaften der Niob-Modifikation unter Beweis gestellt. In diesem Abschnitt wird die Funktionstauglichkeit der Beschichtung im PEM-Elektrolysebetrieb, also in realer Umgebung getestet. Hierfür wurde ein 8-Zellen „short stack“ mit in Tabelle 2 gelisteter Zusammenstellung im Hylyzer, dem kommerziell verfügbaren Elektrolyseur von Hydrogenics, vermessen (siehe Kap. 4.3.3). Als Referenzzelle dient die kommerziell vertriebene E92 Technologie von Hydrogenics. Aufgrund von Schwierigkeiten beim Zusammenbau – wie in Kapitel 5.1.5 erwähnt – mussten zwei der E 300 MEAs von Greenerity durch E 400 ersetzt werden. Dies lässt einen direkten Leistungsvergleich nicht zu, Tendenzen können allerdings erkannt werden. Auf die Untersuchung der Stabilität haben die unterschiedlichen MEA-Technologien im gemessenen Zeitraum keinen Einfluss. Abbildung 23 stellt die U-I-Kennlinien vor dem Langzeittest und nach der Initialisierungsphase der Zellen 1–8 dar. Im Hinblick auf andere Messungen der 92E Zelltechnologie (siehe Kapitel 8.2) ist die Effizienz der Referenzzellen sehr niedrig, weshalb die Leistungsfähigkeit der Beschichtungen nicht mit der Literatur, sondern mit den Referenzzellen verglichen wird. Es fällt unter anderem auf, dass nicht die Anodenbeschichtung, sondern die Kathodenbeschichtung einen klaren Trend aufweist. Die Referenzzellen, die ebenfalls eine Oberflächenmodifikation besitzen, und alle Beschichtungen mit kathodenseitiger Edelmetallbeschichtung (Zelle 1, 2, 3, 6 und 7; Zellkategorie 1) zeigen eine signifikant geringere Zellspannung auf als die drei Zellen (4, 5 und 8; Zellkategorie 2) mit kathodenseitiger Übergangsmetallbeschichtung (Nb und Ti). Die Beobachtungen können auch direkt mit den EIS-Messungen (Abbildung 23 b) bestätigt werden, die für eben diese drei Zellen einen signifikanten Anstieg des ohmschen Widerstands (hochfrequenter X-Achsen-Schnittpunkt) von bis zu $250 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ zeigen. Verglichen mit den anderen Zellen der Kategorie 1 besitzt Zelle 3 als einzige Zelle eine Titanoberfläche auf der Anodenseite. Titanoberflächen verfügen bei ICR-Messungen über einen erhöhten Kontaktwiderstand. Dieser erhöhte Kontaktwiderstand wird anhand von Zelle 3 im Stack deutlich, da diese Zelle mit ca. $570 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ den höchsten ohmschen Widerstand aller Zellen der Kategorie 1 aufzeigt.

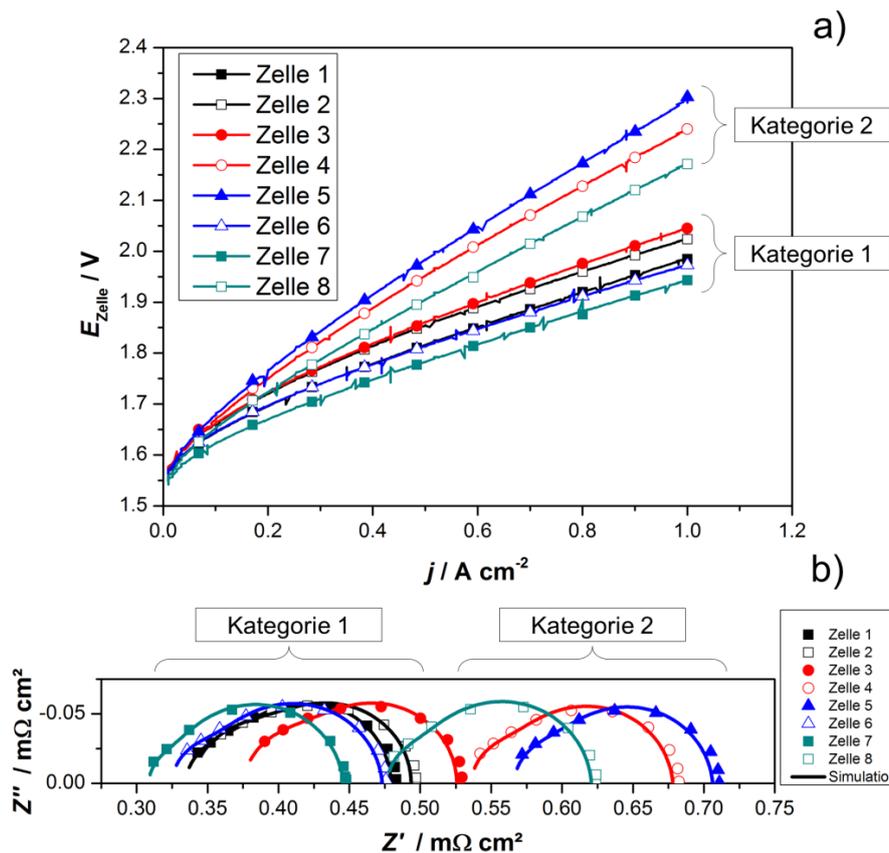


Abbildung 23: a) U-I-Kennlinien der Zellen 1-8 mit der Zusammenstellung aus Tabelle 2 bei 39 °C und $4 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ nach der Initialisierung und vor dem Langzeittest; b) EIS-Messdaten (Zeichen) und Simulation (Striche) bei konstantem Strom von 20 A, 3 A Amplitude und 26,5 °C

Die Messungen aus Abbildung 23 zeigen auch, dass Zelle 7 mit der anodenseitigen Nb/Ti- und kathodenseitigen Pt/Ti-Beschichtung die geringste Spannung und damit die beste Leistung liefert. Durch die Nutzung der E 400 MEA-Technologie kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die Verbesserung auch teilweise durch die MEA hervorgerufen wird. Eine signifikante Reduktion des Aktivitätswiderstands kann nicht festgestellt werden. Verbesserungen im ohmschen Widerstand können jedoch auch durch eine optimierte Elektrode beziehungsweise MEA hervorgerufen werden [23].

Die Langzeitstabilität aller Beschichtungen wurde durch einen 1000 h Test untersucht. Auch in Abbildung 24 lässt sich ein klarer Unterschied der Leistung zwischen den Zellen der Kategorie 1 und 2 erkennen. Interessant ist der Anstieg der Spannung der Zellen der Kategorie 2 nach circa 50 Stunden im Stillstand ohne Gasproduktion. Nur die Zellen mit kathodenseitiger Übergangsmetallbeschichtung verschlechtern ihre Leistung nach Stillstand, während die Zellen der Kategorie 1 dem Trend sinkender Spannung weiter folgen. Die Verbesserung

der Zellspannung über die Zeit wird in Kapitel 8.2 näher beschrieben, deutet zusammengefasst aber auf verbessertes Kontaktverhalten der Elektrode selbst und zum Stromkollektor sowie auf verbesserte Ionenleitfähigkeit der Membran hin.

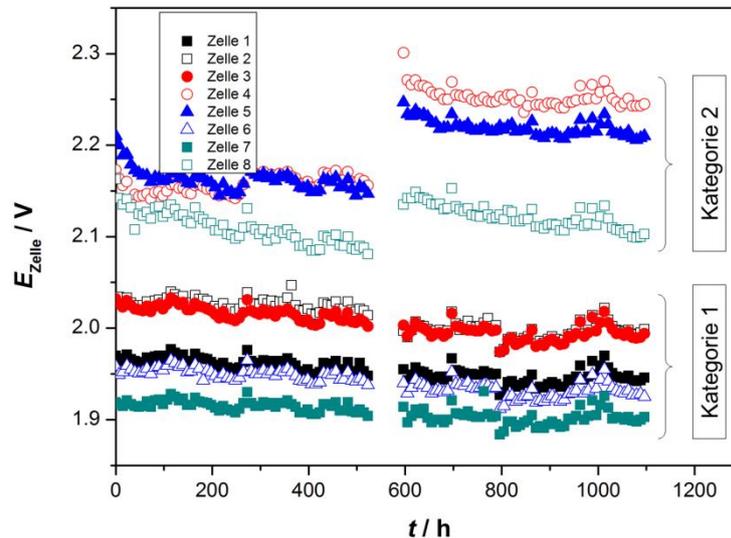


Abbildung 24: Langzeittest über 1000 h bei 1 A cm^{-2} , 39 °C und 7 bar

Kathodenseitig sind Übergangsmetalle und im spezifischen Ti und Nb daher nicht von Vorteil. Dies kann an der vergleichsweise hohen Anfälligkeit der Materialien gegenüber Wasserstoff-Versprödung [169–172] und im Fall von Niob an der Bildung instabiler Hydrate liegen [173]. Bei Stillstand diffundiert Sauerstoff durch die Membran von der Anodenseite zur Kathodenseite und oxidiert das versprödete Material. Auch galvanische Vorgänge zwischen Edelmetallen und Übergangsmetallen in der wassergefluteten Zelle können zu Oxidschichtbildung führen. Die Oxidschicht verschlechtert das elektronische Verhalten, vor allem im Kontakt zu dem Kohlenstoffpapier, das als kathodenseitiger Stromkollektor verwendet wurde.

Die Analyse der Charakterisierung des Stacks nach dem Langzeittest bestätigt die Untersuchungen der unterschiedlichen Oberflächen und Beschichtungen. So sticht Zelle 4 im Besonderen heraus, welche auf beiden Seiten (Anode und Kathode) Titan als Kontaktfläche zum Stromkollektor aufweist. Zelle 4 hat die höchste Spannung nach dem 1.000 stündigen Langzeittest und zeigt auch den größten Anstieg des ohmschen Widerstands von mehr als $240 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf $780 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Dies deutet auf die erwartete Bildung einer passivierenden

Oxidschicht auf der Anoden- und der Kathodenseite hin. Zelle 5, welche nur kathodenseitig titanbeschichtet ist, anodenseitig allerdings mit Platin modifiziert wurde, zeigt einen weniger starken Anstieg des ohmschen Widerstands und eine relativ konstante Zellspannung der Kennlinie nach und vor dem 1000 h Test. Es lässt sich also ein degradationsanfälliges Verhalten von Titan auf der Anoden- wie auch auf der Kathodenseite erkennen. Zelle 8, die beidseitig Niob als Kontaktfläche verwendet, weist zwar auch einen in Abbildung 24 dargestellten Spannungssprung nach der Abschaltung auf, dieser regeneriert sich allerdings nach den zweiten 500 h wieder. Spannung wie auch ohmscher Widerstand steigen dabei nur gering. Die Zellen der Kategorie 1 zeigen durchgängig eine sich verbessernde Leistung durch Verringerung der Zellspannung, einhergehend mit sinkendem ohmschem Widerstand.

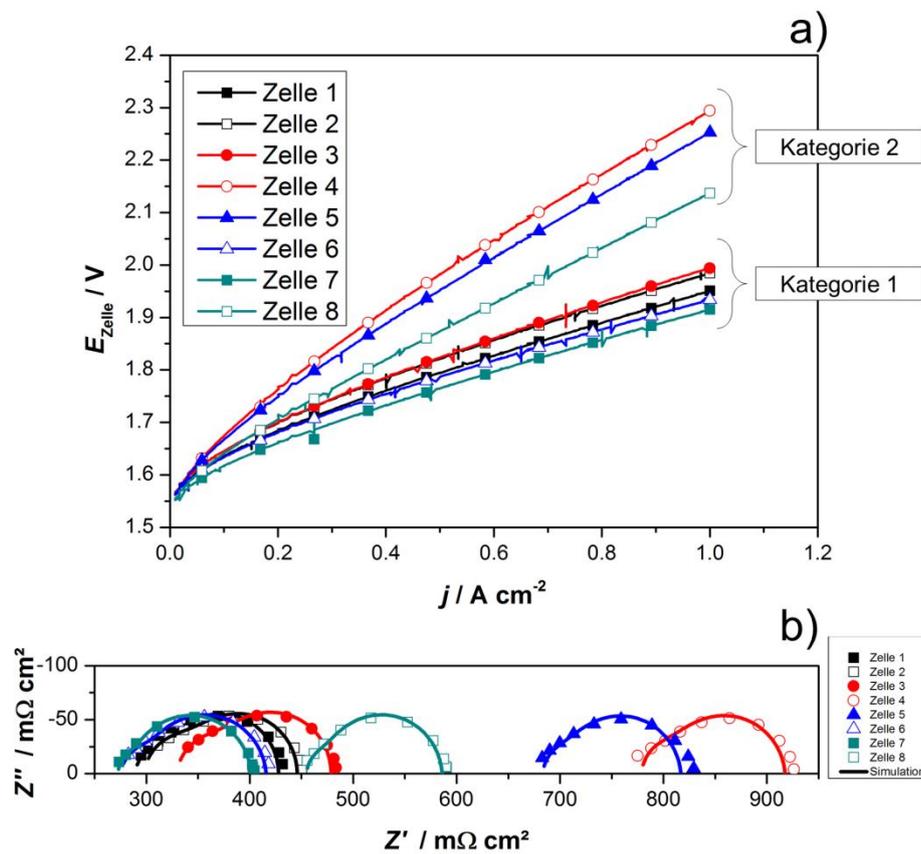


Abbildung 25: a) U-I-Kennlinien der Zellen 1-8 mit der Zusammenstellung aus Tabelle 1 bei $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $4\text{ mA cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ nach 1000 h Langzeittest; b) EIS-Messdaten (Zeichen) und Anpassung (Striche) bei konstantem Strom von 20 A, 3 A Amplitude

5.2.5 Post mortem-Analyse

Für die *Post mortem*-Analyse der Bipolarplatten nach dem 1000 h Langzeitstabilitätstest wurden erneute ICR-Messungen durchgeführt sowie REM-Aufnahmen produziert und das Ionenaustauschharz mittels XPS analysiert, um die akkumulierten Ionen des Anodenkreislaufs zu bestimmen.

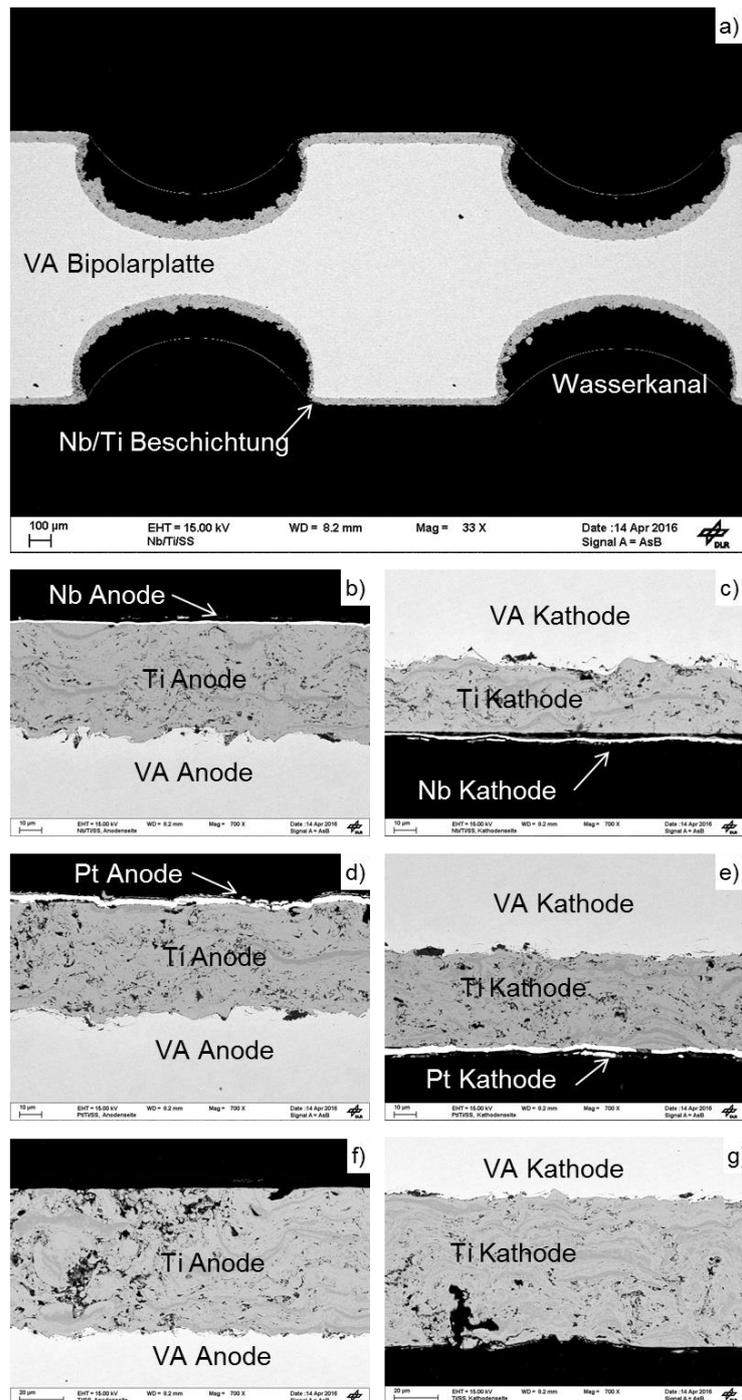


Abbildung 26: REM-Aufnahmen der Proben Nb/Ti/VA (a, b, c), Pt/Ti/VA (d, e) und Ti/VA (f und g) nach 1000 h Langzeitstest; Links Detailabbildung der Anode und rechts der Kathode

Abbildung 26 zeigt die *Post mortem*-Analyse der Bipolarplatten Nb/Ti/VA, Pt/Ti/VA und Ti/VA via REM-Aufnahmen nach den 1000 h Langzeitmessungen. Alle Beschichtungen haben gemein, dass der Edelstahl nicht angegriffen ist und die Titanbeschichtung optisch keinen Unterschied zu den Aufnahmen aus Abbildung 16 darstellt. Es bestätigt sich daher die Korrosionsschutzwirkung der Titanbeschichtung auch im Feldtest. XPS-Vermessungen des Ionenaustauschers und die Elementaranalyse der Spektren untermauern diese Aussage, da keine edelstahlrelevanten Elemente mit Ausnahme eines vernachlässigbaren Anteils von Fe gefunden werden konnten. Die sehr geringen Anteile können auch durch Speisewasser in das System gelangt sein, da die Korrosion von Edelstahl 316L mit DI Wasser unwahrscheinlich ist [174].

Tabelle 5: Elementanalyse der XPS-Messungen des Ionenaustauschharzes vor und nach dem Langzeittest

Element	frisch [wt%]	genutzt [wt%]
O	10.9	18.5
C	79.6	72.9
S	7.2	6.2
Si	0	1.8
Fe	0	0.1
Ti	0	0.3
Ir	0	0.2
N	2.4	-

Unterschiede können allerdings in der Oberflächenbeschichtung von Platin und Niob beobachtet werden. Anodenseitig liegt die PVD-Beschichtung unverändert auf der VPS-Titanbeschichtung auf und bedeckt die gesamte Oberfläche. Kathodenseitig kann dies ebenfalls für die Platinbeschichtung beobachtet werden, während sich die PVD-Niob-Beschichtung allerdings von der Titanbeschichtung löste. Mechanische Spannungen während der Wasserstoff-Versprödung von Niob könnten das Material volumetrisch vergrößert haben, was zu Delaminierungsvorgängen geführt haben könnte. Dies bewirkt nicht nur eine Verschlechterung der elektronischen Eigenschaften des Niobs, sondern kann auch die Oxidation des darunter befindlichen Titans zur Folge haben.

Die elektronischen Eigenschaften nach dem 1000 h Langzeittest werden in Abbildung 27 dargestellt. Zur Detektion des negativen Einflusses der Oberflächenoxide der Anoden- und Kathodenseite wurden die Oberflächen nacheinander poliert und die Differenz von der oxidierten Ursprungsmessung subtrahiert.

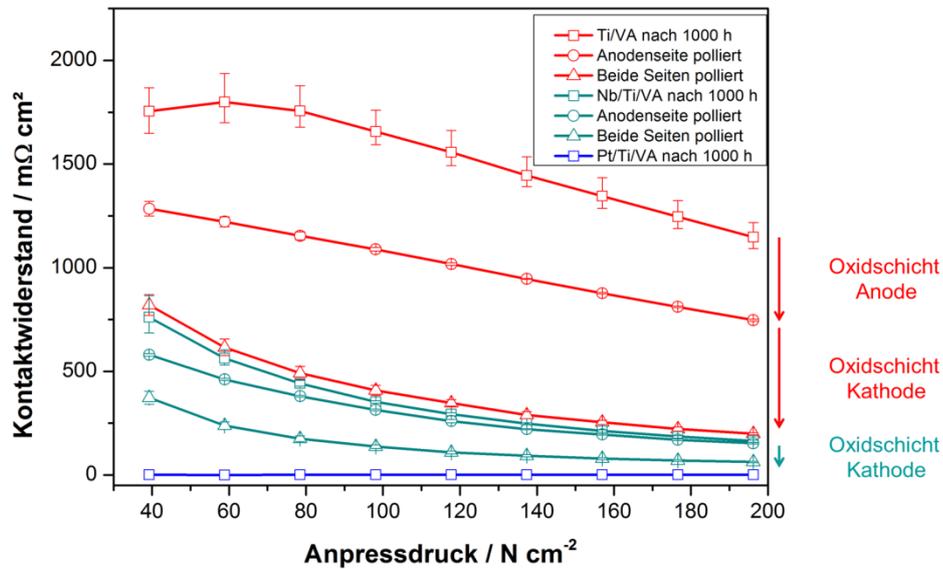


Abbildung 27: ICR-Messungen der Bipolarplatten Nb/Ti/VA, Pt/Ti/VA und Ti/VA nach 1000 h Langzeitstabilitätsmessung. Oberflächen wurden poliert, um den Einfluss der Oberflächenoxide auf den Kontaktwiderstand zu detektieren.

Die Platinbeschichtung zeigt selbst nach den 1000 h keine Veränderung und besitzt mit 1-2 mΩ cm² einen vernachlässigbaren Kontaktwiderstand. Platin ist daher als Oberflächenmodifikation der Bipolarplatten sowohl anoden- als auch kathodenseitig optimal geeignet und weist weder elektrisch noch optisch Degradationseinflüsse auf. Ti/VA resultiert im polierten Zustand verglichen mit den ICR-Messungen in Abbildung 17 in einem ähnlichen Kontaktwiderstand, was ebenfalls darauf hindeutet, dass die Oxidation der Beschichtung nur an der Oberfläche stattfindet. Interessant ist, dass der Einfluss der elektronischen Eigenschaften auf der Kathodenseite größer ist als auf der Anodenseite. Bei 120 N cm⁻², dem tatsächlichen Anpressdruck des Elektrolyseurs, sinkt der Kontaktwiderstand der Kathodenseite um 670 mΩ cm², der der Anodenseite allerdings lediglich um 540 mΩ cm². Die Verbindung von Wasserstoff-Versprödung und Oxidation auf der Kathodenseite erhöht die Degradation der Titanbeschichtung auf der Kathodenseite. Ein ähnlicher Trend ist bei Nb/Ti/VA zu beobachten. Anodenseitig ist der Einfluss der Oxidschicht auf die elektronischen Eigenschaften der Bipolarplatte nur gering, kathodenseitig ist er allerdings 4,5-Mal so stark. Nach dem Polieren erreicht der Kontaktwiderstand der Nb/Ti/VA-Bipolarplatte nicht exakt den Wert, der in Abbildung 17 gemessen wurde. Dies kann an der partiellen Oxidation des Titans unterhalb der delaminierten Niob-Beschichtung liegen.

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die oxidativen Bedingungen an der Anodenseite der PEM-Elektrolyse erfordern eine Korrosionsschutzschicht, wenn die derzeitigen Titanplatten durch Edelstahlplatten ersetzt werden sollen. Das Kapitel beschreibt die Herstellung sowie die physikalische und elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Beschichtungen. Alle genannten Beschichtungen basieren auf einer Korrosionsschutzschicht aus Titan, hergestellt durch VPS, sowie auf Oberflächenmodifikationen mithilfe von PVD-Beschichtungstechnologie aus Niob oder Platin. XPS, REM und elektrochemische Messungen bestätigen eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung der VPS-Beschichtung unter simulierten und realen PEM-Elektrolyse-Bedingungen. ICR-Messungen zeigen allerdings, dass zur Reduktion des Kontaktwiderstands und zur Vorbeugung von Oxidbildung eine Oberflächenmodifikation hilfreich ist. Platin wie auch Niob sind in der Lage, den Kontaktwiderstand signifikant zu senken und somit bedeutende Effizienzverbesserungen zu erreichen. Kathodenseitig ist Titan, aber auch Niob anfällig gegenüber Wasserstoff-Versprödung, welche sich in Verbindung mit Oxidationsvorgängen durch erhöhten ohmschen Widerstand und Zellspannung bemerkbar macht. Platin verhindert die kathodenseitige Oxidation der Bipolarplatte, erhöht allerdings die Materialkosten. Die Überlegung, die kathodenseitige Beschichtung im Ganzen einzusparen, ist deshalb interessant, da Edelstahl ein Standardmaterial für die Handhabung von Wasserstoff ist [175,176] und bei den an der kathodenseitig vorherrschenden Spannungsniveaus stabiles Verhalten zeigt [177]. Anodenseitig eignet sich Niob wiederum sehr gut zur Oberflächenmodifikation.

Eine kostenoptimierte Variante einer Korrosionsschutzbeschichtung für Edelstahl an der Anodenseite der Bipolarplatte mit verbesserten elektronischen Oberflächeneigenschaften könnte die direkte VPS-Beschichtung von Niob versprechen. Titan kann aufgrund unterschiedlicher Materialeigenschaften für den Sprühvorgang der VPS-Technologie nicht direkt durch Niob ersetzt werden, ohne Produktionsparameter wie Plasmaenthalpie, Düsen geschwindigkeit, Partikelgröße oder Trägermaterialabstand entsprechend anzupassen. Erste noch nicht optimierte Niob-Beschichtungen durch VPS auf Edelstahl-Bipolarplatten zeigen allerdings vielversprechende Ergebnisse, deren Langzeitstabilität derzeit in einem 20.000 h Test evaluiert wird. Es scheint, als könne dieser Lösungsansatz den ohmschen Widerstand auch gegenüber Nb/Ti/VA weiter reduzieren, sodass die VPS-Niob-Beschichtung einen optimierten Lösungsansatz für eine kostengünstige, effiziente und langzeitstabile Bipolarplatte darstellt (Abbildung A 3, Anhang).

6 *Stromkollektoren*

Die hier präsentierten Arbeiten über die Entwicklung, Charakterisierung und Auswertung multifunktionaler poröser Stromkollektoren durch die VPS-Beschichtungstechnologie basieren auf den Vorarbeiten und Ergebnissen der Entwicklung von makroporösen Oberflächenbeschichtungen (MPL) für gesinterte Titanplatten in Funktion als anodenseitige Stromkollektoren der PEM-Elektrolyse. Ein kostenoptimierter, stabiler und hocheffizienter Stromkollektor hat einen enormen Einfluss auf Kosten und Effizienz der PEM-Elektrolyse. Die Stromkollektoren können je nach Stackdesign bis zu 43 % der Stack-Kosten aktueller PEM-Elektrolyseure dominieren [10]. Die hier präsentierten Strukturen ermöglichen nicht nur die Senkung der Produktionskosten, sondern auch die Effizienzoptimierung durch verbesserte Parametrisierung der Porositätseigenschaften.

Die Ergebnisse dieses Kapitels konnten im Laufe der Arbeit in referierten wissenschaftlichen Fachmagazinen veröffentlicht werden.⁹

6.1 *Experimentelles und Methode*

Die in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen bezüglich Weiterentwicklungen von Stromkollektoren werden in zwei Abschnitte geteilt. Dabei wird zwischen der makroporösen Oberflächenbeschichtung auf kommerziellen Titansintermetallen (MPL) und den selbsthergestellten freistehenden Stromkollektoren unterschieden.

6.1.1 *VPS-Beschichtung*

Die Technologie des Vakuumplasmaspritzverfahrens (VPS) wurde in Kapitel 4.4.1 beschrieben. Zwei grundlegende Ansätze sind dabei zu beachten. Zum einen kann das Material auf eine Trägersubstanz, konkret poröse Titansinterfilter (SIKA-T 10, GKN Sinter Metals), aufgebracht und somit Oberflächeneigenschaften dieser Trägersubstanz beeinflussen. Dies war bei der Herstellung von makroporösen Oberflächenmodifikationen (MPL) der Fall. Zum anderen basiert der zweite Ansatz darauf, selbsttragende Schichten herzustellen, die von der

⁹ P. Lettenmeier, S. Kolb, F. Burggraf, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Towards developing a backing layer for proton exchange membrane electrolyzers, J. Power Sources. 311 (2016) 153–158.

P. Lettenmeier, S. Kolb, N. Sata, A. Fallisch, L. Zielke, S. Thiele, A. S. Gago, K. A. Friedrich, Comprehensive investigation of novel pore-graded gas diffusion layers for high-performance and cost-effective proton exchange membrane electrolyzers. Energy Environ. Sci. 10, (2017) 2521-2533.

Trägersubstanz wieder entfernt werden. Für diese zweite Trägersubstanz wurde im konkreten Fall gewöhnlicher Baustahl gewählt. Dieser hatte den Vorteil, dass er sich mithilfe von 0,5 molarer H_2SO_4 -Lösung von der eigentlichen Beschichtung lösen ließ, und somit selbsttragende Schichten hergestellt werden konnten. Für die Beschichtungen wurden zwei unterschiedliche Titanpulver Grad 1 Ti45 (grain size < 45 μm , TLS Technik Spezialpulver, Abkürzungszeichen S) und größere Partikel Grad 1 Ti125 (grain size < 125 μm , TLS Technik Spezialpulver, Abkürzungszeichen L) verwendet. Die Trägersubstanz wurde vor der Beschichtung auf 250 °C vorgewärmt und die Kammer der VPS-Anlage auf einen Druck von 50 mbar abgepumpt, um eine Oxidation der Titanpartikel während des Sprühvorgangs zu vermeiden. Mittels Variation des Substratabstands, der Düsengeschwindigkeit und der richtigen Wahl der Plasmaenthalpie durch die geeignete Zusammensetzung der verwendeten Plasmagase N_2 , Ar und H_2 konnten die Eigenschaften der Beschichtung kontrolliert werden. Eine Zusammenstellung der verwendeten Parameter für die einzelnen Beschichtungen ist in Tabelle 6 dargestellt. Die Beschichtungsbezeichnung steht im Allgemeinen für die Anzahl der Düsendurchgänge, der Anzahl, wie oft das Plasma über die Probe geführt wurde. 16L+8S und 32L+8S bestehen aus zwei Schichttypen, wobei die Ti45-Partikel durch die „+8S“ repräsentiert werden und immer auf die Ti125-Schicht gespritzt wurden.

Tabelle 6: Zusammenstellung der Beschichtungsparameter und der verwendeten Partikelgrößen

Nomenklatur	Schichtanzahl: Ti125 (125 μm)	Schichtanzahl: Ti45 (45 μm)	XY Geschwindigkeit [$mm s^{-1}$]	Enthalpie [$MJ kg^{-1}$]
16S	-	16	350	12,5
32S	-	32	350	12,5
16L+8S	16	8	350	21,27/12,5
32L+8S	32	8	350	21,27/12,5
MPL	-	2	500	21,27

6.1.2 Physikalische Charakterisierung

Zur Analyse von Porosität, Rauheit und Porengröße der MPL erfolgten REM-Aufnahmen durch das SEM Zeiss ULTRA plus mit Ladungskompensation. Der Arbeitsabstand war 8,4 mm und die Beschleunigungsspannung 15 kV.

Die Porosität der selbsttragenden Schichten wurde mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie (mercury intrusion porosimetry, Pascal 140/240, Thermo Scientific) und einem Druck bis 200

MPa ermittelt. Das Volumen der Proben lag zwischen 100-200 mm³. Die Proben wurden über Nacht bei 100 °C im Ofen getrocknet.

Computertomographische Vermessungen fanden mithilfe des Multiscale X-ray Nanotomograph Skyscan 2211 von Bruker statt. Diese erfolgten in Freiburg am Fraunhofer ISE. Die Proben hatten ein Volumen von ca. 1 mm³, die Beschleunigungsspannung lag bei 70 kV und die Voxelgröße, zusammengesetzt aus Messvolumen und Pixelzahl, lag bei 1x1x1 µm³. Für die Analyse und die Parameterberechnung wurde die 3D-Rekonstruktion weitestgehend von Artefakten durch Kontrastnormierung befreit. Durch visuelle Beurteilung wurde eine Schwelle bestimmt, welche Merkmale kleiner als 2x2x2 Voxels entfernt, da sie wahrscheinlich dem Bildrauschen zugeordnet werden können. Dies erfolgte mittels des kommerziell verfügbaren Programms ImageJ. Die Berechnung der Gewundenheit (Tortuosität) sowie der Kapillardruckkurven wurde mit dem kommerziellen Programm GeoDict durchgeführt. Mit einem programmierten Matlab Code und der Methode von Delerue et al. wurde die Porengrößenverteilung bestimmt [178]. Die Simulation sowie die 3D Rekonstruktion wurde im IMTEK in Freiburg durchgeführt.

6.1.3 Zelltests

Zelltests wurden in zwei unterschiedlichen Konfigurationen vermessen. In kommerziellen Systemen scheinen sich derzeit zwei unterschiedliche Zelldesigns durchzusetzen (Kapitel 0). Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Verwendung von Flow-Fields oder funktionalen Stromkollektoren. Die Wasserverteilung und der Gasabtransport werden in der einen Zelltechnologie hauptsächlich durch das in der Bipolarplatte integrierte Strömungsfeld übernommen. Die zweite sich durchsetzende Technologie verwendet reine Separatoren: Die fluiddynamischen Funktionen werden dabei vom Stromkollektor übernommen, der oft entsprechend funktionaler und geometrisch dicker ausfällt. Die beiden verwendeten Konfigurationen sind schematisch in Abbildung 28 dargestellt.

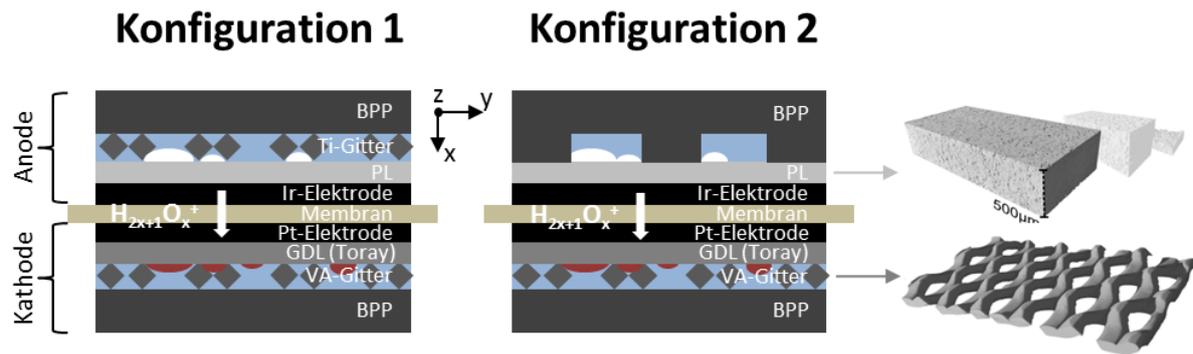


Abbildung 28: Schematische Zellkonfigurationen

Konfiguration 1 bestand aus zwei unstrukturierten Edelstahlplatten (316L), wobei die Anodenseite mit Titan Grad 1 beschichtet wurde, um Korrosion zu vermeiden (Kapitel 0) [112,113,177]. Die Wasserverteilung auf der Anodenseite übernahm in diesem Fall ein Titan-gitter Grad 1 (mesh 13). Die zu untersuchenden porösen Schichten lagen auf dem Gitter und waren in Kontakt mit der anodenseitigen Elektrode. Kathodenseitig stand ein poröses Kohlenstoffpapier (TOREY 280 µm) in Kontakt mit der Elektrode, die auf einem strukturiertem Gitterfilter aus Edelstahl 316L lag und als Stromkollektor auf der Kathodenseite fungierte. Die aktive Fläche betrug 4 cm². Als MEAs wurden Greenerity MEAs E 300 Standardbeladung (Ir-basierend auf der Anodenseite und Pt-basierend auf der Kathodenseite) auf einer Nafion[®] N212 CS (chemisch stabilisiert) verwendet.

Charakterisiert wurden die porösen Schichten (*porous layer*, PL) 16L, 32L, 16L+8 und 32L+8. Als Benchmark wurde gesintertes Titanpulver (SIKA-T 10, GKN Sinter Metals) und feines Titangitter vermessen. Diese entsprechen zwei gängigen Stromkollektorkonzepten unterschiedlicher Preiskategorien (Kapitel 0) [13]. Nach circa einem Tag Betrieb bei 38 °C und 1 A cm⁻² wurden alle Stromkollektoren mindestens jeweils dreimal charakterisiert, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten und verlässliche Fehlerbalken zu generieren. Die Charakterisierung bestand aus drei aufeinanderfolgenden galvanostatischen Kennlinien von 0 bis 2 A cm⁻² und einer Abtastrate von 4 mA cm⁻² s⁻¹. Elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde bei den Betriebspunkten von 0,25 und 1 A cm⁻² von 50 kHz bis 100 mHz und Amplituden von 50 mA beziehungsweise 100 mA durchgeführt. Das Equipment stammte von Zahner Elektrik (IM6) inklusive Verstärker (Module PP240).

Konfiguration 2 bestand aus einer selbsthergestellten Edelstahlzelle (316L) mit parallelem Strömungsfeld und einer aktiven Fläche von 25 cm^2 (Kapitel 4.3.2). Auch hier wurde die Anodenseite mit Titan beschichtet, um Korrosion zu vermeiden. Im Gegensatz zu Konfiguration 1 lag die zu untersuchende poröse Struktur direkt auf dem Strömungsfeld. Die verwendete MEA kam auch hier von Greenerity (MEAs E300), allerdings in diesem Fall mit reduzierter Beladung (Ir-basierend auf der Anodenseite und Pt-basierend auf der Kathodenseite) auf einer Nafion[®] N212 CS. Die Charakterisierung war der für Konfiguration 1 ähnlich, lag allerdings bei 80 °C . EIS wurde bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, einer Amplitude von 2 A und für Frequenzen zwischen 100 kHz und 100 mHz bei 80 °C , durchgeführt.

Die Messungen zur Charakterisierung der MPL erfolgten ebenfalls mithilfe des Carmen-Teststands. Der Unterschied lag in der Wahl der kathodenseitigen Stromkollektoren, für die ebenfalls gesintertes Titan verwendet wurde. Dies erschwerte allerdings die Vergleichbarkeit zu den Charakterisierungen der anderen Beschichtungen. U-I-Kennlinien wurden bei 85 °C , einer Abtastrate von $4 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und Umgebungsdruck aufgenommen. Die Kennlinien wurden für den Vergleich der Leistung bis zu einer typischen Stromdichte von 2 A cm^{-2} und für den Vergleich bei hoher Gasproduktion bis ca. 6 A cm^{-2} aufgenommen, wobei die Abschaltspannung bei $3,1 \text{ V}$ lag. EIS wurde bei Stromdichten von $0,08$, $0,2$, $0,4$, $0,8$ und $1,2 \text{ A cm}^{-2}$ vermessen, um den Verlauf der Impedanzen über die Stromdichte zu generieren. Als MEA dienten MEAs der Firma Greenerity[®] mit einer Nafion[®]-Membran des Typs N115 CS.

6.2 Diskussion der Ergebnisse

Im Unterschied zu den selbsttragenden porösen Schichten, die in den folgenden Unterkapiteln beschrieben werden, wird die MPL als eine Modifikation existierender Stromkollektoren betrachtet. Im konkreten Fall wurde gesintertes Titan von GKN als ein Benchmark-Stromkollektor mit und ohne MPL-Beschichtung in der Zelle vermessen. Neben der unterschiedlichen Trägersubstanz unterscheiden sich diese beiden Ansätze vor allem im Wert der Plasmaenthalpie für die jeweiligen Partikelgrößen und in der Beschichtungsgeschwindigkeit (Tabelle 6). Der Ansatz für die selbsttragenden porösen Proben lag darin, mechanisch stabile Stromkollektoren zu produzieren, die für die Nutzung in der Anodenseite der PEM-Elektrolyse optimierte elektronische und fluiddynamische Eigenschaften besitzen.

Die Modifikation bestehender Stromkollektoren basiert auf der gängigen Praxis der Nutzung von MPLs in der Brennstoffzellentechnologie. Diese reduzieren den Kontaktwiderstand zur Elektrode und optimieren die Befeuchtung der Membran [115,116]. Über 149 referierte Publikationen sind über die Entwicklung, Optimierung und Nutzung der MPL für Brennstoffzellen veröffentlicht, wogegen noch keine für die PEM- Elektrolyse. Die unterschiedliche Herangehensweise führt zu unterschiedlichen Produktions- sowie Charakterisierungsmethoden und ist der Grund für eine separate Betrachtung der selbsttragenden porösen Schichten und der MPL.

6.2.1 MPL

Vor allem optimierter Kontaktwiderstand zur Elektrode und verbesserte fluiddynamische Eigenschaften werden der MPL in der Brennstoffzelle zugesprochen [115,116]. Diese besteht überwiegend aus einer Mischung mikrometergroßer Kohlenstoff- und Teflon-Partikel, die auf die Seite der Gasdiffusionsschicht aufgebracht werden, welche im Kontakt zur Elektrode steht. Aufgrund der hochkorrosiven Umgebung der Anodenseite der PEM-Elektrolyse müssen die verwendeten Materialien entsprechend angepasst werden. Der in dieser Arbeit verwendete Ansatz besteht aus einer Beschichtung mikrometergroßer Titanpartikel durch VPS auf einen in der PEM-Elektrolysetechnologie gängigen Stromkollektor: gesintertem Titan. Dieses ist circa 1 mm dick und besitzt eine Porosität von 40 %. Durch das Sintern von ungefähr 100-200 μm großen Partikeln entsteht ein mittlerer Porendurchmesser von ca. 17 μm (Abbildung A 4, Anhang). Durch Randeffekte steigt dieser in der Regel an der Kontaktfläche (Abbildung 33). Die Beschichtung soll durch die Nutzung kleinerer Partikel (45 μm) die Porengröße an der Kontaktfläche verringern und in Verbindung mit einer geeigneten Oberflächenrauheit die Kontaktfläche zur Elektrode erhöhen.

Abbildung 29 zeigt in a) die schematische Darstellung einer MPL auf einem Standardstromkollektor, in b) die REM-Aufnahme der Umsetzung einer MPL auf dem gesinterten Stromkollektor, produziert durch 8 VPS-Beschichtungsdurchgänge, und in c) mit zwei Beschichtungsdurchgängen. Durch die Anzahl der Beschichtungsdurchläufe lässt sich die Dicke der MPL kontrollieren. Allerdings verändern die Durchläufe auch die Charakteristik der MPL. Die Verdopplung der Schichtzahl von zwei auf vier reduziert die Durchlässigkeit (leakage rate, LR) des Stromkollektors von 480 auf 112 mbar $\text{l cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Die Vervierfachung innerhalb von acht

Beschichtungsdurchläufen führt zu einer fast dichten Schicht mit einer LR von $0,014 \text{ mbar l cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 29 b).

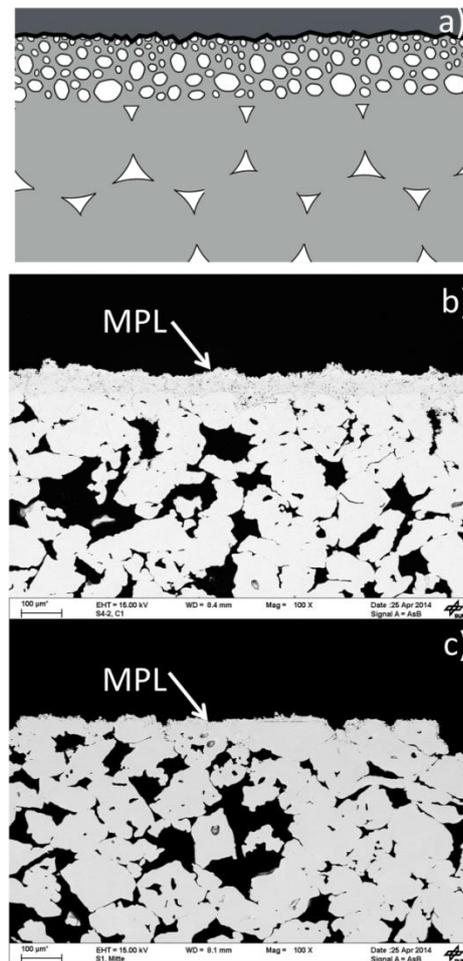


Abbildung 29: a) Schematische Darstellung der MPL auf einem Standardstromkollektor, b) REM-Querschnittsaufnahme einer exemplarischen MPL auf gesintertem Titan mit 8 und c) mit 2 Beschichtungsdurchläufen

Die hohe Plasmaenthalpie sorgt für ein vollständiges Aufschmelzen der Partikel, wie es auch in der lamellenartigen Struktur der REM-Aufnahme zu verzeichnen ist. Das vollständige Aufschmelzen der $45 \mu\text{m}$ -großen Partikel sorgt allerdings für eine sehr kompakte Beschichtung [112,113,177], welche die geringe LR der acht Beschichtungsdurchgänge zur Folge hat. Die hohe Beschichtungsgeschwindigkeit von 500 mm s^{-1} kann im begrenzten Maß die Kompaktheit der Beschichtung etwas auflockern und die Rauheit der Oberfläche erhöhen. Für die elektrochemische Charakterisierung der MPL wurden aufgrund der akzeptablen Durchlässigkeit allerdings nur zwei Beschichtungsvorgänge verwendet, welche eine in etwa $13 \mu\text{m}$ dicke Oberflächenmodifikation produziert.

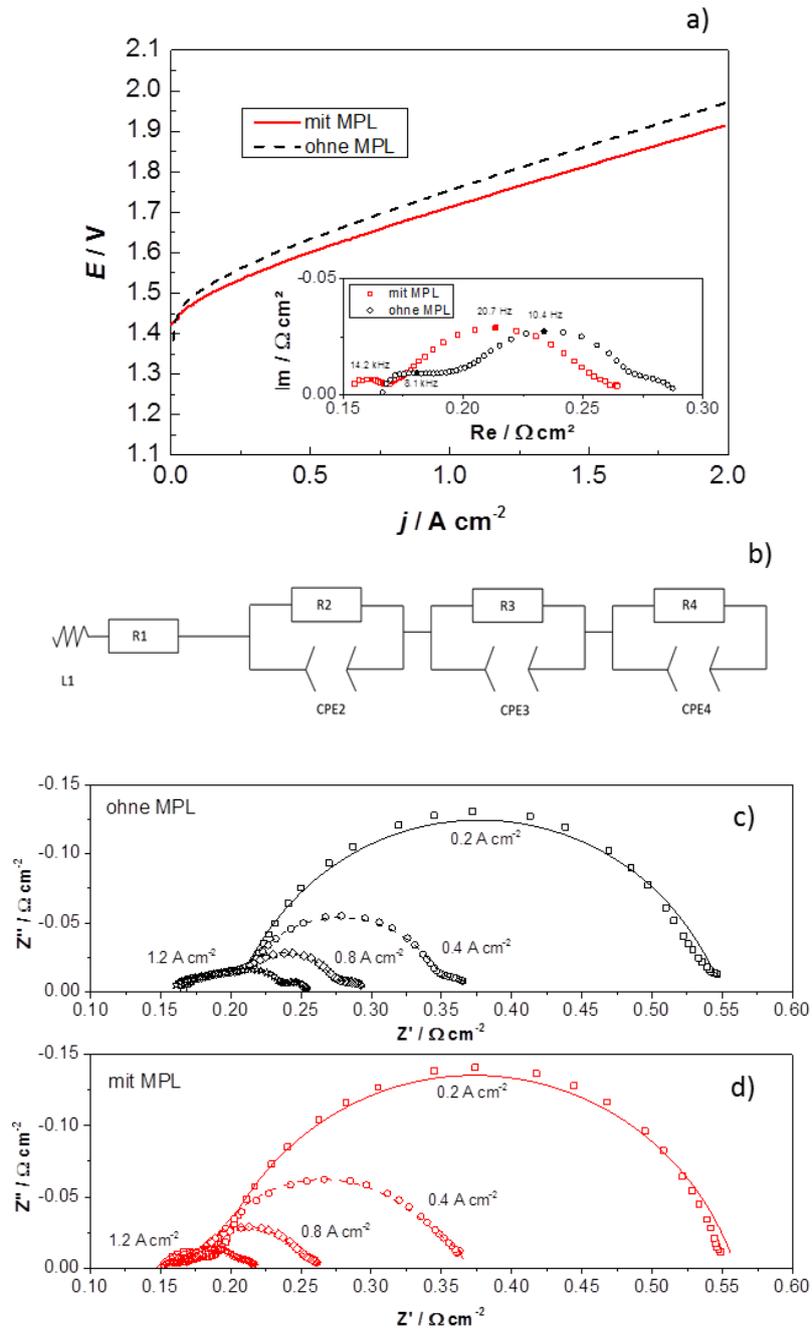


Abbildung 30: a) U-I-Kennlinien der Zellen mit und ohne MPL auf dem anodenseitigen Stromkollektor bis 2 A cm^{-2} , $\Delta i = 4,2 \text{ A cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und im Insert der dazugehörige Nyquistplot bei $0,4 \text{ A cm}^{-2}$; b) stellt das dazugehörige Ersatzschaltbild für die Modellierung der EIS dar und c) und d) sind die Nyquist- Auftragungen der Messungen ohne und mit MPL bei Stromdichten von $0,08, 0,2, 0,4, 0,8$ und $1,2 \text{ A cm}^{-2}$. Linien symbolisieren die Simulation nach b) und die Zeichen die Messungen.

Abbildung 30 präsentiert die U-I-Kennlinien der beiden Zellen mit und ohne MPL auf dem verwendeten Stromkollektor und im Insert die dazugehörigen Impedanzspektren bei $0,4 \text{ A cm}^{-2}$. Es lässt sich eine deutlich reduzierte Zellspannung der Zelle mit MPL erkennen. Die geringere Spannung kann mithilfe des Nyquist-Diagramms in einer ersten Abschätzung auf die Reduktion des ohmschen Widerstands zurückgeführt werden, welcher durch den Schnitt-

punkt der x-Achse bei hohen Frequenzen abgelesen werden kann. Durch die Erhöhung der Oberflächenrauheit und der Verringerung der Porengröße im Kontakt zur Elektrode lässt sich demnach der Kontaktwiderstand verringern. Dies kann auch durch ICR-Messungen bestätigt werden, die eine Reduktion des Kontaktwiderstands von circa $20 \text{ m}\Omega$ nahelegen (Abbildung A 6, Anhang). Das Ersatzschaltbild, mit welchem die Impedanzspektren analysiert wurden, ist in b) dargestellt. Es besteht wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben aus einer Spule, die induktive Effekte der Kabel und anderer stromleitender Komponenten bei hohen Frequenzen simuliert, einem Widerstand und drei R/CPE-Gliedern. Der ohmsche Widerstand R_1 repräsentiert alle elektronisch und ionisch leitenden Komponenten, die sich linear verhalten, gefolgt von drei R/CPE-Elementen, welche die drei sich kapazitiv verhaltenden Prozesse modellieren (Kapitel 0). Die ersten beiden kapazitiven Prozesse (R_2 und R_3 in Abbildung 30 b) können Ladungstransfer-Überspannungen zugeordnet werden. Dabei ist der erste noch nicht vollkommen verstanden, er steht aber wahrscheinlich mit der Sauerstoffentwicklungsreaktion in Verbindung [23,46,179–181]. Der zweite ist dem geschwindigkeitslimitierenden Schritt der Sauerstoffentwicklungsreaktion zugehörig (Formel 26) [46,179,181]. Eine nähere Erläuterung zur Interpretation der Prozesse wird in Kapitel 0 bereitgestellt. Der dritte Halbkreis kann den Massentransportlimitierungen und fluiddynamischen Effekten zugeordnet werden [179]. In Abbildung c) und d) können neben der Reduktion des ohmschen Widerstands auch erste Ansätze kleinerer Halbkreise bei niedrigen Frequenzen (hinterer Halbkreis) erkannt werden. Dieser Effekt verstärkt sich bei höheren Stromdichten. Die quantitative Auswertung durch die Modellierung der EIS mit Hilfe des in b) dargestellten Ersatzschaltbilds ermöglicht eine separate Auftragung der einzelnen Widerstände über die Stromstärke und ist Abbildung 31 a) bis d) zu entnehmen. R_1 repräsentiert den ohmschen Widerstand, der für die Zelle mit MPL stromdichtenunabhängig ca. $20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-2}$ geringer ist als für die Zelle ohne MPL und bestätigt die ICR-Messungen auch quantitativ. Unterschiede können ebenso vor allem für die Widerstände R_2 und R_4 festgestellt werden, während sich für R_3 , dem geschwindigkeitslimitierenden zweiten Elektronentransferwiderstand der OER kaum ändert. R_2 repräsentiert einen Elektrodenprozess, der durch Rozain et al. [181] dem ersten Elektronentransfer der OER zugesprochen wird. Dieser ist nach Krasil'shchikov [45] (siehe Kapitel 3.1.2) mit einem Adsorptionsvorgang, nämlich dem des Wassers an das aktive Zentrum des Katalysators, verbunden. Es scheint, als könne die Nutzung der MPL und der verbesserte Kontakt zur Elektrode sowie die Vergrößerung der Kontaktfläche durch höhere Oberflächenrauheit auch die

Elektrodenprozesse – dargestellt durch R2 – positiv beeinflussen. R4 steht für die Massentransportprozesse und fluiddynamischen Eigenschaften. Ein klarer Trend ist nicht zu verzeichnen, da sich die Widerstände in Abbildung 31 c) bei $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ kreuzen. Tatsächlich ist die Interpretation des niederfrequenten Halbkreises bei niedrigen Stromdichten schwierig und kann auch durch Ungenauigkeiten der Analyse der in Abbildung 30 c) und d) dargestellten Messungen verfälscht werden. Der Trend hin zu höheren niederfrequenten Widerständen bei Messungen mit erhöhter Gasproduktion kann aber auch nach der quantitativen Analyse für den Stromkollektor ohne MPL festgestellt werden (Abbildung 31 d).

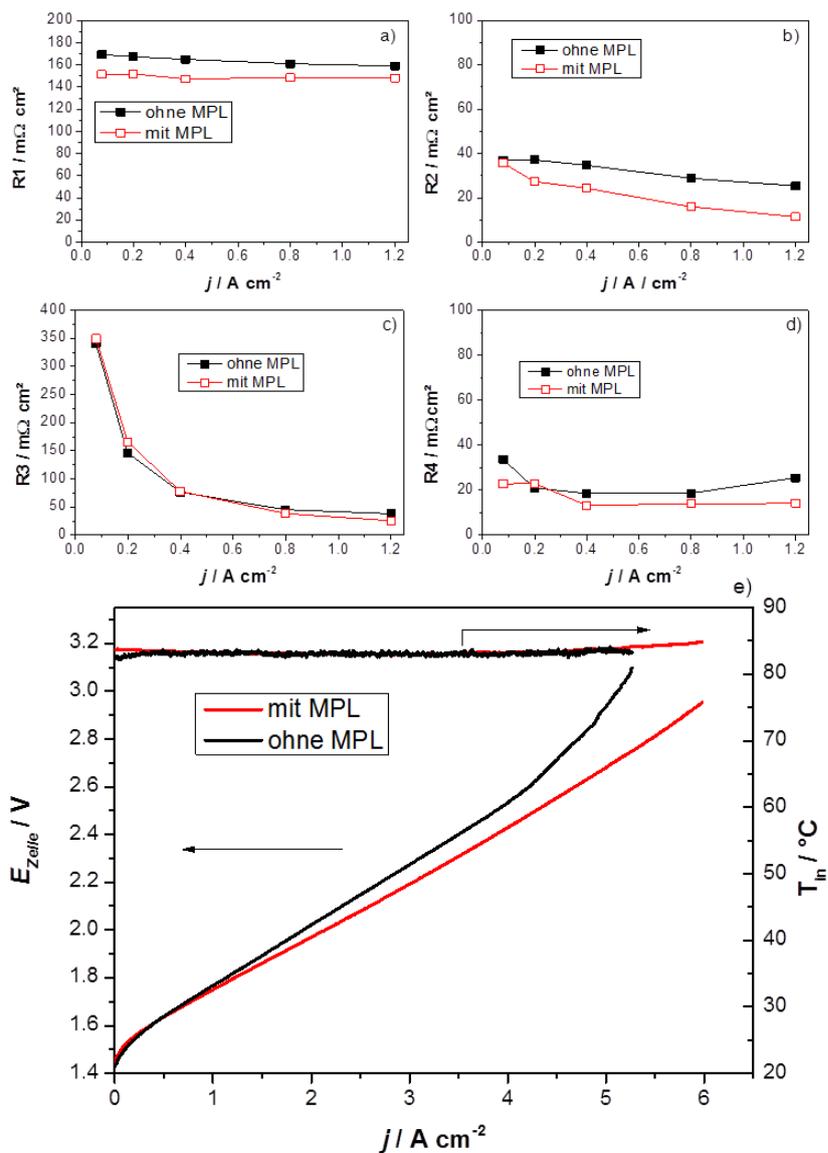


Abbildung 31: a) bis d) zeigt die quantitative Auftragung der einzelnen modellierten Widerstände R1 bis R4 über die Stromdichte. e) stellt die U-I-Kennlinien bis 6 A cm^{-2} , $\Delta i = 4,2 \text{ A cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, Abschaltspannung $3,1 \text{ V}$ und ca. 85 °C dar.

Die Interpretation der Impedanzspektren lässt sich durch die Abbildung 31 e) und der dargestellten U-I-Kennlinien bestätigen. Auch hier kann man eine unterschiedliche Steigung im linearen Bereich der U-I-Kennlinie feststellen, die auf einen reduzierten ohmschen Widerstand der Zelle mit MPL schließen lässt. Nach ca. 4 A cm^{-2} zeigt die Zelle ohne MPL einen exponentiell verlaufenden Anstieg der Zellspannung. Dieser Anstieg wird Massentransportlimitierungen zugesprochen und führt zur Abschaltung des Elektrolyseurs bei einer Zellspannung von 3,1 V. Die Massentransportlimitierungen werden nur auf der Anodenseite vermutet. Auf Grund der sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit der HER, die circa zwei Größenordnungen schneller abläuft als die OER [181] und der Tatsache, dass nur auf der Anodenseite ein Edukt benötigt wird, welches durch Massentransportlimitierung an die aktive Fläche die Reaktionsgeschwindigkeit reduzieren kann, sind Massentransporteffekte der Anode zuzuordnen.

Zusammengefasst lassen sich durch die Nutzung der MPL optimierte Eigenschaften der PEM-Elektrolysezelle beobachten. Durch eine verbesserte Kontaktfläche zur Elektrode können demnach sowohl Kontaktwiderstand als auch Massentransporteigenschaften beeinflusst beziehungsweise reduziert werden, die vor allem bei hohen Stromstärken zu deutlicher Effizienzverbesserung führen. Hohe Stromstärken können je nach Business-Case Vorteile für einen betriebswirtschaftlich lukrativen Betrieb des Elektrolyseurs generieren [23,182]. Deshalb lohnt es sich, weitere Anstrengungen im Hinblick auf optimierte fluiddynamische Eigenschaften der Stromkollektoren zu unternehmen.

Die Erkenntnisse aus diesem Kapitel helfen bei der Entwicklung der im Folgenden beschriebenen selbsttragenden Stromkollektoren. So stellte sich während der Untersuchungen verschiedener MPL-Dicken beispielsweise heraus, dass für die Produktion selbsttragender Schichten die Plasmaenthalpie für die gewählten Partikel zu hoch ist, um geeignete poröse Stromkollektorstrukturen zu produzieren.

6.2.2 Physikalische Charakterisierung funktionaler Stromkollektoren

Die Versuche zu selbsttragenden multifunktionalen Stromkollektoren werden in diesem Kapitel vorgestellt und physikalisch charakterisiert. Die in Tabelle 6 aufgelisteten porösen Schichten sind 16S, 32S, 16L+8S und 32L+8S mit unterschiedlichen Eigenschaften und Produktionsparametern. 16S und 32S wurden mit $45 \mu\text{m}$ -großen Titanpartikeln (Ti45) und reduzierter Plasmaenthalpie durch VPS-Beschichtung auf Baustahl hergestellt, von dem sich die

Beschichtung leicht wieder lösen lässt. 16L+8S und 32L+8S verfolgen einen ähnlichen Ansatz wie die MPL und besitzen acht Schichten der feineren Partikelbeschichtung Ti45, allerdings mit reduzierter Plasmaenthalpie. Die Ti45-Partikel wurden auf 16 beziehungsweise 32 Schichten größerer Partikel Ti125 gespritzt. Die Ti125-Partikel wurden mit der Maximalenthalpie hergestellt. Alle Beschichtungen wurden nach dem Produktionsvorgang von der Träger-substanz Baustahl entfernt, gereinigt und sind selbsttragend.

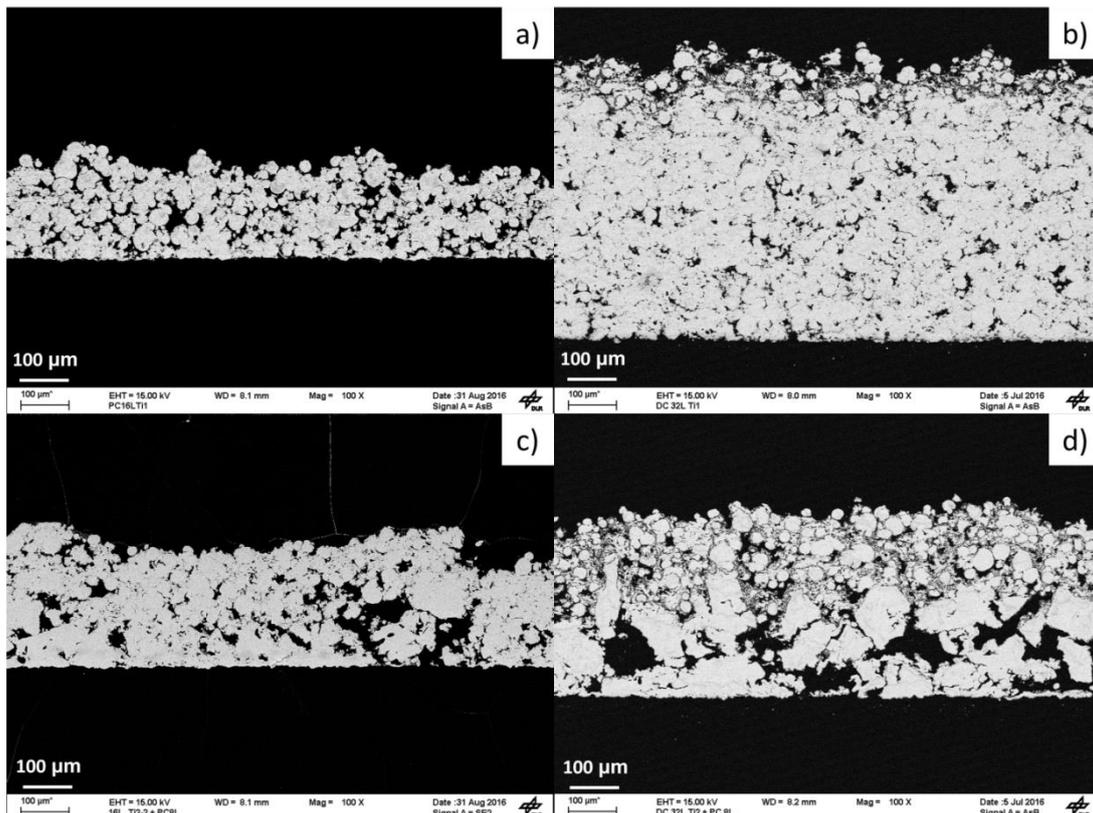


Abbildung 32: REM-Aufnahmen der porösen Schichten 16S a), 32S b), 16L+8S c) und 32L+8S d)

Abbildung 32 ermöglicht einen Überblick dieser vier Schichten durch Querschnittsaufnahmen des REMs. Diese zeigen deutlich porösere Schichten in a) und b) als die der MPL. Allerdings ist optisch auch hier festzustellen, dass 32S, die poröse Schicht mit 32 Beschichtungsdurchgängen, deutlich dichter ist als 16S. In c) und d) sind die gradierten Schichten dargestellt. Diese Gradierung lässt sich deutlich durch die größeren Partikel (unten) und die kleineren (oben) unterscheiden. Die obere Seite aller Proben ist jeweils in Kontakt mit der Elektrode.

Überraschend ist die geringe Dicke der unteren Schichten aus Ti125. Offensichtlich ist die Plasmaenthalpie des VPS-Beschichtungsvorgangs der Ti125-Partikel nicht hoch genug, um

die relativ großen Partikel entsprechend aufzuschmelzen. Eine niedrige Ausbeute und viel Materialverlust sind die Folge. Dies kann durch eine geeignetere Wahl der Partikelgröße im Bereich $45 < X < 125 \mu\text{m}$ verbessert werden. Die Plasmaenthalpie kann allerdings nicht weiter erhöht werden, da diese für die verwendete Beschichtungsanlage schon maximal gewählt wurde.

Eine detailliertere Analyse gibt die Vermessung durch die Computertomographie (CT), da die Parameter über das Vermessungsvolumen gemittelt werden können. Abbildung 33 stellt exemplarisch ein Querschnittsfoto der CT-Messung aller porösen Schichten und des gesinterten Titans von GKN in a) bis e) dar. Aus der Auswertung in f) lassen sich die gemittelten Porengrößen und die Schichtdicken ablesen. 16S ist etwas dünner als $300 \mu\text{m}$ und 32S in etwa $500 \mu\text{m}$ dick. 16L+8S ist in etwa so dick wie 16S, wobei die Dicke der kleineren Ti45 Partikelschicht auf etwa $120 \mu\text{m}$ bestimmt werden kann. Genauso verhält sich auch 32L+8S, allerdings mit einer dickeren Schicht aus Ti125 Partikeln und mit einer Gesamtdicke von ca. $400 \mu\text{m}$. Die Trennung der beiden Schichten ist in f) durch die gestrichelte Linie graphisch angedeutet. Die Referenzprobe gesintertes Titan ist ungefähr 1 mm dick und besitzt eine homogene Porengrößenverteilung. 32S verfügt über die geringste Porengröße, gefolgt von 16S. Der Anstieg der Porengröße im Kontakt zur Elektrode kann Randeffekten und der Rauheit der Probe sowie der Auswertemethode zugeordnet werden (Abbildung A 5, Anhang). Die Proben 16L+8S und 32L+8S besitzen Porenradien zwischen 5 und $6 \mu\text{m}$ im Kontakt zur Elektrode, welche in der unteren Schicht aus Ti125 entsprechend ansteigen.

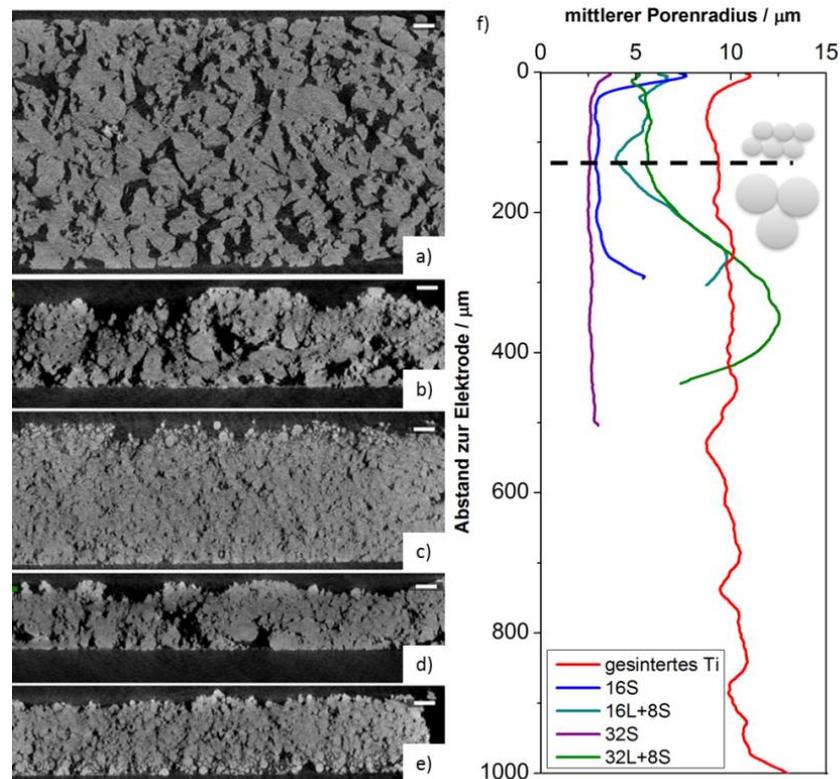


Abbildung 33: CT-Vermessung der Referenzprobe aus gesinterem Titan von GKN a), und der Proben 32L+8S b), 32S c), 16L+8S d), 16S e) sowie die Porengrößenanalyse aller Proben über den Querschnitt

Auffallend ist die raue Oberfläche vor allem der Proben 16L+8S und auch 32L+8S. Wie in Kapitel 6.2.1 der MPL dargestellt, kann eine gewisse Rauheit von Vorteil sein. Wird diese jedoch zu groß, kann der Stromkollektor die Elektrode oder sogar die Membran der MEA beschädigen und somit zu beschleunigter Degradation oder sogar zum Ausfall der Zelle führen. R_a stellt das arithmetische Mittel der Unterschiede zwischen Minima und Maxima der Berg- und Talstruktur der Oberfläche dar. Dieser liegt für die GKN-Probe bei $7.7 \pm 0.3 \mu\text{m}$. 16S hat bereits einen R_a von $9 \pm 1 \mu\text{m}$ und vor allem die Proben 16L+8S und 32L+8S haben einen stark erhöhten R_a von $11.8 \pm 0.3 \mu\text{m}$ beziehungsweise $15 \pm 2 \mu\text{m}$. Dieser Unterschied kann bei einer Membrandicke von $25 \mu\text{m}$ zu Kurzschlüssen führen und wurde deshalb vor der elektrochemischen Charakterisierung durch das Polieren der Oberfläche verringert. Abbildung 34 zeigt die 3D-Rekonstruktionen aller verwendeten Stromkollektoren, in der die Oberflächenbeschaffenheit und die Dickenverhältnisse der Proben verglichen werden können.

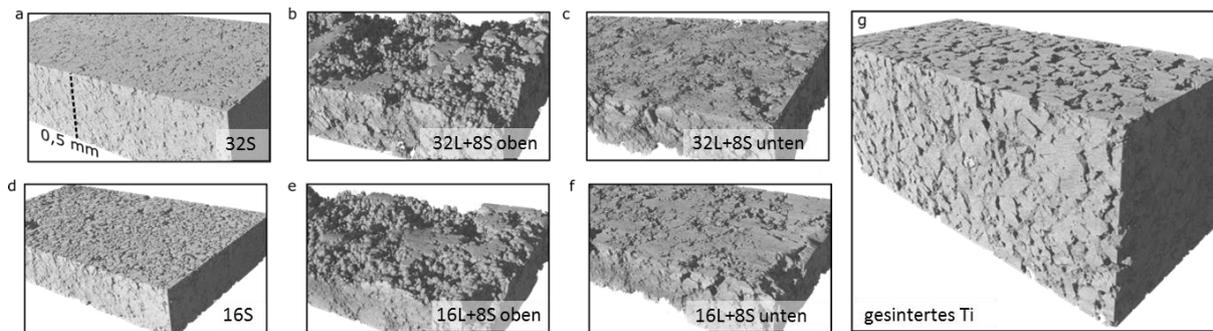


Abbildung 34: 3D-Rekonstruktion der CT-Bilder aller vermessenen Stromkollektoren

Die Porosität und die Porengrößenverteilung wurden durch sich zwei ergänzende Methoden bestimmt. Die Quecksilberporosimetrie (*mercury intrusion*) ermöglicht eine Porengrößenverteilung, die vor allem bei Porengrößen von wenigen Mikrometern bis in den Nanometerbereich weit exaktere Messergebnisse liefert als die Bildanalyse der CT-Messung, welche eine Auflösung von circa $2\ \mu\text{m}$ besitzt [183]. Allerdings wird bei der Quecksilberporosimetrie eine zylindrische Porenform angenommen, deren Porengröße durch den Poreneingangsradius definiert wird. Dieser Flaschenhalseffekt (*ink-bottle effect*) führt im Bereich der Bildauflösung der CT-Rekonstruktion zu ungenaueren beziehungsweise zu kleineren Porengrößen als die Bildanalyse [184], welche die Porengröße durch das anpassen sphärischer Kugeln an die Poren ermittelt. Somit lassen sich zwei wichtige Parameter darstellen. Die Porengrößenverteilung wie auch die Verteilung der eigentlich geringsten Radien, welche die Fluide Wasser und Gas überwinden müssen, um sich durch die poröse Struktur zu bewegen [185]. Die Verteilung der Porenöffnungsgrößen wurde durch den Gaußschen Peak der Quecksilberporosimetrie ermittelt (Abbildung A 7, Anhang).

So lassen sich in Abbildung 35 die Porosität an der linken Achse und die Porenöffnungsradien der einzelnen Proben an der rechten Achse ablesen. PL 32S hat demnach sowohl die kleinsten medianen Porenradien von circa $2,5\ \mu\text{m}$ als auch die geringsten Porenöffnungsradien von circa $1,5\ \mu\text{m}$ sowie die geringste Porosität von etwa 17 %. Die Porosität der anderen Proben liegt hingegen mit über 23 % deutlich höher. Der gemittelte Porenradius von 16S ist mit $3\ \mu\text{m}$ etwas höher als der von 32S und bestätigt den visuellen Eindruck der REM-Aufnahmen aus Abbildung 32, dass durch die erhöhte Anzahl an Beschichtungsdurchgängen die Proben dichter werden. Dies konnte schon für die MPL festgestellt werden und liegt daran, dass der Wärmeeintrag der Beschichtungen mit höherer Düsendurchlaufzahl entsprechend höher und die Packung verdichtet ist. Die Analyse der gradierten Schichten bestätigt

die Interpretation. Hier können zwei Porengrößenverteilungspeaks erkannt und ausgewertet werden (Abbildung A 7, Anhang). Der Peak bei kleineren Porengrößen wird der Schicht im Kontakt zur Elektrode zugeordnet, die durch acht Schichten Ti45 produziert wurde. Hier liegen die gemittelten Porenradien bei 5 μm und 5,5 μm für 16L+8S beziehungsweise 32L+8S und damit auch deutlich höher als für 16S und 32S. Auch die Porenöffnungsradien sind mit 3 μm beziehungsweise 3,6 μm deutlich höher. Die Porengrößenverteilung im Kontakt zur Bipolarplatte liegen für die beiden Proben im Bereich zwischen 6,5 μm und 10,5 μm für 16L+8 beziehungsweise 32L+8S und werden dem Bereich größerer Partikel zugeordnet. Die Werte lassen sich durch beide Analysemethoden bestätigen. Die Porenradien liegen für das gesinterte Titan zwischen 10 μm und 13,5 μm , wobei die Porositätsmessungen durch den Hersteller bestätigt werden konnten (Abbildung A 4, Anhang).

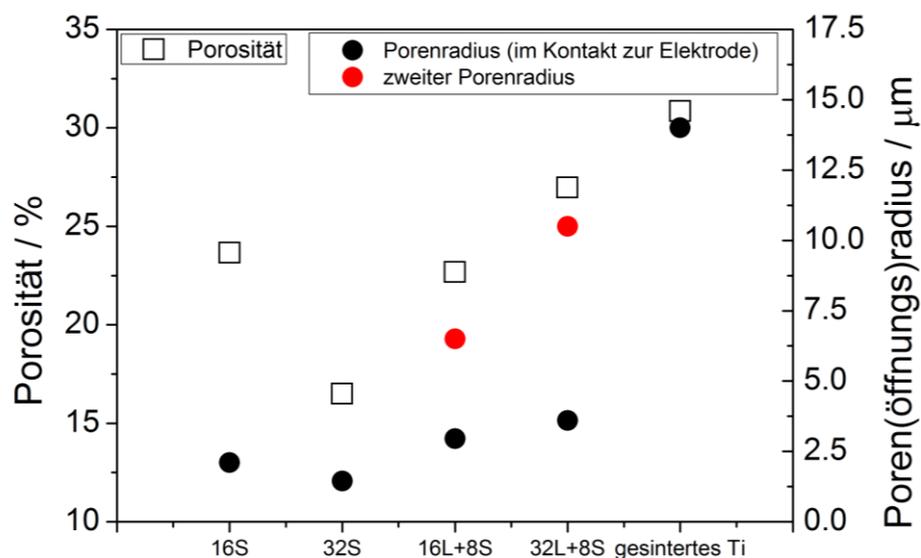


Abbildung 35: Porosität in % (links) und Porenradius der vermessenen Proben in μm (rechts)

6.2.3 Elektrochemische Charakterisierung funktionaler Stromkollektoren

Im folgenden Kapitel werden die produzierten porösen Schichten elektrochemisch in der Zelle vermessen und mit dem Stand der Technik verglichen. Zwei gängige Stromkollektoren wurden hierfür ausgewählt: Gesintertes Titan als teurer, aber hocheffizienter Benchmark und Titangitter als kostengünstigere Alternative. Die Vorcharakterisierung fand in der Minizelle, einem hauseigenem Teststand für schnelle und kostengünstige Charakterisierung neuer Komponenten statt. Dies hatte den Vorteil, dass Zelltests entsprechend häufig wiederholt

werden können, um verlässliche Fehlerbalken zu produzieren. Nach der Vorcharakterisierung wurden die Proben schließlich in einer 25 cm^2 aktiven Zellfläche vermessen. Der Vorteil des Vergleichs der beiden Zelltypen besteht darin, dass die Proben in beiden gängigen Zelldesigns (Kapitel 0) vermessen werden können. Abbildung 36 a) stellt die U-I-Kennlinien bis 2 A cm^{-2} und 38 °C der Konfiguration 1 (Abbildung 28) dar. Die Hauptmerkmale dieser Zellkonfiguration sind das fehlende Strömungsfeld der Bipolarplatte und das Nutzen einer Gitterstruktur, welche hauptsächlich die Wasserverteilung entlang der aktiven Zellfläche übernimmt. Auffallend ist die deutlich höhere Zellspannung der kostengünstigen Titangitterstruktur und auch der porösen Schicht 32S. Die anderen Zellen liegen alle im selben Bereich, wobei 16S und die Referenzprobe, gesintertes Titan, die niedrigste Spannung aufzeigen. In b) ist die Auswertung der Zellspannung inklusive Fehlerbalken bei 2 A cm^{-2} dargestellt. Diese Graphik legt nahe, dass die Proben 16S, 16L+8S, 32L+8S sowie das gesinterte Titan im Bereich des statistischen Fehlers aus allen Messungen und somit eine vergleichbare Zellspannung zwischen 1,98 und 2 V sowie vergleichbare Zelleffizienz vorweisen. Abweichend davon verhält sich die Probe 32S mit leicht erhöhter Zellspannung von circa 2,03 V und das Titangitter mit deutlich höherer Zellspannung von 2,17 V. Mögliche Erklärungen können die Nyquist-Darstellungen der Abbildung 36 c) und d) liefern.¹⁰ In c) werden die Ergebnisse der EIS für relativ niedrige spezifische Stromdichten von $0,25 \text{ A cm}^{-2}$ dargestellt. Diese dienen vorwiegend der Interpretation des ohmschen Widerstands und den ersten beiden kapazitiven Prozessen, analysiert durch das Ersatzschaltbild, welches in Kapitel 4.2.2 und 6.2.1 beschrieben ist. Die verwendete MEA ist dieselbe für alle aufgezeigten Zellen, weshalb es nicht überraschend ist, dass der dominierende Prozess im Spektrum, der den zweiten Elektronentransfer der OER repräsentiert (Formel 26), für alle Proben mit Ausnahme des Titangitters ähnlich ausfällt. Die Kontaktfläche des Gitters zur Elektrode ist deutlich geringer als für alle anderen Stromkollektoren. Dies führt zu einem erhöhten Kontaktwiderstand zwischen Stromkollektor und Elektrode [102], kann aber auch das Verhalten des kinetischen Elektronentransfers der Sauerstoffentwicklungsreaktion beeinflussen [27]. Abbildung c) zeigt allerdings zudem einen Ansatz eines niederfrequenten kapazitiven Prozesses, der dem Massentransport

¹⁰ Jeder Stromkollektor wurde mindestens dreimal vermessen. Im Gegensatz zur gängigen Praxis der Mittelung der U-I-Kennlinien, wurden die Spektren der Impedanzmessungen nicht gemittelt. In Abbildung 36 c und d werden repräsentative Spektren dargestellt. Der Trend der verschiedenen Spektren bleibt bei allen unverändert.

zugeordnet werden kann. Dieser Halbkreis vergrößert sich signifikant in der Analyse der EIS bei höherer spezifischer Stromdichte von 1 A cm^{-2} , was in Abbildung 36 d) präsentiert wird. Hier ist ein klarer dritter Halbkreis für das Titangitter, aber auch für 32S zu erkennen. Dies bedeutet, dass Massentransporteffekte sowohl für den Stromkollektor mit der höchsten Porosität und den größten Poren als auch für den mit den geringsten dieser Werte zu beobachten sind.

Ist ein Stromkollektor demnach nicht porös genug oder sind die Porengrößen zu klein, kann das Gas die Elektrodenfläche nicht schnell genug verlassen. Dies kann zum partiellen Blockieren freier aktiver Zentren führen, die dementsprechend für die weiteren Reaktionen gehemmt sind. Da das Wasser über Sekundärpfade, zum Beispiel dünne Filme oder über das Ionomer, an die aktiven Flächen gelangen kann, verhält sich die Impedanz wie eine Massentransportlimitierung, die wiederum zu Effizienzverlust führen kann. Außerdem kann es zu einem Druckanstieg zwischen der Elektrode und dem Stromkollektor führen, der wiederum zu schlechterer Kontaktierung führt und einen Anstieg des ohmschen Widerstands zur Folge haben kann. Umgekehrt, wie im Fall des Titangitters, können zu große freie Elektrodenflächen Gasblasenbildung zur Folge haben, deren Gasblasengröße stark von den hydrophoben oder hydrophilen Eigenschaften sowie der Oberflächenstruktur des Gitters und der Elektrode abhängt. Auch diese Gasblasenbildung an der Elektrode behindert den Wassertransport an die freien aktiven Zentren des Katalysators unter der Blase und zieht entsprechend Massentransportüberspannungen und Effizienzverluste nach sich.

Die Interpretationen dieser Spektren legen demnach nahe, dass optimierte Porengrößen sowie Porosität für einen Stromkollektor an der Kontaktfläche zur MEA existieren müssen. Diese liegen offensichtlich zwischen denen der Probe 32S und dem Titangitter. Erste Ansätze eines niederfrequenten Halbkreises für das gesinterte Titan sowie die Ergebnisse der MPL in Kapitel 6.2.1 können diesen Bereich im Kontext des Massentransports und der fluiddynamischen Eigenschaften weiter eingrenzen. Die Optima liegen für die Porendurchmesser demnach wahrscheinlich zwischen 6 und 12 μm im Kontakt zur Elektrode sowie einer resultierenden Porosität zwischen 20 und circa 30 %, wodurch die Arbeiten von Grigoriev et al. [102] bestätigt werden. In Abbildung 36 c) und d) ist allerdings zudem zu erkennen, dass das gesinterte Titan den geringsten Kontaktwiderstand aller Zellen aufweist. Dies liegt unter anderem an der Wahl des vermeintlich repräsentativen Spektrums. Der Anpressdruck hat allerdings

auch einen Einfluss auf den Kontaktwiderstand, der zwar für alle Zellen gleich gewählt wurde, aber im Bereich so kleiner Momente wie sie für 4 cm^2 erforderlich sind, fehlerbehaftet sein kann. Eine klare Reduktion des ohmschen Widerstands, wie er für die MPL berichtet werden konnte, ist nicht festzustellen. Jedoch sind die Produktionsparameter und auch die Oberflächeneigenschaften der hier vorgestellten selbsttragenden Stromkollektoren stark von der der MPL abweichend.

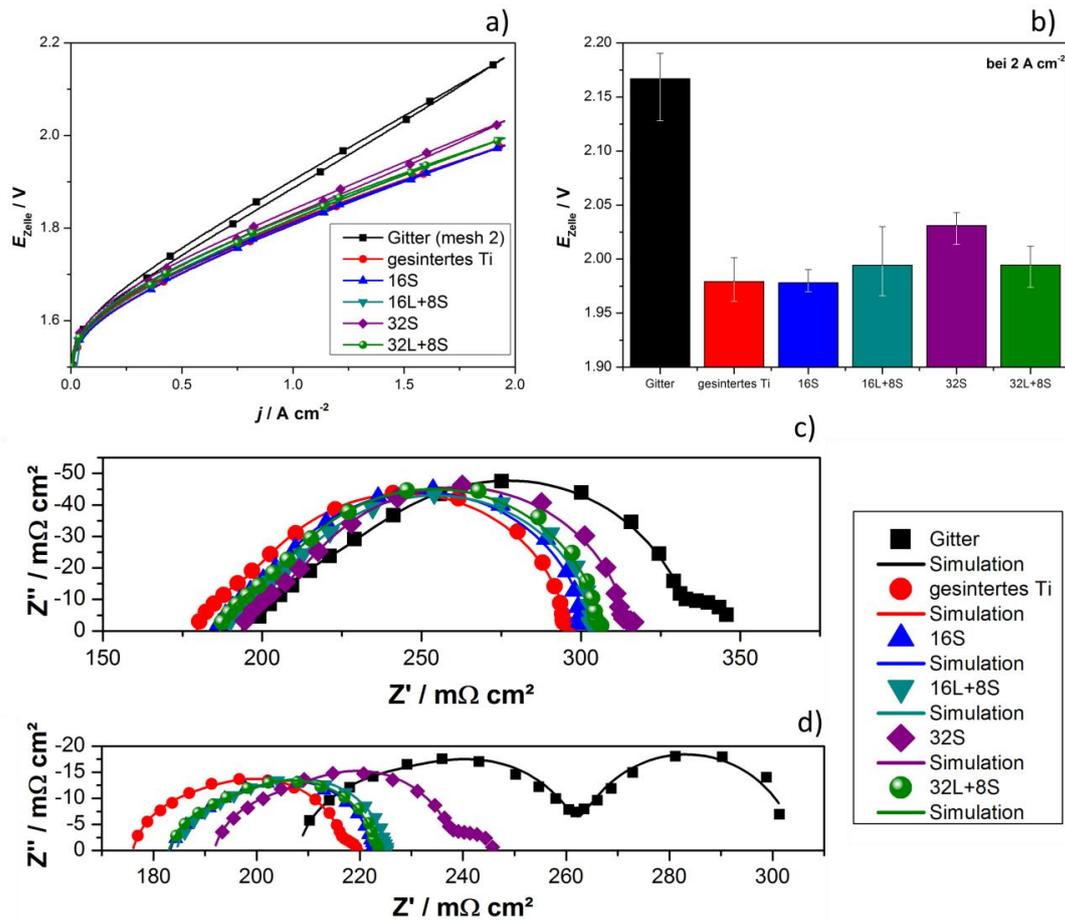


Abbildung 36: a) Gemittelte U-I-Kennlinien der vermessenen Proben bei $38 \text{ }^\circ\text{C}$, unter Umgebungsdruck und einem Δi von $4 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; b) die resultierende Auswertung der Zellspannung bei 2 A cm^{-2} mit Fehlerbalken sowie die Nyquist-Auftragung repräsentativer EIS-Messungen bei $38 \text{ }^\circ\text{C}$, konstanter spezifischer Stromstärke von $0,25$ und 1 A cm^{-2} in c) bzw. d), einer Amplitude von 50 bzw. 100 mA und Frequenzen zwischen 15 kHz und 100 mHz

Abbildung 37 stellt die U-I-Kennlinien der vermessenen Proben bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und der zweiten Konfiguration mit integriertem Strömungsfeld in der Bipolarplatte und fehlendem Gitter unter dem zu vermessenden Stromkollektor dar. Wie in Konfiguration 1 zeigen die Proben 16L+8S und 32L+8S U-I-Kennlinien im Bereich des Fehlerbalkens des gesinterten Titans als Benchmark-Stromkollektor. Auch innerhalb dieser Konfiguration führt die Nutzung von 32S

zu einer deutlich erhöhten Zellspannung. Abweichend von Abbildung 36 a) lässt sich anhand der U-I-Kennlinie in Abbildung 37 eine leicht erhöhte Zellspannung für den Stromkollektor 16S im Vergleich zum Benchmark-Stromkollektor erkennen. Im Insert der Abbildung 37 sind die dazugehörigen Impedanz-Spektroskopien dargestellt. 32S zeigt ein deutlich von den anderen Spektren abweichendes Bild. Es ist nicht nur ein ausgeprägter niederfrequenter Prozess zu beobachten, sondern auch ein um circa $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ erhöhter ohmscher Widerstand und ein vergrößerter hochfrequenter Halbkreis. Alle drei Effekte können durch den erwähnten Druckanstieg zwischen Elektrode und Stromkollektor hervorgerufen worden sein. Die Massentransportlimitierung ist durch einen deutlich sichtbaren niederfrequenten Halbkreis in der Nyquist-Darstellung zu erkennen. Überraschend ist allerdings zudem der deutlich sichtbare niederfrequente Prozess für 16S. In Konfiguration 1 ist dieser nicht ausgeprägt.

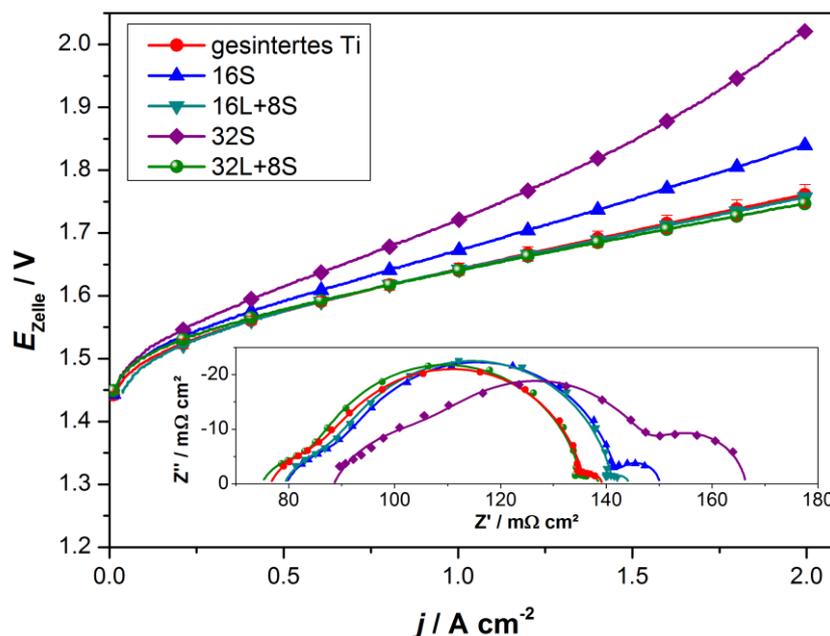


Abbildung 37: U-I-Kennlinien der Messungen mit Konfiguration 2 bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$, Umgebungsdruck und einem Δi von $4 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und im Insert die dazugehörigen EIS als Nyquist-Auftragung bei einer spezifischen Stromstärke von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, 2 A Amplitude, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und Frequenzen zwischen 100 kHz und 100 mHz

Verschiedene Ursachen sind für die Massentransportlimitierung denkbar. 16S zeigt nach 32S die zweitkleinsten Porenradien von $3 \text{ }\mu\text{m}$. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass Porendurchmesser von $6 \text{ }\mu\text{m}$ bereits zu klein für einen optimierten Stromkollektor sind, zumal Grigoriev et al. [102] ein Optimum zwischen 12 und $13 \text{ }\mu\text{m}$ veröffentlichten. Eine weitere

Erklärung könnte das Strömungsfeld unter dem Stromkollektor liefern: Dieses besteht aus 1 mm breiten quadratischen Einsparungen im Abstand von einem Millimeter. Damit ist nicht nur ein Wassertransport vertikal durch den Stromkollektor, sondern auch entlang des Stromkollektors nötig, um die Elektrodenfläche zu befeuchten, die gegenüber der Kontaktfläche zur strukturierten Bipolarplatte liegt (siehe Abbildung 38). Da 16S mit etwas weniger als 300 μm den dünnsten Stromkollektor darstellt und das Strömungsfeld Flächen von 1 mm Breite belegt, ist der Weg in y-Achsenrichtung fast doppelt so lange wie der direkte Weg in x-Achsenrichtung. Dies führt zu einem deutlichen Umweg des Wassers, um eine gleichmäßige Befeuchtung der Elektrode zu gewährleisten. Abhängig von der Komplexität der Wasser- und Gas-Wege (Tortuosität) kann dies offensichtlich zu Problemen im Massentransportverhalten führen.

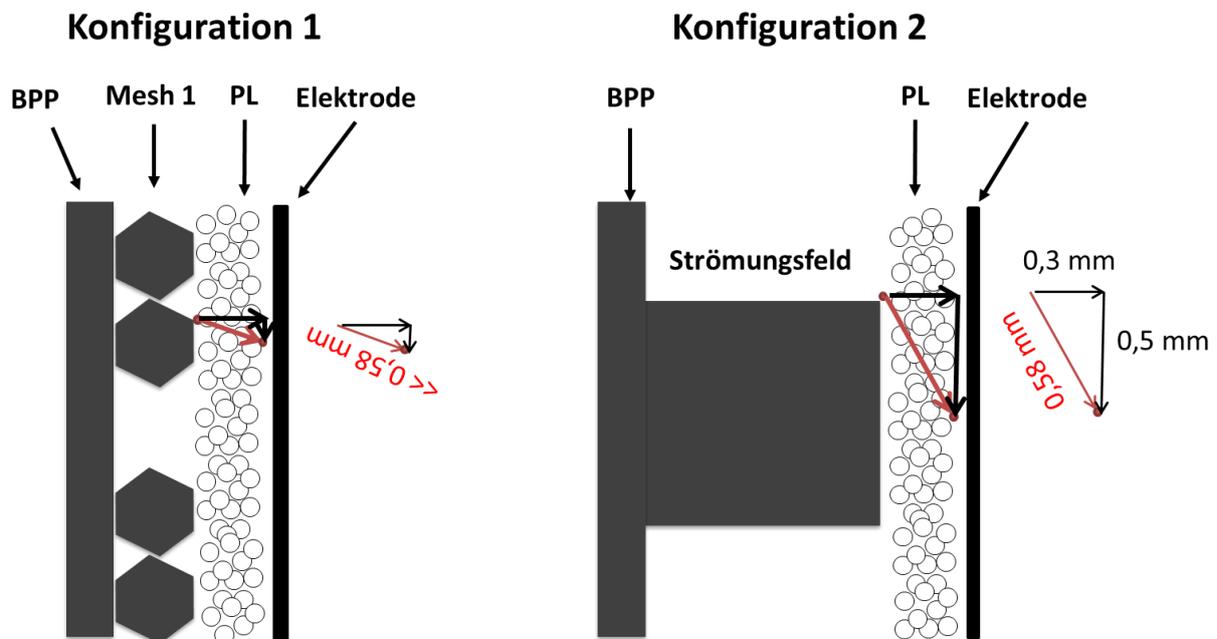


Abbildung 38: Hypothese zur Wasser- und Gasverteilung durch den Stromkollektor

6.2.4 Numerische Simulation funktionaler Stromkollektoren

Über die elektrochemische Analyse hinaus können numerische Simulationen weitere Hinweise auf die Eigenschaften und das unterschiedliche Verhalten der einzelnen porösen Schichten in Funktion als Stromkollektor der PEM-Elektrolyse liefern. Vor allem in Bezug auf Massentransportlimitierungen lassen sich durch die Berechnung der Kapillardruckkurven und des Blasendrucks (*bubble points*) sowie der Berechnung der Gewundenheit (Tortuosität), also der Komplexität der Pfade durch das Material, weitere Hinweise auf das unter-

schiedliche Verhalten der Stromkollektoren in der Elektrolysezelle finden. Hierfür wurden die CT-Messungen mit Hilfe des kommerziell erhältlichen Programms GeoDict bezüglich der genannten Parameter ausgewertet. Die Tortuosität wurde durch folgende Formel berechnet [186].

$$T = \varepsilon \sigma_{int} \sigma_{eff}^{-1} \quad (31)$$

T ist die Tortuosität, ε die Volumenfraktion der leitenden Phase, σ_{int} ein intrinsischer Transportparameter und σ_{eff} der effektive Transportparameter. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 39 dargestellt. Die Abbildungen a) und b) zeigen die Kapillardruckkurven der jeweiligen Proben. Der Unterschied zwischen a) und b) ist die Richtung, von der ein spezifisches Medium in die Probe gedrückt wird. Die Kapillardruckkurven in a) entsprechen der wassergesättigten porösen Schicht einer jeweiligen Probe, in der Gas von der Elektroden-seite zur Bipolarplatte hin infiltriert wird. Der dafür notwendige Druck wird in Abhängigkeit der Gassättigung dargestellt. b) repräsentiert den Weg des Wassers von der Bipolarplatte in die gasgesättigte Probe. Der Druck bildet den Sog ab, mit welchem das Wasser durch den Kapillardruck in die Probe gezogen wird. Dass die Sättigungen nicht 0 beziehungsweise 1 werden, liegt an Sackgassen im porösen Medium, die der zu verdrängenden Phase bei reiner senkrechter Betrachtung nicht erlauben, die Struktur zu verlassen.

Interessant sind allerdings die Steigungen und die Druckregion im Bereich der linearen positiven beziehungsweise negativen Steigung. Für 16S und 32S wird demnach ein relativ hoher Druck benötigt, um das Wasser aus dem Medium zu pressen (siehe Abbildung 39 a). Diese Berechnungen bestätigen die oben genannte These, dass steigender Druck zwischen Elektrode und Stromkollektor für die reduzierte Effizienz, vor allem der Zelle mit dem Stromkollektor 32S, verantwortlich sein kann. Für die anderen drei Stromkollektoren ist das Druckniveau wie auch die Steigung geringer, was entsprechende Vorteile beim Gasabtransport weg von der Elektrode zur Folge hat. Umgekehrt ist der Sog für Wasser in eine gasgesättigte Struktur für die beiden Proben 16S und 32S höher (b), was wiederum Vorteile bei der Wasserverteilung von der Bipolarplatte zur Elektrode mit sich bringt. Es zeigt sich demnach, dass beide Porengrößenregionen – kleinere und größere – vorteilhaft für einen jeweiligen Transportprozess sein können. Kleine Poren sind optimal für die Wasserversorgung der Elektrode, größere wiederum besser für den Abtransport der Gase.

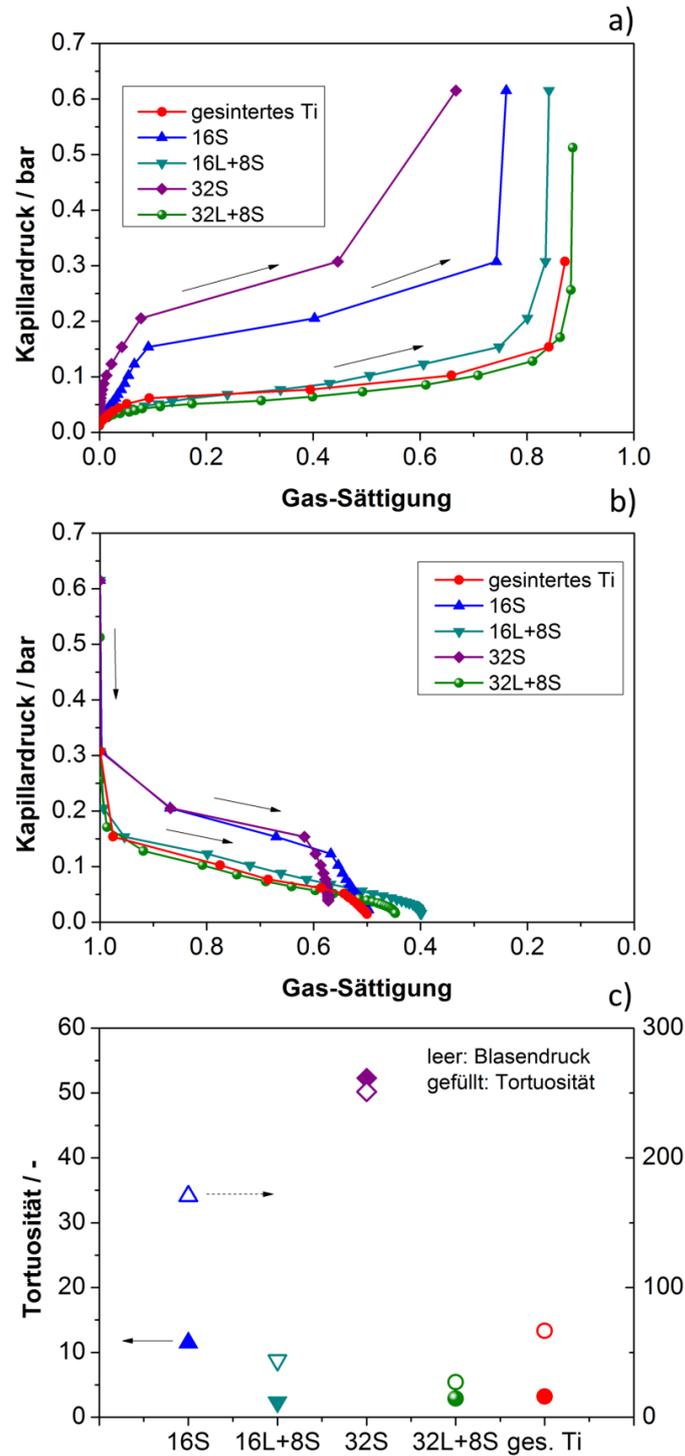


Abbildung 39: a) Kapillardruckkurven der Proben 16S, 32S, 16L+8S, 32L+8S und gesintertes Titan für zu verdrängendes Wasser durch Gas von der Elektrode zur Bipolarplatte und b) für zu verdrängendes Gas durch Wasser von der Bipolarplatte zur Elektrode; f) die Tortuosität (gefüllt) und der Blasendruck (leer).

Warum allerdings Massentransporteffekte hauptsächlich bei den Proben 16S und 32S beobachtet werden können, könnte Abbildung 39 c) erklären. Die gefüllten Zeichen repräsentieren die Tortuosität, also die Komplexität der Wege der einzelnen Medien durch den

Stromkollektor. Diese ist für die Proben 16S, aber besonders für 32S außergewöhnlich hoch. Zum Vergleich; die Tortuosität liegt bei Batterieelektroden zwischen 1 und 12, wobei 12 schon das oberste Ende markiert [187]. Die Tortuosität von 32S liegt bei über 50 und damit deutlich zu hoch für einen effektiven Transport durch das poröse Medium. 16S besitzt mit einer Tortuosität von circa 12 ebenfalls sehr komplexe Wege durch den Stromkollektor, die im Fall der Nutzung in Konfiguration 2 weiter ansteigen sollte, da direkte Pfade durch das Strömungsfeld blockiert werden.

Die niedrige Tortuosität kann die gute Leistung der gradierten Proben 16L+8S und 32L+8S erklären. Sie besitzen sehr gute Eigenschaften für den Abtransport der Gase durch die geringe Komplexität der Struktur von T zwischen 2 und 4 und dem geringen Kapillardruck. Zusätzlich ist die Kapillardruckeigenschaft für den Wassertransport zur Elektrode besser als für gesintertes Titan. Darüber hinaus garantiert die geringe Porengröße in Kontakt zur Elektrode einen homogenen und geringen Kontaktwiderstand. Derselbe Trend lässt sich auch für den Blasendruck ablesen, der den nötigen Druck angibt, um Gas durchgehend durch den Stromkollektor fließen zu lassen.

6.3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die Entwicklung und die Charakterisierung von porösen, durch thermisches Spritzverfahren hergestellten Materialien beschrieben und diskutiert. Mit dem Vakuumplasmaspritzverfahren ist es möglich, die Oberfläche existierender Stromkollektoren zu modifizieren, sodass sie verbesserte elektronische und fluiddynamische Eigenschaften aufzeigen. Durch die Variation der Produktionsparameter Plasmaenthalpie, Düsengeschwindigkeit, Partikelgröße und Trägermaterialabstand können für Stromkollektoren wichtige Eigenschaften variiert und angepasst werden. Das Lösen mechanisch stabiler Schichten vom Trägermaterial bedingt auch die Herstellung selbsttragender poröser Beschichtungen, welche eine weitere Variante von zukünftigen Stromkollektoren darstellen werden. Durch die richtige Wahl der Partikelgrößen, Schichtzahl und Plasmaenthalpie können Kontaktflächen produziert werden, die optimierte Porengrößenverteilung zwischen 10 und 12 μm beziehungsweise Porosität von über 22 % aufweisen. Um geeignete Materialdicken zu realisieren, aber gleichzeitig die Komplexität der Transportwege durch den Stromkollektor nicht zu erhöhen, bieten sich Grundlagentebenen größerer Partikel an, die mit feineren modifiziert werden. Diese gradierten Schichten erreichen unabhängig des Zelldesigns die Benchmark-

Leistung von gesinterem Titan. Mit Produktionskosten zwischen 30 und 100 USD m⁻² erzielen sie vergleichsweise niedrige Produktionskosten [113].

Nichtsdestotrotz können Produktion, Oberflächenbeschaffenheit und Materialauswahl weiter verbessert und optimiert werden. So sollte die Partikelgrößenwahl oder die Plasmaenthalpie angepasst werden, um die Ausbeute beim Sprühen größerer Titanpartikel > 45 µm zu erhöhen. Ebenso muss die Rauheit der Oberfläche verringert werden. Andernfalls werden entsprechende Behandlungsschritte nach dem Sprühen vonnöten sein, um die MEA nicht zu beschädigen. Auch ist die Wahl des zu entfernenden Trägermaterials nicht ideal und müsste für eine mögliche großtechnische Herstellung optimiert werden, um das Lösen der produzierten Beschichtung zu vereinfachen.

Besonders vielversprechend sind allerdings erste Ansätze der Produktion hocheffizienter Stromkollektoren aus Niob. Niob zeigt verbesserte elektronische Eigenschaften unter hochkorrosiven anodenseitigen Bedingungen. Die Substitution von Titan durch Niob könnte trotz der etwa doppelt so hohen Materialkosten ein vielversprechender Ansatz zur Vermeidung von zusätzlichen Korrosionsschutzschichten oder zur Erhöhung der Effizienz durch geringere Kontaktwiderstände sein.

7 *Ir-nano - Sauerstoffentwicklungskatalysator (OER)*

Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt in der Synthese, der Charakterisierung und der Interpretation von leistungsstarken Iridium-Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion in saurer Umgebung für die Anodenseite der PEM-Elektrolyse. Nach der Vermessung von kommerziellen Benchmark-Katalysatoren und der Festlegung des leistungsstärksten, kommerziell erhältlichen Katalysators Ir-black von Umicore als Referenzkatalysator, bestand das Ziel der Arbeit daraus, die elektrokatalytische Aktivität von Iridium-basierten Katalysatoren mit dem geeigneten Syntheseverfahren zu verbessern und diese entsprechend zu untersuchen. Der Unterschied von Ir-black zu dem bis dahin existierenden Standardkatalysator IrO_2 [13] besteht in der metallischen Struktur und der fehlenden thermischen Oxidation zu kristallinem keramischem Iridiumdioxid. Diese metallischen Katalysatoren zeigen eine erhöhte elektrokatalytische Aktivität gegenüber der OER (Abbildung A 8, Anhang) [53,69,70,188–190], was zu Kostenreduktion der Elektrolyse durch Reduzierung der Katalysatorbeladung führen kann. Durch Verbesserung der elektrokatalytischen Effizienz können zudem die Betriebskosten der Elektrolyse verringert werden.

Die Ergebnisse konnten im Laufe der Arbeit in referierten wissenschaftlichen Fachmagazinen veröffentlicht werden.¹¹

7.1 *Experimentelles und Methoden*

Die in den Grundlagen beschriebene nasschemische Synthesemethode wird in diesem Kapitel konkretisiert. Ebenso werden die beschriebenen physikalischen und elektrochemischen Messmethoden im Hinblick auf die konkrete Anwendung beschrieben.

7.1.1 *Synthese*

Der Weg der nasschemischen Synthese, mit welcher alle selbst hergestellten Katalysatoren synthetisiert wurden, basiert auf den Grundzügen der Veröffentlichung von Hwang et al [191]. Im Laufe des Kapitels wurden Parameter und Mengenangaben variiert, um den für

¹¹ P. Lettenmeier, L. Wang, U. Golla-Schindler, P. Gazdzicki, N.A. Cañas, M. Handl, et al., Nanosized IrO_x -Ir Catalyst with Relevant Activity for Anodes of Proton Exchange Membrane Electrolysis Produced by a Cost-Effective Procedure, *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 742–746.

P. Lettenmeier, J. Majchel, L. Wang, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Electrochemical Analysis of Synthesized Iridium Nanoparticles for Oxygen Evolution Reaction in Acid Medium, *ECS Trans.* 72 (2016) 1–9.

den jeweiligen Anwendungszweck optimierten Katalysator zu erhalten. Tabelle 7 beschreibt für alle behandelten Katalysatoren die Variation zur beschriebenen Referenzsynthese:

Tabelle 7: Abweichungen der verschiedenen synthetisierten Katalysatoren zur Zusammensetzung der Referenzsynthese

Katalysatorname	Lösungsmittel	Reduktionsmittel	Ir- Ausgangsstoff
Ir-nano 99,8	≥99,8 % EtOH ¹²	1x ¹³ NaBH ₄	IrCl ₃ ¹⁴
Ir-nano 99,8-P	≥99,8 % EtOH	5x NaBH ₄	IrCl ₃
Ir-nano 99,5	≥99,5 % EtOH ¹⁵	1x NaBH ₄	IrCl ₃
Ir-nano 99,5\CTAB	≥99,5 % EtOH, ohne CTAB ¹⁶	1x NaBH ₄	IrCl ₃
Ir-nano 91,5	≥91,5 % EtOH ¹⁷	2x NaBH ₄	IrCl ₃
Ir-nano H2O	DI Wasser H ₂ O ¹⁸	2x NaBH ₄	IrCl ₃

5,265 g des Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) wurden in einem abgedichteten Dreihalskolben in 540 ml wasserfreiem Ethanol (EtOH) im Ultraschallbad gelöst. CTAB bildet eine bipolare Hülle, sorgt für eine optimierte Dispersion der einzelnen Nanopartikel und hält diese bei ausreichender Konzentration voneinander fern [192]. Dies soll Agglomeration und größere Partikelbildung vermeiden. In wasserfreiem Ethanol (225 ml) gelöstes Iridium(III)-Chlorid (IrCl₃) (0,448g) wurde der Dispersion zugeführt und unter Beimischung von Inertgas (Stickstoff oder Argon) für 4 Stunden gut durchmischt. 0,684 g Natriumborhydrid (NaBH₄) wurden in 90 ml EtOH gelöst und dem gekühlten Gemisch unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit tröpfchenweise (2-3 ml min⁻¹) beigemischt. Erhöhte Rotation und Kühlung sollten eine langsame, möglichst vollständige und optimal verteilte Reduktion des Iridium(III)-Chlorids zu Iridium gewährleisten. Das Gemisch verweilte circa 12 Stunden unter den genannten Bedingungen. Mithilfe einer Zentrifuge (4 Min, 7.600 upm) erfolgte die Separation der Nanopartikel von der Lösung. Als Reinigung wurde das Katalysatorpulver jeweils viermal in Ethanol und viermal in DI-Wasser suspendiert und mit der Zentrifuge erneut voneinander getrennt. Nach Trocknung des feuchten Pulvers bei 40 °C im Ofen ist es für die Nutzung für die Tintenherstellung verwendbar.

¹² Ethanol absolute, wasserfrei (VWR Chemicals, Product-No.: 83672), Reinheit ≥ 99,8 %. Referenzsynthese: 0,448 g IrCl₃ / 5,265 g CTAB / 0,684 g NaBH₄ / 855 ml EtOH

¹³ X-fache Menge an Reduktionsmittel

¹⁴ Iridium(III)-chloride, trocken, min. 62 % Ir (Alfa Aesar, Produktnummer.:12158)

¹⁵ Ethanol absolute (VWR Chemicals, Product-No.: 20816), Reinheit ≥99,5 %

¹⁶ Cetyltrimethyl ammonium bromide (VWR Chemicals, Produktnummer.: 22610.132)

¹⁷ Ethanol 99% (VWR Chemicals, Product-No.: 84835), Reinheit ≥91,5 %

¹⁸ Wasser (VWR Chemicals, Product-No.: 90200), Leitfähigkeit ≤1,1 μS·cm⁻¹

7.1.2 Tintenzusammensetzung

In der Arbeit wird zwischen zwei Tintenzusammensetzungen unterschieden. Tinte 1 beinhaltet 10 mg Katalysatorpulver, 1,25 ml Reinstwasser und 0,25 ml Nafion-Lösung (5 wt% Sigma Aldrich). Die Dispersion wurde in Eiswasser circa eine Stunde im Ultraschallbad vermischt und vor Nutzung nochmals 10 Minuten dispergiert, um eine gleichmäßige Verteilung der Partikel in der Tinte zu gewährleisten. Tinte 2 besteht aus 10 mg Katalysatorpulver in 8,30 ml Reinstwasser sowie 0,04 ml Nafion-Lösung. Die beiden Tinten unterscheiden sich sowohl im stöchiometrischen Nafion/Katalysator-Verhältnis wie auch in der volumenspezifischen Katalysatormasse auf der präparierten Arbeitselektrode. Letztere berechnet sich durch folgende Formel:

$$\check{m}_{Ir} = \frac{m_{Kat}}{V_{H_2O} + V_{Naf}} [g_{Ir} \mu l^{-1}] \quad (32)$$

Diese beträgt für Tinte 1 $6,667 \cdot 10^{-6} g_{Kat} \cdot \mu l^{-1}$ und für Tinte 2 $1,119 \cdot 10^{-6} g_{Kat} \cdot \mu l^{-1}$.

7.1.3 Elektrodenpräparation

Vor der Vermessung der Katalysatoren in einer Drei-Elektrodenhalbzelle (siehe Kapitel 4.2.1) wurde die Oberfläche der Arbeitselektrode mit Al_2O_3 -Paste spiegelglatt poliert und mehrmals mit DI-Wasser gereinigt. Die verwendete Elektrode (pine Research Inc.) bestand aus *glassy carbon* mit einer Teflon-Hülle. Für Messungen zur Temperaturabhängigkeit wurde aufgrund höherer thermischer Stabilität eine PEEK-Hülle verwendet. Mit einer Pipette wurden im Falle der ersten Tinte 4 μl auf die aktive Fläche von 1 cm^2 verteilt, im Falle der zweiten Tinte 10 μl . Das ergab eine spezifische Katalysatormasse von $2,667 \cdot 10^{-5} g_{Kat}$ für die erste und $1,119 \cdot 10^{-5} g_{Kat}$ für die zweite Tinte.

7.1.4 MEA-Herstellung

Die Vermessung der synthetisierten Katalysatoren in realer Umgebung wurde im Teststand „Carmen“ (Kapitel 4.3.2) und durch Verwendung selbst hergestellter MEAs realisiert. Die Herstellung erfolgte mittels Nassspritzverfahren auf Nafion N212CS (chemisch stabilisiert) als Membran. Die zu sprühende Suspension bestand aus hochreinem Wasser, 5-prozentiger Nafionlösung (Sigma Aldrich) und Katalysatormaterial (Tinte 1). Vor dem Sprühvorgang wurde die Suspension mit derselben Menge Isopropanol verdünnt, um verbesserte Sprüheigenschaften zu erreichen und mit einer schnelleren Trocknung der Suspension ein

Quellen der Membran zu verhindern. Das Verhältnis von Nafion zu Katalysator entsprach 30 %. Die Beladung betrug bei allen MEAs 1 mg OER-Katalysator auf der Anode und 1 mg HER-Katalysator (Pt/C, 40 wt%, Johnson Matthey) auf der Kathodenseite. Nach dem Sprühvorgang mit einer Airbrush-Pistole auf einer beheizten Vakuumplatte (ca. 100 °C) erfolgte die Heißpressung der MEAs für 5 Minuten mit einem Druck von 550 N cm⁻² und einer Temperatur von 125 °C.

7.1.5 Physikalische Charakterisierung

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde mit dem Diffraktometer D8 Discover GADDS von Bruker und einem Flächendetektor VÅNTEC-2000 durchgeführt. Eine Kupferanode (Cu-K α) mit einer Beschleunigungsspannung von 45 kV und einem Strom von 0,650 mA stellte die Röntgenstrahlungsquelle dar. Mit einer Schrittweite von 2-Theta = 23° und einem Startwinkel von 12° erfolgten vier Messungen mit einer jeweiligen Integrationsdauer von 180 s. Das Spektrum der Katalysatoren wurde mithilfe der Topas Software (*Bruker AXS, version 5*) analysiert. Für die Rietveld-Analyse wurde eine flächenzentrierte Gitterstruktur (*space group: Fm-3m, CIF: 1512514, Crystallography Open Database*) verwendet.

XPS-Analysen wurden mit einem Ultrahochvakuum-XPS (Thermo Scientific ESCALAB 250, 1x10⁻⁹ mbar) durchgeführt. Das Tiefenprofil wurde mittels Materialabtragung durch eine Ar-Ionen-Kanone (Thermo EX05) mit darauffolgenden XPS-Analysen unter den nachstehenden Bedingungen realisiert: 2-3 x 10⁻⁸ mbar Ar-Partialdruck, 2 kV Beschleunigungsspannung und 10 mA Emissionsstrom. Dies führt auf einer Fläche von 3 x 4 mm² zu einem Ar⁺-Strom von 4,4 μ A. Für die XPS-Messungen wurde eine Al K α Röntgenstrahlenquelle (Thermo XR4) und eine 0,8 mm² Linsenfläche gewählt. Die elementare Konzentration der analysierten Katalysatoren wurde durch Peak-Integrale und Sensitivitätsfaktoren von Thermo Scientific realisiert. Als Hintergrundsignal wurde die Shirley-Funktion gewählt. Die Abtragungstiefe wurde aufgrund fehlender Kalibrierung über die Abtragszeit aufgetragen. Alle XPS-Messungen erfolgten unter Raumtemperatur, die Analyse mittels Thermo Scientific Advantage Software. Die Pulver wurden vor der Messung zu Pellets gepresst.

In-situ-Analysen der Membranen wurden von Kollaborationspartnern der Universität Straßburg¹⁹ mithilfe eines *near ambient pressure* (NAP)-XPS (TEMPO Strahl [193], SOLEIL Synchrotron) der Universität Pierre et Marie Curie in Frankreich durchgeführt. Die Analyse-kammer der NAP-XPS ist ausgestattet mit einem SPECS Phoibos 150-NAP hemisphärischem Elektronenabtaster inklusive einer elektrostatischen Linse und vier differentiellen Pumpstufen, die während der Erfassung einen Druck bis zu 20 mbar ermöglichen. Ein fensterloser Strahlführungseingang mit drei differentiellen Pumpstufen sichert den Druck der Strahllinie unterhalb einer Grenze von 5×10^{-8} mbar. Der Detektor ist mit einem Delay-Line-Detektor von Surface Concept ausgestattet. Die Photonenenergie des TEMPO-Strahls reicht von 40 bis 1500 eV mit einer Auflösung höher als 10^4 . Die in der Arbeit präsentierten Spektren wurden mit einer Energie von 50 eV gesammelt, was eine Gesamtauflösung von mehr als 0,15 eV für alle verwendeten Photonenenergien ergibt. Für die Katalysatoranalyse im NAP-XPS wurden die verwendeten MEAs leicht angepasst. Aufgrund verbesserter Eigenschaften bei niedriger Wassersättigung wurde anstatt Nafion Aquivion als Protonleiter verwendet [194]. Die Analyse der Katalysatoren (Ir-nano 99,8) wurde bei 3 mbar und der Verwendung von sauerstofffreiem Wasserdampf durchgeführt. Die Spannung wurde als Zellspannung ohne Referenzelektrode und unter Raumbedingungen mithilfe eines μ -Autolab Potentiostat von Metrohm aufgenommen. Kontinuierlich wurde die Gaszusammensetzung durch eine online Massenspektroskopie gemessen. Mit einer kinetischen Energie der Photonen von circa 530 eV konnten die Spektren von Ir4f, O1s, C1s, F2p, S2p erfasst werden. Tiefenprofile des gemessenen Iridium-Katalysators wurden mit den verschiedenen Photonenenergien von 460eV, 595eV und 1080eV für Ir4f erstellt, welche mit ungefähren Profiltiefen von 1,9; 2,3 bzw. 3,6 nm korrespondieren. Die Peak-Analyse der Ir4f XP-Spektren geschah nach Pfeifer et al. [195].

Um die Dicke der gebildeten Ir^{IV}-Oxidschicht im OER-Bereich abzuschätzen, wurden die Ir4f-Spektren mithilfe der SESSA-Software (Version 2.0) simuliert [196]. Die Modellierung erfolgte unter der Annahme einer beschichteten Kugel bestehend aus verschiedenen Ir^{IV}-Oxidschichten (Dicke von 0 nm bis 0,35 nm) auf metallischem Iridium. Der mittlere Partikeldurchmesser wurde als konstant angenommen und lag bei einem Wert von 2 nm.

¹⁹ Die NAP-XPS-Messungen wurden durch die Kollegen V. A. Saveleva, S. Zafeiratos und Prof. E. R. Savinova der Université de Strasbourg und den Kollegen von Synchrotron-Soleil J.-J. Gallet und F. Bournel durchgeführt. Signifikante Unterstützung bei der Auswertung und der Interpretation erfolgte vor allem durch die Straßburger Kollegen Frau Saveleva und Prof. Savinova.

Transmissionselektronenmikroskopische Bilder (TEM) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) wurden mit FEI-TITAN 80-300 und GIF Quantum 965 Energiefilter bei 80 kV aufgenommen. Die Bilder wurden mit den Softwares Digital Micrograph (Gatan), JEMS (Piere Stadelmann), und Igor (Wave Metrics) bearbeitet.

Die Morphologie der Proben (Katalysator und Elektroden) wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (Zeiss ULTRA plus mit Ladungskompensation) untersucht, um anschließend die Bilder mithilfe der Sekundär- und Rückstreuelektronen sowie mit einer Beschleunigungsspannung von 1-2 kV aufzunehmen. EDX (im REM enthalten) wurde zur Elementaranalyse verwendet.

Die Oberflächenstruktur der Elektroden wurde mit Hilfe von AFM (Bruker Multimode 8 AFM; Karlsruhe, Germany) Messungen analysiert. Ein Nanoscope V Controller mit einem X-Y geführten Loopscanner mit variablen Z-Achsen-Loop (nPoint, USA) wurde verwendet, um die Probenfläche abzutasten. Verbunden mit Strommessungen diente als Tastmechanismus der *Quantitative nano-mechanical tapping mode* (QNM™, Bruker Corp.). Der Strom wurde mit einem Verstärker (PF-TUNA™, Bruker Corp.) über die Abtastzeit gemittelt und mit PtIr-beschichteten Sensorspitzen (PPP-NCHPT, spring Konstante: 42 N/m; Nanosensors) aufgenommen.

7.1.6 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung fand in der Halbzelle, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, statt. Vor der OER-Messung wurde mindestens eine EIS-Messung durchgeführt, um den ohmschen Widerstand der elektronischen Kontaktstellen und des Elektrolyten festzustellen. Eine Amplitude von 10 mV wurde dem potentiostatischen Mittelwert von 1,48 V und im Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 100 kHz aufgeprägt. Der hochfrequente X-Achsenabschnitt definierte den ohmschen Widerstand R_{Ω} , um den die gemessenen CVs korrigiert wurden, woraufhin die reine OER-Überspannung definiert werden konnte.

$$\eta_{OER} = \eta_{Messung} - R_{\Omega} \cdot I \quad (33)$$

Nach der Korrektur des ohmschen Widerstands wurden die Kennlinien positiver und negativer Potentialänderungsverläufe gemittelt, um die Kennlinie von kapazitiven Einflüssen zu korrigieren. Die eigentlichen Aktivitätsmessungen erfolgten mit dem Autolab PGSTAT12 Po-

tentiostaten und in Ar-gesättigter 0,5 molarer H_2SO_4 Lösung. Es wird zwischen drei CVs unterschieden (Tabelle 8): CV1 dient dem Zweck der Aufnahme der Polarisationskurve und Charakterisierung der elektrochemischen OER-Aktivität. CV2 soll mögliche Verunreinigungen auf der Elektrodenoberfläche säubern und CV3 stellt eine Materialcharakterisierung im Bereich der Materialoxidation/-reduktion dar.

Tabelle 8: CV-Parameter für OER-Katalysatorvermessung²⁰

CV	Potentialbereich vs. RHE	Abtaste	Anzahl der Zyklen	Rotation
1	1,00 V bis 1,60 V	$5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	3	2.300 U min^{-1}
2	0,05 V bis 1,50 V	$500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	50	-
3	0,40 V bis 1,40 V	$20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	3	-

Temperaturmessungen (CV1) wurden mit vorab durchgeführten EIS-Messungen bei 25, 30, 40, 50, 60 und 70 °C durchgeführt, um die temperaturabhängige Kinetik der Katalysatoren zu untersuchen. Für die präsentierten Temperaturmessungen wurde sich aufgrund der besseren Elektrodenschichtstabilität abweichend zu den anderen elektrochemischen Charakterisierungen für die Tinte 1 entschieden.

7.1.7 Zelltest

Die Zelltests fanden im Teststand „Carmen“ (Kapitel 4.3.2) bei 80 °C statt. Die Vermessung der OER-Katalysatoren wurde bei Umgebungsdruck realisiert. Erste Vorcharakterisierungen erfolgten potentiostatisch durch Polarisationskurven (5 mV s^{-1}) und EIS-Messungen ($0,2 \text{ A cm}^{-2}$, 100 kHz – 50 mHz). Nach einer circa eintägigen Aktivierungszeit, um die Zellspannung auf ein konstantes und stabiles Niveau zu bringen, wurde die Charakterisierung der MEAs wiederholt. Galvanostatische U-I-Kennlinien mit einer Abtaste von $4.2 \text{ mA cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und EIS bei verschiedenen Stromdichten wurden für diesen Zweck durchgeführt. Der Fokus lag dabei auf der Charakterisierung der Leistung. Für erste Voruntersuchungen wurden die Zellen bezüglich Langzeitstabilität für mehrere 100 h bei konstanter Stromdichte (2 A cm^{-2}) und konstanter Temperatur von 80 °C vermessen.

²⁰ Die Elektrode wurde im Bereich von 0,7 V vs. RHE aus dem Elektrolyt entfernt.

7.2 Diskussion der Ergebnisse

Der synthetisierte Katalysator wird in diesem Kapitel elektrochemisch wie auch physikalisch charakterisiert, um die charakteristischen Eigenschaften des synthetisierten Materials besser zu verstehen. Die darauffolgende Optimierung des Katalysators, wie auch die Untersuchung des Einflusses der einzelnen an der Synthese teilhabenden Chemikalien, erfolgte zeitlich hintereinander, wird aber auf Grund der Übersichtlichkeit in diesem Kapitel parallel beschrieben. Die tiefgreifende physikalische Materialcharakterisierung wurde aus diesem Grund vorwiegend an Ir-nano 99,8, dem Referenzsynthesematerial, durchgeführt. Die Charakterisierung wurde mit dem kommerziell erhältlichen Benchmark-Katalysator Ir-black von Umicore verglichen.

7.2.1 Physikalische Materialcharakterisierung

Das primäre Ziel dieses Kapitels besteht darin, einen Eindruck von der Morphologie und der Materialzusammensetzung sowie der Materialstruktur zu gewinnen. Für Letzteres wurden XPS- und XRD-Messungen der Referenzsynthese sowie von Ir-black aufgenommen. Abbildung 40 zeigt die aufgenommenen Spektren der Materialien Ir-nano 99,8 und Ir-black zu verschiedenen Abtragszeiten in a) beziehungsweise c). Die Abbildungen in b) und d) zeigen die Aufteilung der Elementaranalyse und der Oxidationsstufen von Iridium in Abhängigkeit der Abtragszeit für beide Katalysatoren. Interessant ist das sehr schnelle Ansteigen des metallischen Anteils im Laufe der Abtragung beider Materialien, was auf einen Metallkern schließen lässt. Sauerstoff, Kohlenstoff und Chlor fallen stetig, wobei Cl nur in der Probe von Ir-nano 99,8 zu finden ist. Der vorhandene Kohlenstoff kann durch die Liganden erklärt werden. Das schnelle Fallen der Sauerstoffkonzentration impliziert das Vorhandensein einer sehr dünnen Oxidschicht, die sich nach nur 5 Sekunden Abtragszeit fast vollständig abtragen lässt. Dass die Konzentration nicht auf null absinkt, kann den Randeffekten eines sphärischen Partikels zugeordnet werden, da auch im Schnitt der Kugel die umgebende Oxidhülle mitgemessen wird. Auch die poröse Eigenschaft der gepressten Pulverpellets hat Einfluss auf die Oxidkonzentration. In der Darstellung von Ir-nano 99,8 in b) wird zusätzlich eine weitere Iridium-Spezies aufgetragen, die sich im Verlauf ähnlich dem des Sauerstoffs verhält. Diese Spezies wird mit Iridium-Hydroxiden und der dritten Oxidationsstufe Ir^{III} assoziiert.

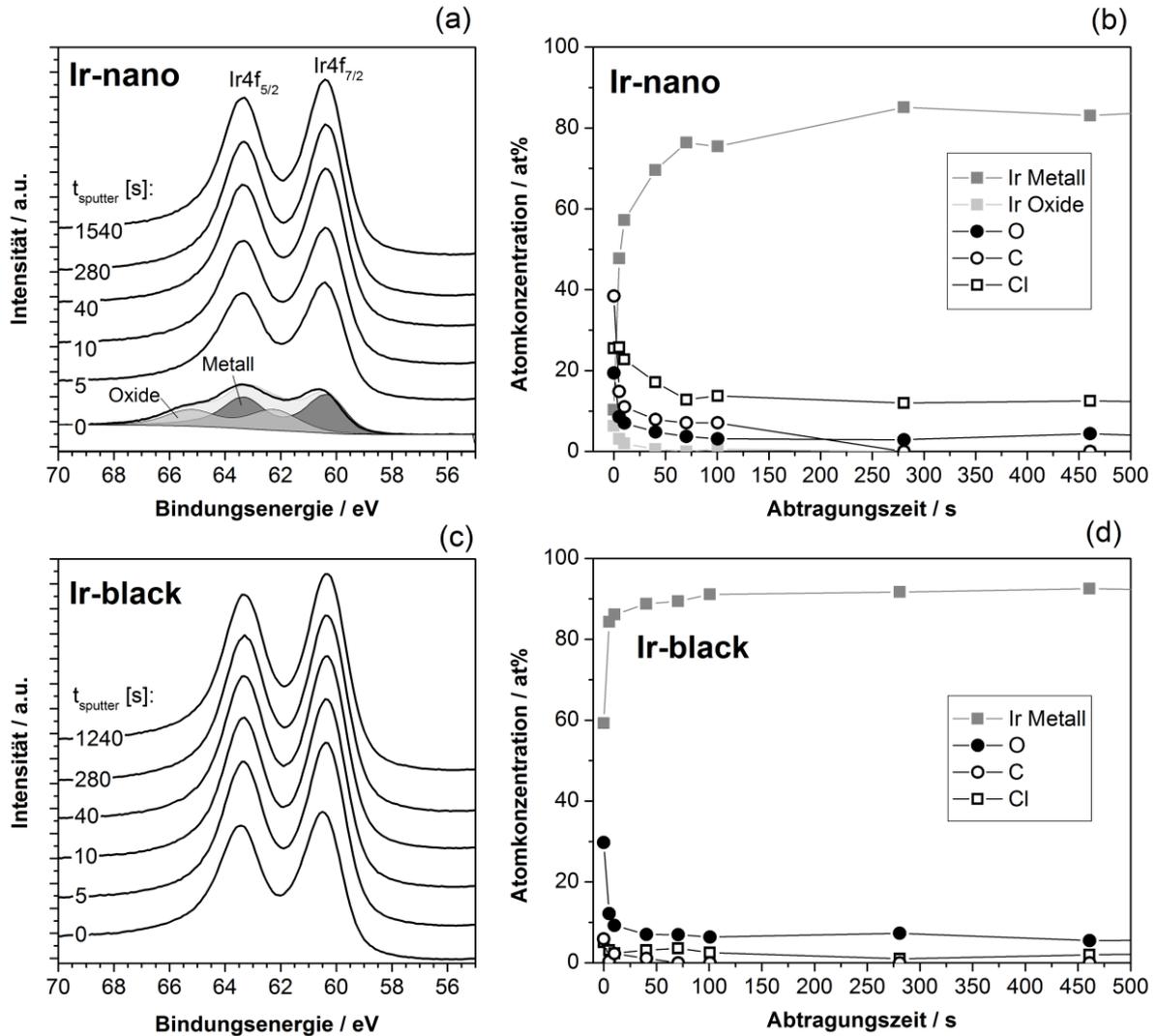


Abbildung 40: XP-Spektren und die Analyse von Ir-nano 99,8 und Ir-black: a) und b) stellen das Tiefenprofil der Ir $4f$ -Analyse über die Abtragszeit dar, c) und d), die für Ir-black.

Das Fitting der verschiedenen Oxidationsstufen für Iridium wurde mithilfe einer reinen metallischen Iridium Referenzprobe und den symmetrischen Doppelpeaks mit dem Abstand von 3 eV bei einer mittleren Bindungsenergie von 62,2 eV durchgeführt (Abbildung 41 a).

Um die Materialeigenschaften der Katalysatoren nach Gebrauch als OER-Katalysator zu vermessen, wurde das Protokoll aus Tabelle 8 auf eine Goldelektrode aufgeprägt und mit den Materialeigenschaften einer unbenutzten Elektrode verglichen. Beide Katalysatoren behalten ihren metallischen Kern auch nach dem Oxidationsprotokoll. Ir-black weist nach dem Oxidationsprotokoll im OER-Bereich eine dünne Oxidschicht auf. Ir-nano 99,8 allerdings zeigt einen weitaus größeren Anteil der Oxide, behält jedoch auch einen metallischen Anteil nach dem Oxidationsprotokoll.

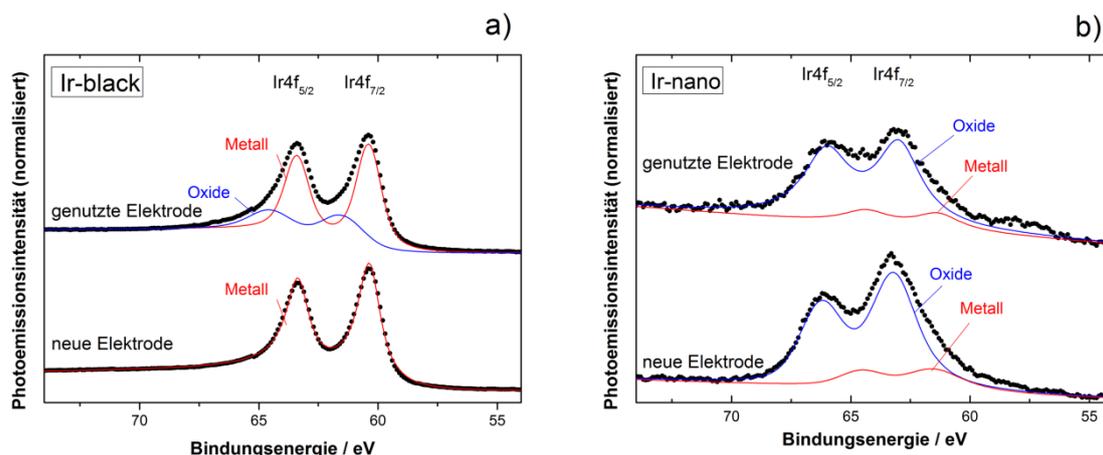


Abbildung 41: XP-Spektren vor und nach dem Oxidationsprotokoll für a) Ir-black und b) Ir-nano 99,8. Der Katalysator wurde in Form einer Elektrodenschicht (Tinte 1) auf einer Goldelektrode vermessen.

Weitergehende Erkenntnisse über die kristalline Struktur der Katalysatoren kann die Untersuchung durch XRD liefern. Abbildung 42 a) und b) zeigen das Reflexionsspektrum der XRD-Aufnahmen. Prinzipiell lassen sich dieselben Peaks zu denselben Winkeln der beiden Proben feststellen. Das relativ starke Rauschen der Referenzsynthese, aber vor allem die breiteren Peaks der Spektren, weist auf nanometergroße Partikel hin. In der Tat lässt sich durch die Rietveld-Analyse eine Kristallgröße der Partikel von 1,8 nm simulieren (Tabelle 9). Die Hauptausrichtung der kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur des Iridiums ist 111 für beide Materialien. Abgesehen von der Kristallgröße lässt sich kein signifikanter Unterschied in der Gitterstruktur oder anderer Strukturparameter feststellen.

Tabelle 9: Durch Rietveld-Analyse gewonnene Strukturparameter der Referenzsynthese und Ir-black

Proben	Ir-nano	Ir-black
Gitterstruktur	Kubisch flächenzentriert	Kubisch flächenzentriert
Gruppe	Fm-3m	Fm-3m
a (Å)	3.8377 (7)	3.84143 (12)
Zellvolumen (Å ³)	56.52 (3)	56.686 (5)
Kristallgröße (nm)	1.791 (11)	16.49 (4)
Kristalldichte (g·cm ⁻³)	22.588 (13)	22.523 (2)

Auch in Abbildung 42 a) lassen sich wie in der XPS-Analyse fremde Peaks feststellen, die dem Chlor, im konkreten Fall dem IrCl₃, zugeordnet werden können. Es scheint demnach, als sei es trotz der gründlichen Waschvorgänge und des vierfachen stöchiometrischen Überschusses an Reduktionsmittel nicht gelungen, das IrCl₃ vollkommen zu reduzieren beziehungsweise

hungsweise auszuwaschen. Der Chlorgehalt kann durch EDX-Analysen quantifiziert werden und liegt zwischen 2 und 10 % in der Referenzsynthese, ist allerdings abhängig der untersuchten Synthesecharge (Abbildung A 10, Anhang).

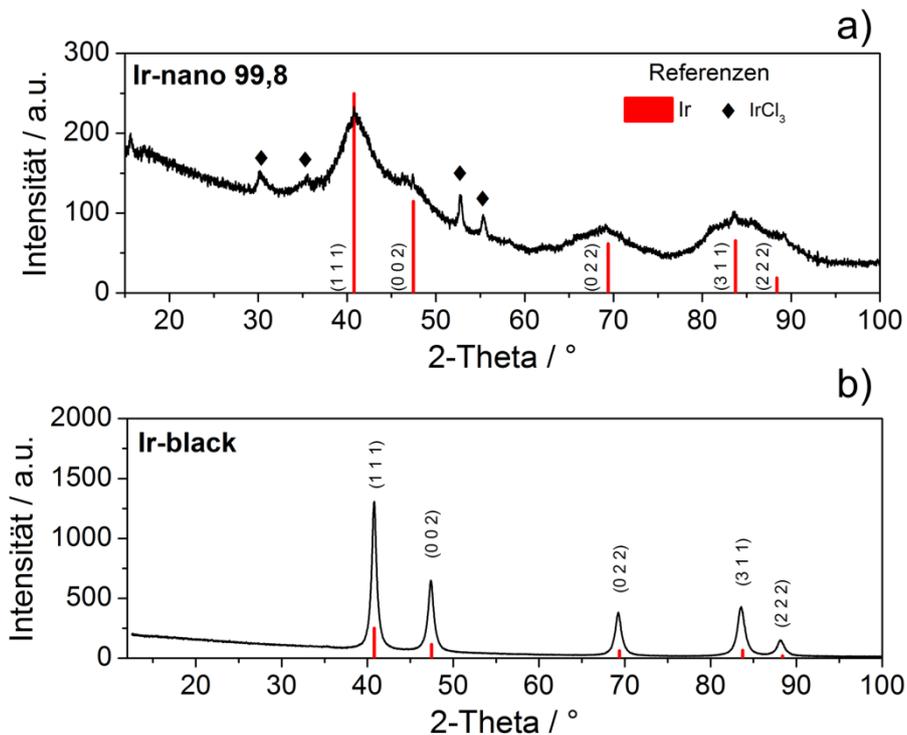


Abbildung 42: a) und b) zeigt das XRD-Spektrum über den Reflexionswinkel für Ir-nano 99,8 und Ir-black. Die rautenförmigen Punkte induzieren die Peaks für IrCl₃.

IrCl₃ in der Elektrode der MEA kann während des Betriebs zur Bildung von Cl₂ führen, welches sich wiederum negativ auf Beschichtungen der metallischen Kontaktelemente der Zelle auswirken kann. EDX-Analysen der Elektrode vor und nach dem Oxidationsprotokoll CV1 – CV3 aus Tabelle 8 weisen allerdings keinen reduzierten Cl-Gehalt in der Elektrode (Abbildung A 10, Anhang) auf. Nichtsdestotrotz zeigt der Chlorgehalt ein Verbesserungspotential der verwendeten Synthesemethode. Zu diesem Zweck wurden die Synthesen modifiziert, um den Einfluss der verwendeten Chemikalien und deren Mengenverhältnisse darzustellen.

Es wurden dementsprechend die Qualität des Lösungsmittels variiert, der Einfluss des Tensids CTAB untersucht und das Precursor-/Reduktionsmittel-Verhältnis erhöht, um zum einen die Kosten der Synthese möglicherweise zu senken und zum anderen die Reduktion

des Precursors zu optimieren. Die Abweichungen der jeweiligen Synthesen zur Referenzsynthese und die Benennung der daraus entstehenden Katalysatoren sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Ir-nano 99,8 stellte die Referenzsynthese dar, wobei die Nummer den Reinheitsgrad des verwendeten Ethanol als Lösungsmittel angibt. Neben der Variation der Ethanolqualität wurde auch der Einfluss der Substitution von Ethanol durch hochreines Wasser und der Einfluss des Tensids CTAB durch die Katalysatoren Ir-nano H₂O beziehungsweise Ir-nano 99,5\CTAB untersucht. Die Auswirkungen des Mengenverhältnisses von Precursor und Reduktionsmittel wurden durch die Ir-nano 99,8-P Synthese dargestellt, welche NaBH₄ in fünffacher Menge zur Referenzsynthese und somit im 20-fachen stöchiometrischen Überschuss verwendete.

Um einen ersten Eindruck der Morphologie und Struktur der synthetisierten Materialien zu erhalten, eignen sich die Aufnahmen von Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (RE) des Rasterelektronenmikroskops (REM). Abbildung 43 a) und b) zeigen die SE- und die RE-Aufnahmen von Ir-black. Dieser Katalysator besitzt weitestgehend eine flockenartige Struktur, die bei genauerer Untersuchung einem gefalteten Papier ähnelt. Die Partikelgröße von Ir-black wurde durch XRD mit 16,5 nm bestimmt. Die in Abbildung a) und b) gezeigte Struktur legt allerdings nahe, dass diese durch ihre inhomogene Partikelgrößenverteilung durch XRD nur schwer zu bestimmen ist und stark davon abweichen kann. Die Kombination aus REM, TEM und AFM (Abbildung A 9, Anhang) legen eine gewisse Partikelgrößenverteilung zwischen einigen wenigen nm und mehreren 100 nm nahe. Bild c) ähnelt Felsformationen mit schieferähnlichen Elementen. Die Abbildungen in d), e) und f) zeigen hingegen eine sehr ähnliche Morphologie für die Synthesen mit geringerer Lösemittelqualität. Hellere, sehr raue Stellen sitzen auf dunkleren und deutlich größeren kristallinen Partikeln. Basierend auf dem Wissen aus XRD, XPS und EDX können diese als nicht reduziertes IrCl₃ identifiziert werden. Die Nanopartikelagglomerate liegen demnach auf den nicht reduzierten IrCl₃-Kristallen. Abbildung g) zeigt ein deutlich besser reduziertes Katalysatormaterial für die Referenzsynthese. Abbildung 43 h) und i) stellen hingegen ein vollständig zu metallischem Iridium reduzierten Katalysator ohne kristallines IrCl₃ dar. Durch den erhöhten Überschuss an Reduktionsmittel ist daher die optisch vollständige Reduktion des Precursors gelungen.

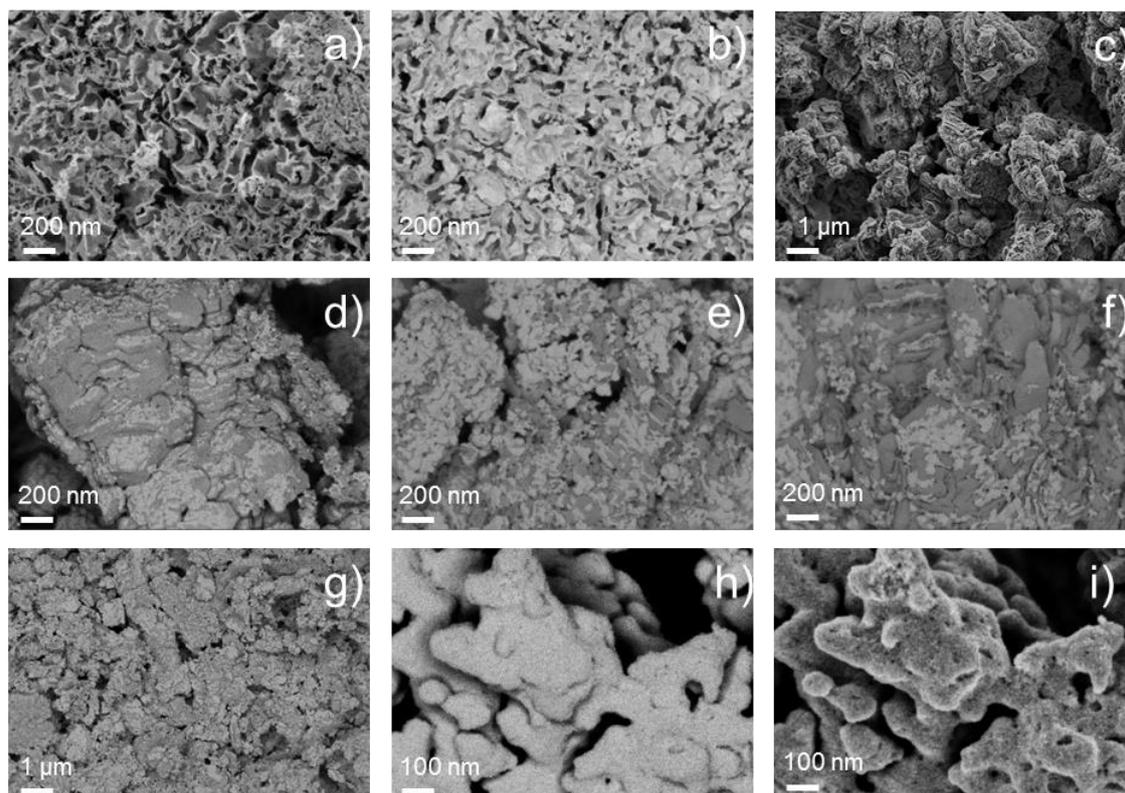


Abbildung 43: REM-Aufnahmen der Sekundär- (SE) und Rückstreuelektronen (RE) der Katalysatoren: a) SE Ir-black; b) RE Ir-black; c) SE Ir-nano H₂O; d) RE Ir-nano 91,5; e) RE Ir-nano 99,5\CTAB; f) RE Ir-nano 99,5; g) RE Ir-nano 99,8; h) RE Ir-nano 99,8-P; i) SE Ir-nano 99,8-P

Eine bessere Auflösung kann die Nutzung eines TEMs bieten. Abbildung 44 a) stellt deutlich die Faltpapierstruktur von Ir-black dar, wobei nicht eindeutig unterschieden werden kann, ob es sich um einen Partikel oder ein Konglomerat mehrerer Partikel handelt. In Abbildung b) und c) können klar die großen IrCl₃-Kristalle erkannt werden. Am Rand beziehungsweise auf den Kristallen liegt das reduzierte metallische Iridium. Abbildungen d) bis f) stellen eine weitaus bessere Reduktion als die Katalysatoren Ir-nano H₂O und Ir-nano 99,5\CTAB dar, wobei darauf hingewiesen werden muss, dass TEM-Aufnahmen sehr selektiv sein können und nur einen kleinen Teil des Pulvers abbilden, weshalb für Ir-nano 99,8-P zwei Abbildungen unterschiedlicher Auflösung gewählt wurden, um die Abwesenheit von IrCl₃ zu zeigen und in h) die Nanostrukturen dieses Katalysators aufzuzeigen. Die Partikelgrößenverteilung zu h) ist in i) als Histogramm dargestellt und repräsentiert eine mittlere Korngröße von $2 \text{ nm} \pm 0,4$, die allerdings für alle Synthesevarianten ähnlich ausfällt. Für jeden Katalysator ist in der jeweiligen Ecke das Elektronenbeugungsprofil dargestellt. Dieses bestätigt die kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur mit präferierter (111)-Ausrichtung, gefolgt von (002), (022), (311) und (222).

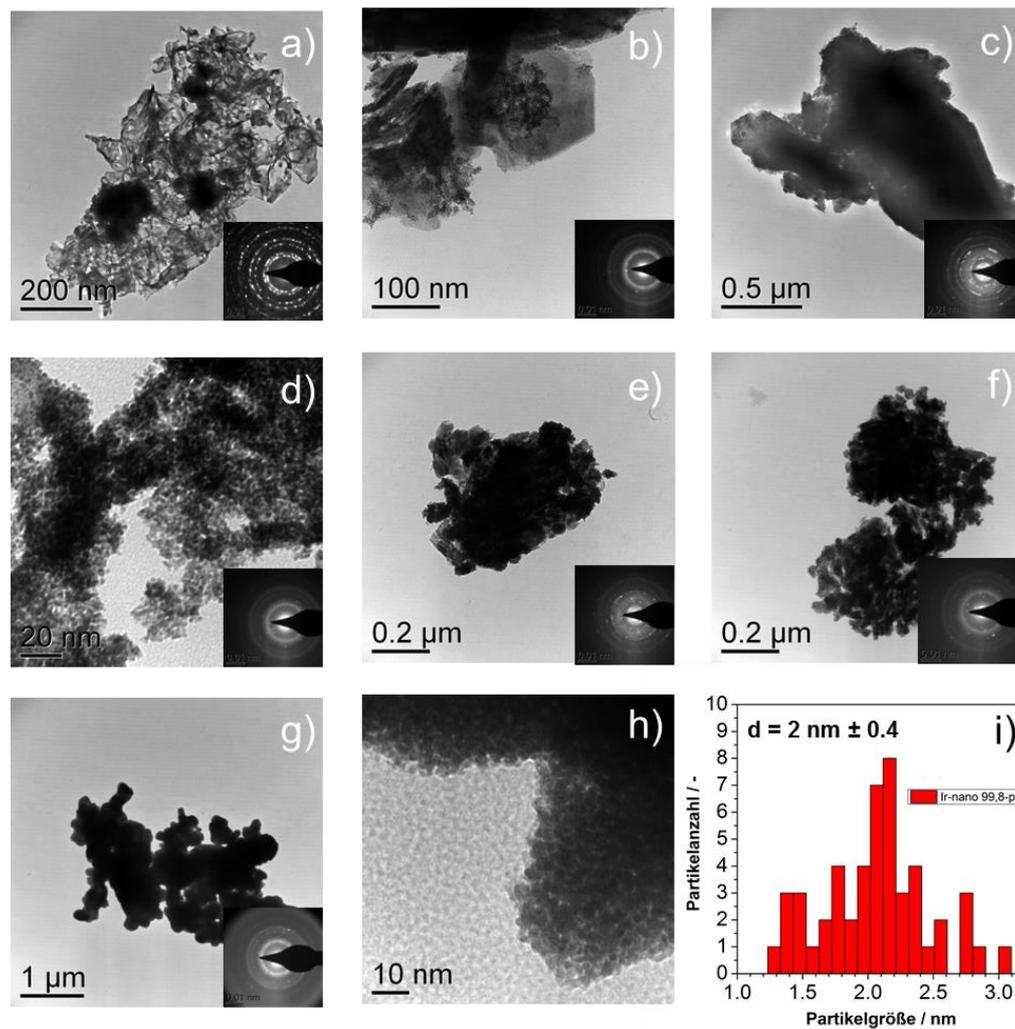


Abbildung 44: TEM-Abbildungen der Proben a) Ir-black, b) Ir-nano H₂O, c) Ir-nano 91,5, d) Ir-nano 99,5\CTAB, e) Ir-nano 99,5, f) Ir-nano 99,8, g) Ir-nano 99,8-P, h) Detailaufnahme Ir-nano 99,8-P und i) Partikelgrößenverteilung von Ir-nano 99,8-P

Mit einem hochauflösenden TEM können sowohl die einzelnen Partikel näher betrachtet wie auch die Strukturanalyse der XRD-Messungen überprüft werden. Abbildung 45 a) und b) bildet erneut eine Übersicht der beiden Katalysatoren Ir-nano 99,8 beziehungsweise Ir-black ab. c) und d) zeigen die hochauflösende Darstellung der beiden Katalysatoren, wodurch eine Analyse der Gitterstruktur möglich ist. Mit einem Gitterparameter a von $2,23 \text{ \AA}$ kommt die Analyse dem theoretischen Wert eines kubisch flächenzentrierten Iridium-Gitters von $a = 2,24 \text{ \AA}$ sehr nahe. Auch die präferierte Ausrichtung von (111) kann bestätigt werden. Ir-black zeigt eine leicht erhöhte Gitterkonstante a von $2,29 \text{ \AA}$. Die HR-TEM-Analyse weicht von der XRD-Analyse relativ stark ab, sollte aber für die Gitterstruktur verlässlichere Ergebnisse als XRD vor allem für Nanopartikel bereitstellen, da das HR-TEM separierte Partikel und das XRD eine Mittelung über einen größeren Bereich vermisst.

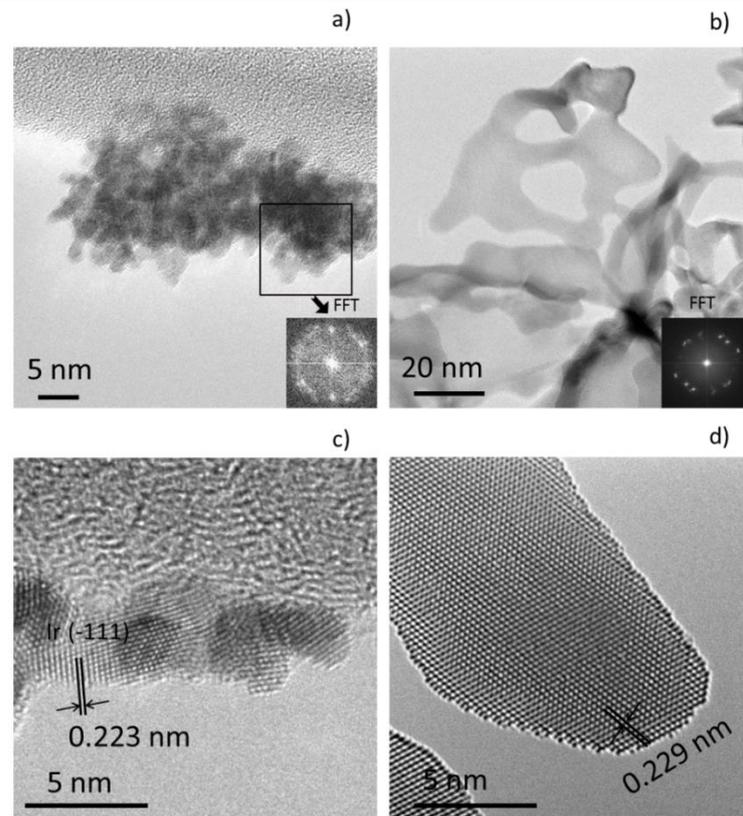


Abbildung 45: HRTEM von Ir-nano 99,8 a) und c), sowie von Ir-black in b) und d)

Mit BET-Messungen kann die spezifische Oberfläche der Katalysatoren bestimmt werden. Für Ir-black liegt diese bei ca. $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und für Ir-nano 99,8 bei ca. $59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Durch die physikalische Charakterisierung der synthetisierten Katalysatoren lässt sich zwischenzeitlich zusammenfassen, dass es gelungen ist, ein Material zu synthetisieren, das dem Benchmark-Katalysator Ir-black in Material und Struktur sehr ähnlich ist. Beide Katalysatoren basieren auf einem kubisch flächenzentrierten metallischen Kristallkern mit der Hauptausrichtung (111), der von einer Oxid/Hydroxid-Hülle umgeben ist. Der Hauptunterschied der Materialien besteht im Mengenverhältnis zwischen metallischer Komponente und Oxidhülle, welches auf die Nanostruktur des synthetisierten Materials zurückzuführen ist. Die synthetisierten Katalysatorpartikel sind circa 2 nm im Durchmesser und zeigen dadurch eine erhöhte spezifische Oberfläche. Bezüglich der Synthese kann durch den 20-fachen stöchiometrischen Überschuss an Reduktionsmittel eine vollständige Reduktion des Ausgangssalzes IrCl_3 erzwungen werden. Der vierfache stöchiometrische Überschuss reicht hierfür nicht aus.

7.2.2 Elektrochemische Charakterisierung

Für die Darstellung der elektrochemischen Aktivität gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) eignet sich die Strom-Spannungsauftragung des CV1 aus Tabelle 8. Höherer Strom bei gleicher Spannung bedeutet höherer Umsatz und somit höhere Aktivität gegenüber der OER. Die Referenzsynthese in der Farbe Rot der Abbildung 46 a) zeigt eine deutlich erhöhte Aktivität gegenüber dem Benchmark-Katalysator Ir-black. Bei einer Spannung von 1,51 V vs. RHE – einer typischen Spannung zum Auswerten der OER-Aktivität, da der Bereich hauptsächlich kinetisch dominiert ist – kann im Durchschnitt eine Verdoppelung der elektrokatalytischen Aktivität gemessen werden. Mit sinkender Ethanolqualität sinkt die Aktivität sukzessiv ab. Der Einfluss von 99,5 %igem Ethanol ist vergleichsweise gering, die Aktivität liegt verglichen zur Referenzsynthese mit dem hochreinen 99,8 %igem Ethanol im Bereich des Fehlerbalkens. Dies zeigt ein mögliches Kostenreduktionspotential der Synthese auf, da EtOH 99,5 nur halb so teuer ist wie EtOH 99,8. Eine deutliche Reduktion der Aktivität kann beobachtet werden, wenn die Ethanolqualität weiter sinkt oder das Tensid eingespart wird. So liegt die Aktivität von Ir-nano 99,5\CTAB weit unter der des Katalysators mit der Nutzung von CTAB und erreicht zudem nicht mehr die Aktivität von Ir-black. Ir-nano H₂O zeigt kaum eine elektrokatalytische OER-Aktivität, weshalb im Folgenden nicht mehr näher auf diese Synthese eingegangen wird.

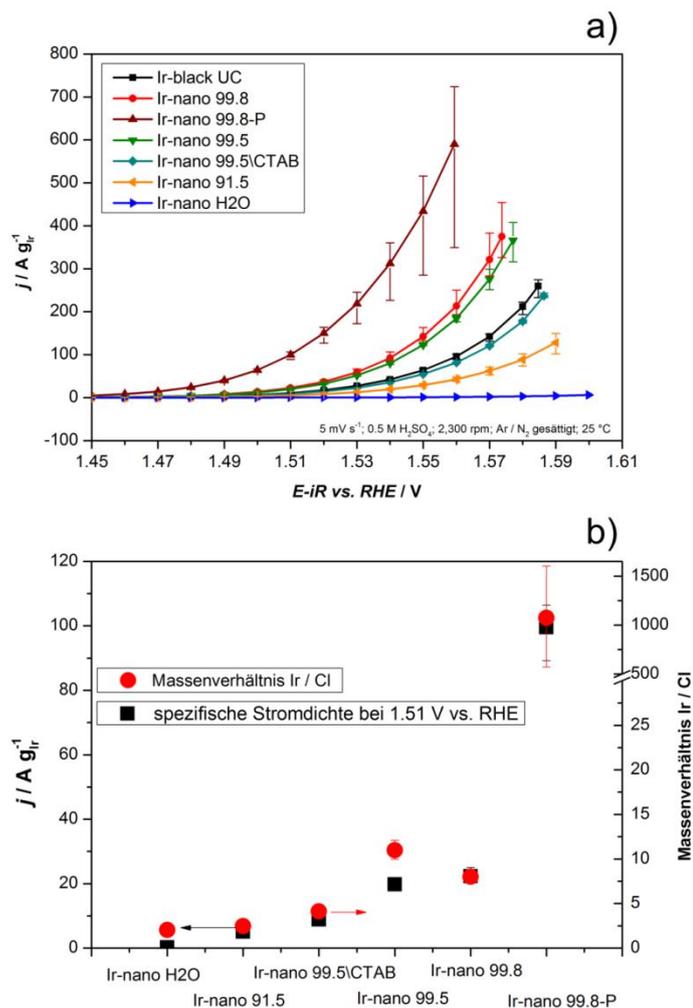


Abbildung 46: a) Strom-Spannungskennlinie aller synthetisierter Katalysatortypen und Ir-black von 1 bis 1,6 V vs. RHE, Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 6 mV s⁻¹ in Ar-gesättigter 0,5 molarer H₂SO₄-Lösung und 25 °C; b) Massenspezifische Aktivität in A g⁻¹_{Ir} bei 1,51 V vs. RHE und 25 °C (links) und das Ir/Cl-Massenverhältnis der synthetisierten Katalysatoren (rechts)

Die Reinheit der Lösungsmittel hat demnach großen Einfluss auf die elektrochemische Aktivität der Katalysatoren. Dies kann daran liegen, dass Wasser, aber auch Verschmutzungen im Lösungsmittel das Reduktionsmittel abreagieren lassen und dementsprechend verbrauchen. Die Synthese mit der fünffachen Menge an Reduktionsmittel, Ir-nano 99,8-P, zeigt eine signifikant höhere Stromdichte und somit gesteigerte Aktivität gegenüber der OER als alle anderen Katalysatoren. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die vollständige Reduktion des IrCl₃ sein. Die Auftragung in Abbildung 46 b) vergleicht die Stromdichte mit dem Verhältnis von Iridium zu Chlor, großflächig gemessen und gemittelt durch EDX. In b) kann eine deutliche Korrelation zwischen Stromdichte und Katalysatorreinheit beobachtet werden. So erreicht Ir-nano 99,8-P mit einem Ir/Cl-Verhältnis von bis zu 1000 eine elektrokatalytische

Aktivität von $100 \text{ A g}^{-1}_{\text{Ir}}$ und somit die höchste derzeit veröffentlichte Stromdichte reiner Iridium-Katalysatoren.

Es gibt folglich einen Zusammenhang zwischen Aktivität und Reinheit der Katalysatoren. Eine mögliche Erklärung liefern gegebenenfalls auch die REM-Aufnahmen der Abbildung 43, welche die reduzierten metallischen Agglomerate auf den großen IrCl_3 -Kristallen abbilden. Das Precursor-Salz IrCl_3 ist nicht leitfähig. Die XPS-Messungen vor und nach dem Oxidationsprotokoll legen nahe, dass sich das Salz auch nicht auflöst, wenn es in der Tinte, also in der Katalysatorsuspension für die Präparation der Elektrode aufbereitet wird (Abbildung A 10, Anhang). Größere Partikelagglomerate können zudem in der Elektrode nicht elektrisch kontaktiert sein und somit auch keinen Anteil zur massenspezifischen elektrochemischen Aktivität beitragen.

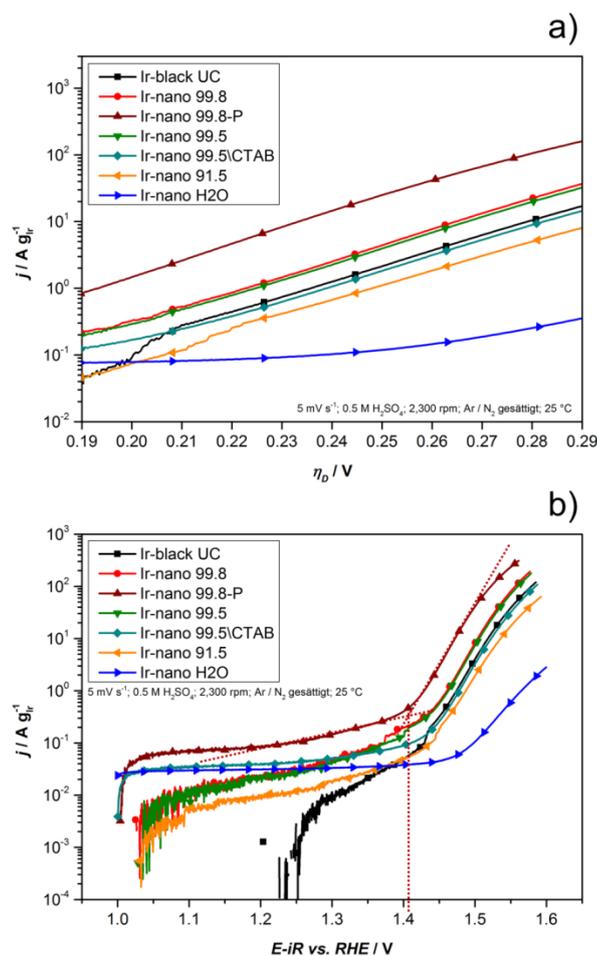


Abbildung 47: a) Tafelauftragung aller synthetisierten Katalysatortypen und Ir-black der Kennlinien aus Abbildung 46 zwischen der Überspannung von 0,19 und 0,29 V; b) Die logarithmisch aufgetragene Stromantwort der positiv steigenden Spannungsänderung zur Analyse des Startpotentials der OER

Mithilfe der umgestellten Butler-Volmer-Gleichung können elektrokatalytische Materialien über die Tafelauftragung (Abbildung 47 a) graphisch ausgewertet werden, um wichtige kinetische Parameter zu bestimmen.

$$\eta_D = 2.303 \frac{RT}{\alpha F} \log_{10} \left(\frac{i}{i_0} \right) [V] \quad (34)$$

α symbolisiert den Transferkoeffizienten und bestimmt maßgeblich die Steigung b der Tafelauftragung.

$$b = 2,303 \frac{RT}{\alpha F} \quad (35)$$

Die spezifische Austauschstromdichte wird durch i_0 gekennzeichnet und beschreibt die intrinsische Aktivität. Diese kann graphisch durch die Extrapolation der Geraden im kinetischen Bereich der OER gegen eine Überspannung von 0 ermittelt werden. Eine Sammlung einiger kinetischer und elektrochemischer Daten ist in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Elektrochemische Parameter

Tinte	$j_{1,48V}$ [A·g _{Ir} ⁻¹]	$j_{1,51V}$ [A·g _{Ir} ⁻¹]	b [mV·dec ⁻¹]	α [-]	$j_0 \cdot 10^{-6}$ [A·g _{Ir} ⁻¹]	E_{on} [V]	$j_{cap} \cdot 10^{-1}$ [A·g _{Ir} ⁻¹]
Ir-black UC	2,2	10,4	42,9	1,38	3,16	1,443	3,55
Ir-nano 99,8	4,4	22,3	41,2	1,44	3,79	1,438	6,99
Ir-nano 99,8-P	24,2	99,6	39,7	1,49	13,50	1,412	26,74
Ir-nano 99,5	3,9	19,8	41,7	1,42	3,93	1,439	7,67
Ir-nano 99,5\CTAB	1,8	8,9	42,7	1,38	2,57	1,433	2,99
Ir-nano 91,5	1,1	5,1	46,4	1,28	4,48	1,434	2,12
Ir-nano H ₂ O	0,1	0,3	63,8	0,93	9,92	1,477	-

In Abbildung 47 a) lässt sich abgesehen von der Synthese mit Wasser eine überwiegend parallele Verschiebung der Tafelgeraden im aufgetragenen Potentialbereich erkennen. Diese deutet darauf hin, dass das Katalysatormaterial aller Synthesen ähnliche Eigenschaften hat. Die parallele Verschiebung lässt Aussagen über die intrinsische Aktivität, also der Anzahl an Reaktionszentren zu. Diese nehmen mit zunehmender Verschmutzung ab und dies kann, wie erwähnt, durch die elektronische Isolierung einzelner Partikelagglomerate durch IrCl₃ erklärt werden. Die Tafelsteigungen liegen für alle Katalysatoren zwischen 39,7 und 46,4 mV dec⁻¹ und legen den zweiten Elektronentransfer als limitierende Reaktionsgeschwindigkeit der elektrochemischen Sauerstoffentwicklungsreaktionsfolge von Bockris et al. (Formel 24 - 27)

nahe. Dieser wird mit 2,303 (2RT/3F), also einem idealen α von 1,5 für Formel 26 angegeben [45,197]. Ir-nano 99,8-P kommt diesem Wert am nächsten, Abweichungen von diesem Wert können auch durch Unterschiede der Kompaktheit in der Elektrode erklärt werden [198].

Diese Unterschiede können außerdem durch Verschmutzung der Katalysatoren und im konkreten Fall durch IrCl_3 hervorgerufen werden und erschweren die graphische Auswertung sowie den Vergleich der daraus resultierenden kinetischen Parameter für Katalysatoren. Kleine Änderungen der Steigung verursachen aufgrund der Extrapolation große Unterschiede bei der Austauschstromdichte (Tabelle 10). Da keine Änderung der Reaktionsmechanismen bei ähnlicher Katalysatorzusammensetzung erwartet wird, ist die spezifische Austauschstromdichte für die Vergleichbarkeit von Aktivität und Leistungsfähigkeit aufgrund der Extrapolation nur bedingt geeignet. Besser lässt sich die Aktivität über die Stromdichte bei gegebenen Potentialen, beispielsweise bei 1,48 V, 1,51 V oder 1,56 V vs. RHE vergleichen, wie es in der neueren Literatur schon gängige Praxis ist [53,54,70,188,189,199]. Die Einigung der Community auf eine Referenzspannung bei gegebenen Bedingungen wie Temperatur, Art des Lösungsmittels, Lösungsmittelkonzentration, Gassättigung und Messverfahren könnte ein erster Schritt sein, neuartige Katalysatoren vergleichbarer zu gestalten.

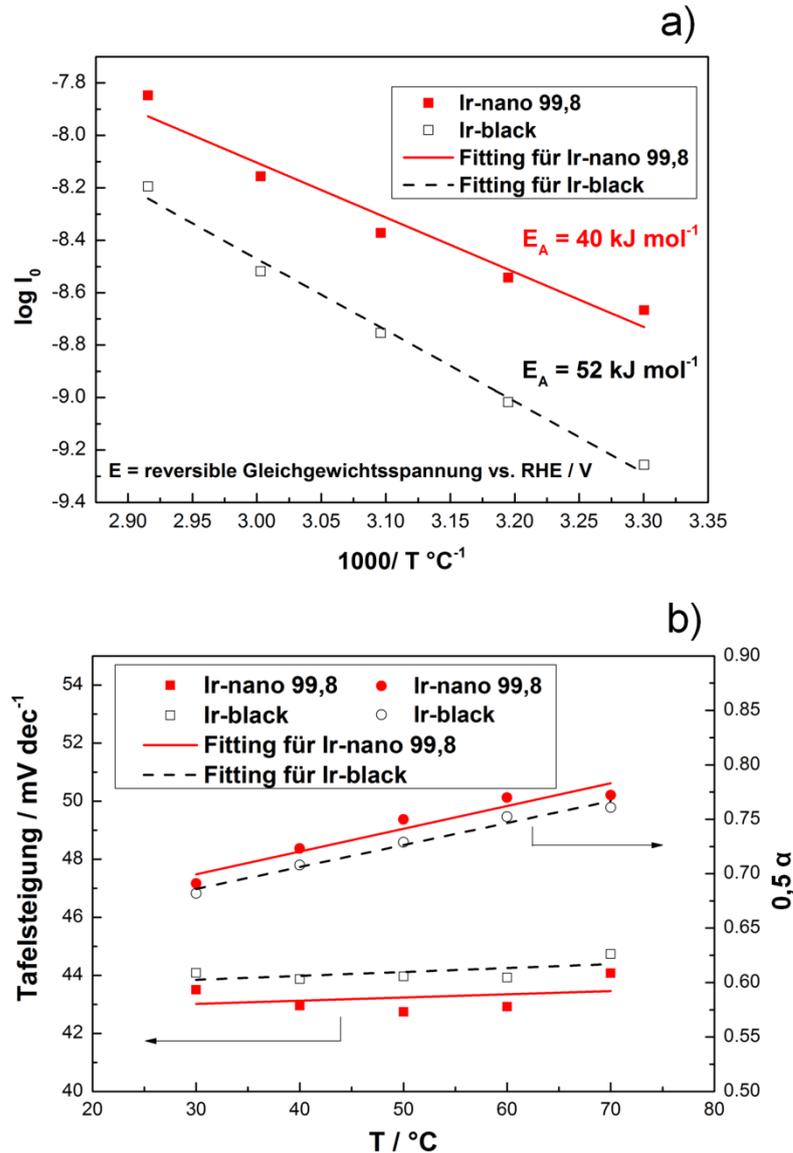


Abbildung 48: a) Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte sowie errechnete Aktivierungsenergien und b) Temperaturabhängigkeit der Tafelsteigung (links) und Alpha (rechts) für Ir-black und Ir-nano 99,8 mit Tinte 1

Der Übersichtlichkeit wegen wird die Temperaturabhängigkeit der kinetischen Parameter nur für Ir-black und stellvertretend für die Nanopartikel im Hinblick auf die Referenzsynthese dargestellt. Es zeigt sich, dass die Tafelsteigung im untersuchten Temperaturbereich keine signifikante Temperaturabhängigkeit aufweist, α aber deutlich mit der Temperatur ansteigt. Für die Austauschstromdichte kann eine deutliche Temperaturabhängigkeit festgestellt werden. Durch die Auswertung der Steigung kann die Aktivierungsenergie für beide Katalysatoren errechnet werden. Diese liegt für Ir-nano 99,8 mit 40 kJ mol^{-1} leicht niedriger als für Ir-black mit 52 kJ mol^{-1} , aber in derselben Größenordnung und vergleichbar mit der in der Literatur bereits beschriebenen [198,200,201].

In Abbildung 47 b) ist nur die Stromantwort bei positiver Abtastrate dargestellt und die Auftragung ist somit nicht um die Doppelschichtkapazität korrigiert. Hier kann das Startpotential abgelesen werden, welches mindestens angelegt werden muss, um die OER zu starten. Die Ergebnisse der Auswertung, wie sie exemplarisch für Ir-nano 99,8-P abgebildet ist, stehen zusammengefasst in Tabelle 10. Auch hier können keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Synthesen, aber auch nicht im Vergleich zu Ir-black festgestellt werden. Für die Untersuchung des tatsächlichen Startpotentials für die OER (*on-set-potential*) müsste allerdings die Entwicklung von Sauerstoff und ihr Beginn gemessen werden. Das Startpotential ist wahrscheinlich von der Doppelschichtkapazität in der Tafelauftragung überlagert. Die spektroskopische Messung von Sauerstoff war im Zuge der Arbeit auf Grund fehlender Messtechnik nicht möglich.

Eine vollständige elektrochemische Charakterisierung beinhaltet die Auftragung des CV3 aus Tabelle 8. Diese Art der Materialcharakterisierung zeigt einen signifikanten elektrochemischen Unterschied zwischen den synthetisierten Ir-nano-Katalysatoren und Ir-black. Der Peak zwischen 0,9 und 1,1 V vs. RHE kann der Oxidationsreaktion von Ir^{III} zu Ir^{IV} zugeordnet werden. Die derzeit veröffentlichten Reaktionsmechanismen beschreiben einheitlich die Oxidationszwischenstufen Ir^{III} und Ir^{IV} als die an der OER teilhabenden [73,74,195,202,203]. Aus diesem Grund wird in der Literatur die Ladung des Oxidationspeaks von Ir^{III} zu Ir^{IV} als Grundlage für die Errechnung der elektrochemisch aktiven Zentren N_s verwendet [70,189,204]. Wird die gemessene Stromdichte über die aktiven Zentren normiert, erhält man die „*turnover frequency*“ (TOF), also die Umsatzgeschwindigkeit pro aktiver Reaktionszentren und Sekunde.

$$TOF = \frac{j}{z N_s Q e^-} \quad (36)$$

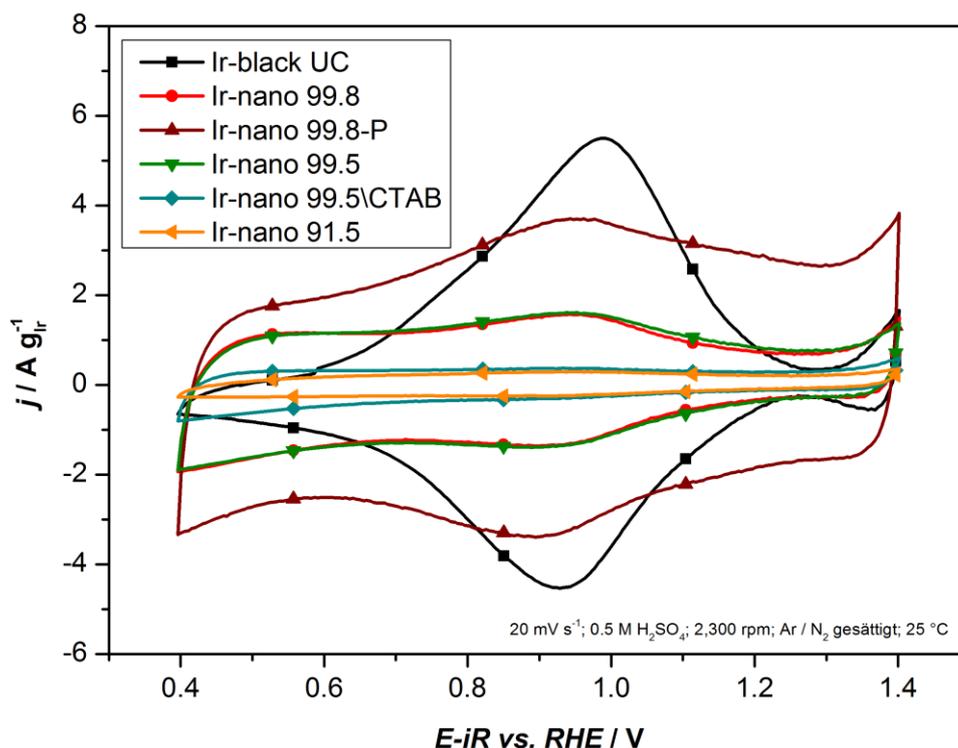


Abbildung 49: Materialcharakterisierung durch die Auftragung von CV 3 aus Tabelle 8 für alle Katalysatorsynthesen und Ir-black von 0,4 - 1,4 V vs. RHE

Abbildung 50 a) zeigt interessante Ergebnisse der TOF-Auswertung über die Ladung unterhalb des Oxidationspeaks. Wie zu erwarten, zeigt Ir-black die geringste Umsatzgeschwindigkeit. Dies liegt an dem großen Peak und der damit verbundenen hohen Anzahl der aktiven Zentren. Die Auswertungen der synthetisierten Katalysatoren zeigen allerdings Nachteile der verwendeten Methode zur Ermittlung von aktiven Zentren auf. Es kann keinerlei Zusammenhang zwischen TOF und Aktivität festgestellt werden. Es wird nicht erwartet überhaupt einen Unterschied der TOFs der synthetisierten Katalysatoren zu messen, da unterschiedliche Mechanismen beziehungsweise Umsatzgeschwindigkeiten nicht erwartet werden. Bis auf bei Ir-nano 99,5\CTAB liegen die TOFs der Nanopartikel auch in derselben Größenordnung. Die Abweichung dieser Katalysatorsynthese kann aber auch durch Ungenauigkeiten bei der Peak-Analyse auftreten, da die Peaks für die Nanopartikel sehr klein ausfallen.

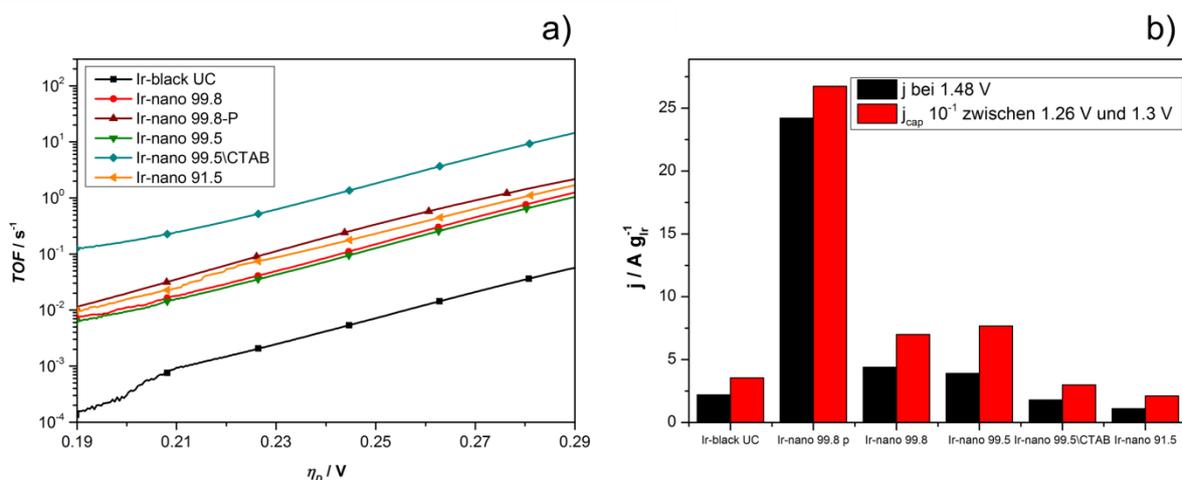


Abbildung 50: a) TOF der Katalysatoren normiert über die aktiven Zentren, berechnet durch die Ladung unter dem Oxidationspeak Ir^{III} zu Ir^{IV} und b) Vergleich zwischen Aktivität und Doppelschichtkapazität zwischen 1,26 und 1,3 V vs. RHE

RHE

Einen weiteren Hinweis auf die elektrochemisch aktive Fläche gibt die Analyse der Doppelschichtkapazität. Diese kann über den Strom zwischen 1,26 und 1,3 V vs. RHE gewonnen werden, da in diesem Bereich keine überlappende faradaysche Reaktion zu erwarten ist. Diese korreliert sehr eng mit der Aktivität und bestätigt die Annahme, dass Partikelagglomerate durch Verschmutzung (IrCl_3) nicht kontaktiert sind, da sie weder kapazitiven Strom noch katalytischen Strom hervorrufen. Die eben genannte Methode relativiert allerdings auch den Unterschied zwischen Ir-black und der synthetisierten Nanopartikel in Bezug auf den ausgeprägten Redox-Peak für Ir-black als Indikator für eine große Anzahl aktiver Zentren.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen der Katalysatoren lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Nanopartikel zeigen mit bis zu $100 \text{ A g}_{\text{Ir}}^{-1}$ eine bis zu zehnfach höhere Aktivität gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion als Ir-black. Somit ist Ir-nano 99,8-P der bis dato aktivste rein auf Iridium basierende OER-Katalysator in saurem Medium. Es zeigt sich, dass die Reinheit des synthetisierten Pulvers einen großen Einfluss auf die Aktivität ausübt, da Verunreinigungen mutmaßlich aktives Material elektrisch isolieren können. Offene Fragen durch Widersprüche in der gängigen elektrochemischen Materialcharakterisierung erfordern tiefgreifendere Untersuchungen, vor allem zu Reaktionsmechanismen und Oxidationsstufen an der Oberfläche während der Sauerstoffentwicklungsreaktion.

7.2.3 *In-situ Charakterisierung durch NAP-XPS*

XPS nahe den Umgebungsbedingungen ermöglichen die direkte und zeitgleiche Kombination von physikalischer Vermessung durch XPS während des Betriebs beziehungsweise während der Sauerstoffentwicklungsreaktion. NAP-XPS erlaubt demnach potentialabhängig die Untersuchung der Oberflächenoxide. Hierfür wurden spezielle MEAs hergestellt, für die aufgrund der verbesserten Protonenleitfähigkeit bei niedriger Befeuchtung Aquivion statt Nafion verwendet wurde. Die Zweielektrodenanordnung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode kann nicht gegen RHE normiert werden. Aus diesem Grund wurde zur Aktivierung der MEA nach einigen Zyklen zwischen $-0.25 \text{ V} \leq U_{\text{WE-CE}} \leq 1.0 \text{ V}$ ein CV durchgeführt, um durch die charakteristischen Peaks eine ungefähre Übersetzung zwischen $U_{\text{WE-CE}}$ und E vs. RHE zu generieren (Abbildung 51 a). Vier charakteristische Spannungen wurden dementsprechend gewählt, um XPS-Aufnahmen unter konstanten Bedingungen aufzuzeichnen. Mit (1) = -0,25 V ($U_{\text{WE-CE}}$) wurde der Betriebspunkt vor dem Oxidationspeak von Ir^{III} zu Ir^{IV} gewählt. Der Betriebspunkt (2) = 0,85 V ist der Punkt nach dem Oxidationspeak, (3) = 1,05 V entspricht dem Startpotential der OER (siehe Abbildung 47) und (4) = 1,40 V dem Potentialbereich der Sauerstoffentwicklungsreaktion. Der Punkt (3) wurde mithilfe von Massenspektroskopie ermittelt, die in der Messkammer integriert ist und den Beginn der Sauerstoffentwicklung markiert.

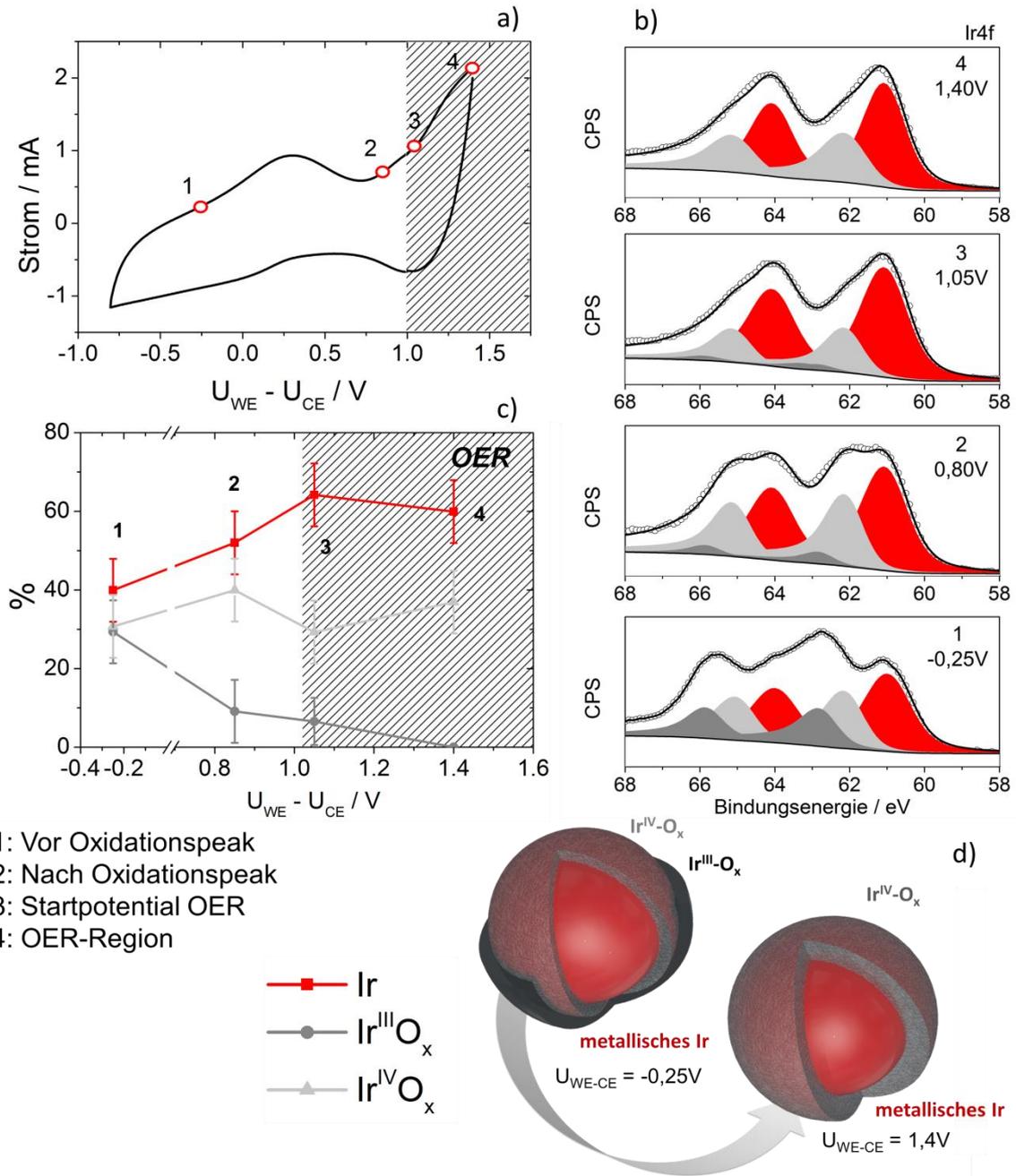


Abbildung 51: a) CV der In-situ vermessenen MEA, b) NAP-XP-Spektren, c) prozentuales Verhältnis der Oxidationsstufen über die Zellspannung und d) Schema der Ir-nano Partikel in Abhängigkeit des Potentials

Abbildung 51 b) stellt die XP-Spektren zu den unterschiedlichen Spannungen dar. Die drei verwendeten Oxidationsstufen, mit welchen die Spektren gefittet wurden, sind farblich unterhalb der Messkurve aufgetragen. Die Peak-Positionen wurden für diese Messungen zu 60,9 eV, 62,1 eV und 62,8 eV für metallisches Ir, Ir^{IV} beziehungsweise Ir^{III} definiert (Tabelle 16). Es lässt sich klar erkennen, dass Ir^{III} vor dem definierten Oxidationspeak Ir^{III/IV} noch deutlich vorhanden ist. Der Anteil nimmt für die Messung bei $U_{WE-CE} = 0,85 \text{ V}$, also nach dem Oxi-

oxidationspeak, rapide ab. Im Bereich des OER-Startpotentials ist Ir^{III} kaum noch zu detektieren und verschwindet fast vollkommen im OER-Bereich. Abbildung 51 c) stellt das prozentuale Verhältnis der Oxidationsstufen in Abhängigkeit des Zellpotentials dar. Auch hier ist deutlich erkennbar, dass der Anteil von Ir^{III} mit steigendem Potential deutlich sinkt. Entsprechend steigt das Verhältnis für metallisches Ir und Ir^{IV}. Die Messungen wurden wiederholt und lassen sich reproduzieren. Durch die Erhöhung der Photonenenergie kann ein gewisses Tiefenprofil erstellt werden. Es zeigt sich, dass die Menge an Ir^{III} mit steigender Photonenenergie rapide absinkt. Selbiges lässt sich auch in der Tendenz für Ir^{IV} verzeichnen. Nur die metallische Komponente steigt mit steigender Photonenenergie und deutet damit darauf hin, dass ein metallischer Kern von einer Oxid/Hydroxid-Hülle umgeben ist. Diese oxidiert mit steigendem Potential und vor allem in der OER-Region ($U_{WE-CE} = 1,4$ V) zu reinem Ir^{IV}, deren Dicke mithilfe der SESSA Software simuliert werden kann. Unter der Annahme, es handele sich um rein sphärische, 2 nm große Partikel mit einer reinen Ir^{IV} Hülle, kann die Oxidschichtdicke mit 0,2 nm angenommen werden, was der ungefähren Dicke eines Monolayers entspricht.

Die Ergebnisse stimmen mit denen von Minguzzi et al. [199] überein, die mit absorptionspektroskopischen Maßnahmen die Koexistenz von Ir^{III} und Ir^{IV} während der Sauerstoffentwicklung nachgewiesen haben. XPS ist allerdings weitaus oberflächensensibler. Anhand der Ergebnisse in Abbildung 51 b) und c) kann zudem davon ausgegangen werden, dass Ir^{III} zumindest an der Oberfläche zu Ir^{IV} oxidiert. Dies geschieht schon vor der OER-Region, weshalb der Oxidationspeak bei circa $U_{WE-CE} = 0,25$ V eindeutig der Oxidation von Ir^{III} zu Ir^{IV} zugeordnet werden kann. Dies wurde zwar auch in der Literatur stets angenommen, allerdings bis dato noch nicht spektroskopisch nachgewiesen [73,74,205–207].

Pfeifer et al. [195] ist es außerdem gelungen, mit der Auswertung der verschiedenen XP-Peak-Breiten Unterschiede zwischen amorphem und kristallinem Ir^{IV} zu finden. Auch wenn die XP-Spektren eher zur Analyse der Zusammensetzung als zu deren Strukturanalyse verwendet werden sollten, lassen die Vergleichsmessungen mit thermisch durchoxidiertem Rutilen-IrO₂ Rückschlüsse zu, die eher auf amorphes Ir^{IV} als auf kristallines schließen lassen.

Der Anstieg der metallischen Komponente bei $U_{WE-CE} = 1,05$ V kann entweder bedeuten, dass die Ir^{III}-Komponenten nicht notwendigerweise alle zu Ir^{IV} oxidieren, sondern sich teilweise auflösen, wie es Cherevko et al. schon veröffentlicht haben [73,74]. Es kann allerdings auch einen Hinweis darauf geben, dass die elektrochemische Oxidation von Ir^{III} zu Ir^{IV} eine

Art dreidimensionale mikroporöse Struktur produziert, die die elektrochemisch aktive Oberfläche erhöht und einen Zugang zu den darunterliegenden Schichten herstellt [69,205] (Abbildung 51 d). Dies könnte in Zusammenhang mit einer erhöhten Anzahl an niedrig koordinierten aktiven Zentren, vielen Ecken und Kanten sowie einer hohen Anzahl an Defekten und Fehlstellen durch die amorphe Struktur des Oberflächenoxids, die hohe elektrokatalytische Aktivität von metallbasierten Iridium-Nanokatalysatoren erklären. Diese Erkenntnisse könnten in Zusammenhang mit den Nanopartikeln auch die bis zu zehnfache elektrokatalytische Aktivität von Ir-nano gegenüber Ir-black erklären, die durch die reine Verdreifachung der BET-Oberfläche nicht zu rechtfertigen ist.

Zusammengefasst können die NAP-XPS-Messungen einen Beitrag dazu leisten, die hohe Aktivität von metallischen Ir-Katalysatoren zu erklären. Es konnte nachgewiesen werden, dass der metallische Partikelkern von einer Oxid/Hydroxid-Hülle aus Ir^{III}- und Ir^{IV}-Oxidkomponenten umgeben ist. Mit steigendem Potential, aber besonders nach dem Oxidationspeak sinkt der Anteil von Ir^{III} und oxidiert zu Ir^{IV}. Diese Oxidhülle ist ca. 0,2 nm dick und besteht aus amorphem mikroporösem Ir^{IV}.

7.2.4 Zellmessung

In den vorherigen Kapiteln zur Charakterisierung der Ir-nano-Partikel wurde mithilfe von Halbzellenmessungen und physikalischer Charakterisierung das elektrokatalytische Potential dieser Katalysatoren aufgezeigt. Abbildung 52 stellt die potentiostatischen Polarisationskurven der MEAs mit Ir-nano 99,8 beziehungsweise Ir-black als anodenseitigen OER-Katalysator für die PEM-Elektrolyse dar. Sie zeigen eine deutlich reduzierte Spannung für Ir-nano und somit eine deutlich verbesserte Zelleffizienz. Die Impedanzspektroskopie im Insert des Plots bestätigt die verbesserte katalytische Leistung des Ir-nano-Katalysators, da der Ladungstransferwiderstand, also der Haupthalbkreis in der Nyquist-Auftragung deutlich reduziert ist. Der ohmsche Widerstand beider Konfigurationen ist derselbe und negative Einflüsse der Nanopartikel auf die ohmsche Überspannung durch erhöhten elektrischen Kontaktwiderstand können für diese Messung ausgeschlossen werden. Es muss allerdings deutlich darauf hingewiesen werden, dass für beide MEAs nicht von einer für den Katalysatortyp optimierten Elektrode ausgegangen werden darf. Dies würde eine detaillierte Studie über die Tinten-zusammensetzung, Elektrodenproduktion, Katalysator/Bindemittel-Verhältnis, etc. erfordern, welche im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden kann.

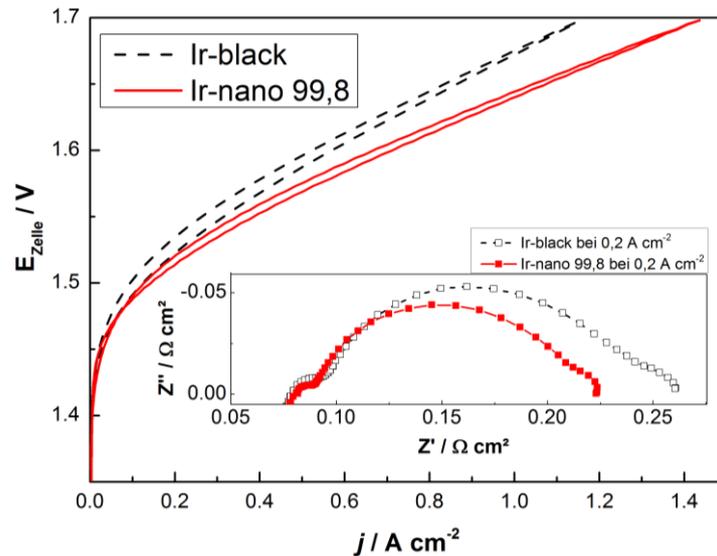


Abbildung 52: Potentiostatische Zellmessung der Anodenkatalysatoren (1 mg cm^{-2}) Ir-nano 99,8 und Ir-black in einer 25 cm^2 Zelle auf Nafion N212 CS bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Spannungänderungsgeschwindigkeit ist 5 mv s^{-1} . Insert: EIS bei $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ von $100 \text{ kHz} - 50 \text{ mHz}$ und $80 \text{ }^\circ\text{C}$

Die für PEM-Elektrolyse typische galvanostatische Zellcharakterisierung ist in Abbildung 53 dargestellt. Es lässt sich dieselbe Tendenz wie in Abbildung 52 erkennen. Ir-nano zeigt eine deutlich geringere Spannung als Ir-black nach der Aktivierungsphase. Im Insert der Abbildung 53 ist der 100-stündige Verlauf einer Langzeitmessung für Ir-nano dargestellt. Nach einer kurzen Zeit des Spannungsanstiegs scheint sich die Zelle über die Zeit wieder zu erholen. Die Langzeitstabilität ist nicht im Fokus dieser Untersuchung und würde den Rahmen einer Dissertation überschreiten. Es sollte allerdings erwähnt werden, dass am Ende des fortgeführten Tests verheerende Degradationserscheinungen festgestellt werden konnten, deren Aufklärung weiter im Fokus der Forschungsgruppe liegt.

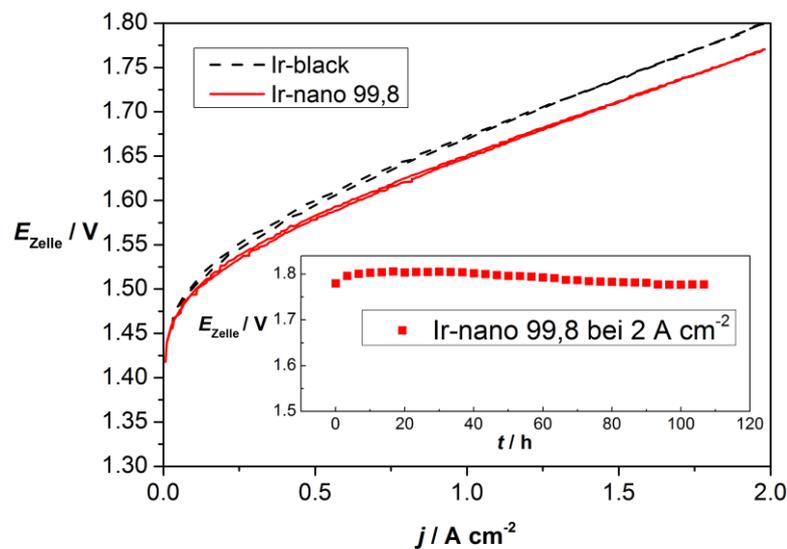


Abbildung 53: Galvanostatische U-I-Kennlinien von 0 bis 2 A cm^{-2} , $4,2 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ Stromänderungsgeschwindigkeit bei 80 °C und Umgebungsdruck; Insert: Langzeittest bei 2 A cm^{-2} , 80 °C und Umgebungsdruck von Ir-nano 99,8 über mehr als 100 h

Das Vermessen von MEAs in einem Elektrolyseur hat deutlich mehr Einflussfaktoren als die reine Katalysatorvermessung in einer Halbzelle. Trotzdem zeigt sich demnach, dass durch die erhöhte Aktivität der synthetisierten Nanokatalysatoren zudem eine verbesserte Leistung in der Zelle nachgewiesen werden kann. Die Ergebnisse verweisen auf das Potential dieses Katalysatortyps, für dessen Nutzung in einer kommerziellen MEA allerdings noch viel Forschungs- und Entwicklungsarbeit geleistet werden muss.

7.3 Zusammenfassung

Durch die nasschemische Synthesemethode der Reduktion des Precursors IrCl_3 mittels NaBH_4 in wasserfreiem Ethanol ist es gelungen, circa 2 nm große metallische Katalysatoren herzustellen, die von einer circa $0,2 \text{ nm}$ dicken amorphen Oxid/Hydroxid-Hülle umgeben sind. Die Reinheit des Lösungsmittels Ethanol wie auch der geeignete Überschuss an Reduktionsmittel spielen für die vollständige Reduktion eine große Rolle. Verunreinigungen in Form von nicht reduziertem IrCl_3 führen zu signifikanten Aktivitätsverlusten durch elektrische Isolation ganzer Partikelagglomerate innerhalb der Elektrode. Durch vollständige Reduktion mit hochreinem 99,8 %igem Ethanol und dem 20-fachen stöchiometrischen Überschuss an Reduktionsmittel ist es gelungen, die bis dato höchste publizierte Aktivität von $100 \text{ A g}^{-1}_{\text{Ir}}$ bei $1,51 \text{ V vs. RHE}$ zu messen. Die außergewöhnlich hohe Aktivität wird durch eine

mikroporöse amorphe Ir^{IV}-Oxidhülle mit großer Anzahl an Fehlstellen und niedrig koordinierter aktiven Zentren auf dem metallischen Kern sowie der vergrößerten Oberfläche erklärt. Des Weiteren wurde basierend auf den präsentierten Daten elektrochemische Charakterisierungsmethoden kritisch diskutiert und Gefahren der Missinterpretation aufgezeigt.

8 Degradation und Simulation

Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten befassen sich mit der Langzeitstabilität von Elektrolysekomponenten vor allem bei hohen Stromdichten. Hohe Stromdichten und höhere Flexibilität vergrößern das Spektrum betriebswirtschaftlich lukrativer Anwendungsmöglichkeiten [10]. Das Verdoppeln der Stromdichte bringt die Verdopplung der Wasserstoffproduktion mit sich, ohne die kostenintensivste Komponente des Elektrolyseurs, den Stack, zu modifizieren. Extreme Bedingungen führen allerdings häufig zu beschleunigter Degradation. Die beschleunigten Degradationsmechanismen müssen identifiziert werden, um ihre Relevanz für die realistische Alterung zu verifizieren. Durch ihre numerische Quantifizierung können mögliche Risiken für den Überlastbetrieb abgeschätzt werden, um ein betriebswirtschaftliches Optimum zwischen Betriebs- und Investmentkosten zu bestimmen.

Die Ergebnisse konnten im Laufe der Arbeit in referierten wissenschaftlichen Fachmagazinen veröffentlicht werden.²¹

8.1 Experimentelle Arbeit und Methode

Im Hylyzer E92 (Kap. 4.3.3), einem kommerziellen Elektrolysesystem von Hydrogenics, konnten die nun beschriebenen Arbeiten durchgeführt werden. Das System, das auf 40 Zellen und einer Produktionsrate von 2,5 bis 5 Nm² H₂ h⁻¹ und circa 20 kW ausgelegt ist, wurde für die zu untersuchenden Degradationsprotokolle entsprechend angepasst, um die Verbrauchskosten geringer zu halten und das System flexibler betreiben zu können. Statt 40 Zellen wurden 8 Zellen unterschiedlicher MEA-Konfigurationen vermessen. Die Benennung wie auch die MEA-Konfigurationen der einzelnen Stacks sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 aufgeführt. Mit Ausnahme der MEA war der Aufbau der Stacks identisch und bestand aus platinbeschichteten Titanplatten mit komplexem integriertem Strömungsfeld. Der anodenseitige Stromkollektor bildete eine gut gegen Korrosion geschützte metallische Struktur, kathodenseitig wurde Kohlenstoffpapier als GDL verwendet. Die aktive Fläche betrug 120 cm².

²¹ P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, S. Helmly, T. Morawietz, R. Hiesgen, et al., Durable Membrane Electrode Assemblies for Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating at High Current Densities, *Electrochim. Acta.* 210 (2016) 502–511.

P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, F. Burggraf, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating Dynamically at High Current Densities, *ECS Trans.* 72 (2016) 11–21.

Das Temperaturmaximum wurde auf 60 °C festgelegt, der für dieses System maximalen Betriebstemperatur. Die resultierende Stacktemperatur konnte nur begrenzt kontrolliert werden. Aufgeheizt wurde der Stack durch die Effizienzverluste im Stack, die den Stack und das durch den Stack fließende Wasser aufheizen. Eine aktive Kühlung wurde nur dann aufgezungen, wenn die Stacktemperatur ihren Maximalwert erreichte. Ein Ventilator führte hierzu aktiv kalte Luft durch den Wärmeübertrager, der wiederum den Produktwasserstrom vor dem Stack und somit auch die Stacktemperatur abkühlte. Der Temperaturmessfühler lag im anodenseitigen Wasserauslass. Der Nominaldruck betrug circa 7 bar und wurde durch die Gasproduktion im Stack elektrochemisch aufgebaut. Die Druckmessung erfolgte sowohl anoden- als auch kathodenseitig. In diesem Abschnitt werden Messungen an drei verschiedenen Stacks vorgestellt, die mit unterschiedlichen Testprotokollen getestet wurden (siehe Abbildung 54).

Die Untersuchungen fanden im Rahmen der Projektziele öffentlich geförderter Projekte wie „KompElSys“, „Wespe“ und „LastElSys“ statt. Die Projektkonstellation und die spezifischen Projektziele rechtfertigen die Fokussierung auf MEAs der Firma Greenerity (zuvor SolviCore). So wurden die Degradationsuntersuchungen der Stacks I und III mit der Standard MEA-Technologie von Greenerity E 300 und der Standardbeladung sowie reduzierter Beladung durchgeführt (Tabelle 11).

Tabelle 11: Zellkonfiguration Stack I und III

Zellnummer	Hersteller	Model	PEM	Edelmetallbeladung / mg cm ⁻²
1	Greenerity	E300	N115CS	< 2.4 (R)
2	Greenerity	E300	N115CS	< 2.4 (R)
3	Greenerity	E300	N115CS	< 2.4 (R)
4	Greenerity	E300	N115CS	< 2.4 (R)
5	Greenerity	E300	N115CS	3-3.5 (S)
6	Greenerity	E300	N115CS	3-3.5 (S)
7	Greenerity	E300	N115CS	3-3.5 (S)
8	Greenerity	E300	N115CS	3-3.5 (S)

Ein weiterer Stack wurde mit drei unterschiedlichen MEA-Typen unterschiedlicher Hersteller sowie auf Basis der Untersuchungen zu metallisch basierten Katalysatoren (siehe Kapitel 0) mit einer Charge MEAs (E 500 von Greenerity) bestückt, deren Spezifikation vom DLR

vorgegeben war. Die Degradationsuntersuchungen konzentrierten sich deshalb vorwiegend auf die E 500 MEA, da diese durch die Einzelanfertigung nicht unter die Geheimhaltungsvereinbarung mit den Herstellern fiel und *Post mortem*-Analysen ermöglichten. Ebenfalls lag die Eignung, Leistungsstärke und Langzeitstabilität von metallischem Ir als OER-Katalysator in kommerziell hergestellten MEAs im Fokus dieses Stacks (Tabelle 12).

Tabelle 12: Zellkonfiguration Stack II

Zelle	Hersteller	Anodenbeladung / mg cm^{-2}	Material	Membran	Kathodenbeladung / mg cm^{-2}	Material
1, 2	Wuhan WUT New	2	IrO_2	N 115	0,8	Pt
3, 4	IRD	2,3	2,3 (0,3mg IrO_2 + 2 mg Ir Pulver)	N 115	0,5	Pt/C 60%
5, 6	FuelCells Etc.	3	Ir	N 115	3	Pt
7, 8	Greenenergy E500	1	Ir-black	N 115	0,9	Pt

8.1.1 Degradationsprotokolle

Drei unterschiedliche Protokolle wurden für die drei unterschiedlichen Stack-Konfigurationen gewählt. Jedes Protokoll legte den Fokus auf die Untersuchung unterschiedlicher Betriebsmodi, wie im Folgenden detailliert dargestellt wird. Abbildung 54 stellt die verwendeten Protokolle als Stromstärken-Input dar. Alle Stacks wurden vor der Vermessung durch das Aufprägen der jeweiligen Degradationsprotokolle für mehrerer hundert Stunden aktiviert.

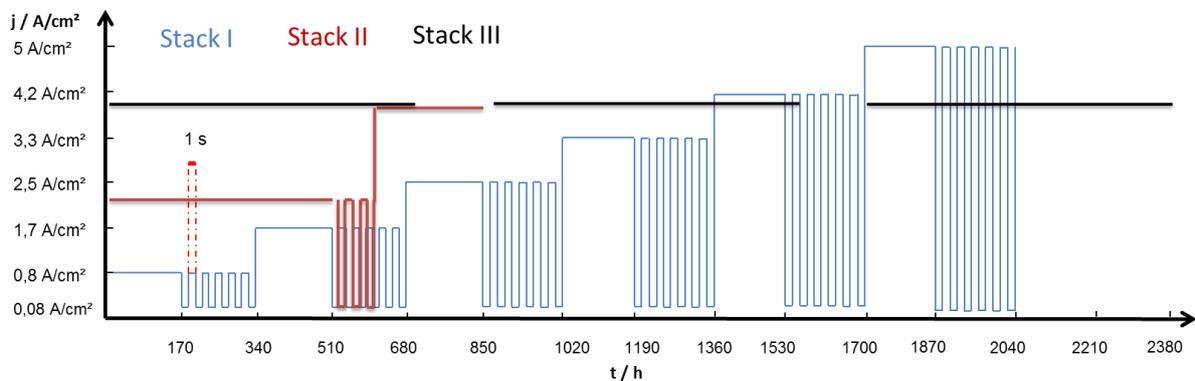


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Degradationsprotokolle der Stacks I, II und III

8.1.1.1 Protokoll Stack I

Das Degradationsprotokoll zu Stack I fokussierte sich auf die sukzessive Erhöhung des Stroms in 100 A ($0,8 \text{ A cm}^{-2}$) Schritten, die alle zwei Wochen stattfanden. Während der jeweils ersten Woche wurde eine konstante Stromdichte und während der zweiten Woche hochdynamische Stromdichten aufgetragen. Dieses Protokoll hatte zum Ziel, das Verhalten von konstantem und hochdynamischem Betrieb bei sukzessiver Stromstärkenerhöhung zu untersuchen. Das hochdynamische Profil wurde über ein Blockprofil realisiert, welches im Sekundentakt von der Minimalstromdichte ($0,08 \text{ A cm}^{-2}$) auf die in der jeweiligen Woche gültige Zielstromdichte (zwischen $0,8$ und 5 A cm^{-2}) sprang. Zwischen jeder Woche wurden U-I-Kennlinien gemessen, die mit einer Abtastrate von $4,2 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und circa 28 °C durchgeführt wurden. Nach dem Degradationsprotokoll dienten EIS-Messungen bei 30 A ($0,25 \text{ A cm}^{-2}$) zwischen Frequenzen von $0,1$ und 750 Hz und einer Amplitude von $3,8 \text{ A}$ und 30 °C unter Umgebungsdruck zur näheren Charakterisierung des Stacks. Besonders der Einfluss von der Standard- ($3\text{-}3,5 \text{ mg cm}^{-2}$) zur reduzierten ($< 2,4 \text{ mg cm}^{-2}$) Katalysatorbeladung konnte dadurch konkretisiert werden.

8.1.1.2 Protokoll Stack II

Basierend auf den Erkenntnissen von Stack I fiel die Wahl auf ein vereinfachtes Degradationsprotokoll. Um den Einfluss von Nominalstromstärke und Überlast zu untersuchen, wurde der Stack II circa 400 Stunden bei Nominalstromstärke von 2 A cm^{-2} und nachfolgend circa 50 Stunden dynamisch (siehe Stack I) betrieben. Darauffolgend lief der Stack circa 250 h bei Überlast (4 A cm^{-2}). Für eine detaillierte Charakterisierung des Alterungsverhaltens der einzelnen Prozesse wurden alle Zellen vor und nach den circa 450 Stunden unter Nominalstromdichte und nach den 250 Stunden im Überlastbetrieb durch U-I-Kennlinien bis 2 und 4 A cm^{-2} ($4,2 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 31 °C) wie auch durch EIS bei 30 A ($0,25 \text{ A cm}^{-2}$) zwischen Frequenzen von $0,1$ und 750 Hz und einer Amplitude von $3,8 \text{ A}$ und 30 °C unter Umgebungsdruck vermessen. Um zusätzliche Informationen über das stromabhängige Verhalten vor allem des Ladungstransferwiderstands zu generieren, erfolgten EIS-Messungen für die Zelle 7 und 8 (siehe Tabelle 11) auch bei $2, 5, 10, 20, 30$ und 40 A . Zelle 7 und 8 lagen für diesen Stack allgemein im Fokus der Untersuchungen, da diese MEAs vom DLR in Auftrag gegeben wurden und Ir-black, den Benchmark-Katalysator aus Kapitel 0 als anodenseitigen Katalysator verwendeten. Um das Verhalten des metallischen Katalysators mit kommerziellen MEAs zu ver-

gleichen, wurden jeweils zwei Zellen mit MEAs der Firmen Wuhan WUT New Eenergy Co., Ltd, IRD und Fuel Cells Etc. bestückt. Die Membran bildete jeweils Nafion® 115 CS.

8.1.1.3 Protokoll Stack III

Der dritte Stack wurde für einen beschleunigten Degradationstest (*accelerated stress test*, AST) konzipiert und deshalb über 2000 h bei 4 A cm^{-2} , der doppelten nominalen Stromdichte betrieben. Die Stack- und Zellcharakterisierung erfolgte ähnlich dem Stack II mithilfe von U-I-Kennlinien und Impedanzspektroskopie. Die U-I-Kennlinien wurden bis 2 und 4 A cm^{-2} bei Temperaturen von 30 beziehungsweise 55 °C und der Abtastrate von $4,2 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt. EIS erfolgte vor dem AST, nach circa 700 h , 1400 h und nach dem AST bei 30 A ($0,25 \text{ A cm}^{-2}$) zwischen Frequenzen von $0,1$ und 750 Hz und einer Amplitude von $3,8 \text{ A}$ sowie bei 30 °C unter Umgebungsdruck. Um zusätzliche Informationen über das stromabhängige Verhalten vor allem des Ladungstransferwiderstands zu generieren, wurden EIS-Messungen für die Zellen 2 und 5 (repräsentativ für Standard- und reduzierter Beladung) auch bei 2 , 5 , 10 , 20 , 30 und 40 A betrieben. Proben des Ionenaustauscharzes wurden nach jeder Charakterisierung genommen, um mögliche Materialdegradation festzuhalten.

8.1.1.4 Systemcharakterisierungsprotokoll

Für die Charakterisierung des Systems wurde in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ISE in Freiburg und dem Forschungszentrum Jülich ein Charakterisierungsprotokoll entwickelt, welches aufgrund der gewählten Betriebsmodi Eigenschaften eines Elektrolysesystems, aber auch stackspezifische Eigenschaften untersucht. Abbildung 55 beschreibt dieses Lastprofil schematisch. Die einzelnen Zeitschritte können den jeweiligen Systemen angepasst werden. Anhaltspunkt für die richtige Wahl der Zeitschritte bildete die Dauer des Erreichens konstanter Bedingungen unter Nominalbedingungen aus dem Kaltstart. Nach dessen Erreichen wurde eine Kennlinie von 100% Nominalstromdichte zur minimalen Stromdichte aufgezeichnet. Die U-I-Kennlinie wurde im konkreten Fall mit einer Abtastrate von $4,2 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ betrieben, muss allerdings für jedes System erfahrungsgemäß angepasst werden. Danach führte ein Leistungssprung auf Überlast zur Charakterisierung der systemeigenen Maximalbedingungen. Die Reduktion auf 100% und weiter auf 50% Nominalstromdichte gab Auskunft über das thermische Verhalten bei sinkenden Leistungsstufen, gefolgt von einer „Hot-Standby“ Phase. Die stufenweise Erhöhung nach der Standby Phase diente ebenfalls der Systemcharakterisierung. Ferner lag das mögliche Nichterreichen konstanter Betriebsbedingun-

gen geringer Leistungsstufen im Fokus. Der Sprung von Minimalstromdichte zur Nominalstromdichte diente der Gasqualitätsanalyse, da Minimalstromdichten zu erhöhten Mischgaskonzentrationen führen, die durch Druckstöße bei steigender Stromdichte verstärkt auftreten. Nach erneutem Nominalbetrieb schloss eine weitere U-I-Kennlinie mit nachfolgender Ausschaltphase die Charakterisierung des Systems ab.

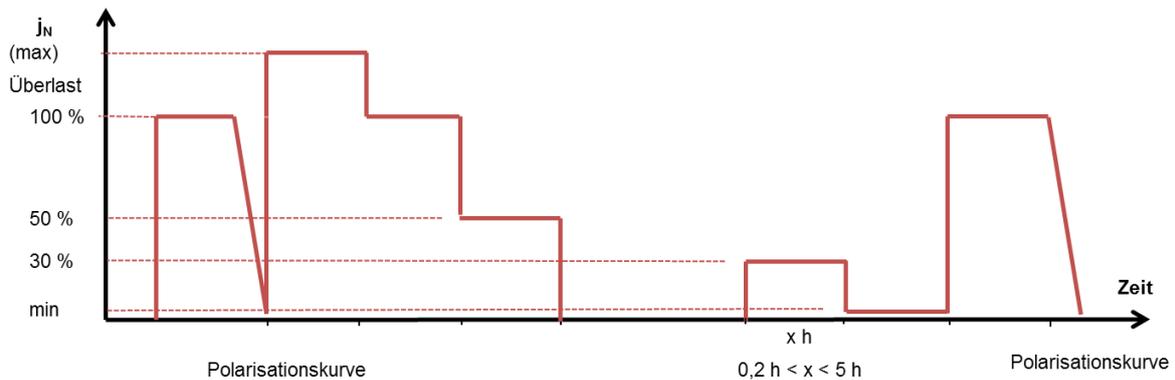


Abbildung 55: Systemcharakterisierungsprotokoll

8.1.2 EIS-Analyse

Die Analyse der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurde mithilfe des in Abbildung 56 a) dargestellten elektrischen Ersatzschaltbild modelliert. Die Wahl der nur zwei verwendeten R/CPE-Glieder basiert auf dem in b) dargestelltem exemplarischem Nyquist-Diagramm, welches EIS-Messungen verschiedener Stromdichten präsentiert. Hier konnten nur zwei Prozesse eindeutig identifiziert werden: ein schneller niederfrequenter Prozess und ein langsamerer Hauptprozess. Ein dritter Prozess, der einen Massentransportprozess abbilden würde, konnte für die verwendete Hylyzer-Technologie im vermessenen Stromdichtenbereich nicht festgestellt werden. Wie sich die einzelnen resultierenden Überspannungen auf die U-I-Kennlinien auswirken, wird schematisch in c) dargestellt.

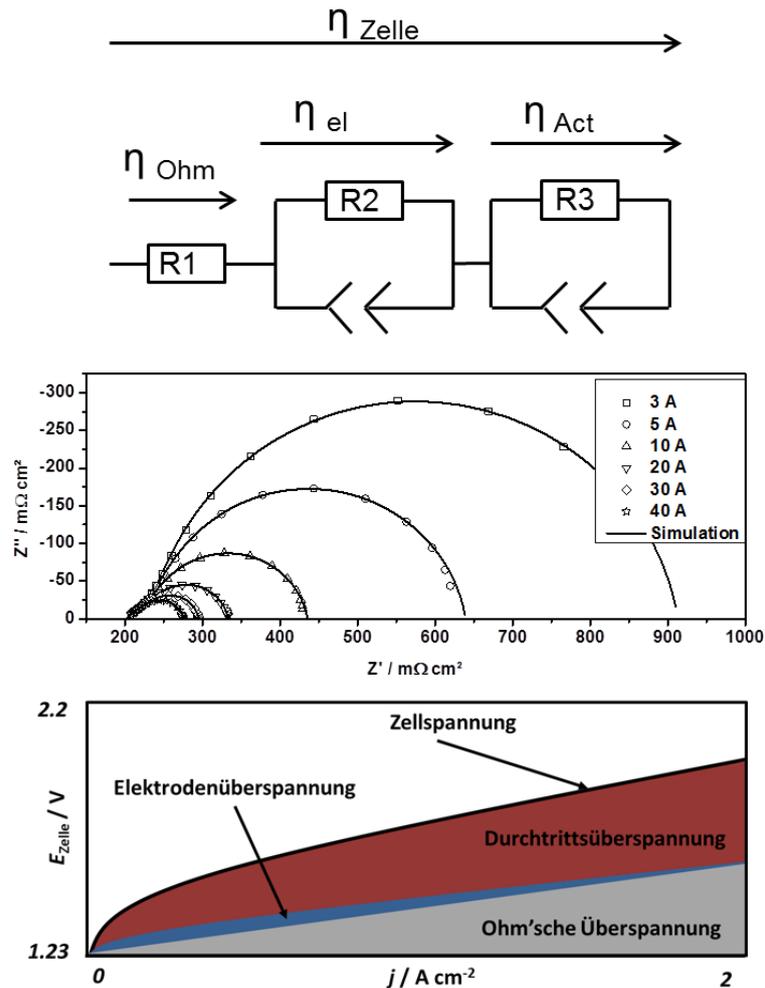


Abbildung 56: a) Ersatzschaltbild zur Analyse der elektrochemischen Impedanzspektroskopie; b) exemplarische EIS-Messungen verschiedener Stromdichten; c) die schematische Darstellung der analysierten Überspannungen

Die Degradationsanalyse wie auch die entsprechende Simulation stützte sich auf diese Prozesse, deren Veränderung im Laufe der verwendeten Protokolle ausgewertet und durch die geeignete Modellierung quantifiziert wurde.

8.1.3 Physikalische Post mortem-Analyse

Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen wurden mithilfe eines Bruker Multimode 8 AFM (Karlsruhe, Germany) aufgenommen. Die MEA-Proben wurden in Polyurethan gebettet, um Querschnittsaufnahmen der MEA in einer geschlossenen Kammer unter relativer Feuchte von circa $25 \pm 5 \%$ durchzuführen. Die Proben wurden mit elektrisch leitfähigem Klebeband auf einem Edelstahlprobenhalter fixiert und mit 40 mV zwischen Spitze und Probenhalter beaufschlagt. Eine PtIr-beschichtete Spitze (PPP-NCHPt, 42 Nm^{-1} ; Nanosensors) diente zur Stromaufnahme durch einen integrierten Verstärker (PF-TUNA Module, Bruker, USA) im *tap-*

ping-Modus. Dies ermöglichte die zeitgleiche Aufnahme der mechanischen und elektronischen Eigenschaften. Für alle Bilder wurde eine $5 \mu\text{m}^2$ große Fläche mit 1024 *tapping*-Punkten analysiert. Dies resultierte in einer Auflösung von 4,88 nm. Die leitfähige Fläche wurde durch die Nanoscope Analysis Software V 1.6 bestimmt. Vermessen wurden die E 500 MEAs von Greenerity nach dem Protokoll für Stack II sowie im unbenutzten Zustand.

REM-Aufnahmen wurden ebenfalls sowohl im unbenutzten Zustand als auch nach dem Protokoll für Stack I und Stack II für E 300 mit reduzierter- und Standardbeladung wie auch für E 500 MEAs aufgenommen. Hierfür wurden die MEAs mithilfe von flüssigem Stickstoff gefroren und gebrochen, um eine Verwischung der Grenzflächen durch den Schneidevorgang zu verhindern. Querschnittsaufnahmen wurden mit einem ULTRA plus (Zeiss Corp.) REM-Mikroskop durchgeführt. Aufgenommen wurden die Sekundär (SE)- wie auch die Reflexion (BE)-Elektronen bei einer Spannung von 5 kV. Die Auflösung betrug bei einer Spannung von 15 kV circa 1,0 nm und bei 1 kV circa 1,7 nm. Die Dicke der Membran wie auch der Elektroden wurde anhand von drei Stellen in je drei unterschiedlichen Bildern vermessen und besteht demnach aus jeweils mindestens neun Messpunkten, um eine geeignete Fehlerangabe realisieren zu können.

8.1.4 Modellierungsmethode

Das Modell wurde in MATLAB Simulink auf der Basis einzelner Programmierblöcke erstellt, die durch das Implementieren von Eingabeparametern separat betrieben werden konnten. Im Regelfall kommunizieren die Blöcke miteinander und versorgen sich dementsprechend für jeden differenziellen Zeitschritt gegenseitig mit den berechneten Parametern. Neben einigen Initialparametern wie beispielsweise der Temperatur und des Drucks sowie Regelparametern wurde dem Programm nur ein Stromdichtenprofil implementiert, welches in eine 2×1 Matrix gewandelt wurde. Diese bestand zum einen aus dem Zeitstempel, dessen differenzielle Größe beliebig bestimmt werden konnte und für den konkreten Fall bei 0,1 s lag, und zum anderen aus der Stromdichte, deren Höhe durch MATLAB zwischen den Angaben der differenziellen Zeitschritte interpoliert wurde.

Das übergeordnete Model verbindet die beiden unabhängig voneinander betriebenen elektrochemischen (ECM) und thermischen (TSM) Untermodelle. Diese kommunizieren miteinander, um ein dynamisches, zeitabhängiges Simulationstool auszuüben, welches in der

Lage ist, elektrochemische und thermische Eigenschaften des modellierten Hylyzer E92 Systems von Hydrogenics dynamisch wiederzugeben (siehe Abbildung 57).

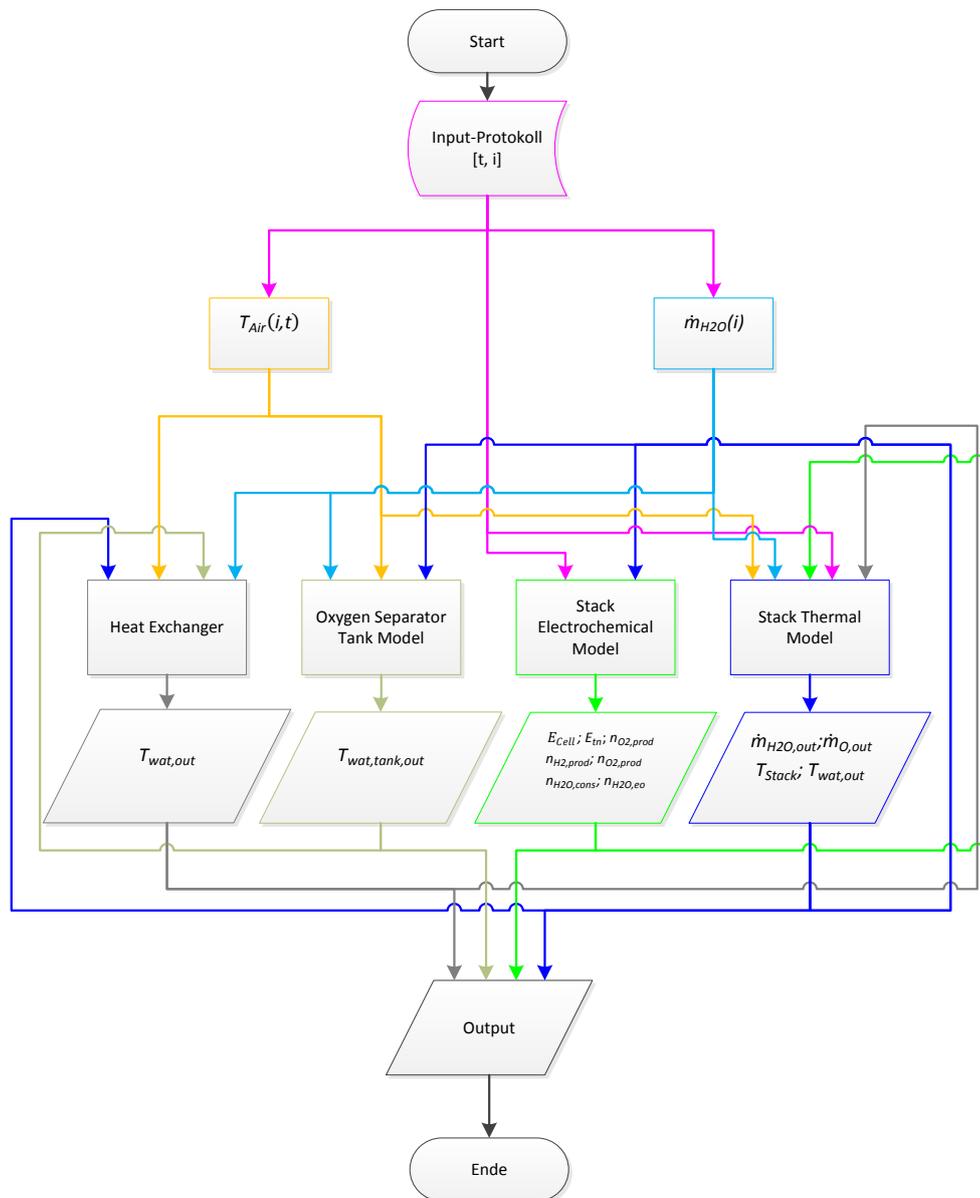


Abbildung 57: Flussdiagramm des verwendeten Modells

8.1.4.1 Elektrochemisches Untermodell (ECM)

Das elektrochemische Untermodell benötigt als Eingabeparameter die Stromdichte $i(t)$, die Zelltemperatur $T(t)$ sowie den Druck im Stack $p(t)$. Basierend auf diesen Inputparametern errechnet das Modell die resultierende Zellspannung $E_{cell}(t)$ sowie die Massenverhältnisse in der Zelle $\dot{n}_{O_2H_2H_2O}(t)$. Die Zellspannung E_{cell} kann für jeden Zeitschritt wie folgt berechnet werden:

$$E_{cell} = E_0 + \eta_{act,an} + |\eta_{act,cath}| + \eta_{ohm,m} + \eta_{ohm,e} + \eta_{mass} [V] \quad (37)$$

E symbolisiert die Nernst-Spannung in Volt, $\eta_{act,an}$ die zum limitierenden Reaktions-schritt der Sauerstoffentwicklungsreaktion gehörende Überspannung und $\eta_{act,cath}$ die Überspannung der Wasserstoffentwicklungsreaktion. $\eta_{ohm,m}$ und $\eta_{ohm,e}$ symbolisieren die lineare Überspannung der ionischen beziehungsweise der elektronischen Überspannung. Die Massentransportlimitierung wird durch die Überspannung η_{mass} repräsentiert.

Da dieses semiempirische Modell die konkrete Anwendung der PEM-Elektrolyse simuliert, validiert durch die in Kap. 8.1.1 beschriebenen Degradationsprotokolle, wird die genannte Gleichung entsprechend der durch EIS validierbaren Impedanzen und Überspannungen angepasst. Die Anodenreaktion ist wie folgt definiert:



Bei Standardbedingungen liegt die reversible Zersetzungsspannung E_{00} für diese Reaktion bei 1,229 V und kann über die Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie ΔG^0 sowie der Anzahl der teilnehmenden Elektronen n und der Faradaykonstante F berechnet werden.

$$E_{00} = \frac{\Delta G^0}{zF} = 1,23V \quad (39)$$

Diese Reaktion ist sowohl druck- als auch temperaturabhängig [208]. Die Abweichungen können durch die Nernst-Spannung beschrieben werden, deren Herleitung im Standardwerk zur Elektrochemie von Hamann und Vielstich beschrieben ist [15].

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H_2})(a_{O_2})^{0.5}}{a_{H_2O}} [V] \quad (40)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung kann wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{\partial E_0}{\partial T} = -\frac{1}{nF} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -0,85 \text{ mV } K^{-1} \quad (41)$$

Die weiteren Überspannungen werden in der Fachliteratur eingehend diskutiert [179,181,209] sowie im Grundlagenkapitel 2.2 weitestgehend beschrieben. Das vorliegende Modell basiert allerdings auf den Validierungsmessungen durch elektrochemische Impedanzspektroskopie. Folgende Anpassungen und Annahmen wurden getroffen, um die Mes-

sungen basierend auf der Auswertung nach dem Ersatzschaltbild in Abbildung 56 auszuwerten: Es besteht aus einem ohmschen Widerstand R_1 und zwei darauffolgenden R/CPE-Elementen, welche die eindeutig messbaren kapazitiven Zeitkonstanten der EIS-Messungen modellieren.

Die Überspannung η_{ohm} simuliert alle sich linear verhaltenden Überspannungen, welche durch ohmsche Widerstände hervorgerufen werden. Hierzu gehören elektronische Widerstände, welche durch Kontaktelemente, Bipolarplatten, Stromkollektoren oder andere rein elektrische Widerstände beispielsweise in der Elektrode, sowie durch ionische Widerstände der protonenleitfähigen Komponenten in der Elektrode oder der Membran selbst hervorgerufen werden.

$$\eta_{ohm} = R_1 I = (R_m + R_e) I = (r_m + r_e) i = \eta_{ohm,m} + \eta_{ohm,e} [V] \quad (42)$$

Der elektronische Anteil der Überspannung ermittelt sich wie folgt.

$$\eta_{ohm,e} = \sum R_e I = r_e i [V] \quad (43)$$

Im konkreten Anwendungsfall ist der elektronische Widerstand allerdings zu vernachlässigen, da alle metallischen Komponenten durch Oberflächenmodifikationen gegen Korrosion geschützt sind, dessen Kontaktwiderstand vernachlässigbar klein ist. Der ionische Anteil der Überspannung wird folgendermaßen simuliert:

$$\eta_{ohm,m} = \sum R_m I = r_m i = \frac{\delta_m}{\sigma_m} i [V] \quad (44)$$

δ_m repräsentiert die Dicke der Membran und σ_m deren Leitfähigkeit. Diese ist stark temperaturabhängig.

$$\sigma_m(T) = \sigma_{ref} \exp \left[\frac{E_{As}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{cell}} \right) \right] \left[\frac{S}{cm} \right] \quad (45)$$

Degradation ist demnach durch die Veränderung der Membrandicke oder durch die Leitfähigkeit möglich. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen keine Membranverdünnung erkennen (siehe Kapitel 8.2.2 und Abbildung A 13, Anhang), sodass mögliche Degradationsvorgänge der Membran oder der ionisch leitenden Komponenten durch folgende strom- und zeitabhängige Gleichung beschrieben werden kann.

$$\sigma_{ref}(i, t) = \sigma_{ref0} + \Delta\sigma_{ref}(i, t) \quad \left[\frac{1}{\Omega \cdot cm} \right] \quad (46)$$

Die erste Zeitkonstante, repräsentiert durch das erste R₂/CPE-Element des Ersatzschaltbilds zur Analyse der EIS-Messungen (siehe Abbildung 56), wird innerhalb der Literatur kontrovers diskutiert. Es wird berichtet, es handle sich um einen Ladungstransferwiderstand im aktiven Teil der elektrisch leitenden Komponenten der Elektrode, dessen kapazitives Verhalten durch Doppelschichtkapazitäten erklärt werden kann [46,179,180]. Andererseits wird berichtet, dass der Widerstand dem kathodenseitigen, zeitlich schnelleren Prozess der Wasserstoffentwicklung zugeordnet werden kann [210,211]. Dies ist allerdings aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklungsreaktion unwahrscheinlich. Die Zuordnung zum ersten Ladungstransfer (Formel 24) der zwei Elektronentransferreaktionen im Rahmen der Sauerstoffentwicklungsreaktion verbunden mit einem Adsorptionsprozess nach Krasil'shchikov [45] (Kapitel 3.1.2) erscheint dagegen wahrscheinlicher [181]. Die Unsicherheit in der Interpretation und dem Fehlen von Literaturangaben zur numerischen Berechnung des ersten hochfrequenten Teilprozesses führt in dieser Arbeit zu einer auf Impedanzmessungen basierenden empirisch ermittelten Funktion (siehe auch Tabelle 17).

$$R_{EL} = R_{EL,0} \cdot e^{-a \cdot I} \left(1 + c(T_{ref} - T) \right) \quad (47)$$

Die Überspannung η_{EL} ist temperaturabhängig [181], wird aber im Gegensatz zum η_{act} über die folgende Gleichung einer linearen Multiplikation berechnet.

$$\eta_{EL} = R_{EL} \cdot I \quad (48)$$

Die Überspannung der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) $\eta_{act,cat}$ kann basierend auf EIS-Messungen auch aufgrund der hohen Zellfläche von 120 cm² und der daraus resultierenden niedrigen Impedanzen nicht von anderen Zeitkonstanten beziehungsweise Prozessen unterschieden werden. Infolge der niedrigen Überspannung für diesen Prozess wird dieser für die Simulation vernachlässigt und in den Durchtrittswiderstand der zweiten zu determinierenden Zeitkonstante integriert, die demnach beide Teilprozesse durch die entsprechende logarithmische Auftragung basierend auf der Butler-Volmer-Gleichung repräsentiert.

$$\eta_{act} = b \cdot \log_{10} \left(\frac{i}{i_0} \right); \text{ wobei } b = 2.303 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \quad (49)$$

i_0 ist die spezifische Austauschstromdichte und stellt die intrinsische Aktivität des aktiven Materials dar. Der Faktor b entspricht der Tafelsteigung und kann durch die ideale Gaskonstante R , die Temperatur T sowie die Faradaykonstante und den Durchtrittskoeffizienten α beschrieben werden. Durch mögliche Materialveränderungen wurde die Zeitabhängigkeit von b wie folgt beschrieben.

$$b(t) = b_0 + \Delta b(t) \quad [V] \quad (50)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte wird durch folgende Gleichung dargestellt.

$$i_0 = i_{00} \exp \left[-\frac{E_{ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \left[\frac{A}{cm^2} \right] \quad (51)$$

E_{ai} ist die Aktivierungsenergie des katalytischen Prozesses. Die Alterung der Elektrode beziehungsweise des Katalysators wird durch die folgende Gleichung zeitabhängig beschrieben.

$$i_{00}(t) = i_{00,0} + \Delta i_{00}(t) \left[\frac{A}{cm^2} \right] \quad (52)$$

Weitere Zeitkonstanten, die beispielsweise Massentransportprozessen zugeordnet werden können, konnten für die untersuchte Hylyzer-Technologie nicht festgestellt werden, weshalb sie nicht in das Modell integriert worden sind.

Das elektrochemische Modell beinhaltet neben den Überspannungsberechnungen zudem noch einen Block, der die molaren Mengenverhältnisse von H_2O , H_2 und O_2 in der Anode und der Kathode simuliert, welches hauptsächlich dem Model von Marangio, Santarelli and Cali [18] entspricht und deshalb nicht im Einzelnen aufgezeigt wird. Neben den Partialdrücken auf Anode und Kathode, welche für die verwendeten Berechnungen allerdings keine Rolle spielen, da die Möglichkeit einer Validierung nicht gegeben waren, kann dieses Modell aber vor allem den Wasserverlust durch den Wassertransport von der Anode zur Kathode simulieren, welcher einen maßgeblichen Einfluss auf das thermische Systemmodell ausübt. Dieser Wassersog ist von der Stromdichte abhängig und wird durch folgende Formel beschrieben.

$$\dot{n}_{H_2O} = \frac{n_d I}{F} \quad (53)$$

n_d ist demnach ein Faktor, der erklärt, wie viele Wassermoleküle durch den Protonentransport von der Anode zur Kathode konsumiert werden.

Das beschriebene, vereinfachte und auf die spezifische Stack-Technologie beziehungsweise EIS-Messungen angepasste elektrochemische Model kann direkt mit dem thermischen Systemmodell kommunizieren, um diesem die Basis für die Temperaturberechnungen bereitzustellen und umgekehrt die berechneten Temperaturen als Inputparameter zu erhalten.

8.1.4.2 Thermisches Systemmodell (TSM)

Auch das TSM ist auf das Hylyzer-System von Hydrogenics angepasst. Es besteht aus den wichtigsten Komponenten des Anodenkreislaufs, die Einfluss auf das thermische Verhalten im Stack haben können. Es verwendet als Inputparameter die berechnete Zellspannung $E_{cell}(t)$, die thermoneutrale Spannung $E_{tn}(t)$ sowie die Molstromberechnungen \dot{n}_{H_2, O_2, H_2O} der Komponenten H_2 , O_2 und H_2O des ECMs. Umgekehrt stellt es dem ECS die zeitabhängige Stacktemperatur für die Berechnung der Zellspannung bereit. Das in Abbildung 58 dargestellte Schema besteht aus folgenden Komponenten: Ein Gas-/Wasserseparator trennt das feuchte Sauerstoffgas vom Wasser und dient ebenfalls als Wasservorratsbehälter. Die Wassermenge wird durch zwei Füllstandsregler kontrolliert, dessen unteres Limit die Pumpe zur Frischwasserzuführung bis zum Erreichen des oberen Limits regelt. Das Wasser wird über eine Pumpe durch einen Wärmeübertrager geführt, welcher durch ein Stacktemperaturlimit geregelt wird. Wird das obere Limit erreicht, bläst ein Ventilator aktiv kalte Luft durch den mit Lamellen ausgestatteten Wärmeübertrager und kühlt das Einlasswasser zum Stack bis zum Erreichen eines unteren Temperaturlimits ab. Dieses Wasser wird in einem Ionenaustauschharz qualitativ aufbereitet und als Eduktstrom in den Stack eingeführt. Das Wasser wird dort an der aktiven Fläche gespalten, diffundiert zur Kathode oder wird zusammen mit dem Sauerstoff wieder in den Gas-/Wasserseparator geführt.

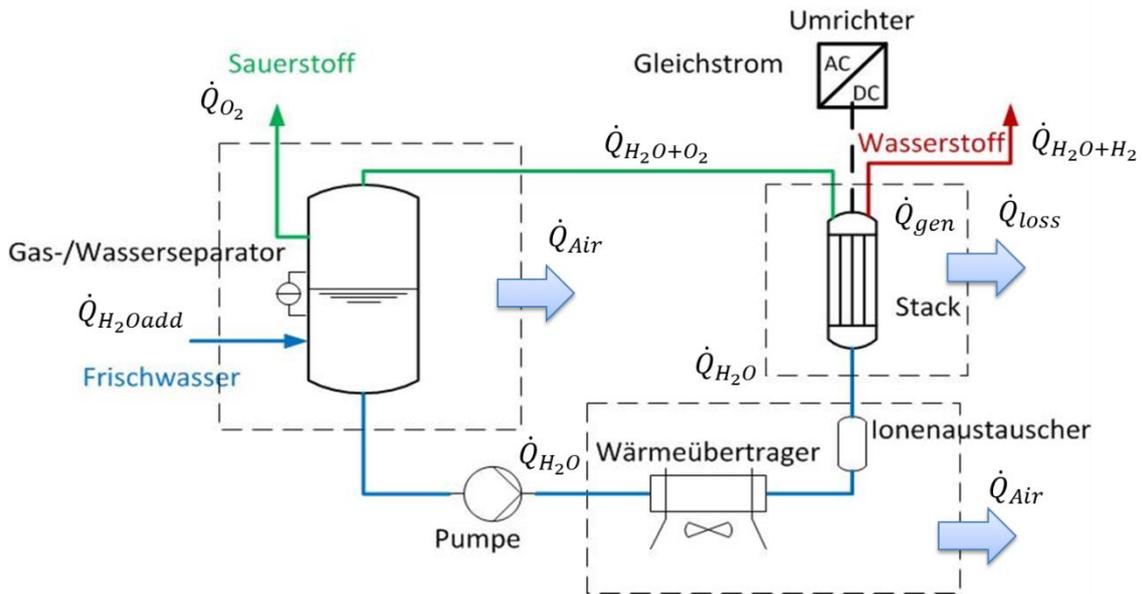


Abbildung 58: Schema der relevanten Systemkomponenten des thermischen Stack-Modells sowie der Wärmeströme

Die Wärmeströme über die Systemgrenzen hinweg sind in Abbildung 58 schematisch dargestellt. Das thermische Verhalten des Systemmodells ist zeit- und komponentenabhängig. Das System erfährt solange eine Änderung, bis ein thermisches Gleichgewicht erreicht wird. Dies macht einige Vereinfachungen notwendig, um die Energie- und Massenbilanzen effizient berechnen zu können. Das TSM nutzt die sogenannte *lumped capacitance* Methode, welche die Energiebilanz des Stacks wie folgt beschreibt.

$$C_{el} \frac{dT_{el}}{dt} = \dot{Q}_{gen} - \dot{Q}_{loss} + \dot{Q}_{H_2Oin} - \dot{Q}_{H_2Oout(an)} - \dot{Q}_{H_2Oout(cat)} - \dot{Q}_{H_2} - \dot{Q}_{O_2} \quad (54)$$

\dot{Q}_{gen} definiert die Wärmequelle des Stacks, deren Berechnungsgrundlage auf den Werten des elektrochemischen Modells und dem Inputparameter I als Stromstärke sowie der Anzahl der Zellen n_{cell} basiert.

\dot{Q}_{loss} entspricht dem Wärmeverlust des Stacks durch Oberflächenkonvektion im Kontakt zur Umgebungsluft. Wärmeverlust aufgrund von Strahlung wird vernachlässigt. Die einzelnen Wärmeströme sind in Tabelle 13 zusammenfassend näher erläutert. Der größte Teil der produzierten Wärme wird allerdings den Stoffströmen und vor allem dem Wasser abgegeben, dessen Enthalpieberechnung demnach einen signifikanten Einfluss auf die Stacktemperatur nimmt. Unter Berücksichtigung der geometrischen Oberfläche des Strömungsfelds der Zelle kann die resultierende Wärmeänderung des Wassers und somit die Wassertemperatur folgendermaßen berechnet werden.

$$C_w \frac{dT_w}{dt} = \dot{Q}_{w-ch} + \dot{Q}_{H_2Oin} - \dot{Q}_{H_2Oout} \quad (55)$$

Die Energiebilanz der anderen Elemente, sprich des Gas-/Wasserseparators sowie des Wärmeübertragers, folgt denselben Berechnungsansätzen. Einige spezifische Eigenschaften dieser Komponenten müssen jedoch explizit benannt werden.

Der Gas-/Wasserseparator besitzt neben dem Anodenauslassstrom einen weiteren Zulauf, der die Energie- und auch die Massenbilanz des Systems beeinflusst. Beim Erreichen des Füllstandminimums wird frisches DI-Wasser aus dem Wasservorratsbehälter in den Separator gepumpt. Dies geschieht so lange, bis der zweite Füllstandsensoren den Zulauf anhält. Dies führt zu einer Abkühlung des Wassers im Separator, die wie folgt beschrieben ist.

$$V_{H_2O} \rho_{H_2O} c_{pH_2O} \frac{dT_w}{dt} = \dot{Q}_{H_2Oin} + \dot{Q}_{H_2Oadd} - \dot{Q}_{wall-w} \quad (56)$$

Dies führt wiederum zu variablen Wärmeübergangsflächen von Wasser beziehungsweise Gas zum Separator. Die Energiebilanz wird auf folgende Art und Weise berechnet.

$$V_{tank} \rho_{tank} c_{ptank} \frac{dT_{tank}}{dt} = \dot{Q}_{wall-w} + \dot{Q}_{wall-O_2} - \dot{Q}_{wall-air} \quad (57)$$

Der Wärmeübertrag von Gas zu Separator ist verglichen zu dem von Wasser sehr gering. Die Änderung über die Zeit des Füllstands bzw. der Wassermasse im Separator kann durch folgende Massenbilanz beschrieben werden.

$$\frac{dm_{H_2O}}{dt} = \rho_{H_2O} \frac{dV}{dt} = \dot{m}_{H_2Oin} + \dot{m}_{H_2Oadd} - \dot{m}_{H_2Oout} \quad (58)$$

Der Rest des Volumens ist mit Sauerstoff gefüllt.

Der Wärmeübertrager besitzt die besondere Eigenschaft, dass der Wärmeübertragungskoeffizient zwischen Wärmeübertrager und Umgebungstemperatur signifikant verändert wird, wenn der Ventilator in Betrieb ist. Demnach wird die natürliche Konvektion zu erzwungener und verändert entsprechend die Wärmeübertragungsenthalpie. Auch die Umgebungstemperatur wird dadurch verändert, da frische, kältere Luft in das Gehäuse der Verfahrenstechnik gedrückt wird. Die Energiebilanz des Wärmeübertragers wird wie folgt beschrieben.

$$C_{HE} \cdot \frac{dT_{HE}}{dt} = \dot{Q}_{HE-w} - \dot{Q}_{HE-air} \quad (59)$$

Tabelle 13: Ausführungen zu den Wärmeströmen

Wärmeströme	Übersetzung	Einheit
$C_{el} \frac{dT_{el}}{dt}$	Energiebilanz Stack	$\frac{J}{K} \cdot \frac{K}{s} = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{gen}	$n_{cell} \cdot I \cdot (E_{cell} - E_{tn})$	$A \cdot V = W = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{loss}	$h_{stack-air} \cdot A_{stack-air} \cdot (T_{stack} - T_{air})$	$\frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot m^2 \cdot K = W = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{H_2Oin}	$\dot{m}_{H_2Oin} h_{H_2Oin}$	$\frac{kg}{s} \cdot \frac{J}{kg} = \frac{J}{s}$
$\dot{Q}_{H_2Oout (an)}$	$\dot{m}_{H_2Oan} h_{H_2Oout}$	$\frac{kg}{s} \cdot \frac{J}{kg} = \frac{J}{s}$
$\dot{Q}_{H_2Oout (cat)}$	$\dot{m}_{H_2Ocat} h_{H_2Oout}$	$\frac{kg}{s} \cdot \frac{J}{kg} = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{H_2}	$\dot{m}_{H_2} h_{H_2}$	$\frac{kg}{s} \cdot \frac{J}{kg} = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{O_2}	$\dot{m}_{O_2} h_{O_2}$	$\frac{kg}{s} \cdot \frac{J}{kg} = \frac{J}{s}$
$C_w \frac{dT_w}{dt}$	Energiebilanz Wasser im Kanal	$\frac{J}{K} \cdot \frac{K}{s} = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{w-ch}	$h_{w-ch} \cdot A_{w-ch} \cdot (T_{stack} - T_w)$	$\frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot m^2 \cdot K = W = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{H_2Oin}	$\frac{\dot{m}_{H_2Oin}}{n_{cell} n_{ch}} h_{H_2Oin}$	$\frac{kg}{s} \cdot \frac{J}{kg} = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{H_2Oout}	$\frac{\dot{m}_{H_2Oan}}{n_{cell} n_{ch}} h_{H_2Oout}$	$\frac{kg}{s} \cdot \frac{J}{kg} = \frac{J}{s}$
$V_{H_2O} \rho_{H_2O} c_{pH_2O} \frac{dT_w}{dt}$	Energiebilanz Wasser im Separator	$m^3 \cdot \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{J}{kg \cdot K} \cdot \frac{K}{s} = W = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{H_2Oin}	$\dot{m}_{H_2Oin} (h_{H_2Oin} - h_{T_w})$	$\frac{kg}{s} \cdot \frac{J}{kg} = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{H_2Oadd}	$\dot{m}_{H_2Oadd} (h_{T_w} - h_{H_2Oadd})$	$\frac{kg}{s} \cdot \frac{J}{kg} = \frac{J}{s}$

\dot{Q}_{wall-w}	$h_{wall-w}A_{wall-w}(T_w - T_{tank})$	$\frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot m^2 \cdot K = W = \frac{J}{s}$
$V_{tank}\rho_{tank}c_{ptank} \frac{dT_{tank}}{dt}$	<i>Energiebilanz Separator</i>	$m^3 \cdot \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{J}{kg \cdot K} \cdot \frac{K}{s} = W = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{wall-w}	$h_{wall-w}A_{wall-w}(T_w - T_{tank})$	$\frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot m^2 \cdot K = W = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{wall-O_2}	$h_{wall-O_2}A_{wall-O_2}(T_{O_2} - T_{tank})$	$\frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot m^2 \cdot K = W = \frac{J}{s}$
$\dot{Q}_{wall-air}$	$h_{tank-air}A_{tank-air}(T_{tank} - T_{air})$	$\frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot m^2 \cdot K = W = \frac{J}{s}$
$c_{HE} \cdot \frac{dT_{HE}}{dt}$	<i>Energiebilanz Wärmeübertrager</i>	$\frac{J}{K} \cdot \frac{K}{s} = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{HE-w}	$h_{HE-w}A_{HE-w}(T_w - T_{HE})$	$\frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot m^2 \cdot K = W = \frac{J}{s}$
\dot{Q}_{HE-air}	$h_{air-HE} \cdot A_{air-HE}(T_{HE} - T_{air})$	$\frac{W}{m^2 \cdot K} \cdot m^2 \cdot K = W = \frac{J}{s}$

8.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der drei vermessenen Stacks werden im Folgenden beschrieben. Um wiederkehrende Ergebnisse nicht mehrfach zu beschreiben, soll die Konzentration bei der Erläuterung der Resultate für den jeweiligen Stack auf spezifischen Merkmalen liegen.

8.2.1 Auswertung Stack I - Systemcharakterisierung

Vorab muss darauf hingewiesen werden, dass die Inbetriebnahme des Hylizer Testsystems ebenfalls mit Stack I erfolgte und deshalb Zwischenfälle aufgrund von falscher Nutzung, problembehafteter Software sowie fehlerhafter Parametrisierung und nicht optimierter Systemumgebung zu Systemfehlern und Zwangsstopps führten, die aus dem geplanten Protokoll aus Abbildung 54 in der praktischen Umsetzung das Protokoll aus Abbildung 59 produzierte. Die fehlerbehaftete Darstellung des Protokolls ist teilweise auf Notstopps aufgrund von Wasserqualität (< 2 MΩ cm), fehlerhafter Belüftung, und Überspannungen infolge falscher Einstellungen zurückzuführen. Hauptsächlich ist die fehlerbehaftete Darstellung des Protokolls aber das Ergebnis von Datenspeicherproblemen, die zum einen zur nicht-repräsentativen Darstellung der Spannung und des Stroms geführt hatten, zum anderen

nach dem Erreichen der maximalen Zwischenspeicherdatenmenge das System zum Zwangsstopp führten. Abbildung 59 c) stellt den tatsächlichen Leistungsverlauf des Protokolls dar, mit dem sich die Datenspeicherprobleme relativieren lassen. Beispielsweise zeigen Abbildung a) und b) ein lückenhaftes Protokoll des dynamischen Betriebs bis $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ während der zweiten Woche (zwischen Stunde 150 und 300). Tatsächlich wurde aber durchgehend das dynamische Profil betrieben. Die Datenpunkte für die Speicherung wurden allerdings unpassend gewählt, sodass das Protokoll nicht repräsentierbar dargestellt werden kann. Abbildung 59 d) zeigt exemplarisch die Detaildarstellung des dynamischen Stromstärkenprotokolls und der entsprechenden Stack-Spannungsantwort. Die Spannungsantwort kommt unverzüglich und entsprechende Verzögerungen können durch die Elektrik erklärt werden. Ausgeprägte kapazitive Verzögerungen der Spannung können nicht festgestellt werden. Durch die dynamische Betriebsweise reduziert sich die durchschnittliche Leistungsaufnahme (Abbildung 59 c) und führt zudem zu einer reduzierten Temperatur im Vergleich zum konstanten Betrieb der jeweiligen Stromdichte. Ebenso sind kaum unmittelbare Druck- und Temperatureinflüsse im direkten Verlauf des Blockprofils zu erkennen. Diese liegen zwischen minimaler und der jeweiligen maximalen Stromdichte im Blockprofil bei $< 0,15 \text{ bar}$ und $< 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung A 14, Anhang).

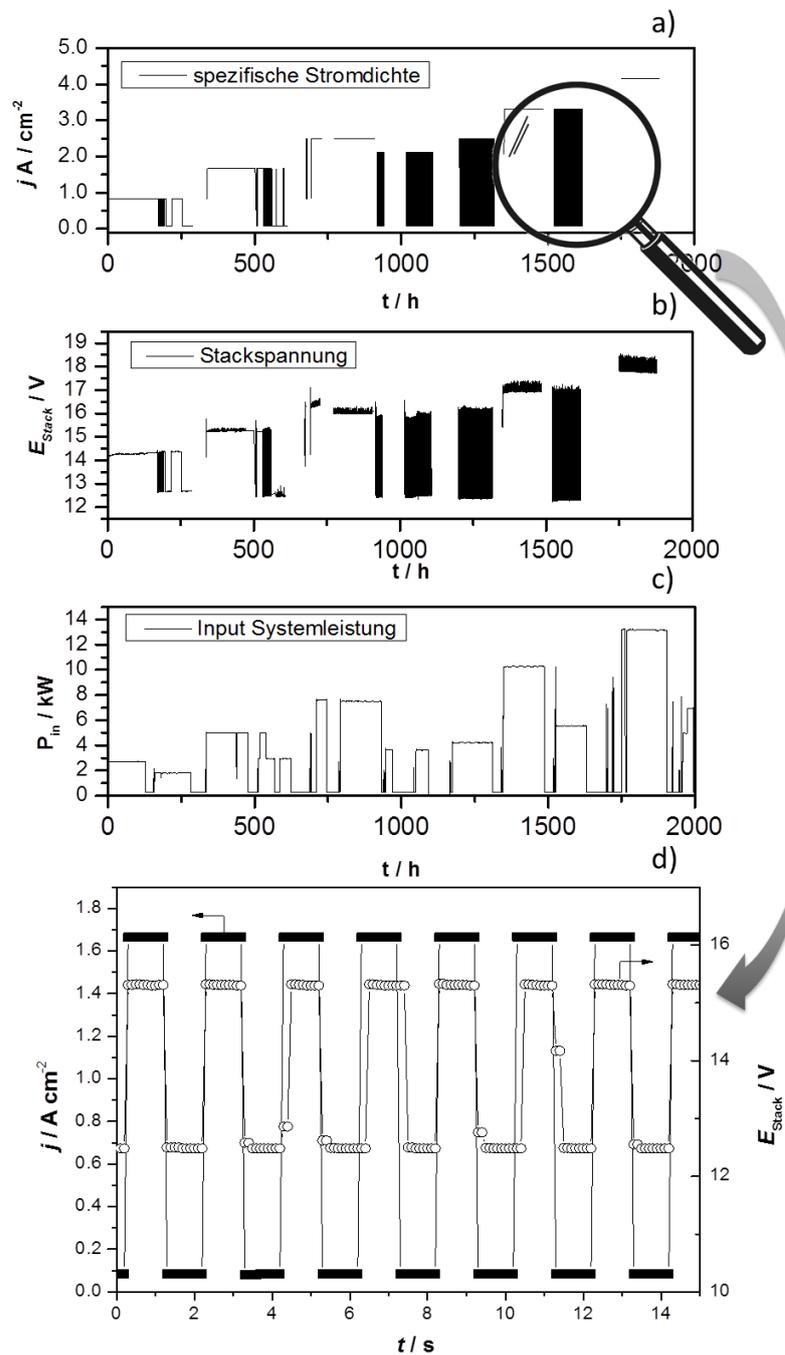


Abbildung 59: a) Stromdichte; b) Stack-Spannung; c) elektrische Eingangsleistung des Messprotokolls für Stack I; d) exemplarische Darstellung des dynamischen Protokolls

Das Rauschen der Spannungsantwort im konstanten Betrieb (Abbildung 59 b) kann unterschiedliche Ursachen besitzen. Bei niedrigen Stromdichten wird das Rauschen durch die Zufuhr von Frischwasser in den Gas-/Wasserseparator dominiert, welches zum Abkühlen des Einlasswassers in den Stack führt und deshalb ein frequentiertes Rauschen in der Span-

nungsantwort verursacht. Im Betrieb höherer Stromdichten führt die aktive Kühlung des Wärmeübertragers zu Rauschen mit höherer Amplitude und Frequenz.

Allgemein wurde die Temperatur nicht kontrolliert, sondern nur limitierend geregelt. Die Maximaltemperatur des Systems liegt aufgrund der Materialauswahl und der Systemauslegung bei 65 °C. In der Regel ist das obere Temperaturlimit dementsprechend 60 °C, nach dessen Erreichen die aktive Kühlung des Einlasswassers durch das Starten des Ventilators im Wärmeübertrager verursacht wird. Das Systemcharakterisierungsprotokoll aus Abbildung 55 erlaubt die Darstellung dieser Charakteristiken.

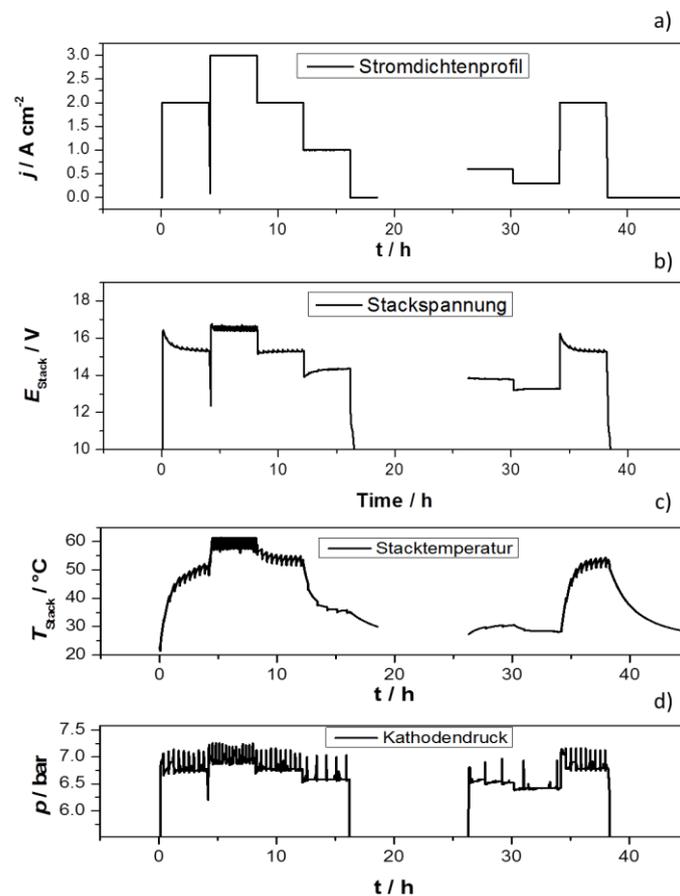


Abbildung 60: Systemcharakterisierung nach Abbildung 55; a) Stromdichtenprotokoll; b) Spannungsantwort; c) Temperaturantwort; d) Druckantwort der Kathodenseite

Abbildung 60 a) zeigt das spezifisch gewählte Stromdichtenprofil für die Systemcharakterisierung des Hylyzers, b) bis d) die entsprechenden Antworten der Spannung, der Temperatur beziehungsweise des Drucks. Die Frequenz des Frischwasserzulaufs ist in Spannungs- und Temperaturantwort in b) beziehungsweise c) für 2 A cm^{-2} zu erkennen. Der Betrieb bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} führt zu einer extrem erhöhten Frequenz infolge des schnellen

Erreichens der Maximaltemperatur und der darauffolgenden aktiven Kühlung durch den Wärmeübertrager. Nach circa 4 h können konstante Bedingungen erreicht werden, was demnach den Zeitschritt des Protokolls definiert.

Interessant ist besonders die Temperaturantwort. Da sich die Temperatur des Stacks durch die Verlustenergie definiert, also der Effizienz des Stacks, passt sie sich entsprechend dem Stromdichtenverlauf an. Geringe Stromdichten führen demnach zu einem Abkühlen des Stacks und dem Nichterreichen möglicher Zieltemperaturen und dadurch zu entsprechend höherer Spannung beziehungsweise geringerer Effizienz. Der Druck pendelt sich im Gegensatz zur Temperatur schnell auf einem relativ konstanten Niveau ein. Druckstöße durch das Zupumpen von Frischwasser treten auf, deren Frequenz proportional zur Stromdichte ist.

Die fehlende Temperaturkontrolle erschwert auch die Charakterisierung der Zellen durch U-I-Kennlinien. Da ein Abkühlungsvorgang langsamer vonstattengeht als das Heizen durch hohe Stromdichten, werden U-I-Kennlinien für die Degradationsanalyse von hohen zu niedrigen Stromdichten ausgewertet. Abbildung 61 a) stellt diese Schwierigkeit für steigende Abtastraten vor allem bei sehr hohen Stromdichten dar. Nach einer Aufheizphase wird die U-I-Kennlinie von minimaler zu maximaler Stromdichte betrieben. Bei geringer Stromdichte $< 2 \text{ A cm}^{-2}$ kühlt der Stack entsprechend ab. Da dieser Vorgang langsam verläuft, kann die Temperatur relativ konstant gehalten werden. Stromdichten $> 2 \text{ A cm}^{-2}$ führen zum Aufheizen des Systems, dagegen das Erreichen der Grenztemperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ zur aktiven Kühlung, die zu einem Spannungssprung führt. Der resultierende Bauch der U-I-Kennlinie macht ein Auswerten vor allem der Massentransportlimitierungen bei hohen Stromdichten schwierig. Das Spannungsmaximum wurde für diesen Stack auf $2,5 \text{ V}$ festgelegt, ein Überschreiten führte zum Abschalten des Systems. Abbildung 61 b) stellt hingegen die U-I-Kennlinien bei sinkender Abtastrate und unterschiedlichen Temperaturen für Zelle 1 und 8 dar. Die Temperaturkurve (rechte Achse) zeigt einen deutlich konstanteren Verlauf, der die Auswertung der U-I-Kennlinien auch bei relativ hohen Stromdichten vereinfacht.

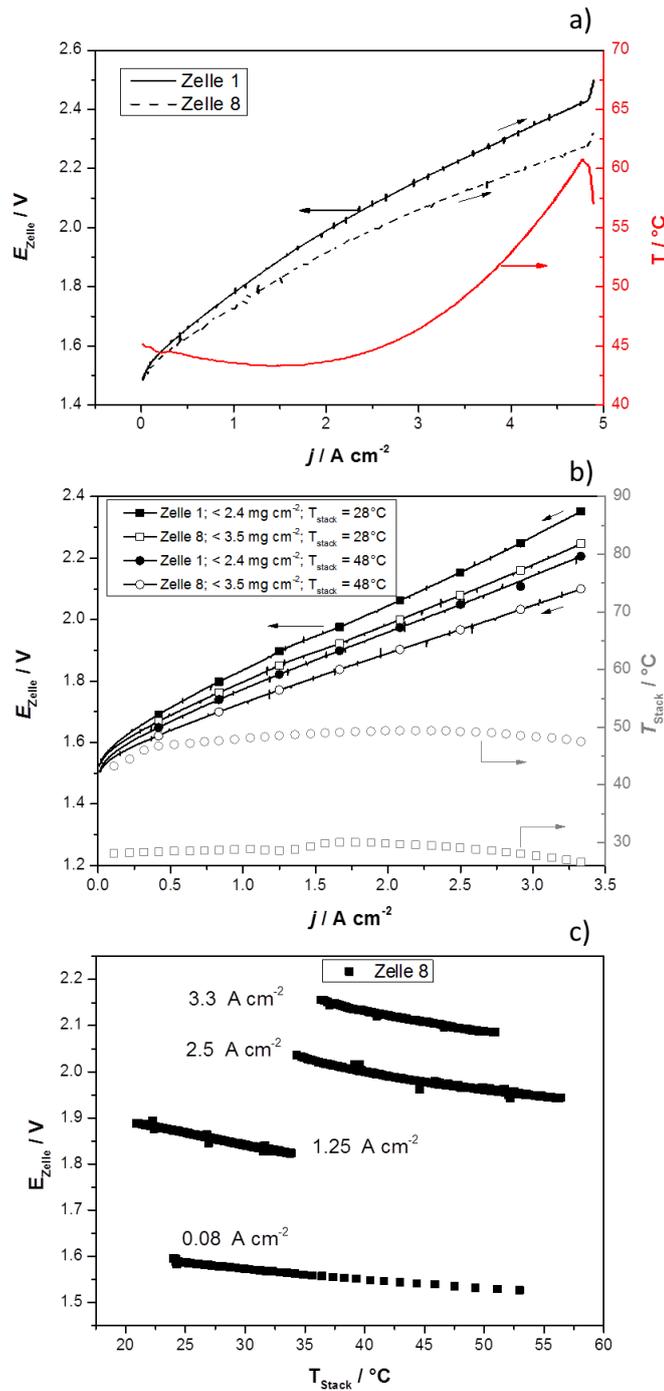


Abbildung 61: a) temperaturabhängige U-I-Kennlinien der Zellen 1 und 8 mit steigender Abtastrate und b) fallender Abtastrate und c) Spannungs-Temperaturverläufe

Mögliche Temperaturkorrekturen problembehafteter U-I-Kennlinien können durch Abbildung 61 c) unterstützt werden. Diese zeigt exemplarisch den temperaturabhängigen Spannungsverlauf der Zelle 8 bei verschiedenen Stromdichten auf. Die Temperaturabhängigkeit liegt im Schnitt bei circa 5 mV K^{-1} und kann für den Vergleich zweier Messungen hilfreich sein, wenn es nicht möglich gewesen ist, diese bei exakt derselben Temperatur zu betreiben.

Abbildung 61 b) stellt neben der Temperaturabhängigkeit der U-I-Kennlinien auch den Unterschied verschiedener Beladungen exemplarisch für Zelle 1 und 8 dar. Zelle 1 gehört zur Gruppe der reduzierten Beladung, welche bei einer Stromdichte von $1,25 \text{ A cm}^{-2}$ zu einer Spannungserhöhung von bis zu 50 mV führt.

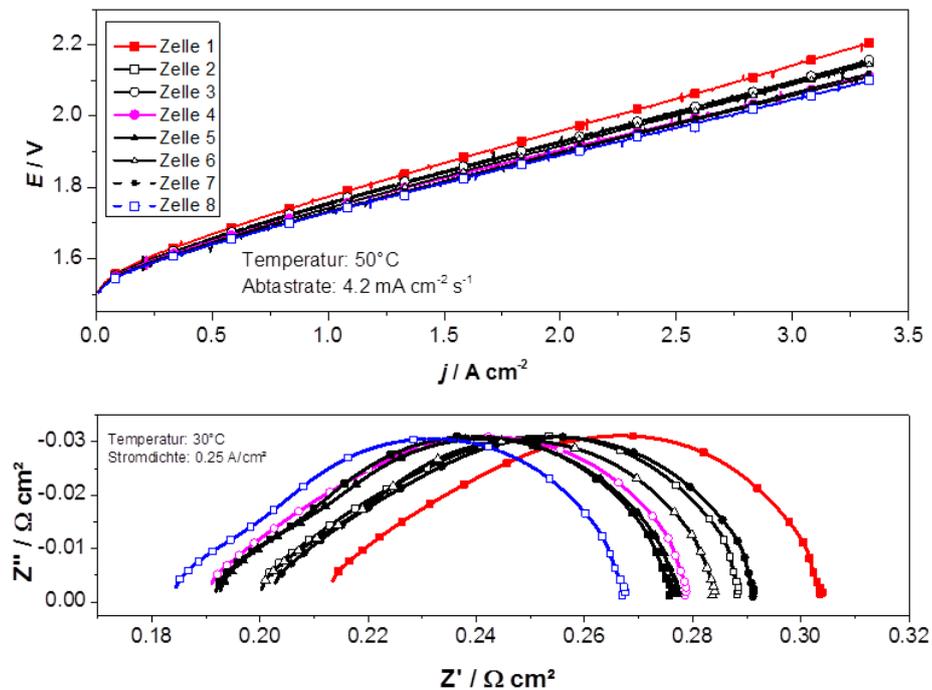


Abbildung 62: a) Stack-Charakterisierung durch Kennlinien; b) EIS bei 30°C und $0,25 \text{ A cm}^{-2}$

Diese Spannungsreduktion lässt sich durch die EIS-Analyse hauptsächlich auf die Reduktion des ohmschen Widerstands zurückführen. Abbildung 62 stellt die Kennlinien aller Zellen des Stacks I sowie der dazugehörigen EIS-Darstellungen durch das Nyquist-Diagramm dar. Es lässt sich der klare Trend der geringeren Spannung für Zellen mit der Standardbeladung erkennen. Zelle 4 mit reduzierter Katalysatorbeladung zeigt allerdings auch den Einfluss der Stackzusammenstellung beziehungsweise des Stackaufbaus. So besitzt Zelle 4 nur eine reduzierte Beladung, erreicht allerdings die Leistung der Zellen mit Standardbeladung. Dies kann an Gradienten der Stromkollektoren und entsprechend höherem Anpressdruck oder an Unregelmäßigkeiten des händisch zusammengebauten Stacks liegen. Auch eine Variation der Dicke der Membran oder der Katalysatorbeschichtung kann nicht ausgeschlossen werden. Die Ausreißer der Zelle 1 und Zelle 8 können auch durch leichte Temperaturvariationen am Rand des Stacks erklärt werden. Eine detaillierte Charakterisierung der Zellen durch EIS wird durch Stack III bereitgestellt (Kapitel 8.2.3).

Die Auswertung der Zellspannung bei $1,25 \text{ A cm}^{-2}$ nach jeder Woche zeigt den temperaturkorrigierten Spannungsverlauf (Abbildung 63). Dieser lässt eine stetig sinkende Spannung über die 2000 Stunden erahnen. Die Reduktion scheint sich allerdings über die Zeit hinweg abzuschwächen. Der Zickzackverlauf deutet auf unterschiedliches Degradationsverhalten für dynamischen beziehungsweise konstanten Betrieb hin. So ist die Spannungsreduktion nach dem konstanten Betrieb höher als nach dem dynamischen Betrieb. Da die Durchschnittsleistung während des dynamischen Betriebs niedriger ist, kann man möglicherweise darauf schließen, dass ein dynamischer Betrieb keinen beschleunigten Alterungseffekt aufweist. Umgekehrt können aber auch gegenläufige Degradationsprozesse zum dargestellten alternierenden Spannungsverlauf führen, welche begleitende EIS-Analysen notwendig machen.

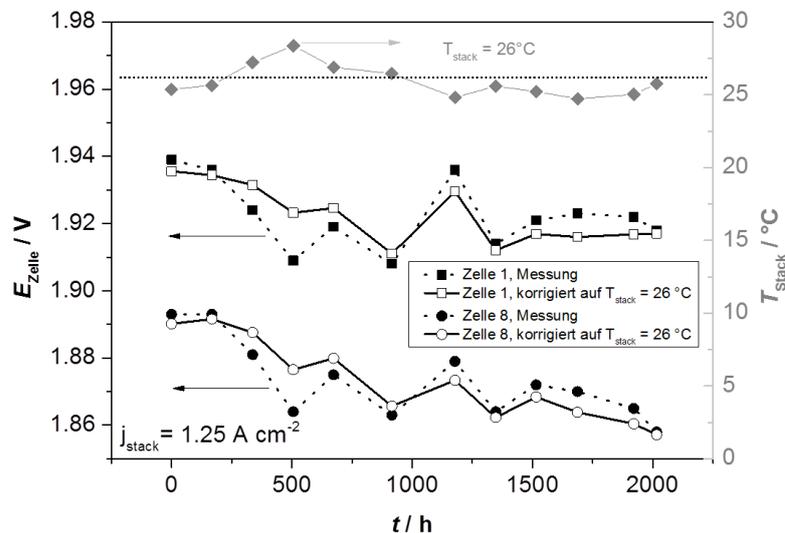


Abbildung 63: Auswertung der temperaturkorrigierten Zellspannung bei $1,25 \text{ A cm}^{-2}$ über die Zeit der Zellen 1 und 8

Die Erkenntnisse des ersten Stacks sind vorwiegend im Systemcharakterisierungsbereich und geben einen Eindruck von der Flexibilität, der thermischen Eigenschaften sowie vom dynamischen Systemverhalten bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Zellspannungen unter $1,9 \text{ V}$ bei 2 A cm^{-2} und 50 °C Betriebstemperatur zeigen, verglichen mit den in der Literatur veröffentlichten Technologien ähnlicher Größe, Membrandicke und Leistungsklasse, eine vergleichsweise hohe Effizienz dieser Stack-Technologie [13,55,98,119,181,212–214]. Zusätzlich kann der erste Stack einen Einblick über den Einfluss unterschiedlicher Katalysatorbelastungen geben. Eine systematische EIS-basierende Charakterisierung müsste zur verlässlichen Degradationsanalyse zusätzlich durchgeführt werden.

8.2.2 Auswertung Stack II – Zellcharakterisierung und Degradation metallischer Katalysatoren

Der Fokus dieses Stacks lag auf der Charakterisierung der Degradation metallischen Katalysators bei Nominal- und Überlast, begleitet durch systematische EIS-Messungen. Basierend auf den Untersuchungen aus Kapitel 0 und Abbildung A 8 (Anhang) wurden kundenspezifische MEAs von Greenerity für das DLR hergestellt (Zelle 7 und 8). Die Besonderheit dieser MEAs lag in der Tatsache, dass metallisches Ir-black als anodenseitiger Katalysator für die Sauerstoffentwicklungsreaktion verwendet wurde. Ir-black verspricht eine erhöhte Aktivität gegenüber IrO_2 , dem derzeitigen Stand der Technik [23,71,189] (Abbildung A 8, Anhang). Allerdings wird auch von einer geringeren Stabilität und einer bis zu drei Größenordnungen höheren Auflösungsrate dieses Katalysatortyps berichtet [72,73]. Diese MEAs wurden mit drei MEA-Typen unterschiedlicher Hersteller verglichen, um die Aktivitätserhöhung zu bestätigen.

Abbildung 64 stellt das Protokoll der Stromstärke sowie der resultierenden Stackspannung dar. Das Protokoll konnte ohne die genannten Probleme von Stack I durchgeführt werden. EIS-Messungen wurden für alle Zellen bei $0,25 \text{ A cm}^{-2}$ und 29 °C und für Zelle 7 sowie Zelle 8 bei verschiedenen Stromdichten zu den Zeitpunkten T1, T2 und T3 durchgeführt. T1 wird dem Zeitpunkt nach dem Aktivierungsprotokoll und vor den 400 h bei 2 A cm^{-2} zugeordnet, T2 und T3 vor beziehungsweise nach den 250 h bei 4 A cm^{-2} . Zwischen diesen beiden Betriebspunkten wurde der Elektrolyseur weitere 50 Stunden dynamisch betrieben.

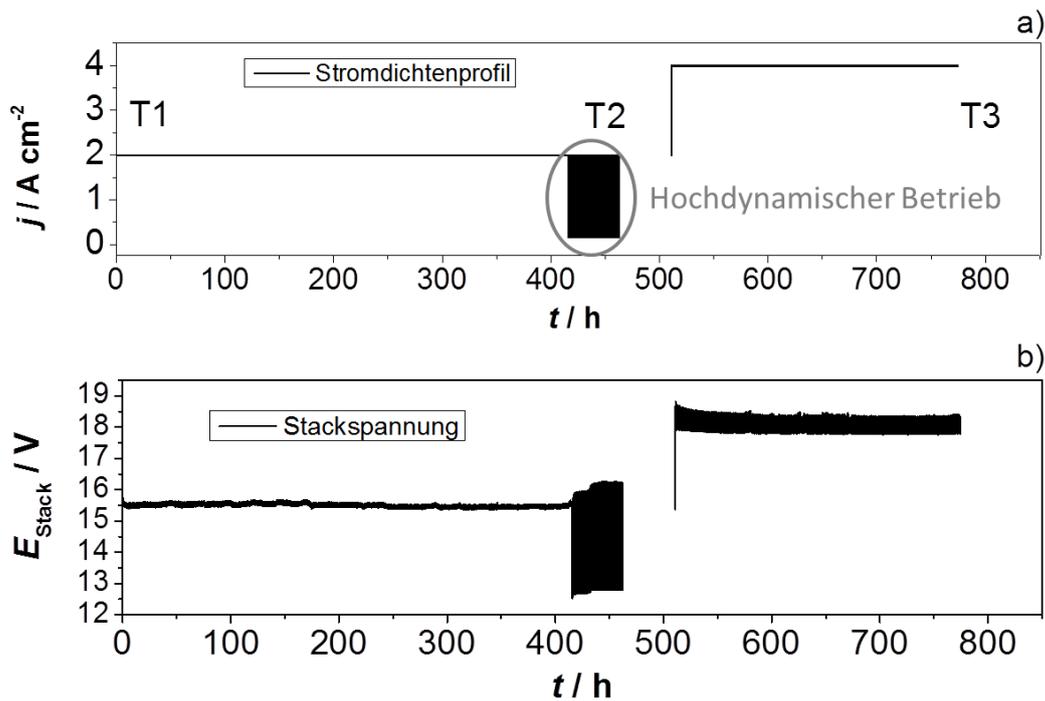


Abbildung 64: Protokoll des zweiten Stacks; a) Stromdichte, b) resultierende Stackspannung

Abbildung 65 präsentiert die Charakterisierung des Stacks zu T1. Abbildung 65 a) zeigt die U-I-Kennlinien aller Zellen mit steigender Abtastrate und bis 4 A cm^{-2} . Es ist deutlich zu erkennen, dass die MEA mit Ir-black trotz der mit Abstand geringsten Katalysatorbeladung von 1 mg cm^{-2} die niedrigste Spannung und somit auch die höchste Effizienz aufweist. Abbildung 65 b) und c) zeigen mögliche Erklärungen für die bessere Leistung. Dem Nyquist-Diagramm ist zu entnehmen, dass die Ir-black-MEAs die geringsten ohmschen Überspannungen aufweisen. Dazu ist in c) abzulesen, dass sie ebenfalls den niedrigsten Durchtrittswiderstand vorweisen. Da alle Zellen mit Ausnahme der Katalysatorschichten dieselben Komponenten und dieselben Membranen besitzen, muss der Unterschied des ohmschen Widerstands im Katalysator beziehungsweise im Aufbau der Elektroden liegen. Durch die Optimierung der Elektroden ist es demnach möglich, den ohmschen Widerstand um bis zu $50 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ zu reduzieren. Diese Reduktion zeigt sich vor allem bei hohen Stromdichten, wie in Abbildung 65 a) zu sehen ist. Die Tatsache, dass für Ir-black (Zelle 7 und 8) bei niedrigen Stromdichten nicht die geringsten Spannungen gemessen werden können, lässt auf eine hohe intrinsische Aktivität der Katalysatorschichten für Zelle 1 und 2 sowie 5 und 6 schließen, die bei niedriger Stromdichte geringere Zellspannungen beziehungsweise Aktivierungsüberspannungen aufzeigen (Siehe auch Abbildung A 15, Anhang). Tatsächlich haben diese Zellen

besonders hohe Katalysatorbeladungen (Tabelle 12). Die schlechtere Leistung dieser Zellen bei höheren Stromdichten kann unter anderem durch die hohen ohmschen Widerstände von im Schnitt $225 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ für Zelle 1 und 2 beziehungsweise $245 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ für Zelle 5 und 6 erklärt werden. Auch die erhöhten Durchtrittswiderstände weisen auf eine erhöhte Tafelsteigung der verwendeten Katalysatoren und Elektroden hin, wie sie vor allem für IrO_2 bekannt sind [65].

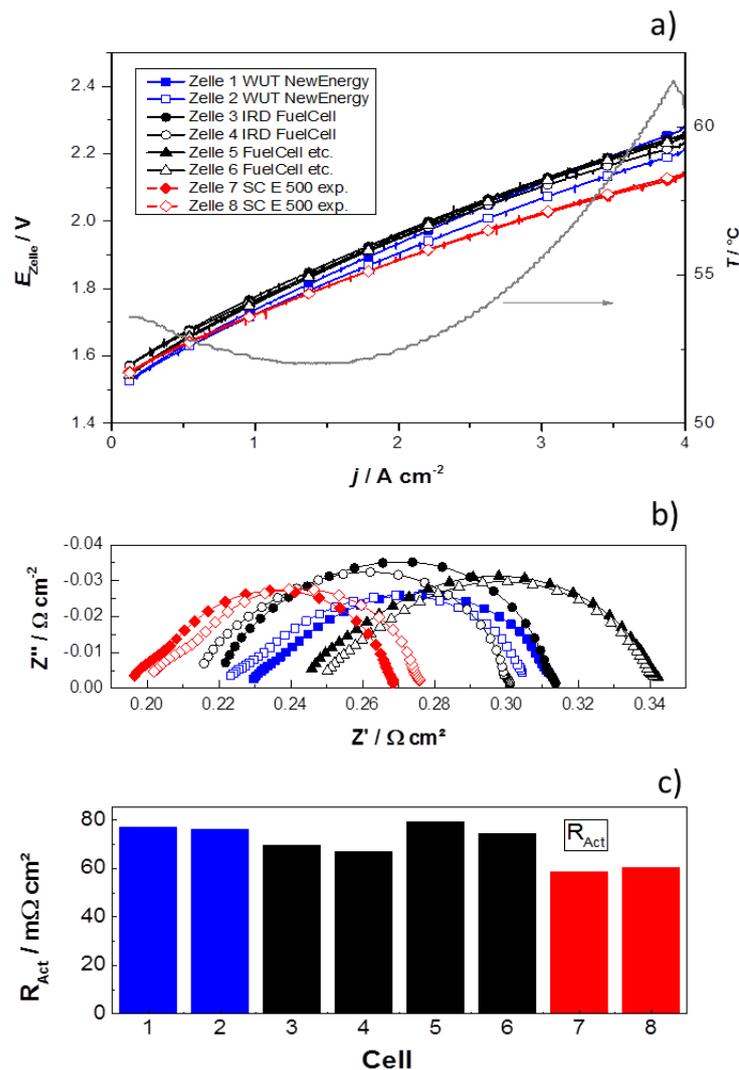


Abbildung 65: Exemplarisches Charakterisierungsprotokoll: a) U-I-Kennlinien bis 4 A cm^{-2} und das dazugehörige Temperaturprofil; b) die entsprechenden EIS-Messungen als Nyquist-Diagramm bei 29°C und $0,25 \text{ A cm}^{-2}$; c) Auswertung des Durchtrittswiderstands aller Zellen

Die Auswertung der Zellspannung über die zwei Zeiträume zwischen T1 und T3 bei verschiedenen Stromdichten werden in Abbildung 66 dargestellt. Daraus lassen sich einige interessante und teils unerwartete Ergebnisse ablesen. Auch hier ist zu beobachten, dass Zelle 1

und 2 bei niedrigen Stromdichten die niedrigsten Zellspannungen aufzeigen. Für 2 A cm^{-2} haben die Ir-black-MEAs die niedrigsten Zellspannungen. Besonders interessant ist für die meisten MEAs der entgegengesetzte zeitabhängige Spannungsverlauf. So steigt bis auf Zelle 1 und 2 die Zellspannung bei $0,25 \text{ A cm}^{-2}$ über die Zeit an, bei hohen Stromdichten wird für alle Zellen ein gegenläufiges Bild gezeigt. Alle Zellen weisen eine reduzierte Spannung und somit eine verbesserte Zelleffizienz bei 2 A cm^{-2} auf. Dies deutet auf zwei gegenläufige Degradationseffekte für die Zellen 3 bis 8. Die Zellen mit IrO_2 als Anodenkatalysator (Zelle 1 und 2) verhalten sich bei geringer Stromdichte anders. Die MEAs mit IrO_2 und deren Degradationsverhalten werden im Detail in Kapitel 8.2.3 beschrieben.

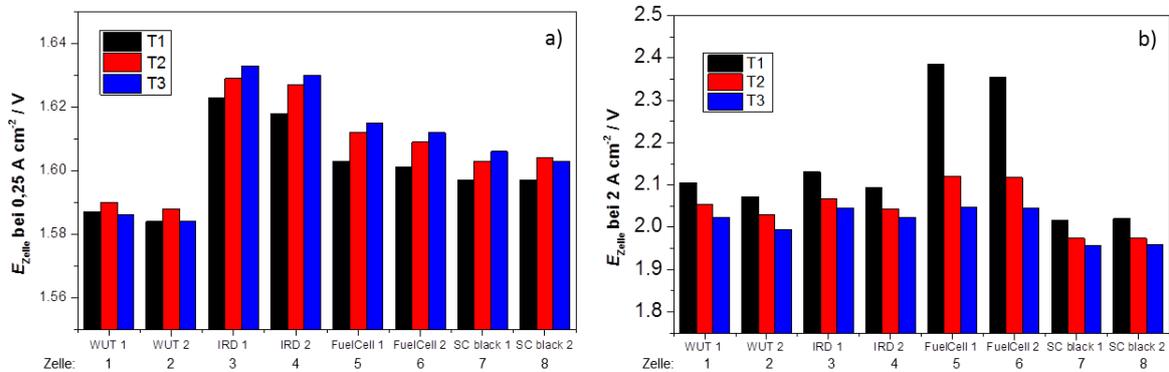


Abbildung 66: Darstellung der Zellspannungen: a) bei $0,25 \text{ A cm}^{-2}$; b) bei 2 A cm^{-2}

Um die gegenläufigen Degradationsvorgänge besser zu verstehen, wird in Abbildung 67 die U-I-Kennlinie bis 2 A cm^{-2} in a) sowie die Zellspannungsauswertung in b), die Durchtritts-Überspannung in c) und die ohmsche Überspannung in d) der EIS-Auswertung für Zelle 7, dargestellt. Die drei U-I-Kennlinien der drei Zeitschritte T1 – T3 kreuzen sich in a) bei circa $0,7 \text{ A cm}^{-2}$. Die Zellspannung ist demnach bei niedrigen Stromdichten erhöht und bei höheren Stromdichten geringer. Abbildung b) bestätigt die Beobachtung durch die Detailabbildung niedrigerer Zellspannung. Es liegt folglich nahe, dass zwei unterschiedliche Degradationsmechanismen in jeweils verschiedenen Stromdichtenregionen dominieren. Die Abbildung in c) stellt die Durchtritts-Überspannung zu den drei Zeitpunkten dar. Es ist klar zu erkennen, dass diese mit der Zeit ansteigt.

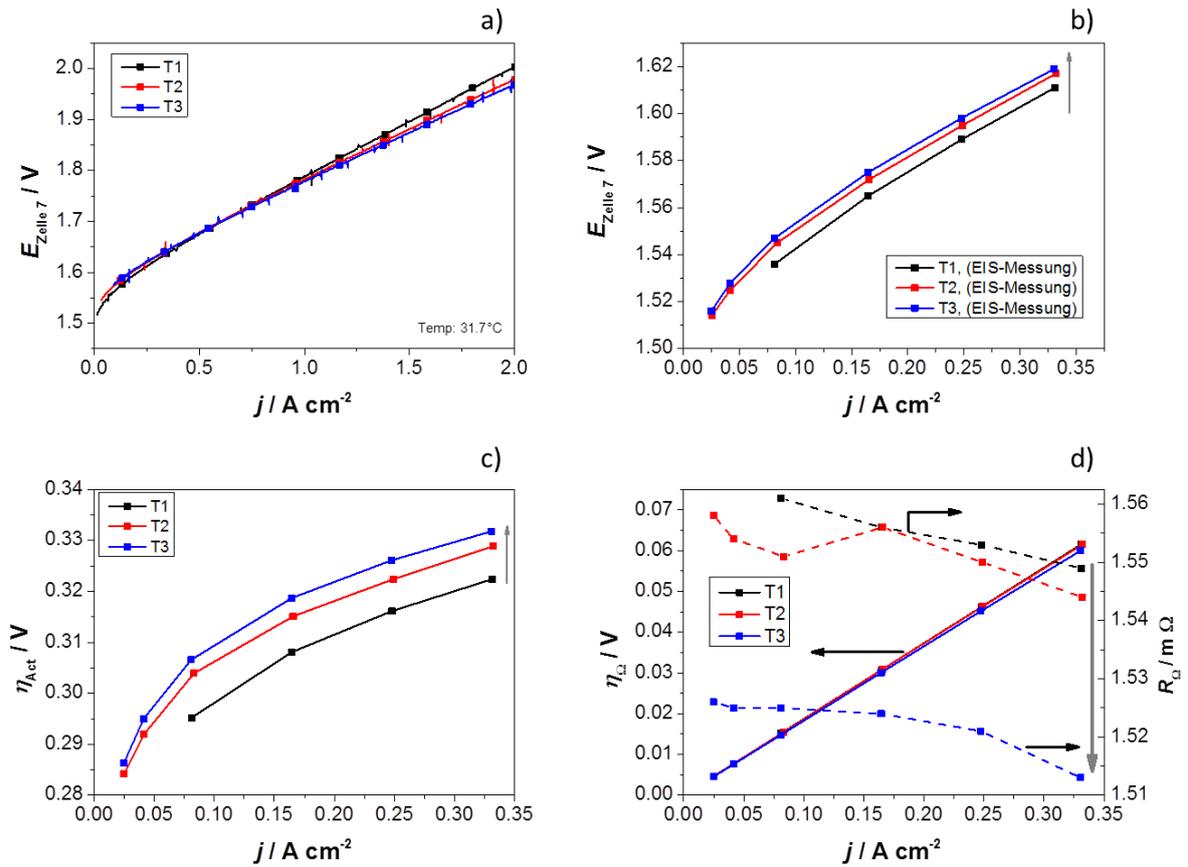


Abbildung 67: a) U-I-Kennlinienmessung durch den Hylzyer bis 2 A cm^{-2} der Zelle 7; b) Stromspannungsauftragung der EIS-Messungen bis $0,33 \text{ A cm}^{-2}$ der Zelle 7; c) stromabhängige Durchtritts-Überspannung der Zelle 7; d) ohmsche Überspannung beziehungsweise Widerstand der Zelle 7

Durch die Tafel-Auftragung der Überspannungen aus Abbildung 14 c) lassen sich die elektrochemischen Parameter b und i_0 generieren. Um das Degradationsverhalten einfacher zu analysieren, wird die abweichende Tafelsteigung für T1 korrigiert, um die Änderung der spezifischen Austauschstromdichte zu analysieren. Die Tafelsteigung von circa 41 mV dec^{-1} liegt nahe am theoretischen Wert von 40 mV dec^{-1} . Für metallisches Iridium deutet dies auf den zweiten Elektronentransfer der OER (Formel 26) als reaktionslimitierenden Schritt hin [197]. Die spezifische Austauschstromdichte ändert sich relativ konstant über die Zeit, unabhängig von den Betriebsbedingungen und halbiert sich im Wert nach der gesamten Messung. Der verwendete Katalysator Ir-black verliert demnach an intrinsischer Aktivität. Dies kann mit der beschleunigten Auflösungsrate der metallischen Katalysatoren im Vergleich zu IrO_2 begründet werden [72–74]. In der Tat lassen sich im Ionenaustauschharz bis zu 1,3 Gewichtsprozent Ir nach dem Betrieb messen.

Tabelle 14: Auswertung der Durchtritts-Überspannung zu den Zeitpunkten T1, T2 und T3 sowie eine Referenzmessung durch RDE

Auswertung	$T / ^\circ\text{C}$	b / mV	$i_0 / 10^{-9} \text{ A mg}_{\text{Ir}}^{-1}$
RDE in Ar-saturated 0,5 M H_2SO_4	30	43,1	3
T1 – E500 initial	30	44,3	18,1
		41,3 ²²	5,5
T2 - E500 after 2 A cm^{-2} (500 h)	30	41,1	3,5
T3 - E500 after 4 A cm^{-2} (250 h)	30	41,1	2,8

Der gegenläufige Alterungsprozess, welcher besonders bei hohen Stromdichten an Gewichtung gewinnt, kann durch die Reduktion des ohmschen Widerstands erklärt werden. Dieser sinkt über die Zeit, aber vor allem nach dem Betrieb bei hohen Stromdichten im Schnitt in allen Zellen um $9 \mu\Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ bei 2 A cm^{-2} und um circa $13 \mu\Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ bei 4 A cm^{-2} . Die Spannungsreduktion konnte schon für den ersten Stack beobachtet werden, kann nun aber definitiv dem ohmschen Widerstand zugeordnet werden. Mehrere Ursachen kommen hierfür infrage. Spannungsreduktion kann durch die Aktivierung der Membran, durch chemische Degradation der Membran und des Ionomers in der Elektrode, durch Membranverdünnung oder durch verbesserte elektrische Eigenschaften der Elektrode begründet sein.

REM-Aufnahmen sowie AFM-Vermessung der MEA 7 und 8 sollen Aufschluss über das beobachtete Alterungsverhalten geben. Die optische morphologische Begutachtung wurde mit REM-Aufnahmen durchgeführt. Abbildung 68 stellt diese für eine unbenutzte MEA in a) und c) sowie für die MEA 7 in d), die MEA 8 in b) und e) nach dem Betrieb dar. Aufnahme a) und b) vergleichen spezifisch die Elektrode und den Übergang zur Membran. Während die unbenutzte MEA eine klare, saubere Kante zwischen Elektrode und MEA aufzeigt, verschwimmt der Übergang nach dem Betrieb. Auch lassen sich helle, dem Katalysator zuzuordnende Partikel in der Membran feststellen. Eine Erklärung könnte die Bildung von löslichen Iridiumoxidstufen liefern, welche aufgrund der angelegten Spannung zur Kathode gezogen und durch Wasserstoff in der Membran zu stabilem Iridium reduziert werden, wie es auch für Platin in Brennstoffzellen berichtet wird [215–219]. Die Vermessungen der Elektroden lassen eine reduzierte Anodenelektrodenstärke erkennen. Die Degradation des metallischen Iridiums in der anodenseitigen Elektrode lässt sich gut mit der Reduktion der intrinsischen

²² Nach Korrektur der Tafelsteigung

Aktivität über die Zeit in Einklang bringen. So wurde auch für Brennstoffzellen über die Reduktion von aktiver Fläche besonders im Betrieb hoher Stromdichten berichtet [100,220–222].

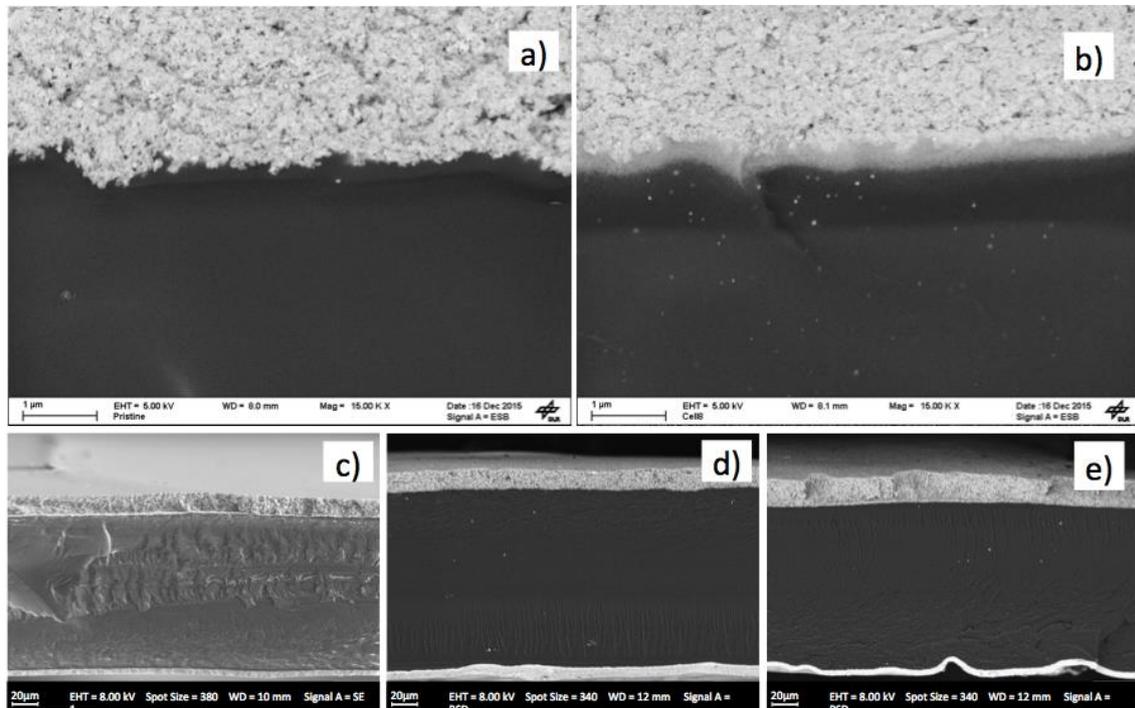


Abbildung 68: b) und d) REM-Aufnahmen der Zelle 7 nach dem Betriebsprotokoll, e) REM-Aufnahmen der Zelle 8 nach dem Betriebsprotokoll, a) und c) Aufnahmen der unbenutzten MEA

Die Reduktion des ohmschen Widerstands lässt sich durch die REM-Aufnahmen allein allerdings nicht erklären. Die Vermessung der Membrandicken (Tabelle 15) ergeben keine Verringerung der Membrandicke und somit auch keine Membranverdünnung, welche in der Literatur oft genannt wird [106,223–225]. Im Gegenteil, die Dicke der Membran steigt im Schnitt an, was durch das Quellen der Membran erklärt werden kann. Die MEAs wurden vor der Vermessung allerdings mehrere Tage bei 40 °C im Ofen getrocknet, sodass Restfeuchtigkeit ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 15: Zusammenfassung der REM-Dickenauswertung sowie der Leitfähigkeitsmessungen durch AFM

	Leitfähige Fläche (%)			Durchschnittliche Dicke / µm		
	Neu	Zelle 7 (gebraucht)	Zelle 8 (gebraucht)	Neu	Zelle 7 (gebraucht)	Zelle 8 (gebraucht)
Anode	30 ± 4	47 ± 2	45 ± 5	5 ± 0,4	4,98 ± 0,3	4,3 ± 0,6
Kathode	37 ± 2	38 ± 3	39 ± 5	16,1 ± 0,6	14,8 ± 2,3	16,7 ± 1
Membran				121,5 ± 1,5	129,8 ± 1,6	137,4 ± 2,9

Eine Erklärung für die Reduktion des ohmschen Widerstands kann durch die Vermessung der leitfähigen Flächen der MEAs durch AFM vor und nach dem Betrieb gefunden werden (Abbildung 69). Während die relative leitfähige Fläche der Kathodenseite fast unverändert bleibt, steigt die leitfähige Fläche der Anode nach dem Betrieb für beide MEAs um 15 bis 17 % an. Verbunden mit der Reduktion der Dicke, der Iridiumdiffusion in die Membran und dem Anstieg der im Ionenaustauscher gefundenen F- und Ir- Ionen von 2,9 m % beziehungsweise 1,3 m % lässt sich eine anodenseitige Elektrodendegradation vermuten, da das Ionomer-material in der Elektrode deutlich schneller degradiert als das der Membran selbst [100,220,221]. Die Summe dieser Erkenntnisse legt die chemische Degradation des Ionomers in der Elektrode nahe, was zu einer kompakteren Elektrode führt. Das wiederum kann zu einer Reduktion der Kontaktwiderstände in der Elektrode und somit des ohmschen Widerstands führen. Weitere Möglichkeiten sind die sogenannte Aktivierung der Membran oder die chemische Degradation in der Membran ohne die Materialdicke zu reduzieren. Dies kann eine Verbesserung der protonenleitfähigen Pfade durch die Membran nach sich ziehen.

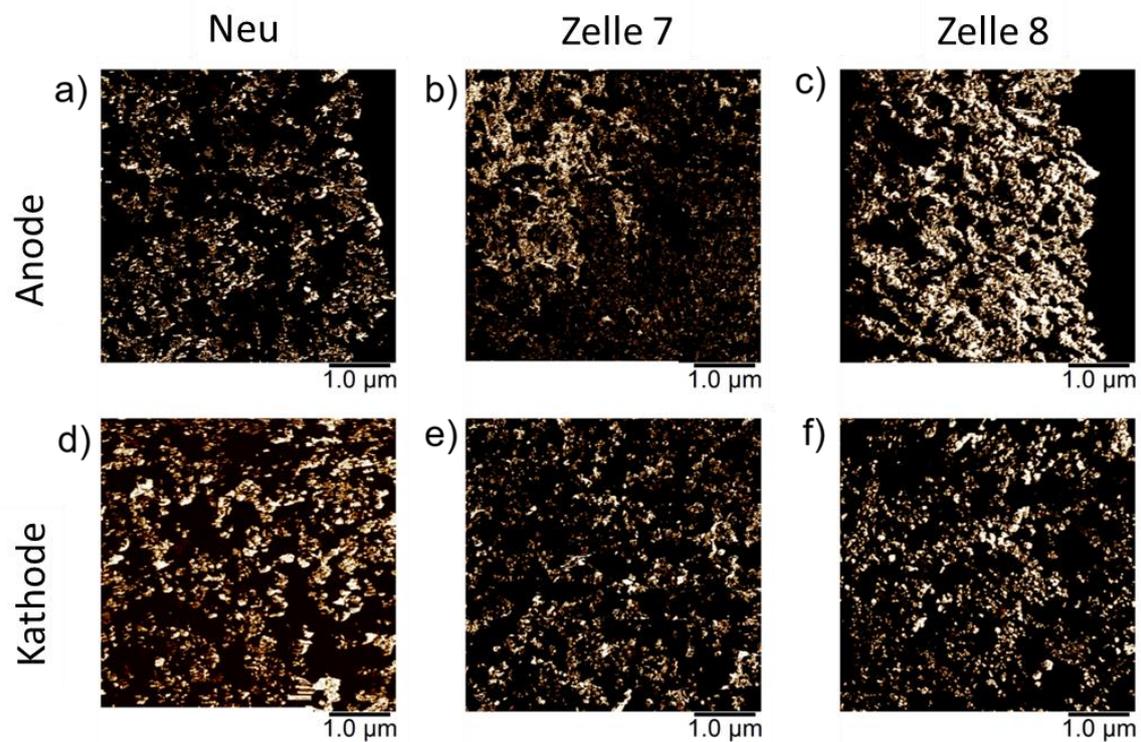


Abbildung 69: Relative Leitfähigkeit der Elektroden vor und nach dem Betrieb im Schnitt durch die Elektrode. Hell entspricht einer guten elektronischen Leitfähigkeit, dunkel einer schlechten. Oben die Elektrode der Anodenseite, unten die der Kathodenseite einer unbenutzten MEA (a und d), der MEA der Zelle 7 (b und e) und der MEA der Zelle 8 (c und f)

Aus der Degradationsanalyse der MEAs aus Stack II lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Die Reduktion intrinsischer Aktivität ist vorwiegend zeitabhängig und kann mit dem Verlust an metallischem Iridium-Katalysatormaterial in Verbindung gebracht werden. Zusätzlich lässt sich eine komprimierte anodenseitige Elektrode feststellen, welche durch Ionomer- und Iridium-Degradation begründet werden kann und die leitfähige Fläche innerhalb der Elektrode erhöht. Membranverdünnung kann nach den 700 Stunden Betrieb nicht festgestellt werden, schließt allerdings die chemische Degradation der Membrankomponenten vor allem bei hohen Stromdichten, bei der die spezifische ohmsche Widerstandsreduktion höher ausfällt als im Normalbetrieb, nicht aus [226]. Im Gegensatz zur bisherigen Literatur, welche über Degradationsraten von 1,5 bis 35,5 $\mu\text{V h}^{-1}$ berichtet [94,114,129], konnte für keine der verwendeten MEAs ein Zellspannungsanstieg bei relevanten Stromdichten gemessen werden. Im Gegenteil, Spannungsreduktionen bei 2 A cm^{-2} von über $-70 \mu\text{V h}^{-1}$ lassen das gegensätzliche Verhalten für Zelltechnologien vermuten, dessen Titanoberflächen durch geeignete Beschichtungsmaßnahmen die Bildung von semileitfähigem TiO_2 verhindern.

8.2.3 Auswertung Stack III – Zellcharakterisierung und Degradation keramischer Katalysatoren

Mit ähnlicher Vorgehensweise wie für Stack II wurde das Protokoll für Stack III mit U-I-Kennlinien und begleitenden EIS-Messungen zu spezifischen Zeitpunkten charakterisiert. Abbildung 70 a) und b) zeigen das gewählte Protokoll und die definierten Charakterisierungszeitpunkte T1, T2, T3 sowie T4. Dieses wurde basierend auf den Erkenntnissen der ersten beiden Stacks sowie der erwarteten beschleunigten Degradation bei Überlast als AST konzipiert. T1 charakterisiert den Beginn nach dem Aktivierungsprotokoll, T2 nach circa 700 Stunden Betrieb bei 4 A cm^{-2} , T3 nach weiteren 700 Stunden und T4 nach zusammengekommen etwas mehr als 2000 Stunden Betrieb bei 4 A cm^{-2} . Vor und nach dem Protokoll wurde das Systemcharakterisierungsprotokoll betrieben (Abbildung c). Zu allen vier Zeitschritten wurden U-I-Kennlinien bis 2 und 4 A cm^{-2} bei Temperaturen von etwa 31 beziehungsweise 55 °C und der Abtastrate von 4,2 $\text{A cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ durchgeführt. Ebenfalls wurden Proben des Ionenaustauschharzes zur zeitabhängigen Ionenanalyse genommen. Zu T1, T2 und T4 wurden zusätzlich EIS-Messungen durchgeführt, um eine detaillierte Analyse der einzelnen Impedanzen beziehungsweise Überspannungen zu gewährleisten (Abbildung f).

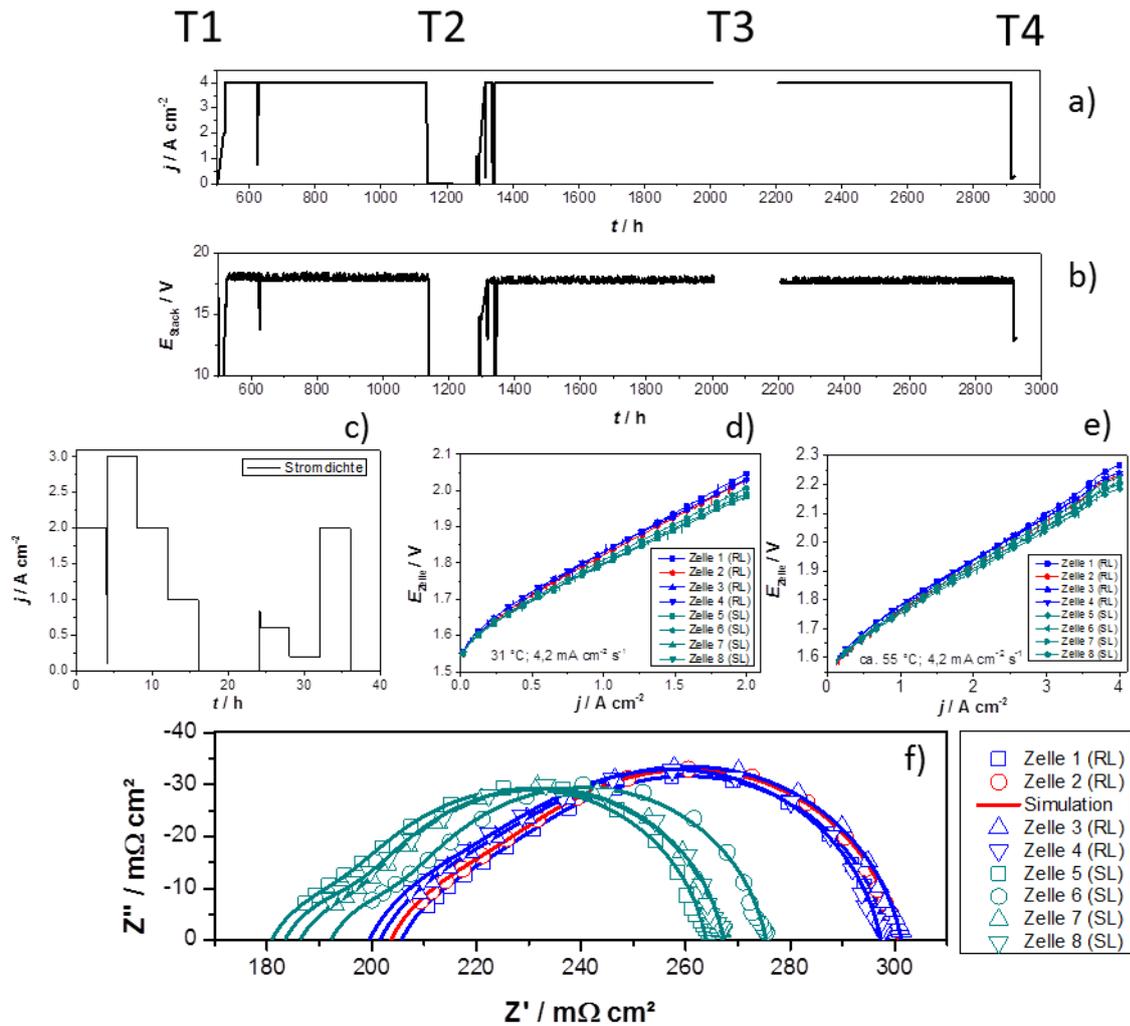


Abbildung 70: a) Stromdichtenprotokoll, b) resultierende Spannung, c) Systemcharakterisierungsprotokoll, d) und e) U-I-Kennlinien bis 2 bzw. 4 A cm^{-2} und f) exemplarisches Nyquist-Diagramm der EIS-Messungen

Die U-I-Kennlinien sowie die EIS-Messungen bestätigen den Einfluss der Katalysatorbelastung auf die Zellspannung, die für die Zellen 5 bis 8, also die Zellen mit Standardbelastung bei 2 A cm^{-2} , im Schnitt 45 mV geringer ist. Abbildung 70 f) lässt erneut vermuten, dass die Reduktion des ohmschen Widerstands hauptsächlich dafür verantwortlich ist. Durch die Auswertung der Impedanz-Analyse lässt sich die erhöhte Spannung der reduziert beladenen MEAs durch die Quantifizierung der einzelnen Impedanzen beschreiben.

Der ohmsche Widerstand der Standard MEAs ist im Schnitt $21 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ geringer als derjenige der reduziert beladenen MEAs. Die lineare Multiplikation mit 2 A cm^{-2} würde den Großteil der Spannungsreduktion erklären, nicht aber die gesamten 45 mV . Der hochfrequente Prozess aus R2 ist für die Standardbelastung ebenfalls geringer, kann aber nicht linear über die Stromdichte multipliziert werden. Darüber hinaus muss der Einfluss dieser geringe-

ren Impedanzunterschiede auf die Zellspannung durch das Modell in Kap. 8.2.4 beschrieben werden. Für R3 kann kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

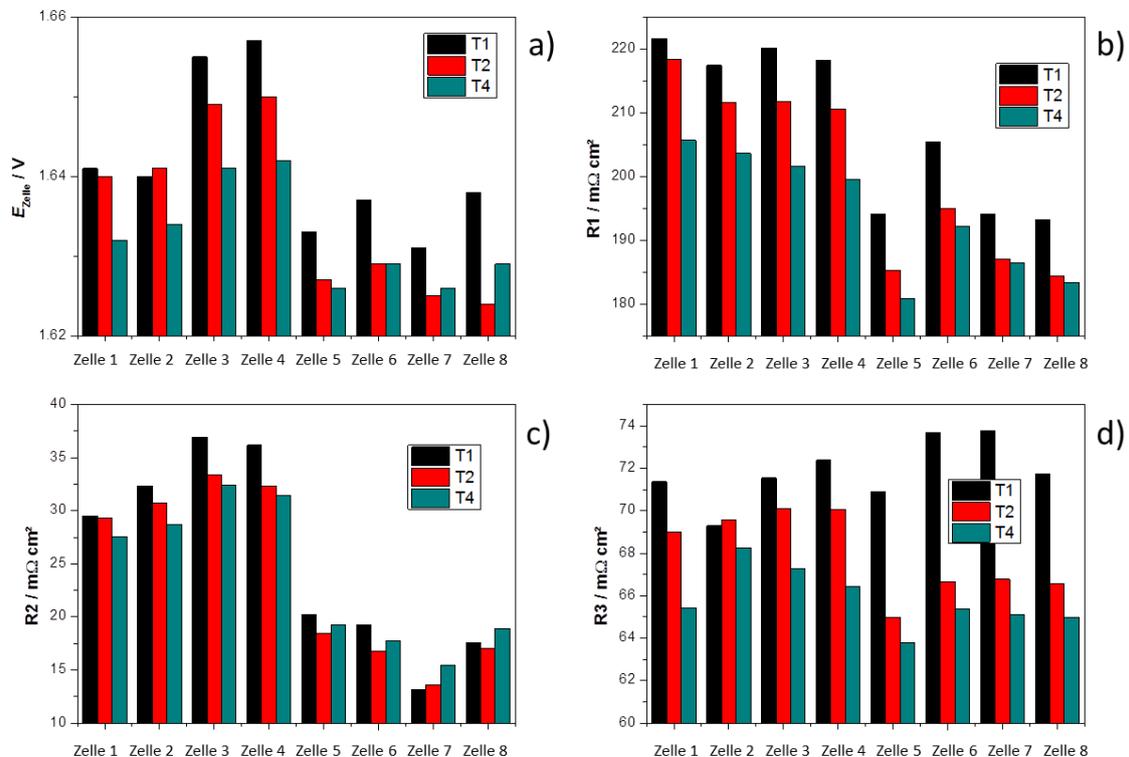


Abbildung 71: a) Zeitlich diskreditierte Auftragung der Zellspannung bei $0,25 \text{ A cm}^{-2}$; b), c) und d) Auftragung der einzelnen Widerstände des Ersatzschaltbildes aus Abbildung 56

Die Analyse der Spannung und der Impedanzen zu den drei unterschiedlichen Zeitschritten T1, T2 und T4 lassen eine detaillierte und diskreditierte Degradationsanalyse zu. Im Unterschied zu Stack II und der Analyse metallisch beladener MEAs zeigt die Analyse der Zellspannung bei niedriger Stromdichte ($0,25 \text{ A cm}^{-2}$) keine Erhöhung für die in diesem Stack verwendeten IrO_2 basierten Katalysatoren. Konkordant zur Normstromdichte sinkt die Spannung schon bei geringen Stromdichten (Abbildung 71a). Die Analyse der Impedanzen in Abbildung 71 b) präsentiert eine Reduktion des ohmschen Widerstands ($R1$), wie sie auch schon für Stack II gezeigt worden ist. Die Tatsache, dass die Reduktion herstellerunabhängig sowie elektroden- und katalysatormaterialunabhängig zu beobachten ist, deutet auf eine Veränderung der Membran hin, welche für alle MEA-Typen zu Nafion[®] N115 CS festgelegt wurde. Wie sich diese zeitlich verhält, kann die Änderung des Widerstands beziehungsweise die Auswertung der XPS-Analyse des Ionenaustauscharzes beschreiben. Während der ersten 700 Stunden reduziert sich der ohmsche Widerstand um ca. $7,5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ im Schnitt und

zwischen T2 und T4 um erneute $6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Dies ergibt unter der Berücksichtigung der operativen Zeitspanne eine Degradationsrate von ca. $11 \mu\Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ und $4,3 \mu\Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ und deutet auf ein sich stabilisierendes Verhalten hin. Abbildung 72 stellt den Massenprozentsatz von F im analysierten Harz sowie die durchschnittliche F-Verlustrate über die Zeit dar. Diese ist im Absolutwert nicht repräsentativ, da die XPS-Messung nur einen sehr kleinen Teil des Harzes vermisst und davon ausgegangen werden kann, dass Gradienten in der Harzkartusche vorliegen. Ebenso befinden sich die F-Peaks am unteren Ende des Detektionsspektrums. Ein Trend kann jedoch abgelesen werden. Dieser ist fallend, wie auch die Degradationsrate des ohmschen Widerstands, und weist auf einen sich stabilisierenden Zustand hin.

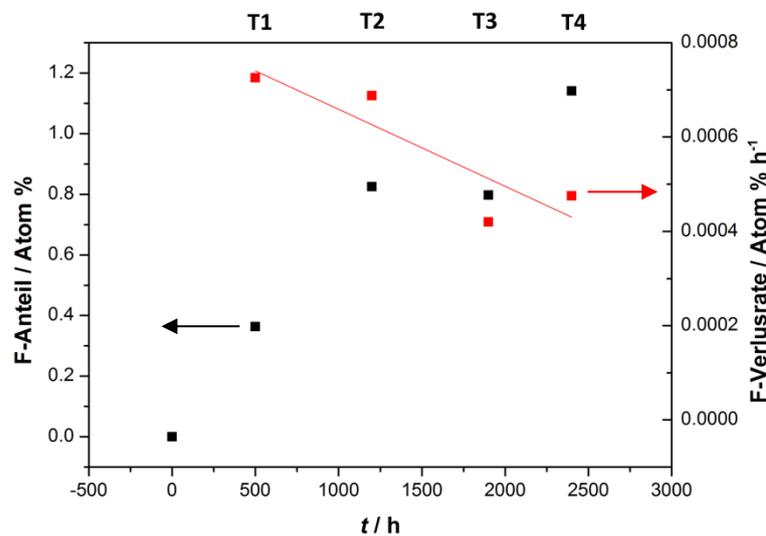


Abbildung 72: F-Analyse des Ionenaustauscharzes über die Zeit sowie die berechnete F-Verlustrate

Der Widerstand, welcher den hochfrequenten Prozess der Impedanz-Analyse repräsentiert, zeigt kein eindeutiges Verhalten. Für die ersten vier Zellen (reduzierte Beladung) kann eine sinkende Tendenz, für die zweiten vier Zellen ein eher unveränderter Widerstand beobachtet werden. Der Wert der Veränderung ist auch in der Höhe insignifikant.

Abweichend von der Analyse des zweiten Stacks in Kapitel 8.2.2 lässt sich für diesen Stack keine Erhöhung der Impedanz sowie der Aktivierungsüberspannung η_{Act} feststellen. Im Gegenteil, die Tendenz geht, auch wenn sehr gering, hin zu geringeren Durchtrittswiderständen. Dies kann entweder auf fehlerhafte Auswertung der Impedanzspektren im Rahmen der Messungenauigkeit oder auf die Optimierung der Elektrode während des Betriebs zurückgeführt werden. Wie in Kap. 8.2.2 beschrieben, könnte dieses Phänomen über die De-

gradation des Ionomers in der Elektrode erklärt werden, welche zusätzliche aktive Fläche von Ionomer befreit und somit die intrinsische Aktivität erhöht. Im Gegensatz zu Ir-black besteht der verwendete Katalysator in diesem Stack aus IrO_2 , welches 2 bis 3 Größenordnungen geringere Auflösungsrate besitzt als das metallische Iridium. Dies würde erklären, warum auch nach über 2.000 Stunden Betrieb bei 4 A cm^{-2} kein Iridium im Ionenaustauschharz zu finden ist. Materialverlust des Katalysators konnte somit nicht verzeichnet werden.

Während also der Degradationsprozess des ohmschen Widerstands für alle untersuchten MEA-Technologien unterschiedlicher Hersteller und unterschiedlichen Elektrodenmaterials denselben Trend vorweisen, ist die Degradation der intrinsischen Aktivität sehr vom verwendeten Katalysator abhängig und kann im Gegensatz zu metallischem Iridium nicht für IrO_2 festgestellt werden. XPS-Analysen und die zeitlich diskreditierten EIS-Analysen lassen einen sich stabilisierenden Alterungsprozess für das ionisch leitende Material vermuten. Auch scheint die verwendete Membran eine Rolle zu spielen, da diese die für alle MEAs konstante Komponente darstellt. Simulationsmodelle könnten diese Vermutung bekräftigen.

8.2.4 System- und Degradations-Simulation

Die Summe der Stack-Messungen sowie die unterschiedlichen Protokolle bilden die Basis für die Degradationssimulation, deren Ergebnisse hier präsentiert werden. Die Parameterfindung für das elektrochemische Modell aus Kapitel 8.1.4.1 geschah durch die EIS-Messungen des dritten Stacks. Diese wurden bei unterschiedlicher Stromdichte und Temperatur aufgenommen, um die zellspezifischen thermodynamischen Parameter zu generieren. Basierend auf dem elektrischen Ersatzschaltbild aus Abbildung 56 a) wurden die drei separierbaren Prozesse modelliert, welche zum Teil strom-, druck-, temperatur- sowie zeitabhängig sind. Der Druck war während der Protokolle weitestgehend konstant und wurde als Inputparameter in das Modell eingepflegt. Die Temperatur wird im thermischen Systemmodell berechnet und beeinflusst sowohl die intrinsische Aktivität der Butler-Volmer-Gleichung wie auch die ionische Leitfähigkeit der Membran. Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich durch die Arrhenius-Gleichungen 43 beziehungsweise 45. Die nötigen Aktivierungsenergien wurden durch die temperaturabhängigen Auftragungen der spezifischen EIS-Messungen ermittelt. Die Steigung b sowie die Austauschstromdichte i_0 konnten über die Tafelauftragung der Aktivierungsüberspannungen über die Stromdichte berechnet werden. Da für die verwendete Zellkonfiguration der elektronische Widerstand dieser Komponenten vernachlässigbar ist,

konnte mithilfe der gegebenen Dicke der Membran die Leitfähigkeit σ aus dem ohmschen Widerstand der EIS-Messungen R1 generiert werden. Die Stromabhängigkeit des hochfrequenten Ladungstransferwiderstands (R2) sowie dessen Temperaturabhängigkeit wurde einer Exponentialfunktion angepasst [181]. Eine Darstellung der einzelnen, gegenüber der Stromdichte beziehungsweise der Temperatur aufgetragenen Teilwiderstände ist in Abbildung 73 a) beziehungsweise b) präsentiert. Die Diagramme stellen das konstante ohmsche Verhalten über die Stromdichte dar, nämlich einen leicht abfallenden Wert für R2 sowie einen stark exponentiell abfallenden Wert für R3. Der ohmsche Widerstand zeigt die stärkste Temperaturabhängigkeit, während R2 und R3 nur einen geringen Abfall des Widerstands mit der Temperaturerhöhung zeigen.

Die dazugehörigen simulierten Überspannungen sowie die Nernstspannung bei circa 30 und 55 °C sind in c) dargestellt. Auch hier ist zu sehen, dass der größte Effekt der Temperaturabhängigkeit dem ohmschen Widerstand zuzuordnen ist. Einen fast parallelen Effekt zeigt die Aktivierungs-Überspannung und eine vollkommen parallele Verschiebung ist bei der Nernst-Spannung zu beobachten. Die sogenannte Elektrodenüberspannung hat vor allem mit steigender Stromdichte nur einen marginalen Effekt.

Die Summe der Überspannungen sowie der Nernst-Spannung ergibt die Zellspannungen, deren simulierte Werte mit der gemessenen Spannung in d) verglichen werden. In diesem Fall wurde der Temperatur- sowie der Druckverlauf der gemessenen U-I-Kennlinie als Inputverlauf für die Simulation verwendet. Es zeigt sich, dass bei den beiden gemessenen Temperaturen von circa 30 und 55 °C die simulierte Zellspannung fast deckungsgleich auf der gemessenen Zellspannung liegt. Auch der Temperaturabfall bei circa $3,2 \text{ A cm}^{-2}$ kann durch die simulierte U-I-Kennlinie gut nachgebildet werden. Basierend auf den Informationen der EIS-Analysen ist es folglich möglich, ein Modell basierend auf Überspannungen zu generieren, welches die im System gemessene U-I-Kennlinie fast exakt nachbilden kann. Dies ermöglicht nun die Nachbildung der Degradationsprozesse einzelner Teilimpedanzen, welche durch die entsprechende Änderung der einzelnen Überspannungen simuliert werden können.

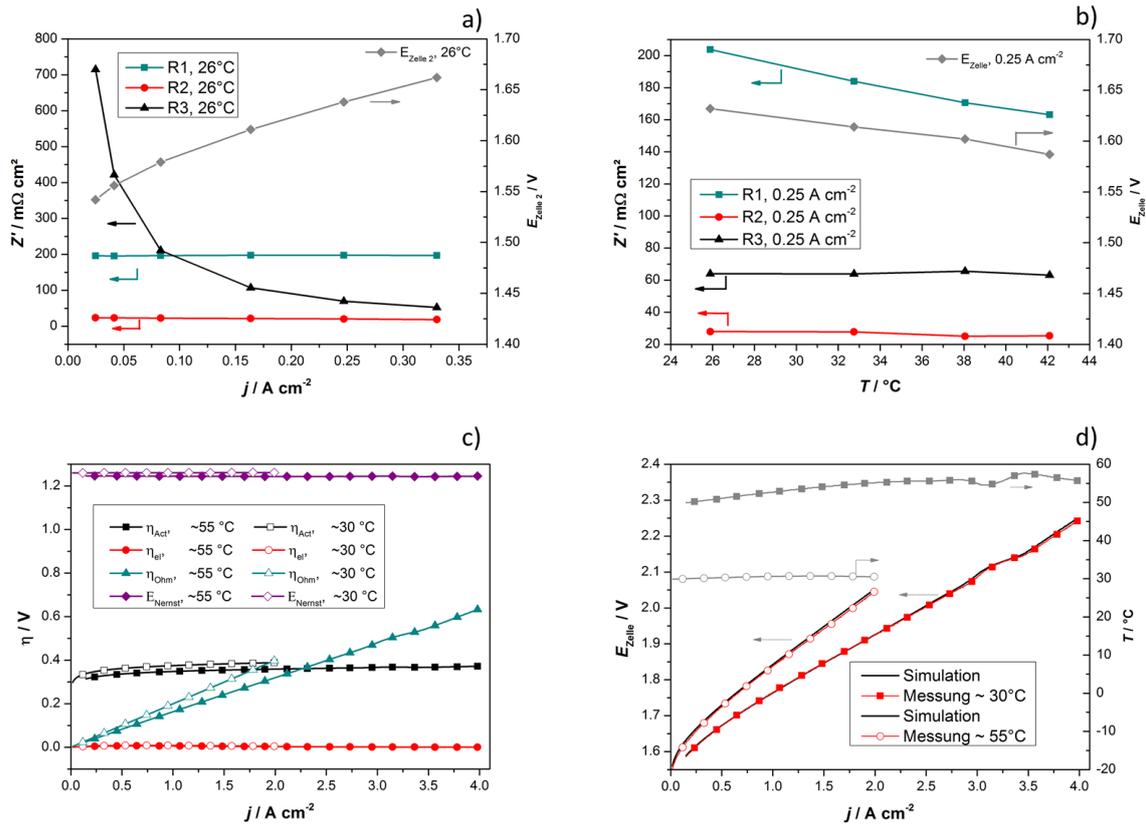


Abbildung 73: Auftragung der einzelnen Teilwiderstände sowie der Zellspannung a) gegenüber der Stromdichte, b) gegenüber der Temperatur; c) Überspannungsauftragung gegenüber der Stromdichte zu zwei unterschiedlichen Temperaturen, d) gemessene Gesamtzellspannung und Simulation

Die in der Modellbeschreibung genannten Degradationsparameter $\Delta i_{00}(t)$, $\Delta b(t)$ und $\Delta \sigma_{ref}(i, t)$ wurden über die Änderung der EIS-Messungen über die Zeit festgelegt. $\Delta i_{00}(t)$ steigt für Stack III und der IrO₂-Elektrode leicht an, wobei sich dieser Anstieg mit der Zeit reduzierte. Die dazugehörige Funktion ist in Abbildung 74 d) dargestellt, welche an die durch EIS-Messungen bestimmten relativen Änderungen der Austauschstromdichte $\Delta i_{00}(t)$ angenähert wurde. Die Tafelgerade wurde für die Auswertung als konstant angesehen, da keine Änderungen der Materialeigenschaften für IrO₂ erwartet wurden. Geringe Änderungen der Tafelgeraden können auch auf Veränderung der Porosität in der Elektrode zurückgeführt werden [198]. Um die Simulation nicht zu komplex zu gestalten, wurde die gemessene Änderung korrigiert und die Austauschstromdichte entsprechend angepasst. Komplexer ist die Änderung des ohmschen Widerstands, dessen Verlauf sowohl zeit- als auch stromdichtenabhängig ist und die Alterungseffekte für diesen MEA-Typ dominierten. Die Funktion, welche den Degradationsparameter $\Delta \sigma_{ref}(i, t)$ beschreibt, ist Abbildung 74 a) zu entnehmen. Sie zeigt die resultierende Änderung des ohmschen Widerstands in b) und c) sowohl für die

Stromabhängigkeit als auch für die Zeitabhängigkeit. Die gemessenen Werte der Impedanzmessungen werden zusammen mit der gewählten Degradationsfunktion dargestellt. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass diese Simulationsfunktionen sehr MEA-spezifisch sind und für andere MEAs im Verlauf und Wert stark unterschiedlich ausfallen können.

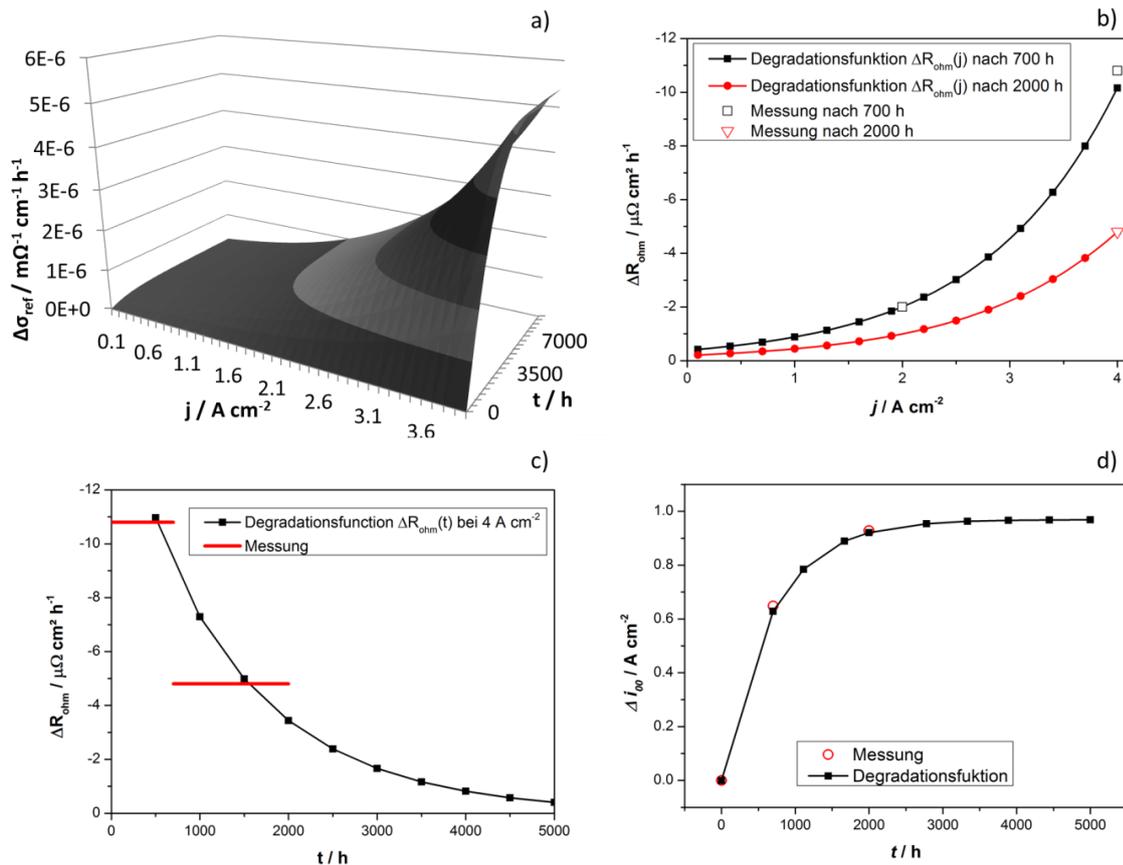


Abbildung 74: a) zeit- und stromdichtenabhängige Simulationsfunktion für die Leitfähigkeit σ , b) die resultierende Änderung des ohmschen Widerstands über die Stromdichte, c) die resultierende Änderung des ohmschen Widerstands über die Zeit, d) die Änderung der intrinsischen Referenz- Aktivitätsparameter

Die Kennlinien für T1, T2 und T4 des dritten Stacks und die dazugehörigen Nyquist-Diagramme wie auch die Simulation für die spezifischen Zeitpunkte werden in Abbildung 75 dargestellt. Erneut wurde das Druck- und Temperaturprofil der einzelnen Messungen der Simulation als Inputparameter bereitgestellt, um die kleinen Temperaturabweichungen der U-I-Kennlinien der verschiedenen Zeitpunkte zu kompensieren. Es zeigt sich eine signifikante Übereinstimmung der U-I-Kennlinien in Form und Absolutwert sowie in der Änderung über die Zeit. Das Modell ist demnach in der Lage, auf Basis der begleitenden EIS-Messungen U-I-

Kennlinien zu simulieren, welche die einzelnen Überspannungen der messbaren Prozesse und deren spezifische Änderung über die Zeit berücksichtigen.

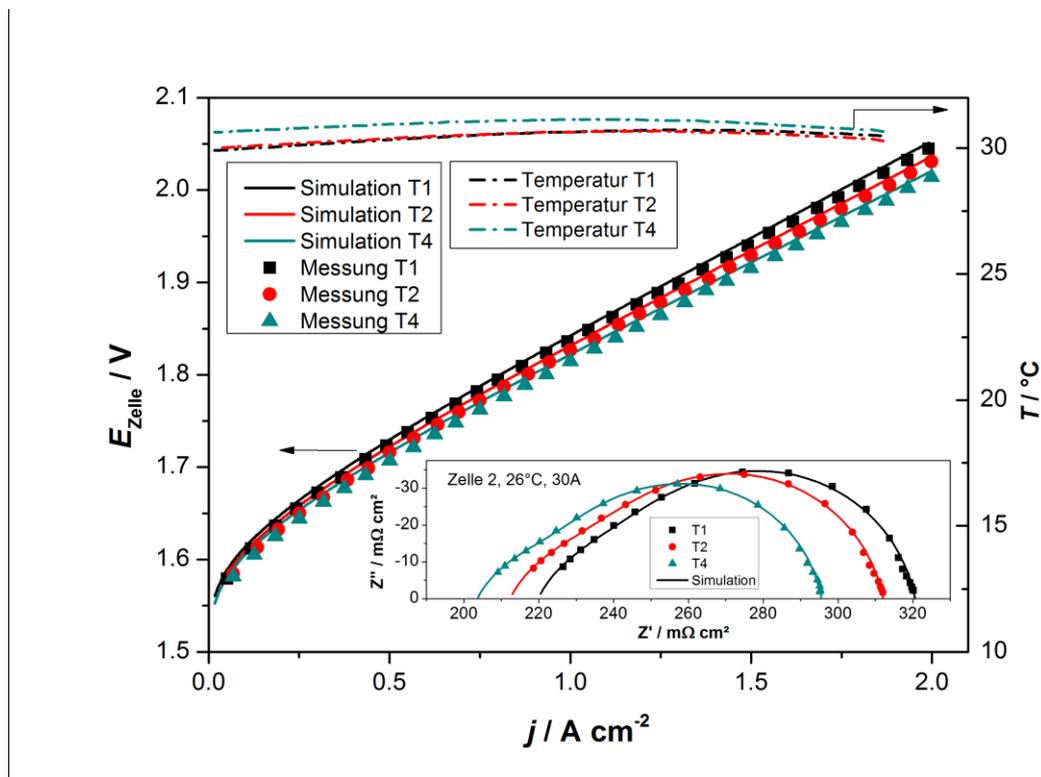


Abbildung 75: Gemessene und simulierte U-I-Kennlinien des Stacks III zu T1, T2 und T4 sowie die EIS-Messungen, die als Datenbasis zur Simulation verwendet wurden.

Die Verwendung des thermischen Modells erlaubt die Wiedergabe der Systemeigenschaften, welche am besten durch die Simulation des Systemcharakterisierungsprotokolls aus Kapitel 8.1.1.4 aufgezeigt werden können. Hierfür wurde das Protokoll vor und nach dem AST für Stack III vermessen. Die Messung und die Simulation der Spannung b), d) sowie der Temperatur in a), c) ist in Abbildung 76 aufgezeichnet.

Die wichtigsten Parameter für den Wert der Stacktemperatur und der Stackspannung im thermischen Gleichgewicht sowie die relative Steigung der Temperatur- bzw. Spannungsänderung nach Aufprägung einer bestimmten Stromdichte, sind die Umgebungstemperatur und der Wert des Enthalpiestroms von der Stackoberfläche zur Umgebung sowie die Wärmekapazität des Stacks. Letztere wurde extern gemessen. Auch die geometrische Eigenschaft des Stacks und der Kontaktfläche des Wassers im Stack muss richtig gewählt werden. Die deutliche Übereinstimmung der Steigung in der Aufheiz- und Abkühlphase sowie die erreichte Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht deuten auf die richtige Wahl die-

ser Parameter hin. Dementsprechend verhält sich auch die Stackspannung, deren Temperaturabhängigkeit durch die Aktivierungsenergien der einzelnen Prozesse gegeben ist.

Über die molare Stoffmengenberechnung im Stack erlaubt das Modell die Nachbildung des Frischwasserzulaufs, welche in der Messung als pulsierende Änderung der Spannung und der Temperatur zu beobachten ist. Neben dem Konsum von Wasser durch die Spaltung in H_2 und O_2 ist der größte Faktor für den Wasserverlust an der Anode der Sog durch die Membran zur Kathode. Dies wird über den Faktor n_d modelliert, welcher angibt, wie viele Wassermoleküle ein Proton bei der Durchquerung der Membran mit sich zieht. Dieser hat vor dem AST einen Wert von 1,6 in Abbildung a) und b) sowie nach dem AST einen Wert von 1,7 (siehe Abbildung c,d). Diese signifikante Erhöhung von n_d unterstützt die Theorie der chemischen Degradation der Membran vor allem durch hohe Stromdichten [226], da die Permeabilität für Wasser dadurch anstieg. Allerdings kann das auch durch ein extremeres Anschwellen der Membran [227] und der damit verbundenen geometrischen Vergrößerung der Wege für hydratisierte Protonen durch die Membran erklärt werden. Dies würde allerdings auch die Diffusion der Wasserstoffmoleküle von der Kathodenseite durch die Membran zur Anodenseite erhöhen [88]. Tatsächlich ist in c) und d) nach circa 32 Stunden das Protokoll nicht weiter durchführbar. Der Sprung von minimaler Stromdichte, zu der die Mischgaskonzentration an der Anodenseite am höchsten ist, zur nominalen Stromdichte ist nach dem AST nicht mehr möglich, weshalb das System aufgrund des Wasserstoffalarms ins Not-Aus fährt.

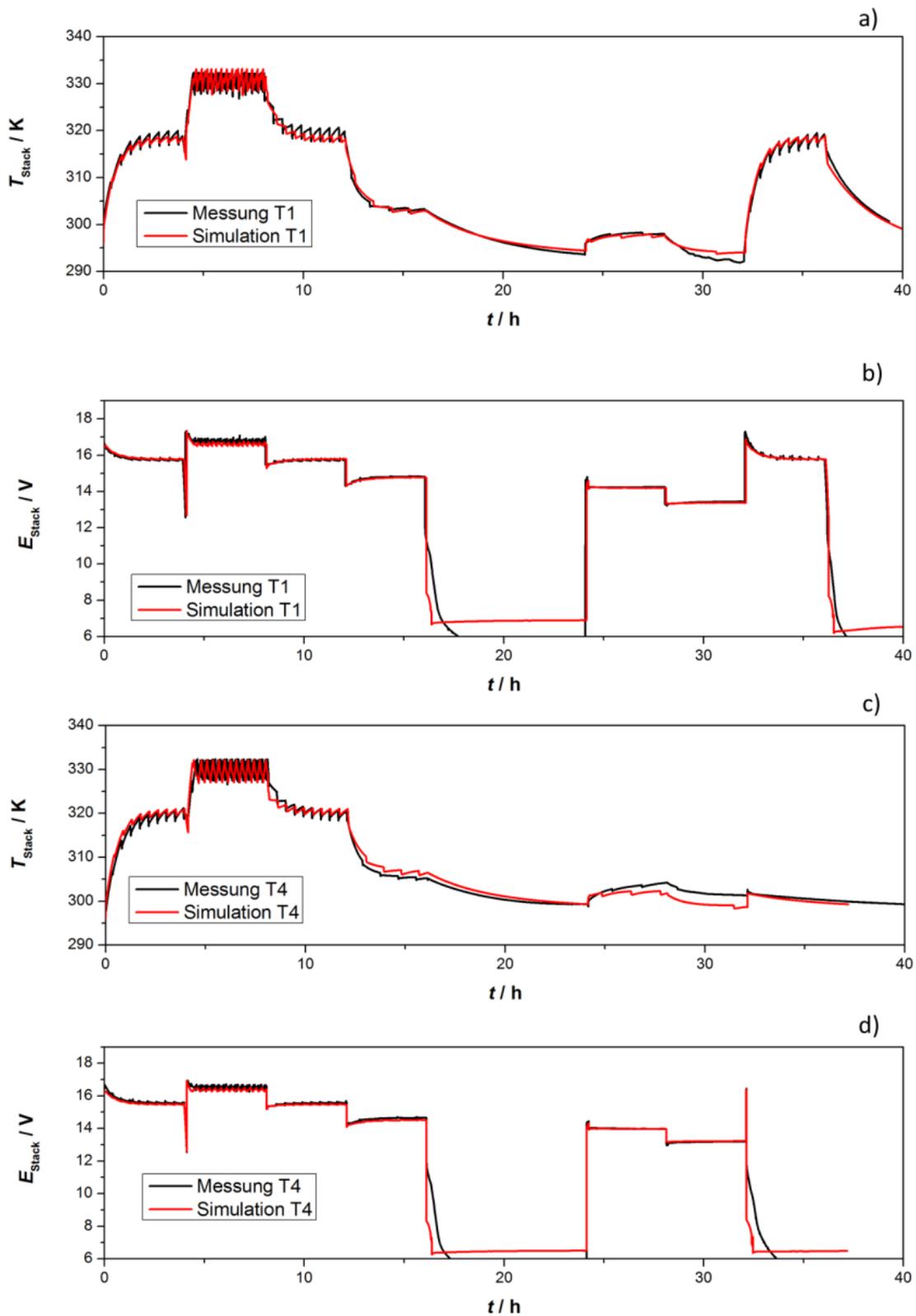


Abbildung 76: Gemessenes und simuliertes Systemcharakterisierungsprotokoll vor und nach dem AST für Stack III

Das Simulationsmodell erlaubt demnach die Darstellung der Spannungsreduktion über die Zeit, welche zum größten Teil der Reduktion des ohmschen Widerstands zugeordnet

werden kann. Diese Erhöhung der Protonenleitfähigkeit beinhaltet allerdings auch die offensichtliche Erhöhung der Wasserpermeabilität durch die Membran, welche durch die erhöhte Frequenz des Wasserzulaufs nachgebildet werden kann. Die Zwangsabschaltung nach dem Betrieb mit Minimalstromdichte durch Wasserstoffalarm im Anodenstrom legt die Vermutung nahe, dass diese Erhöhung der Permeabilität für Wasser und Protonen durch die Membran auch eine Erhöhung für Wasserstoff in die entgegengesetzte Richtung mit sich bringt. Dies würde bedeuten, dass die berichtete Reduktion des ohmschen Widerstands neben einer Effizienzerhöhung durch Spannungsreduktion auch Einbußen in der Flexibilität der Betriebsweise beziehungsweise Einbußen im Faraday'schen Wirkungsgrad infolge von Wasserstoffverlust durch die Membran nach sich zieht. Dies scheint besonders bei hohen Stromdichten der Fall zu sein, da eine hohe Konzentration der Reaktanten die Membrandegradation erhöht [222,228].

8.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Protokolle der Stacks I, II und III liefern eine Basis für die Untersuchung und Modellierung von Degradation sowie für das Verständnis des Systemverhaltens des Hylyzers E92. Es wurde der Einfluss der Katalysatorbeladung auf die Zelleffizienz und unterschiedliches Degradationsverhalten der intrinsischen Aktivität von metallischen und keramischen Katalysatoren in MEAs industriell relevanter Größenordnungen von 120 cm² beschrieben. Der Verlust von intrinsischer Aktivität ist nur bei geringen Stromdichten relevant, da sich Änderungen im ohmschen Widerstand linear auf die Zellspannung auswirken und steigenden Einfluss mit der Erhöhung der Stromdichten gewinnen. Durch geeignete Oberflächenbeschichtungen für Titan und andere metallische Komponenten lässt sich der Einfluss der Membranalterung unabhängig möglicher semileitender Oxidbildung untersuchen. Dadurch konnte die beobachtete Spannungsreduktion der Zelle nachgebildet und hauptsächlich der Abnahme des ohmschen Widerstands zugeordnet werden. Diese fällt für die doppelte Stromdichte größer aus als für die Normstromdichte, was auf beschleunigte Alterung schließen lässt. Die Elektrode übt einen entsprechend hohen Einfluss auf den ohmschen Widerstand der Zelle aus, der durch chemische Degradationsmechanismen des Elektrodenbinders und der damit im Zusammenhang stehenden optimierten elektrischen Kontakteigenschaften verringert wird.

Durch die Quantifizierung dieser Ergebnisse mithilfe von EIS-Analysen und der Integration in ein semiempirisches elektrochemisches Stack- und thermisches Systemmodell lassen

sich zusätzliche Informationen gewinnen. So ist der vermutlich größere Einfluss der Reduktion des ohmschen Widerstands auf die chemische Veränderung der Membran im Betrieb hoher Stromdichten zurückzuführen. Bei hohen Stromdichten kann der hohe Protonenstrom auf diese Weise die Struktur dieser Wege durch die Membran beeinflussen und zu einer höheren Permeabilität für Protonen, aber auch für Wasser und Gase führen. Diese erhöhte Permeabilität kann Flexibilitätsverluste zur Folge haben, wenn geeignete Mechanismen zur Reduktion von Mischgasbildung ausbleiben.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Erhöhung der Effizienz, der Langzeitstabilität sowie die Kostenreduktion sind die drei Schlüsselfaktoren, die zu einer erfolgreichen und großflächigen Markteinführung der PEM-Elektrolyse führen können. Für eine Einführung von neuartigen Komponenten müssen alle diese drei Aspekte berücksichtigt werden. Kostenreduktion ohne die Langzeitstabilität zu gewährleisten oder entsprechende Effizienz zu erreichen, kann nur in Nischenanwendungen erfolgsversprechend sein. Umgekehrt müssen mögliche Mehrkosten neuartiger Komponenten durch Effizienzerhöhung oder Langzeitstabilität gerechtfertigt werden können. Im besten Fall ist eine Optimierung aller drei Aspekte möglich, die in Verbindung mit einer Massenproduktion, Verfügbarkeit von Materialien und Hochskalierungsmöglichkeiten auch praktisch anwendbar sind.

In dieser Arbeit wurden drei Ansätze präsentiert, um eine Kostenreduktion der Schlüsselkomponenten zu erreichen. Hierfür muss zwischen Kostenreduktion der operativen Kosten durch Effizienzerhöhung und der Reduktion der Investmentkosten durch Materialsubstitution oder Produktionsoptimierung unterschieden werden.

So ist es gelungen, durch eine geeignete VPS-Beschichtungsmethode massive Titan-Bipolarplatten durch Edelstahl zu ersetzen, ohne Degradationsphänomene des Edelstahls unter der Korrosionsschutzschicht zu beobachten. Dieser Ansatz würde die Materialkosten für Bipolarplatten um bis zu 50 % senken und gleichzeitig Einsparungen in der Fabrikation der teils sehr komplexen Strukturen mit sich bringen [112,113,177]. Durch geeignete Oberflächenmodifikationen lassen sich der Kontaktwiderstand sowie das Degradationsverhalten der Titanbeschichtung signifikant verringern. Dabei zeigt sich, dass Platin als Stand der Technik bei der Korrosionsschutzschicht durch Nb und somit durch ein signifikant günstigeres Material für die Anodenseite ersetzt werden kann. Kathodenseitig ist es allerdings sehr anfällig gegenüber Wasserstoffversprödung und Oxidation, wobei durch die Nutzung von Edelstahl als Kernmaterial eventuell auf eine kathodenseitige Beschichtung verzichtet werden kann [229]. Durch die Verwendung von Nb als Substrat für die VPS-Beschichtung kann das zweite Beschichtungsverfahren zur Oberflächenmodifikation eingespart werden, was die Nutzung des doppelt so teuren Nb gegenüber Ti als Korrosionsmaterial rechtfertigen würde. Erste Bipolarplatten wurden auf diese Weise hergestellt und werden in einem kommerziellen Stack in einem 20.000-Stunden-Test extern analysiert.

Mit angepassten Parametern ist es mittels der VPS-Beschichtungstechnologie ebenfalls gelungen, multifunktionale, poröse und selbsttragende Schichten zu produzieren, welche durch die geeignete Wahl der Partikelgrößen, Plasmaenthalpie und Sprühparameter optimierte Kontakt- und Massentransporteigenschaften für die Nutzung als Stromkollektor der PEM-Elektrolyse besitzen. So kann durch diese Produktionsmethode kostengünstig poröses Titan produziert werden, welches im Gegensatz zu gesinterem Titan mit vergleichbaren Eigenschaften nicht flächenlimitiert ist. Dadurch wird dieses Material in Zukunft auch für die Nutzung immer steigender aktiver Flächen der PEM-Technologie interessant. Das Verhindern von Massentransportlimitierungen reduziert Überspannungen sowie Effizienzverluste und somit operative Kosten vor allem bei hohen Stromdichten. Diese Beschichtungen können auch auf bestehende Stromkollektortechnologien aufgetragen werden, um diese zu optimieren. Das Nutzen von alternativen und vielversprechenden Materialien wie beispielsweise Niob könnte eine weitere Effizienz und Stabilitätsverbesserung dieser Schichten mit sich bringen.

Die Erhöhung der intrinsischen elektrochemischen Aktivität gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion von reinen Iridium-Nanokatalysatoren lässt die Wasserstoffgestehungskosten durch Effizienzerhöhung sinken. Eine reduzierte Beladung ohne Effizienzverluste erlaubt nicht nur die Reduktion von Materialkosten, sondern vermindert auch das Risiko von Materialengpässen des seltensten Metalls der Erdkruste. Hierfür müssen allerdings Wege gefunden werden, diese langfristig stabil zu gestalten, um eine mögliche Membranschädigung durch Elektrodendegradation zu verhindern, was bei metallischen Materialien auch in kommerziellen MEAs beobachtet werden kann.

Ein flexibler Betrieb zwischen Überlast und Teillast kann nicht nur die Leistungsdichte der Systeme erhöhen, sondern ermöglicht auch die Teilhabe der PEM-Elektrolysetechnologie an netzstabilisierenden Mechanismen wie der Bereitstellung von positiver und negativer Reserveleistung. Diese wird in der Regel zusätzlich vergütet und kann zu betriebswirtschaftlich interessanten *Business-Cases* führen. Deshalb war die Untersuchung und Simulation von Degradation im Überlastbetrieb ein weiterer Schwerpunkt im Hinblick auf die mögliche Kostenoptimierung von PEM-Elektrolyseuren. Und tatsächlich konnte beschleunigte Alterung im Überlastbetrieb festgestellt werden, die bei geeignet beschichteten metallischen Interkonnektoren hauptsächlich auf das ionenleitende Material zurückgeführt werden kann. Eine

Verringerung des ohmschen Widerstands durch Erhöhung der Protonenleitfähigkeit kann auf der einen Seite zur Reduktion der ohmschen Überspannungen und somit zur Spannungseffizienzerhöhung führen. Ohne geeignete Maßnahmen zur Reduktion von Wasserstoffdiffusion erhöht die Membranalterung auf der anderen Seite allerdings auch die Permeabilität für Wasser und Gase und steigert damit das Risiko für zu hohe Wasserstoffkonzentrationen im Anodenstrom, was zu Notabschaltungen führen kann. Durch die Validierung und geeignete Quantifizierung der Degradation kann mithilfe eines semiempirischen Simulationsmodells die Auswirkung von Überlast auf die Langzeitstabilität simuliert werden, was dabei hilft, das Risiko für derartige Überlastbetriebe besser abzuschätzen.

An dieser Stelle soll allerdings noch ein politischer Handlungshinweis gegeben werden. Durch die Einstufung von Elektrolyseur-Betreiber als Endnutzer und die damit verbundene Kostenbelastung durch Netzentgelte, EEG-Umlagen und Steuern, erschwert eine effektive betriebswirtschaftlich sinnvolle Energiespeicherung durch die Produktion von Wasserstoff mittels Elektrolyse. Um das Ziel der Begrenzung der Erderwärmung auf 2 °C zu erreichen, müssen finanzielle und politisch größere Anstrengungen unternommen werden, um vielversprechende Technologien wie die der Wasserstoffwirtschaft im Allgemeinen aus den Kinderschuhen zu helfen.

10 Literatur

- [1] European Commission, Paris Agreement, 2017.
https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en.
- [2] United Nations, Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, 1998. doi:10.1111/1467-9388.00150.
- [3] United Nations, Paris Agreement - Entry Into Force, (2016).
http://unfccc.int/paris_agreement/items/9444.php (accessed May 30, 2017).
- [4] J. Rogelj, G. Luderer, R.C. Pietzcker, E. Kriegler, M. Schaeffer, V. Krey, K. Riahi, Energy system transformations for limiting end-of-century warming to below 1.5 °C, *Nat. Clim. Chang.* 5 (2015) 519–527. doi:10.1038/nclimate2572.
- [5] Bundesregierung.de, Energiewende, (2016).
<https://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/Breg/Energiekonzept/0-Buehne/ma%C3%9Fnahmen-im-ueberblick.html> (accessed May 29, 2017).
- [6] BMWi, Erneuerbare Energien auf einen Blick, (2016).
<http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Erneuerbare-Energien/erneuerbare-energien-auf-einen-blick.html> (accessed May 29, 2017).
- [7] J. Nitsch, T. Pregger, T. Naegler, Langfristszenarien und Strategien für den Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland bei Berücksichtigung der Entwicklung in Europa und global, 2012.
http://www.dlr.de/dlr/Portaldata/1/Resources/bilder/portal/portal_2012_1/leitstudie2011_bf.pdf.
- [8] Amprion GmbH, Bundesministerium Umwelt, dena-Netzstudie II – Integration erneuerbarer Energien in die deutsche Stromversorgung im Zeitraum 2015 – 2020 mit Ausblick 2025 Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse durch die Projektsteuerungsgruppe, 2010.
<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:dena-Netzstudie+II+?+Integration+erneuerbarer+Energien+in+die+deutsche+Stromversorgung+im+Zeitraum+2015+?+2020+mit+Ausblick+2025#0>.
- [9] Umweltbundesamt, Emissionsquellen, (2016).
<http://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/klimaschutz-energiepolitik-in-deutschland/treibhausgas-emissionen/emissionsquellen#textpart-1> (accessed May 29, 2017).
- [10] K.A. Friedrich, Studie über die Planung einer Demonstrationsanlage zur Wasserstoff - Kraftstoffgewinnung durch Elektrolyse mit Zwischenspeicherung in Salzkavernen unter Druck, 2015. <http://elib.dlr.de/94979/>.
- [11] C.A. Biffi, A. Tuissi, Stato dell'arte sulle tecniche di produzione additiva per metalli, *Metall. Ital.* 109 (2017) 5–10. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [12] L. Bertuccioli, A. Chan, D. Hart, F. Lehner, B. Madden, E. Standen, Study on development of water electrolysis in the EU, Fuel Cells and hydrogen Joint Undertaking, 2014. http://www.fch-ju.eu/sites/default/files/study_electrolyser_0-Logos_0_0.pdf.
- [13] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water

- electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 4901–4934.
doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [14] P.C.K. Vesborg, T.F. Jaramillo, Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy, *RSC Adv.* 2 (2012) 7933.
doi:10.1039/c2ra20839c.
- [15] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [16] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex, PO19 1UD, England, 2003. doi:10.1002/9781118878330.
- [17] R. Guidelli, R.G. Compton, J.M. Feliu, E. Gileadi, J. Lipkowski, W. Schmickler, S. Trasatti, Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 86 (2014) 245–258. doi:10.1515/pac-2014-5026.
- [18] F. Marangio, M. Santarelli, M. Cali, Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 1143–1158. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.083.
- [19] Royal Society of Chemistry, *Enterprise and electrolysis*, (2003).
<http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2003/August/electrolysis.asp> (accessed March 10, 2016).
- [20] J. Russell, L. Nuttall, A. Fickett, Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* 18 (1973) 24–40.
- [21] J. Eichman, K. Harrison, M. Peters, *Novel Electrolyzer Applications: Providing More Than Just Hydrogen*, National Renewable Energy Laboratory, 2014.
doi:10.2172/1159377.
- [22] K. Ayers, C. Capuano, E. Sutherland, *Low-Cost Large-Scale PEM Electrolysis for Renewable Energy Storage*, 2013.
https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress13/ii_a_4_ayers_2013.pdf.
- [23] P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, S. Helmlly, T. Morawietz, R. Hiesgen, S. Kolb, F. Burggraf, J. Kallo, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Durable Membrane Electrode Assemblies for Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating at High Current Densities, *Electrochim. Acta.* 210 (2016) 502–511.
doi:10.1016/j.electacta.2016.04.164.
- [24] F. Barbir, PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources, *Sol. Energy*. 78 (2005) 661–669. doi:10.1016/j.solener.2004.09.003.
- [25] M. Ni, M.K.H. Leung, K. Sumathy, D.Y.C. Leung, Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong, *Int. J. Hydrogen Energy*. 31 (2006) 1401–1412. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.11.005.
- [26] FuelCellToday, *Water Electrolysis & Renewable energy Systems*, 2013.
http://www.fuelcelltoday.com/media/1871508/water_electrolysis___renewable_energy_systems.pdf.
- [27] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, A. Kato, T. Yoshida, Influence of pore structural properties of current collectors on the performance of proton exchange membrane electrolyzer, *Electrochim. Acta.* 100 (2013) 242–248.

- doi:10.1016/j.electacta.2012.05.068.
- [28] W. Xu, K. Scott, The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 12029–12037. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.055.
- [29] D.-C. Huang, P.-J. Yu, F.-J. Liu, S.-L. Huang, K.-L. Hsueh, Y.-C. Chen, C.-H. Wu, W.-C. Chang, F.-H. Tsau, Effect of Dispersion Solvent in Catalyst Ink on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance, *J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 2551–2565. doi:10.1016/j.jiec.2008.10.002.
- [30] C.Y. Jung, W.J. Kim, S.C. Yi, Optimization of catalyst ink composition for the preparation of a membrane electrode assembly in a proton exchange membrane fuel cell using the decal transfer, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 18446–18454. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.013.
- [31] B. Bladergroen, H. Su, S. Pasupathi, V. Linkov, Overview of Membrane Electrode Assembly Preparation Methods for Solid Polymer Electrolyte Electrolyzer, in: *Electrolysis*, 2012. doi:10.5772/52947.
- [32] T. Frey, M. Linardi, Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance, *Electrochim. Acta*. 50 (2004) 99–105. doi:10.1016/j.electacta.2004.07.017.
- [33] S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, *J. Power Sources*. 130 (2004) 61–76. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.12.055.
- [34] E. Skúlason, G.S. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. Greeley, H. Jónsson, J.K. Nørskov, Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt(111) electrode, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 3241–3250. doi:10.1039/B700099E.
- [35] W. Sheng, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B1529. doi:10.1149/1.3483106.
- [36] K. Kunimatsu, T. Senzaki, M. Tsushima, M. Osawa, A combined surface-enhanced infrared and electrochemical kinetics study of hydrogen adsorption and evolution on a Pt electrode, *Chem. Phys. Lett.* 401 (2005) 451–454. doi:10.1016/j.cplett.2004.11.100.
- [37] B.E. Conway, G. Jerkiewicz, Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H₂ evolution kinetics, *Electrochim. Acta*. 45 (2000) 4075–4083. doi:10.1016/S0013-4686(00)00523-5.
- [38] M.C. Tavares, S.A.S. Machado, L.H. Mazo, Study of hydrogen evolution reaction in acid medium on Pt microelectrodes, *Electrochim. Acta*. 46 (2001) 4359–4369. doi:10.1016/S0013-4686(01)00726-5.
- [39] Y. Liu, W.E. Mustain, Evaluation of tungsten carbide as the electrocatalyst support for platinum hydrogen evolution/oxidation catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 8929–8938. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.03.044.
- [40] S.A. Grigoriev, M.S. Mamat, K.A. Dzhus, G.S. Walker, P. Millet, Platinum and palladium nano-particles supported by graphitic nano-fibers as catalysts for PEM water

- electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 4143–4147.
doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.013.
- [41] H. Su, B.J. Bladergroen, V. Linkov, S. Pasupathi, S. Ji, Study of catalyst sprayed membrane under irradiation method to prepare high performance membrane electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 15081–15088. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.08.057.
- [42] T. Corrales-Sánchez, J. Ampurdanés, A. Urakawa, MoS₂-based materials as alternative cathode catalyst for PEM electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 20837–20843. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.078.
- [43] J.W.D. Ng, T.R. Hellstern, J. Kibsgaard, A.C. Hinckley, J.D. Benck, T.F. Jaramillo, Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers Utilizing Non-precious Mo-based Hydrogen Evolution Catalysts, *ChemSusChem*. 8 (2015) 3512–3519.
doi:10.1002/cssc.201500334.
- [44] A. V. Nikiforov, I.M. Petrushina, E. Christensen, N. V. Alexeev, A. V. Samokhin, N.J. Bjerrum, WC as a non-platinum hydrogen evolution electrocatalyst for high temperature PEM water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 18591–18597. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.112.
- [45] A. Damjanovic, A. Dey, J.O.M. Bockris, Kinetics of Oxygen Evolution and Kinetics of Oxygen Evolution and Dissolution on Platinum Electrodes, *Electrochim. Acta*. 11 (1966) 791–813. doi:10.1149/1.2424104.
- [46] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion[®], *J. Electroanal. Chem.* 499 (2001) 85–94.
doi:10.1016/S0022-0728(00)00492-7.
- [47] L.M. Da Silva, J.F.C. Boodts, L.A. De Faria, Oxygen evolution at RuO₂(x)+Co₃O₄(1-x) electrodes from acid solution, *Electrochim. Acta*. 46 (2001) 1369–1375.
doi:10.1016/S0013-4686(00)00716-7.
- [48] R.J. Seymour, J.I. O'Farrelly, L.C. Potter, Platinum-group Metals, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 10 (2000) 1–33. doi:10.1002/9783527619634.ch41.
- [49] C. Hagelüken, Markets for the catalyst metals platinum, palladium and rhodium, *Metall.* 60 (2006) 31–42.
https://www.researchgate.net/profile/Christian_Hagelueken/publication/270686728_Markets_for_the_Catalyst_Metals_Platinum_Palladium_and_Rhodium/links/550051f40cf2d61f820d68a5/Markets-for-the-Catalyst-Metals-Platinum-Palladium-and-Rhodium.pdf.
- [50] G.B. Haxel, J.B. Hedrick, G.J. Orris, Rare Earth Elements — Critical Resources for High Technology, *United States Geol. Surv. Fact Sheet*. 087 (2002) 4.
doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [51] E.A. Paoli, F. Masini, R. Frydendal, D. Deiana, C. Schlaup, M. Malizia, T.W. Hansen, S. Horch, I.E.L. Stephens, I. Chorkendorff, Oxygen evolution on well-characterized mass-selected Ru and RuO₂ nanoparticles, *Chem. Sci.* 6 (2015) 190–196.
doi:10.1039/C4SC02685C.
- [52] H.-S. Oh, H.N. Nong, T. Reier, M. Gliuch, P. Strasser, Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water

- electrolyzers, *Chem. Sci.* 6 (2015) 3321–3328. doi:10.1039/C5SC00518C.
- [53] H.N. Nong, H.S. Oh, T. Reier, E. Willinger, M.G. Willinger, V. Petkov, D. Teschner, P. Strasser, Oxide-supported IrNiOx core-shell particles as efficient, cost-effective, and stable catalysts for electrochemical water splitting, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 2975–2979. doi:10.1002/anie.201411072.
- [54] L. Wang, P. Lettenmeier, U. Golla-Schindler, P. Gazdzicki, N.A. Cañas, T. Morawietz, R. Hiesgen, S.S. Hosseiny, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Nanostructured Ir-supported on Ti₄O₇ as a cost-effective anode for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 4487–4495. doi:10.1039/C5CP05296C.
- [55] S. Siracusano, N. Van Dijk, E. Payne-Johnson, V. Baglio, A.S. Aricò, Nanosized IrOx and IrRuOx electrocatalysts for the O₂ evolution reaction in PEM water electrolyzers, *Appl. Catal. B Environ.* 164 (2015) 488–495. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.005.
- [56] T. Reier, Z. Pawolek, S. Cherevko, M. Bruns, T. Jones, D. Teschner, S. Selve, A. Bergmann, H.N. Nong, R. Schlögl, K.J.J. Mayrhofer, P. Strasser, Molecular insight in structure and activity of highly efficient, low-Ir Ir-Ni oxide catalysts for electrochemical water splitting (OER), *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 13031–13040. doi:10.1021/jacs.5b07788.
- [57] G. Li, H. Yu, X. Wang, S. Sun, Y. Li, Z. Shao, B. Yi, Highly effective Ir(x)Sn(1-x)O₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in the solid polymer electrolyte water electrolyser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* PCCP. 15 (2013) 2858–66. doi:10.1039/c2cp44496h.
- [58] G. Li, H. Yu, X. Wang, D. Yang, Y. Li, Z. Shao, B. Yi, Triblock polymer mediated synthesis of Ir-Sn oxide electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *J. Power Sources.* 249 (2014) 175–184. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.10.088.
- [59] G. Li, H. Yu, W. Song, X. Wang, Y. Li, Z. Shao, B. Yi, Zeolite-templated Ir_xRu_{1-x}O₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in solid polymer electrolyte water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 16786–16794. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.087.
- [60] R.D.L. Smith, M.S. Prevot, R.D. Fagan, Z. Zhang, P.A. Sedach, M.K.J. Siu, S. Trudel, C.P. Berlinguette, Photochemical Route for Accessing Amorphous Metal Oxide Materials for Water Oxidation Catalysis, *Science* (80-.). 340 (2013) 60–63. doi:10.1126/science.1233638.
- [61] V.-H. Tran, T. Yatabe, T. Matsumoto, H. Nakai, K. Suzuki, T. Enomoto, T. Hibino, K. Kaneko, S. Ogo, An IrSi oxide film as a highly active water-oxidation catalyst in acidic media, *Chem. Commun.* 51 (2015) 12589–12592. doi:10.1039/C5CC04286K.
- [62] N.B. Halck, V. Petrykin, P. Krtil, J. Rossmeisl, Beyond the volcano limitations in electrocatalysis – oxygen evolution reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 13682. doi:10.1039/c4cp00571f.
- [63] J. Rossmeisl, A. Logadottir, J.K. Nørskov, Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces, *Chem. Phys.* 319 (2005) 178–184. doi:10.1016/j.chemphys.2005.05.038.
- [64] W. Schmickler, S. Trasatti, Comment on “Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution” [*J. Electrochem. Soc.*, 152, J23 (2005)], *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) L31. doi:10.1149/1.2358294.

- [65] L. Wang, V.A. Saveleva, S. Zafeiratos, E.R. Savinova, P. Lettenmeier, P. Gazdzicki, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Highly active anode electrocatalysts derived from electrochemical leaching of Ru from metallic Ir_{0.7}Ru_{0.3} for proton exchange membrane electrolyzers, *Nano Energy*. 34 (2017) 385–391. doi:10.1016/j.nanoen.2017.02.045.
- [66] A.T. Marshall, S. Sunde, M. Tsyarkin, R. Tunold, Performance of a PEM water electrolysis cell using Ir_xRu_yTa_zO₂ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 2320–2324. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.02.013.
- [67] S. Trasatti, Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®], *Electrochim. Acta*. 45 (2000) 2377–2385. doi:10.1016/S0013-4686(00)00338-8.
- [68] E.A. Paoli, F. Masini, R. Frydendal, D. Deiana, C. Schlaup, M. Malizia, T.W. Hansen, S. Horch, I.E.L. Stephens, I. Chorkendorff, Oxygen evolution on well-characterized mass-selected Ru and RuO₂ nanoparticles, *Chem. Sci*. 6 (2015) 190–196. doi:10.1039/C4SC02685C.
- [69] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: A comparative study of nanoparticles and bulk materials, *ACS Catal*. 2 (2012) 1765–1772. doi:10.1021/cs3003098.
- [70] H.N. Nong, L. Gan, E. Willinger, D. Teschner, P. Strasser, IrO_x core-shell nanocatalysts for cost- and energy-efficient electrochemical water splitting, *Chem. Sci*. 5 (2014) 2955. doi:10.1039/c4sc01065e.
- [71] Y. Pi, N. Zhang, S. Guo, J. Guo, X. Huang, Ultrathin laminar Ir superstructure as highly efficient oxygen evolution electrocatalyst in broad pH range, *Nano Lett*. 16 (2016) 4424–4430. doi:10.1021/acs.nanolett.6b01554.
- [72] S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, N. Kulyk, J. Grote, A. Savan, B. Ratna, S. Merzlikin, B. Breitbach, A. Ludwig, K.J.J. Mayrhofer, Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability, *Catal. Today*. 262 (2016) 170–180.
- [73] S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, A. Mingers, K.J.J. Mayrhofer, Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1. - Metallic iridium, *J. Electroanal. Chem*. 773 (2016) 69–78. doi:10.1016/j.jelechem.2016.04.033.
- [74] S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, A. Mingers, K.J.J. Mayrhofer, Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2. - Electrochemically grown hydrous iridium oxide, *J. Electroanal. Chem*. 774 (2016) 102–110. doi:10.1016/j.jelechem.2016.05.015.
- [75] S.J. Peighambari, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 9349–9384. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.017.
- [76] D.A. Schiraldi, Perfluorinated Polymer Electrolyte Membrane Durability, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev*. 46 (2006) 315–327. doi:10.1080/15583720600796458.
- [77] Y. Zou, Modelluntersuchungen zu Protonenschwamm-Membranen für Brennstoffzellen [Dissertation], Universität Stuttgart, 2001.

- [78] K.D. Kreuer, Ion conducting membranes for fuel cells and other electrochemical devices, *Chem. Mater.* 26 (2014) 361–380. doi:10.1021/cm402742u.
- [79] K.-D. Kreuer, Proton Conductivity: Materials and Applications, *Chem. Mater.* 8 (1996) 610–641. doi:10.1021/cm950192a.
- [80] K.A. Mauritz, R.B. Moore, State of understanding of Nafion, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4535–4585. doi:10.1021/cr0207123.
- [81] K.D. Kreuer, G. Portale, A critical revision of the nano-morphology of proton conducting ionomers and polyelectrolytes for fuel cell applications, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 5390–5397. doi:10.1002/adfm.201300376.
- [82] I. Zahi, C. Rossi, V. Faucheux, Micro PEM fuel cell current collector design and optimization with CFD 3D modeling, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 14562–14572. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.08.020.
- [83] S.A. Grigoriev, V.I. Porembskiy, S. V. Korobtsev, V.N. Fateev, F. Auprêtre, P. Millet, High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 2721–2728. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.03.058.
- [84] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, H. Takenaka, Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 10527–10540. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.127.
- [85] A. Goñi-Urtiaga, D. Presvytes, K. Scott, Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 3358–3372. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.152.
- [86] B. Wu, M. Zhao, W. Shi, W. Liu, J. Liu, D. Xing, Y. Yao, Z. Hou, P. Ming, J. Gu, Z. Zou, The degradation study of Nafion/PTFE composite membrane in PEM fuel cell under accelerated stress tests, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 14381–14390. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.02.142.
- [87] X.Z. Yuan, S. Zhang, H. Wang, J. Wu, J.C. Sun, R. Hiesgen, K.A. Friedrich, M. Schulze, A. Haug, Degradation of a polymer exchange membrane fuel cell stack with Nafion ?? membranes of different thicknesses: Part I. in situ diagnosis, *J. Power Sources.* 195 (2010) 7594–7599. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.023.
- [88] M. Chandesris, V. Médeau, N. Guillet, S. Chelghoum, D. Thoby, Numerical modelling of membrane degradation in PEM water electrolyzer : Influence of the temperature and current density, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 1–8. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.111.
- [89] S.A. Grigoriev, A.A. Kalinnikov, P. Millet, V.I. Porembsky, V.N. Fateev, Mathematical modeling of high-pressure PEM water electrolysis, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 921–932. doi:10.1007/s10800-009-0031-z.
- [90] S.A. Grigoriev, P. Millet, S. V. Korobtsev, V.I. Porembskiy, M. Pepic, C. Etievant, C. Puyenchet, V.N. Fateev, Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 5986–5991. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.01.047.
- [91] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, C.M. Hwang, M. Ishida, A. Kato, T. Yoshida, Experimental study on porous current collectors of PEM electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37

- (2012) 7418–7428. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.095.
- [92] M. Schalenbach, M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 14921–14933. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.013.
- [93] V. Schröder, B. Emonts, H. Janßen, H.P. Schulze, Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar, *Chem. Eng. Technol.* 27 (2004) 847–851. doi:10.1002/ceat.200403174.
- [94] P. Millet, A. Ranjbari, F. De Guglielmo, S.A. Grigoriev, F. Auprêtre, Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 17478–17487. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.06.017.
- [95] Z. Zhu, N.M. Walsby, H.M. Colquhoun, D. Thompsett, E. Petrucco, Microblock ionomers: A new concept in temperature swelling-resistant membranes for PEM fuel cells, *Fuel Cells*. 9 (2009) 305–317. doi:10.1002/fuce.200800140.
- [96] D.W. Smith, F.O. Oladoyinbo, W.A. Mortimore, H.M. Colquhoun, M.S. Thomassen, A. ??deg??rd, N. Guillet, E. Mayousse, T. Klicpera, W. Hayes, A microblock ionomer in proton exchange membrane electrolysis for the production of high purity hydrogen, *Macromolecules*. 46 (2013) 1504–1511. doi:10.1021/ma3026145.
- [97] A. Albert, A.O. Barnett, M.S. Thomassen, T.J. Schmidt, L. Gubler, Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes for Water Electrolysis Cells: Evaluation of Key Membrane Properties, *ACS Appl Mater Interfaces*. 7 (2015) 22203–22212. doi:10.1021/acsami.5b04618.
- [98] S.A. Grigoriev, V.I. Porembskiy, S. V. Korobtsev, V.N. Fateev, F. Auprêtre, P. Millet, High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 2721–2728. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.03.058.
- [99] S.A. Grigoriev, P. Millet, S. V. Korobtsev, V.I. Porembskiy, M. Pepic, C. Etievant, C. Puyenchet, V.N. Fateev, Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 5986–5991. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.01.047.
- [100] F.A. De Bruijn, V.A.T. Dam, G.J.M. Janssen, Review: Durability and degradation issues of PEM fuel cell components, *Fuel Cells*. 8 (2008) 3–22. doi:10.1002/fuce.200700053.
- [101] A.P. Young, J. Stumper, S. Knights, E. Gyenge, Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B425. doi:10.1149/1.3281899.
- [102] S.A. Grigoriev, P. Millet, S.A. Volobuev, V.N. Fateev, Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 4968–4973. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.056.
- [103] O.F. Selamet, U. Pasaogullari, D. Spornjak, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M.D. Mat, Two-phase flow in a proton exchange membrane electrolyzer visualized in situ by simultaneous neutron radiography and optical imaging, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 5823–5835. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.02.087.
- [104] F. Arbabi, A. Kalantarian, R. Abouatallah, R. Wang, J.S. Wallace, A. Bazylak, Feasibility study of using microfluidic platforms for visualizing bubble flows in electrolyzer gas

- diffusion layers, *J. Power Sources*. 258 (2014) 142–149.
doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.042.
- [105] S. Siracusano, A. Di Blasi, V. Baglio, G. Brunaccini, N. Briguglio, A. Stassi, R. Ornelas, E. Trifoni, V. Antonucci, A.S. Aric, Optimization of components and assembling in a PEM electrolyzer stack, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 3333–3339.
doi:10.1016/j.ijhydene.2010.12.044.
- [106] S.A. Grigoriev, K.A. Dzhus, D.G. Bessarabov, P. Millet, Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 20440–20446. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.05.043.
- [107] P. Lettenmeier, S. Kolb, F. Burggraf, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Towards developing a backing layer for proton exchange membrane electrolyzers, *J. Power Sources*. 311 (2016) 153–158. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.01.100.
- [108] C.M. Hwang, M. Ishida, H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, A. Kato, T. Yoshida, Effect of titanium powder loading in gas diffusion layer of a polymer electrolyte unitized reversible fuel cell, *J. Power Sources*. 202 (2012) 108–113.
doi:10.1016/j.jpowsour.2011.11.041.
- [109] H.G. Kim, L.K. Kwa, W. Han, L.K. Kwac, W. Han, The Performance and Stability of a PEM Electrolyzer Using 3-D Mesh Hong, in: *Int. Conf. Power Energy Syst. Lect. Notes Inf. Technol. Vol.13*, 2012: pp. 373–379.
- [110] F. Arbabi, A. Kalantarian, R. Abouatallah, R. Wang, J. Wallace, A. Bazylak, Visualizing Bubble Flows in Electrolyzer GDLs Using Microfluidic Platforms, *ECS Trans*. 58 (2013) 907–918. doi:10.1149/05801.0907ecst.
- [111] H.Y. Jung, S.Y. Huang, B.N. Popov, High-durability titanium bipolar plate modified by electrochemical deposition of platinum for unitized regenerative fuel cell (URFC), *J. Power Sources*. 195 (2010) 1950–1956. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.002.
- [112] P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, F. Burggraf, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Coated Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F3119–F3124. doi:10.1149/2.0141611jes.
- [113] A.S. Gago, S.A. Ansar, B. Saruhan, U. Schulz, P. Lettenmeier, N.A. Ca??as, P. Gazdzicki, T. Morawietz, R. Hiesgen, J. Arnold, K.A. Friedrich, Protective coatings on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers, *J. Power Sources*. 307 (2016) 815–825. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.071.
- [114] C. Rakousky, U. Reimer, K. Wippermann, M. Carmo, W. Lueke, D. Stolten, An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis, *J. Power Sources*. 326 (2016) 120–128. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.06.082.
- [115] S. Park, J.W. Lee, B.N. Popov, Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance, *J. Power Sources*. 163 (2006) 357–363.
doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.020.
- [116] A.Z. Weber, J. Newman, Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A677. doi:10.1149/1.1861194.
- [117] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, Bipolar plates for PEM fuel cells: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 30 (2005) 1297–1302. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.016.

- [118] R.A. Antunes, M.C.L. Oliveira, G. Ett, V. Ett, Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 3632–3647. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.059.
- [119] K.E. Ayers, C. Capuano, E.B. Anderson, Recent Advances in Cell Cost and Efficiency for PEM-Based Water Electrolysis, *ECS Trans.* 41 (2012) 15–22. doi:10.1149/1.3684798.
- [120] J.T. Wang, W.W. Wang, C. Wang, Z.Q. Mao, Corrosion behavior of three bipolar plate materials in simulated SPE water electrolysis environment, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 12069–12073. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.146.
- [121] S.J. Lee, C.H. Huang, Y.P. Chen, Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell, *J. Mater. Process. Technol.* 140 (2003) 688–693. doi:10.1016/S0924-0136(03)00743-X.
- [122] J. Andr??, L. Antoni, J.P. Petit, Corrosion resistance of stainless steel bipolar plates in a PEFC environment: A comprehensive study, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 3684–3697. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.062.
- [123] C.K. Jin, M.G. Jeong, C.G. Kang, Fabrication of titanium bipolar plates by rubber forming and performance of single cell using TiN-coated titanium bipolar plates, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 21480–21488. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.013.
- [124] H.Y. Jung, S.Y. Huang, P. Ganesan, B.N. Popov, Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation, *J. Power Sources*. 194 (2009) 972–975. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.030.
- [125] S.H. Wang, J. Peng, W.B. Lui, Surface modification and development of titanium bipolar plates for PEM fuel cells, *J. Power Sources*. 160 (2006) 485–489. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.01.020.
- [126] S.S. Dhrab, K. Sopian, M.A. Alghoul, M.Y. Sulaiman, Review of the membrane and bipolar plates materials for conventional and unitized regenerative fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 1663–1668. doi:10.1016/j.rser.2008.09.029.
- [127] D.R. Hodgson, B. May, P.L. Adcock, D.P. Davies, New lightweight bipolar plate system for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*. 96 (2001) 233–235. doi:10.1016/S0378-7753(01)00568-7.
- [128] L. Zhang, X. Jie, Z.-G. Shao, X. Wang, B. Yi, The dynamic-state effects of sodium ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis, *J. Power Sources*. 241 (2013) 341–348. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.049.
- [129] S. Sun, Z. Shao, H. Yu, G. Li, B. Yi, Investigations on degradation of the long-term proton exchange membrane water electrolysis stack, *J. Power Sources*. 267 (2014) 515–520. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.117.
- [130] A. Kumar, M. Ricketts, S. Hirano, Ex situ evaluation of nanometer range gold coating on stainless steel substrate for automotive polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate, *J. Power Sources*. 195 (2010) 1401–1407. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.09.022.
- [131] Y. Wang, D.O. Northwood, Effect of substrate material on the corrosion of TiN-coated stainless steels in simulated anode and cathode environments of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*. 191 (2009) 483–488.

- doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.029.
- [132] H. Sun, K. Cooke, G. Eitzinger, P. Hamilton, B. Pollet, Development of PVD coatings for PEMFC metallic bipolar plates, *Thin Solid Films*. 528 (2013) 199–204. doi:10.1016/j.tsf.2012.10.094.
- [133] C. Choe, H. Choi, W. Hong, J.-J. Lee, Tantalum nitride coated AISI 316L as bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 405–411. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.060.
- [134] H. Wang, J.A. Turner, SnO₂:F coated ferritic stainless steels for PEM fuel cell bipolar plates, *J. Power Sources*. 170 (2007) 387–394. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.04.028.
- [135] A. Hahn, A. Spies, J. Straub, Bipolarplatte für einen elektrolyseur, elektrolyseur und verfahren zur herstellung einer bipolarplatte [Patentanmeldung], WO 2014072150 A1, 2014. <http://www.google.com/patents/WO2014072150A1?cl=de>.
- [136] X. Li, I. Sabir, Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs, *Int. J. Hydrogen Energy*. 30 (2005) 359–371. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.09.019.
- [137] R. Taccani, N. Zuliani, Effect of flow field design on performances of high temperature PEM fuel cells: Experimental analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 10282–10287. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.10.026.
- [138] J. Nie, Y. Chen, Numerical modeling of three-dimensional two-phase gas-liquid flow in the flow field plate of a PEM electrolysis cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 3183–3197. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.050.
- [139] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, Y. Hasegawa, N. Yokoi, C.M. Hwang, M. Ishida, A. Kato, T. Yoshida, Effect of flow regime of circulating water on a proton exchange membrane electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 9550–9560. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.103.
- [140] L. Zhang, Y. Liu, H. Song, S. Wang, Y. Zhou, S.J. Hu, Estimation of contact resistance in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*. 162 (2006) 1165–1171. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.07.070.
- [141] L. Pătularu, D. Schitea, A. Crăciunescu, Measurement of the electrical contact resistance of PEM fuel cell bipolar plates, 2013 8Tth Int. Symp. Adv. Top. Electr. Eng. (2013) 1–4. doi:10.1109/ATEE.2013.6563502.
- [142] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:citeulike-article-id:4074706.
- [143] G. Fagerlund, Determination of specific surface by the BET method, *Mater. Struct.* 6 (1973) 239–245. doi:10.1007/BF02479039.
- [144] M.K. Khan, Q.Y. Wang, M.E. Fitzpatrick, Atomic force microscopy (AFM) for materials characterization, in: *Mater. Charact. Using Nondestruct. Eval. Methods*, Elsevier, 2016: pp. 1–16. doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00001-8.
- [145] R. Hiesgen, T. Morawietz, M. Handl, M. Corasaniti, K.A. Friedrich, Atomic Force Microscopy on Cross Sections of Fuel Cell Membranes, Electrodes, and Membrane Electrode Assemblies, *Electrochim. Acta*. 162 (2015) 86–99. doi:10.1016/j.electacta.2014.11.122.

- [146] B.J. Inkson, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization, in: Mater. Charact. Using Nondestruct. Eval. Methods, Elsevier, 2016: pp. 17–43. doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
- [147] J.F. Watts, J. Wolstenholme, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, Wiley, 2003. doi:10.1002/0470867930.
- [148] H. Sawada, N. Shimura, F. Hosokawa, N. Shibata, Y. Ikuhara, Resolving 45-pm-separated Si-Si atomic columns with an aberration-corrected STEM, Microscopy. 64 (2015) 213–217. doi:10.1093/jmicro/dfv014.
- [149] W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue, Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen, Sitzungsberichte Der Math. Cl. Der Königlich-Bayerischen Akad. Der Wissenschaften Zu München. 16 (1912) 303–322.
- [150] R. Allmann, Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Springer, 2003. <http://www.springer.com/de/book/9783540439677> (accessed March 23, 2016).
- [151] U. Rammelt, G. Reinhard, On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes, Electrochim. Acta. 35 (1990) 1045–1049. doi:10.1016/0013-4686(90)90040-7.
- [152] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 275–295. doi:10.1016/S0022-0728(84)80324-1.
- [153] D.R. Tobergte, S. Curtis, Handbook of thermal spray technology, ASM International, 2013. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [154] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos, Coating Characterizations BT - Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part, (2014) 1113–1250. doi:10.1007/978-0-387-68991-3_15.
- [155] V. Pasumarthi, Y. Chen, S.R. Bakshi, A. Agarwal, Reaction synthesis of Ti₃SiC₂ phase in plasma sprayed coating, J. Alloys Compd. 484 (2009) 113–117. doi:10.1016/j.jallcom.2009.04.079.
- [156] P. Fauchais, Understanding plasma spraying, J. Phys. D. Appl. Phys. 37 (2004) R86–R108. doi:10.1088/0022-3727/37/9/R02.
- [157] R. Henne, G. Schiller, J. Arnold, Advanced Thermal Plasma Technologies for Manufacturing of Solid Oxide Fuel Cells, n.d.
- [158] R. Banerjee, E.A. Sperling, G.B. Thompson, H.L. Fraser, S. Bose, P. Ayyub, Lattice expansion in nanocrystalline niobium thin films, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 4250–4252. doi:10.1063/1.1582361.
- [159] H.Y. Jung, S.Y. Huang, B.N. Popov, High-durability titanium bipolar plate modified by electrochemical deposition of platinum for unitized regenerative fuel cell (URFC), J. Power Sources. 195 (2010) 1950–1956. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.002.
- [160] H.Y. Jung, S.Y. Huang, P. Ganesan, B.N. Popov, Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation, J. Power Sources. 194 (2009) 972–975. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.030.

- [161] A. Bally, Electronic properties of nanocrystalline titanium dioxide thin films [Dissertation], École polytechnique fédérale de Lausanne, 1999. http://biblion.epfl.ch/EPFL/theses/1999/2094/EPFL_TH2094.pdf.
- [162] M. Abdallah, Corrosion behaviour of 304 stainless steel in sulphuric acid solutions and its inhibition by some substituted pyrazolones, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 786–792. doi:10.1016/S0254-0584(03)00367-5.
- [163] A.M.S. El Din, M.M. Badran, S.E. Khalil, Corrosion Behaviour of Manganese-Containing Stainless Steels. II. Potentiodynamic measurements in H₂SO₄ solutions, *Mater. Corros. Und Korrosion.* 24 (1973) 23–28. doi:10.1002/maco.19730240106.
- [164] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy 1995, ULVAC-PHI Inc, 1995. <https://de.scribd.com/doc/238988905/Handbook-of-X-ray-Photoelectron-Spectroscopy-1995> (accessed January 1, 1995).
- [165] A. Ermolieff, M. Girard, C. Raoul, C. Bertrand, T.M. Duc, An XPS comparative study on thermal oxide barrier formation on Nb and NbN thin films, *Appl. Surf. Sci.* 21 (1985) 65–79. doi:10.1016/0378-5963(85)90008-X.
- [166] T.C. Canevari, L.T. Arenas, R. Landers, R. Custodio, Y. Gushikem, Simultaneous electroanalytical determination of hydroquinone and catechol in the presence of resorcinol at an SiO₂/C electrode spin-coated with a thin film of Nb₂O₅, *Analyst.* 138 (2013) 315–324. doi:10.1039/C2AN36170A.
- [167] D. Bach, EELS Investigations of Stoichiometric Niobium Oxides and Niobium-based Capacitors [Dissertation], Universität Karlsruhe (TH), 2009. <http://en.scientificcommons.org/51213445>.
- [168] K.E. Heusler, M. Schulze, Electron-transfer reactions at semiconducting anodic niobium oxide films, *Electrochim. Acta.* 20 (1975) 237–244. doi:10.1016/0013-4686(75)85031-6.
- [169] D. Hardie, P. McIntyre, The low-temperature embrittlement of niobium and vanadium by both dissolved and precipitated hydrogen, *Metall. Trans.* 4 (1973) 1247–1254. doi:10.1007/BF02644518.
- [170] C. V. Owen, T.E. Scott, Relation between hydrogen embrittlement and the formation of hydride in the group V transition metals, *Metall. Trans.* 3 (1972) 1715–1726. doi:10.1007/BF02642552.
- [171] D. Herlach, C. Kottler, T. Wider, K. Maier, Hydrogen embrittlement of metals, *Phys. B Condens. Matter.* 289-290 (2000) 443–446. doi:10.1016/S0921-4526(00)00431-2.
- [172] D.S. Shih, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, Hydrogen embrittlement of ?? titanium: In situ tem studies, *Acta Metall.* 36 (1988) 111–124. doi:10.1016/0001-6160(88)90032-6.
- [173] G. Brauer, H. Müller, Niobdihydrid, NbH₂, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17 (1961) 102–107. doi:10.1016/0022-1902(61)80192-9.
- [174] B.A. Johnson, Corrosion of Metals in Deionized Water at 38°C (100 °F), Washington, 1969. <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19690015779.pdf>.
- [175] M.B. Whiteman, A.R. Troiano, Hydrogen Embrittlement Of Austenitic Stainless Steel, *Corrosion.* 21 (1965) 53–56. doi:10.5006/0010-9312-21.2.53.

- [176] E. Herms, J.M. Olive, M. Puiggali, Hydrogen embrittlement of 316L type stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A*. 272 (1999) 279–283. doi:10.1016/S0921-5093(99)00319-6.
- [177] A.S. Gago, S.A. Ansar, P. Gazdzicki, N. Wagner, J. Arnold, K. Friedrich, Low Cost Bipolar Plates for Large Scale PEM Electrolyzers, *ECE Trans.* 64 (2014) 1039. doi:10.1149/06403.1039ecst.
- [178] J.F. Delerue, E. Perrier, Z.Y. Yu, B. Velde, New algorithms in 3D image analysis and their application to the measurement of a spatialized pore size distribution in soils, *Phys. Chem. Earth, Part A Solid Earth Geod.* 24 (1999) 639–644. doi:10.1016/S1464-1895(99)00093-9.
- [179] J.T. Mueller, P.M. Urban, Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy, *J. Power Sources.* 75 (1998) 139–143. doi:10.1016/S0378-7753(98)00109-8.
- [180] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electroanal. Chem.* 475 (1999) 107–123. doi:10.1016/S0022-0728(99)00335-6.
- [181] C. Rozain, P. Millet, Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells, *Electrochim. Acta.* 131 (2014) 160–167. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.099.
- [182] P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, S. Helmly, T. Morawietz, R. Hiesgen, S. Kolb, F. Burggraf, J. Kallo, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Durable Membrane Electrode Assemblies for Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating at High Current Densities, *Electrochim. Acta.* 210 (2016) 502–511. doi:10.1016/j.electacta.2016.04.164.
- [183] R. Moroni, M. Börner, L. Zielke, M. Schroeder, S. Nowak, M. Winter, I. Manke, R. Zengerle, S. Thiele, Multi-Scale Correlative Tomography of a Li-Ion Battery Composite Cathode, *Sci. Rep.* 6 (2016) 30109. doi:10.1038/srep30109.
- [184] B. Münch, L. Holzer, Contradicting Geometrical Concepts in Pore Size Analysis Attained with Electron Microscopy and Mercury Intrusion, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 4059–4067. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02736.x.
- [185] C.H. Lee, J. Hinebaugh, R. Banerjee, S. Chevalier, R. Abouatallah, R. Wang, A. Bazylak, Influence of limiting throat and flow regime on oxygen bubble saturation of polymer electrolyte membrane electrolyzer porous transport layers, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 2724–2735. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.09.114.
- [186] M. Doyle, Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1890. doi:10.1149/1.1836921.
- [187] M. Ebner, D.W. Chung, R.E. García, V. Wood, Tortuosity anisotropy in lithium-ion battery electrodes, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301278. doi:10.1002/aenm.201301278.
- [188] H.-S. Oh, H.N. Nong, T. Reier, M. Gliech, P. Strasser, Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers, *Chem. Sci.* 6 (2015) 3321–3328. doi:10.1039/C5SC00518C.
- [189] P. Lettenmeier, L. Wang, U. Golla-Schindler, P. Gazdzicki, N.A. Cañas, M. Handl, R.

- Hiesgen, S.S. Hosseiny, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Nanosized IrO_x-Ir Catalyst with Relevant Activity for Anodes of Proton Exchange Membrane Electrolysis Produced by a Cost-Effective Procedure, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 742–746. doi:10.1002/anie.201507626.
- [190] Y. Pi, N. Zhang, S. Guo, J. Guo, X. Huang, Ultrathin laminar Ir superstructure as highly efficient oxygen evolution electrocatalyst in broad pH range, *Nano Lett.* 16 (2016) 4424–4430. doi:10.1021/acs.nanolett.6b01554.
- [191] S.J. Hwang, S.J. Yoo, T.-Y. Jeon, K.-S. Lee, T.-H. Lim, Y.-E. Sung, S.-K. Kim, Facile synthesis of highly active and stable Pt-Ir/C electrocatalysts for oxygen reduction and liquid fuel oxidation reaction., *Chem. Commun. (Camb).* 46 (2010) 8401–8403. doi:10.1039/c0cc03125a.
- [192] R. Becker, B. Liedberg, P.O. Käll, CTAB promoted synthesis of Au nanorods - Temperature effects and stability considerations, *J. Colloid Interface Sci.* 343 (2010) 25–30. doi:10.1016/j.jcis.2009.10.075.
- [193] F. Polack, M. Silly, C. Chauvet, B. Lagarde, N. Bergeard, M. Izquierdo, O. Chubar, D. Krizmancic, M. Ribbens, J.P. Duval, C. Basset, S. Kubsky, F. Sirotti, TEMPO: A new insertion device beamline at SOLEIL for time resolved photoelectron spectroscopy experiments on solids and interfaces, *AIP Conf. Proc.* 1234 (2010) 185–188. doi:10.1063/1.3463169.
- [194] V.A. Saveleva, L. Wang, W. Luo, S. Zafeiratos, C. Ulhaq-Bouillet, A.S. Gago, K.A. Friedrich, E.R. Savinova, Uncovering the Stabilization Mechanism in Bimetallic Ruthenium-Iridium Anodes for Proton Exchange Membrane Electrolyzers, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 3240–3245. doi:10.1021/acs.jpcllett.6b01500.
- [195] V. Pfeifer, T.E. Jones, J.J. Velasco V??lez, C. Massu??, R. Arrigo, D. Teschner, F. Girgsdies, M. Scherzer, M.T. Greiner, J. Allan, M. Hashagen, G. Weinberg, S. Piccinin, M. H??vecker, A. Knop-Gericke, R. Schl??gl, The electronic structure of iridium and its oxides, *Surf. Interface Anal.* 48 (2016) 261–273. doi:10.1002/sia.5895.
- [196] W. Smekal, W.S.M. Werner, C.J. Powell, Simulation of electron spectra for surface analysis (SESSA): A novel software tool for quantitative Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 1059–1067. doi:10.1002/sia.2097.
- [197] J.O. Bockris, T. Otagawa, Mechanism of Oxygen Evolution on Perovskites, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2960–2971. doi:10.1021/j100238a048.
- [198] G. Lodi, E. Sivieri, A. De Battisti, S. Trasatti, Ruthenium dioxide-based film electrodes - III. Effect of chemical composition and surface morphology on oxygen evolution in acid solutions, *J. Appl. Electrochem.* 8 (1978) 135–143. doi:10.1007/BF00617671.
- [199] A. Minguzzi, O. Lugaresi, E. Achilli, C. Locatelli, A. Vertova, P. Ghigna, S. Rondinini, Observing the oxidation state turnover in heterogeneous iridium-based water oxidation catalysts, *Chem. Sci.* 5 (2014) 3591. doi:10.1039/C4SC00975D.
- [200] T. Audichon, E. Mayousse, T.W. Napporn, C. Morais, C. Comminges, K.B. Kokoh, Elaboration and characterization of ruthenium nano-oxides for the oxygen evolution reaction in a Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer supplied by a solar profile, *Electrochim. Acta.* 132 (2014) 284–291. doi:10.1016/j.electacta.2014.03.141.

- [201] A.K.M. Fazle Kibria, S.A. Tarafdar, Electrochemical studies of a nickel-copper electrode for the oxygen evolution reaction (OER), *Int. J. Hydrogen Energy*. 27 (2002) 879–884. doi:10.1016/S0360-3199(01)00185-9.
- [202] V. Pfeifer, T.E. Jones, J.J. Velasco Vélez, C. Massué, M.T. Greiner, R. Arrigo, D. Teschner, F. Girgsdies, M. Scherzer, J. Allan, M. Hashagen, G. Weinberg, S. Piccinin, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 2292–2296. doi:10.1039/C5CP06997A.
- [203] C. Spöri, J.T.H. Kwan, A. Bonakdarpour, D.P. Wilkinson, P. Strasser, Stabilitätsanforderungen von Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffentwicklung: der Weg zu einem grundlegenden Verständnis und zur Minimierung der Katalysatordegradation, *Angew. Chemie*. 129 (2017) 6088–6117. doi:10.1002/ange.201608601.
- [204] C.P. De Pauli, S. Trasatti, Electrochemical surface characterization of IrO₂ + SnO₂ mixed oxide electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 161–168. doi:10.1016/0022-0728(95)03950-L.
- [205] B.E. Conway, J. Mozota, Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes-II. Conductivity-switched behaviour of thick oxide films, *Electrochim. Acta*. 28 (1983) 9–16. doi:10.1016/0013-4686(83)85080-4.
- [206] P.G. Pickup, V.I. Birss, A model for anodic hydrous oxide growth at iridium, *J. Electroanal. Chem.* 220 (1987) 83–100. doi:10.1016/0022-0728(87)88006-3.
- [207] J. Juodkazyte, B. Šebeka, G. Stalnionis, K. Juodkazis, EQCM study of iridium anodic oxidation in H₂SO₄ and KOH solutions, *Electroanalysis*. 17 (2005) 1734–1739. doi:10.1002/elan.200503275.
- [208] M. Schalenbach, M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 14921–14933. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.013.
- [209] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 4901–4934. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [210] M.A. Travassos, V. V. Lopes, R.A. Silva, A.Q. Novais, C.M. Rangel, Assessing cell polarity reversal degradation phenomena in PEM fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 7684–7696. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.132.
- [211] D. Malevich, E. Halliop, B.A. Peppley, J.G. Pharoah, K. Karan, Investigation of Charge-Transfer and Mass-Transport Resistances in PEMFCs with Microporous Layer Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B216. doi:10.1149/1.3033408.
- [212] S. Siracusano, V. Baglio, N. Briguglio, G. Brunaccini, A. Di Blasi, A. Stassi, R. Ornelas, E. Trifoni, V. Antonucci, A.S. Aricò, An electrochemical study of a PEM stack for water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 1939–1946. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.06.019.
- [213] P. Millet, D. Dragoe, S. Grigoriev, V. Fateev, C. Etievant, GenHyPEM: A research

- program on PEM water electrolysis supported by the European Commission, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 4974–4982. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.114.
- [214] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, C.M. Hwang, M. Ishida, A. Kato, T. Yoshida, Experimental study on porous current collectors of PEM electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 7418–7428. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.095.
- [215] C. Iojoiu, E. Guilminot, F. Maillard, M. Chatenet, J.-Y. Sanchez, E. Claude, E. Rossinot, Membrane and Active Layer Degradation Following PEMFC Steady-State Operation, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1115. doi:10.1149/1.2775282.
- [216] S. Helmly, B. Ohnmacht, P. Gazdzicki, R. Hiesgen, E. Gulzow, K.A. Friedrich, Influence of the Distribution of Platinum Deposits on the Properties and Degradation of Platinum-Impregnated Nafion Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F1416–F1426. doi:10.1149/2.0531414jes.
- [217] P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger, Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2256. doi:10.1149/1.2050347.
- [218] J. Aragane, Change of Pt Distribution in the Active Components of Phosphoric Acid Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 844. doi:10.1149/1.2095790.
- [219] J. Aragane, H. Urushibata, T. Murahashi, Effect of operational potential on performance decay rate in a phosphoric acid fuel cell, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 147–152. doi:10.1007/BF00364064.
- [220] J. Xie, D.L. Wood, K.L. More, P. Atanassov, R.L. Borup, Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1011. doi:10.1149/1.1873492.
- [221] R.A. Silva, T. Hashimoto, G.E. Thompson, C.M. Rangel, Characterization of MEA degradation for an open air cathode PEM fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 7299–7308. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.110.
- [222] A. Laconti, H. Liu, C. Mittelsteadt, R. McDonald, Polymer Electrolyte Membrane Degradation Mechanisms in Fuel Cells - Findings Over the Past 30 Years and Comparison with Electrolyzers, in: *ECS Trans.*, ECS, 2006: pp. 199–219. doi:10.1149/1.2214554.
- [223] S. Stucki, G.G. Scherer, S. Schlagowski, E. Fischer, PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100 kW demonstration plants, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 1041–1049. doi:10.1023/A:1003477305336.
- [224] M. Chandesris, V. Médeau, N. Guillet, S. Chelghoum, D. Thoby, F. Fouda-Onana, Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 1353–1366. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.11.111.
- [225] X.Z. Yuan, S. Zhang, S. Ban, C. Huang, H. Wang, V. Singara, M. Fowler, M. Schulze, A. Haug, K. Andreas Friedrich, R. Hiesgen, Degradation of a PEM fuel cell stack with Nafion?? membranes of different thicknesses. Part II: Ex situ diagnosis, *J. Power Sources*. 205 (2012) 324–334. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.074.
- [226] W.K. Liu, S.J.C. Cleghorn, B.E. Delaney, M. Crum, W.K. Liu, S.J.C. Cleghorn, B.E.

- Delaney, M. Crum, Chemical and mechanical membrane degradation, in: *Handb. Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2010.
doi:10.1002/9780470974001.f500028.
- [227] J. Mališ, P. Mazúr, M. Paidar, T. Bystron, K. Bouzek, Nafion 117 stability under conditions of PEM water electrolysis at elevated temperature and pressure, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 2177–2188. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.11.102.
- [228] V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, S. Motupally, L. V. Protsailo, Hydrogen Peroxide Formation Rates in a PEMFC Anode and Cathode, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B50. doi:10.1149/1.2801980.
- [229] P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, B. Saruhan, O. Freitag, P. Gazdzicki, T. Morawietz, R. Hiesgen, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Low-Cost and Durable Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers, *Sci. Rep.* 7 (2017) 44035. doi:10.1038/srep44035.
- [230] A.R. Zeradjanin, A.A. Topalov, Q. Van Overmeere, S. Cherevko, X. Chen, E. Ventosa, W. Schuhmann, K.J.J. Mayrhofer, Rational design of the electrode morphology for oxygen evolution – enhancing the performance for catalytic water oxidation, *RSC Adv.* 4 (2014) 9579. doi:10.1039/c3ra45998e.
- [231] H. Yvonne, H. And, P.M.A. Sherwood, X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of the Iridium Electrode System, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 80 (1984) 135–152. doi:10.1016/0021-9517(74)90184-5.
- [232] B. Folkensson, ESCA studies on the charge distribution in some dinitrogene complexes of rhenium, iridium, ruthenium and osmium, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 287–302. doi:10.3891/acta.chem.scand.27-0287.
- [233] R.G. Haverkamp, A.T. Marshall, B.C.C. Cowie, Energy resolved XPS depth profile of (IrO₂, RuO₂, Sb₂O₅, SnO₂) electrocatalyst powder to reveal core-shell nanoparticle structure, *Surf. Interface Anal.* 43 (2011) 847–855. doi:10.1002/sia.3644.
- [234] V. Pfeifer, T.E. Jones, J.J. Velasco Vélez, C. Massué, M.T. Greiner, R. Arrigo, D. Teschner, F. Girgsdies, M. Scherzer, J. Allan, M. Hashagen, G. Weinberg, S. Piccinin, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 2292–2296. doi:10.1039/C5CP06997A.
- [235] M. Peuckert, XPS study on thermally and electrochemically prepared oxidic adlayers on iridium, *Surf. Sci.* 144 (1984) 451–464. doi:10.1016/0039-6028(84)90111-0.
- [236] T. Reier, I. Weidinger, P. Hildebrandt, R. Kraehnert, P. Strasser, Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction on Iridium Oxide Model Film Catalysts: Influence of Oxide Type and Catalyst Substrate Interactions, *ECS Trans.* 58 (2013) 39–51. doi:10.1149/05802.0039ecst.
- [237] J. Augustynski, M. Koudelka, J. Sanchez, B.E. Conway, ESCA study of the state of iridium and oxygen in electrochemically and thermally formed iridium oxide films, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 160 (1984) 233–248. doi:10.1016/S0022-0728(84)80128-X.

11 Anhang

11.1 Korrosionsschutzschicht für Edelstahl-Bipolarplatten

AFM-Messungen

Die topographische Vermessung der PVD-Niob-Beschichtung auf Edelstahl mittels AFM ist in Abbildung A 1 dargestellt und gibt Aufschluss über die Oberflächenstruktur der Probe. In a) können noch feine Kratzer erkannt werden, die durch das Polieren des Edelstahlsubstrats hervorgerufen wurden. Die Vergrößerung in b) zeigt die Kristallgröße der Nb-Beschichtung und lässt im Schnitt auf circa 50 nm große Kristalle schließen. Die Vermessung der Rauheit und des arithmetischen Mittels der betragsmäßigen Abweichung von der Mittellinie der Kristalle bestätigt die Größenordnung und ergibt um die Polierkratzer bereinigt einen Ra zwischen 10 und 20 nm für alle Proben.

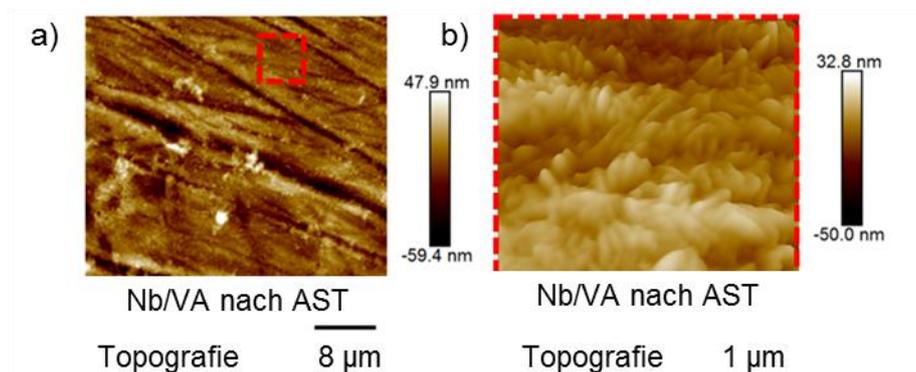


Abbildung A 1: a) topographische Vermessung der Nb-Oberfläche; b) Vergrößerung der Abbildung aus a)

Aktivierungsprotokoll

Die ersten Sekunden des Aktivierungsprotokolls zeigen ein unverzügliches Degradationsverhalten. Die Tatsache, dass Zelle 8 schon in Abbildung 24 eine deutlich erhöhte Zellspannung aufweist, muss nicht unbedingt am fehlerhaften Aufbau der Zellen liegen, sondern kann auch an unverzüglicher Degradation während der Initialisierungsphase liegen. In Abbildung A 2 werden die ersten Sekunden der Zellen während der Initialisierungsphase aufgezeigt, die nicht notwendigerweise die ersten Betriebssekunden darstellen müssen, da die Stacks normalerweise schon beim Hersteller kontrolliert werden. Es zeigt sich, dass bei den Zellen mit kathodenseitiger Übergangsmetallbeschichtung ein starker Spannungsanstieg in den ersten Sekunden zu beobachten ist. Im Fall von Niob als kathodenseitige Kontaktfläche ist die anfängliche Leistung sogar im Bereich der Zellen der Kategorie 1. Dies würde die Vermutung von kombinierter Wasserstoffversprödung und Oxidation bestätigen.

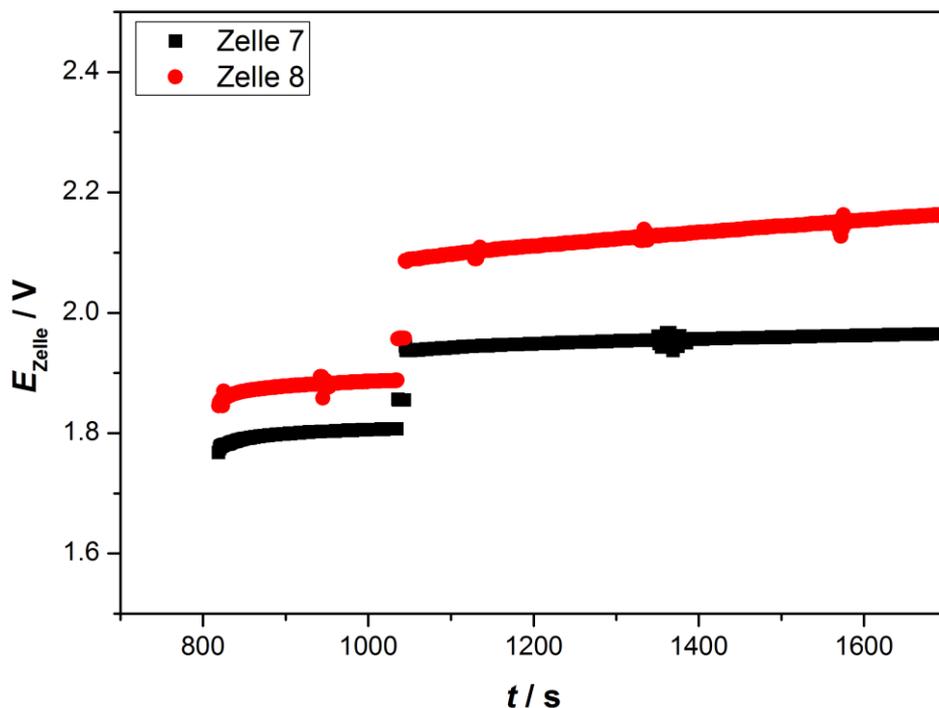


Abbildung A 2: Erste Sekunden des Aktivierungsprotokolls für Zelle 7 und 8

VPS-Niob-Beschichtung

Erste Messungen des 20.000 Stunden Langzeittests eines Vierzelllers von Proton On-Site mit MEAs von FZ Jülich, einer Referenzzelle und drei unterschiedlichen anodenseitigen DLR-Beschichtungen sind derzeit ausgewertet. Die Beschichtungen wurden anodenseitig auf eine Edelstahl-Bipolarplatte (316L) aufgebracht. Die Kathodenseite wurde nicht beschichtet. Abbildung A 3 zeigt die U-I-Kurven der vier Zellen nach über 2.000 Stunden Betriebszeit auf circa 150 A bei 65 °C und Umgebungsdruck. Die aktive Fläche beträgt etwa 85 cm². Die gewählten Beschichtungen sind die in Kapitel 0 gewählten VPS-Titanbeschichtungen mit und ohne PVD-Niob-Beschichtung. Erstmals wurde auch eine VPS-Niob-Beschichtung auf die Bipolarplatte direkt aufgebracht und in einem Stack vermessen. Die Leistung verspricht im Vergleich zu den anderen Beschichtungen wie auch zur Ti-Referenzzelle eine signifikante Effizienzverbesserung.

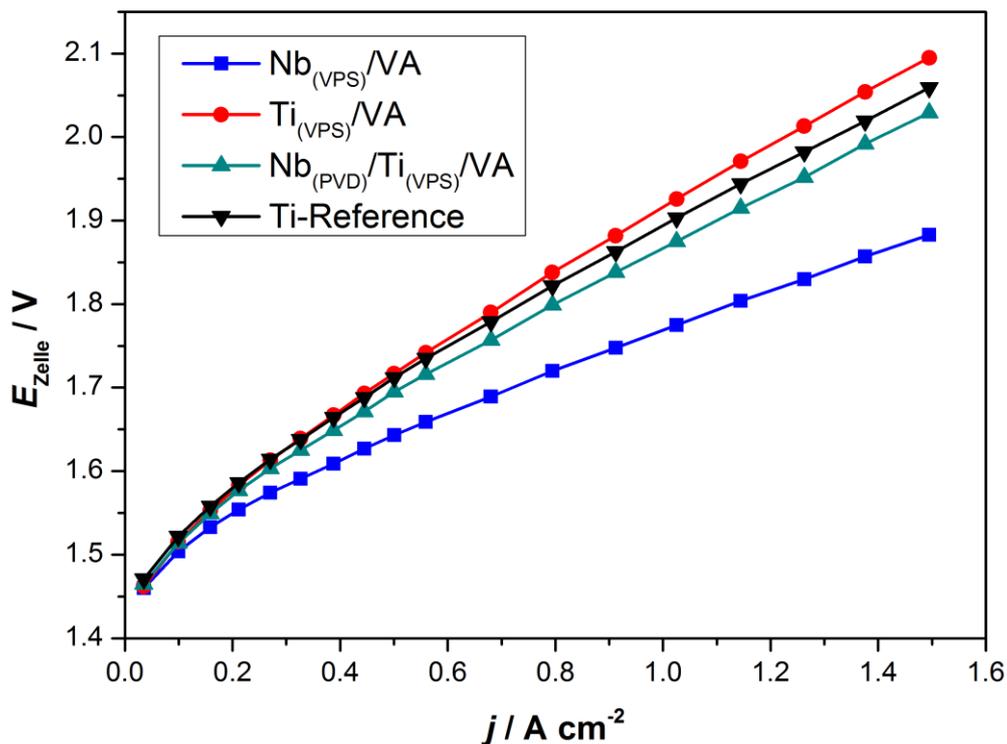


Abbildung A 3: U-I-Kennlinie des Proton-Stacks bei 65 °C und Umgebungsdruck

11.2 Stromkollektoren

Porengrößenverteilung des Herstellers

Die vom Hersteller bereitgestellten Porositätsmessungen sind in Abbildung A 4 dargestellt. Die vom Hersteller bereitgestellten Daten liegen leicht über den selbstgemessenen Quecksilberporosimetriemessungen und der 3-D Rekonstruktion der CT-Messungen des gesinterten Titans von circa $10\ \mu\text{m}$ – $13,5\ \mu\text{m}$.

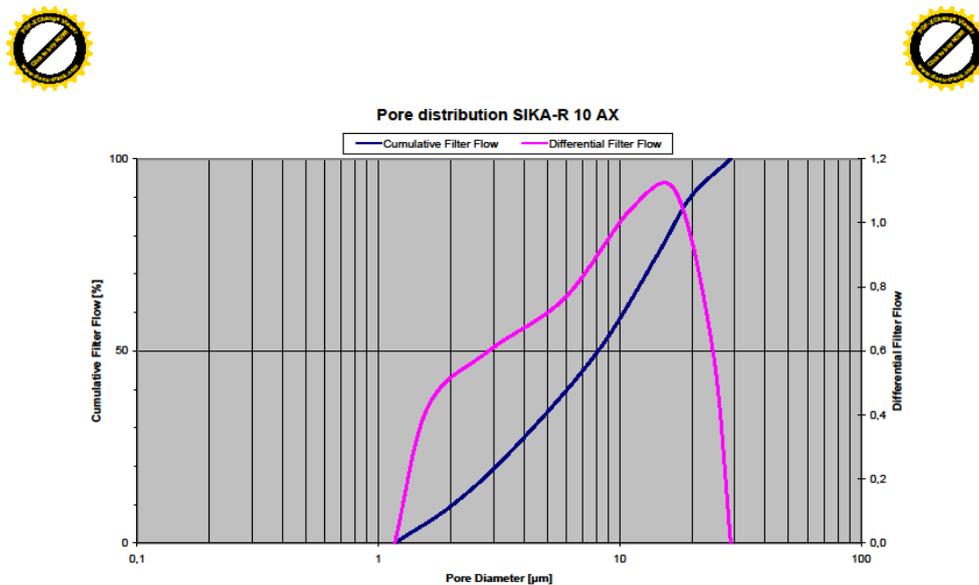


Abbildung A 4: Vom Hersteller GKN bereitgestellte Porengrößenverteilung des Sintermetalls

Der in Abbildung 33 f dargestellte Anstieg der Porengrößenverteilung im Kontakt zur Elektrode wird der Rauheit der Probe sowie der Auswertemethode zugeordnet. Abbildung A 5 stellt die zwei Auswertemethoden der Randporen schematisch dar. Eine zur Grenzfläche offene Pore kann wie in Option 1 gespiegelt werden, um die Porengröße zu analysieren, oder zur Bildgrenzfläche hin limitiert werden (Option 2). Die in dieser Arbeit verwendete Analysemethode basiert auf Option 1, weshalb die Porengrößenverteilung zur Grenzfläche hin ansteigen kann.

Schnittbild der Probe 16 S mit lokaler Porenradien Eintragung

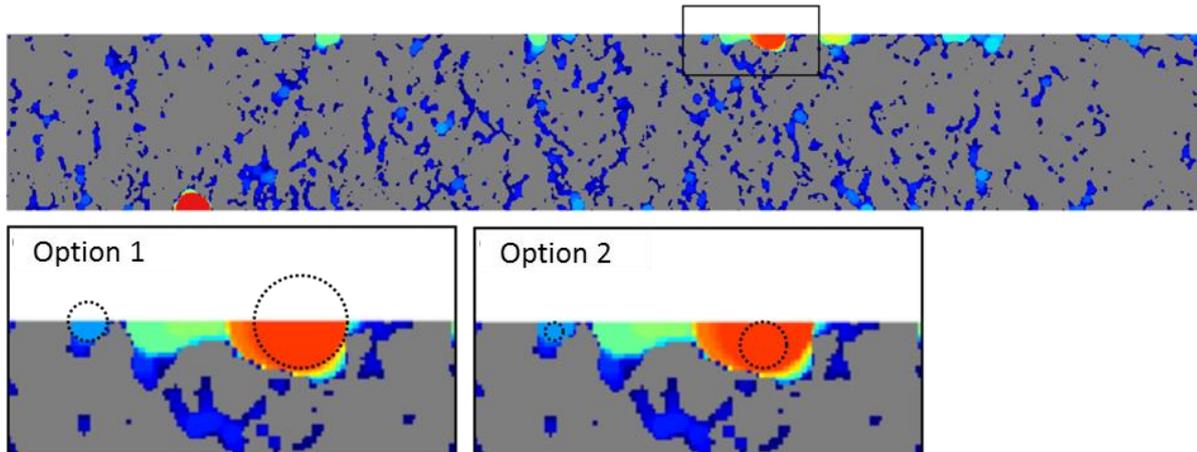


Abbildung A 5: Schematische Darstellung der Auswertungsoptionen der Porengrößen am Rand

ICR-Messungen

Der Kontaktwiderstand des gesinterten Titans wurde mit und ohne MPL vermessen und in Abbildung A 6 dargestellt. Es zeigt sich eine fast parallele Verschiebung des ICRs über den Anpressdruck um etwa $20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, was auf eine Erhöhung der Kontaktfläche schließen lässt, da dieser Faktor linear in die Berechnung des ICRs eingeht. Die Fläche wurde für die Berechnung als konstant angenommen und beeinflusst somit den Kontaktwiderstand linear.

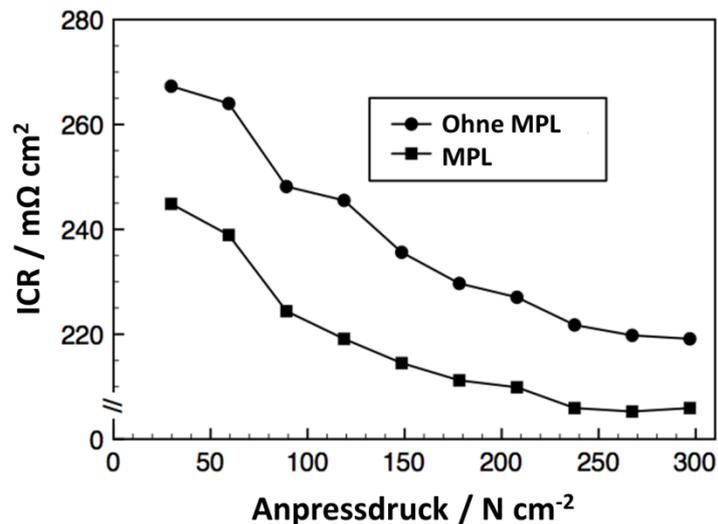


Abbildung A 6: CT-Messungen der GKN Sintermetalle mit und ohne MPL. Messmethode siehe Kap. 5.1.3.

Auswertung und Analysemethode der Quecksilberporosimetrie

Die Auswertung der Porositätsmessungen wurde auf Basis der in Abbildung A 7 dargestellten Messungen aufbereitet. Für die porösen Proben 16S, 32S und das gesinterte Titan lässt sich jeweils nur ein relevanter Peak erkennen, mit dessen Hilfe die Peak-Porengröße berechnet wurde. Für die Proben 16L+8S und 32L+8S zeigen sich zwei Peaks, mit deren Hilfe die gradierte Porengrößenverteilung dargestellt werden kann. Der Peak mit den jeweils kleineren Porengrößen wird als im Kontakt mit der Elektrode definiert.

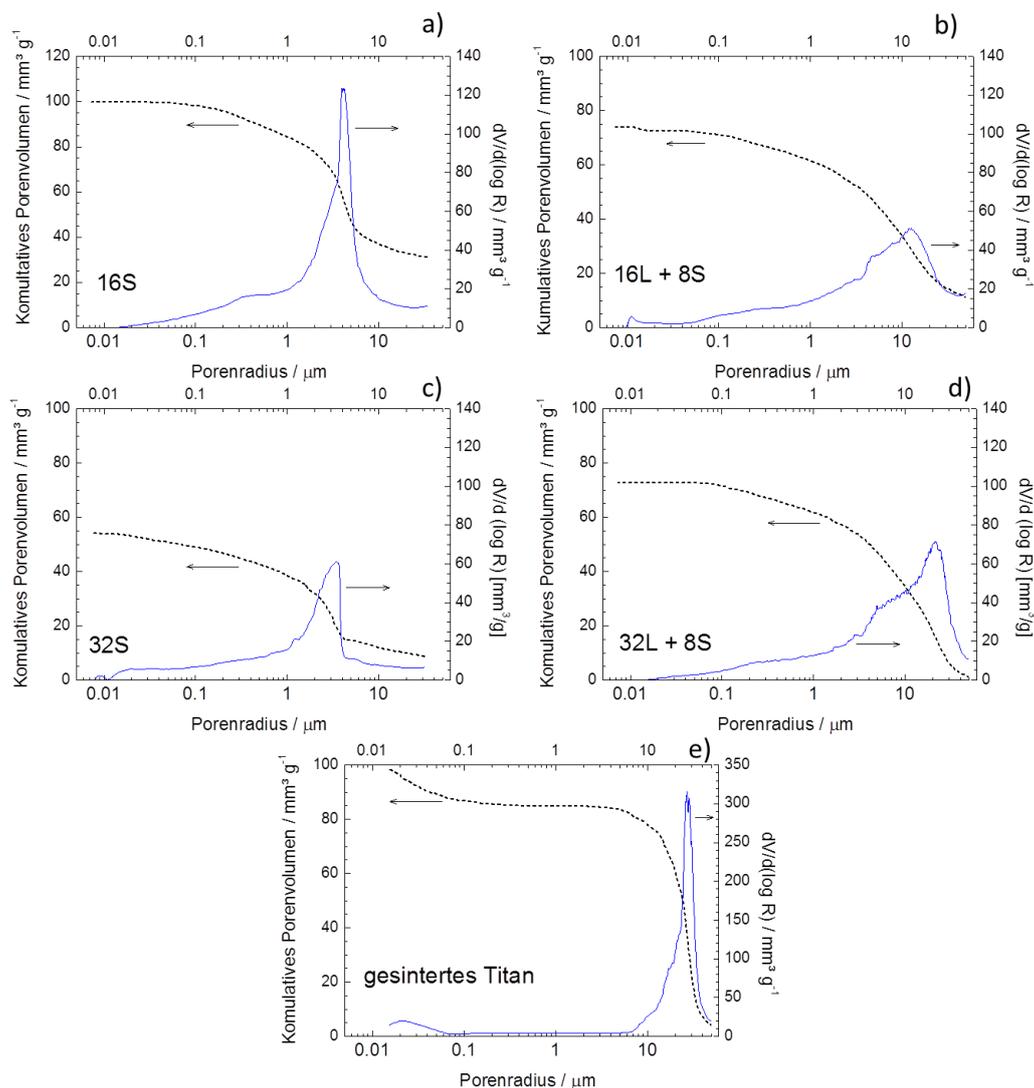


Abbildung A 7: Mercury intrusion Messungen für alle Proben (Pascal 140/240, Thermo Scientific) bis 200 MPa

11.3 Ir-nano – Sauerstoffentwicklungskatalysatoren (OER)

RDE-Messungen

Abbildung A 8 stellt die Vermessung der kommerziell erhältlichen Katalysatoren von Umicore und Sigma Aldrich in a) sowie den Vergleich von metallischem Iridium zu Oxiden in b) dar. Abbildung a) dient als Datenbasis für die Wahl von Ir-black als Benchmark-Katalysator. Dieser ist flächennormiert mindestens viermal aktiver als die anderen beiden Katalysatoren, wobei $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ nicht auf die Masse von Iridium normiert wurde.

Abbildung b) zeigt eindeutig die erhöhte Aktivität von metallisch basiertem Katalysatormaterial im Vergleich zu oxidiertem IrO_2 in der Rutil-Phase. Die massenormierte Aktivität von metallischem Katalysator ist bis zu 10-mal höher als die des Oxids.

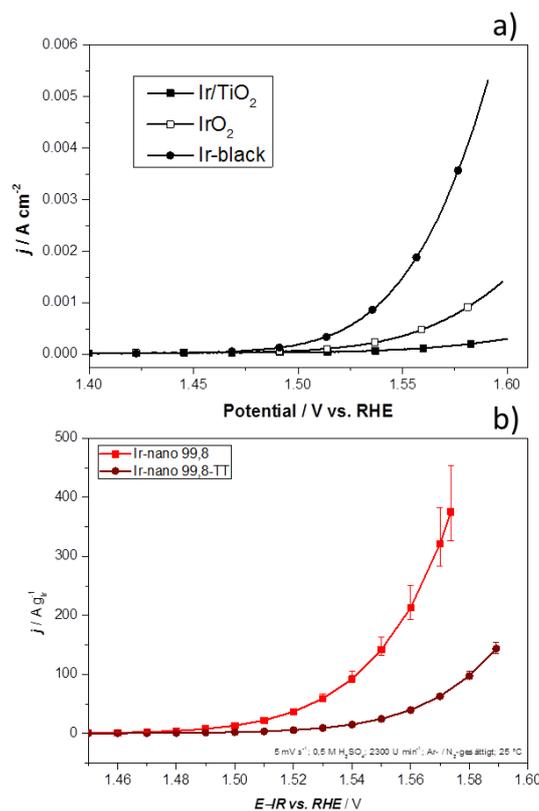


Abbildung A 8: a) im Labor unter den Bedingungen aus Kap. 0 und der Tinte 1 vermessene kommerzielle Katalysatoren Ir/TiO_2 und Ir-black von Umicore sowie IrO_2 von Sigma Aldrich; b) Polarisationskurven des Referenzkatalysators Ir-nano 99,8 im Vergleich mit dem thermisch zum thermisch oxidierten IrO_2 in der Rutilen-Phase, Ir-nano 99,8 TT, unter den gegebenen Messbedingungen und der Tinte 2

Physikalische Charakterisierung

Zusätzliche Informationen über elektrische Leitfähigkeit, die Morphologie und über die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden sind in Abbildung A 9 dargestellt. Hierfür wurde ein leitfähiges GC-Plättchen mit 4 μL der Tinte 1 betröpfelt und in N_2 -Atmosphäre getrocknet. Die REM-Aufnahmen in a) und e) zeigen die Morphologie der Ir-nano 99,8- beziehungsweise Ir-black-Elektroden. Der Ir-nano-Katalysator ist sehr homogen im Ionomer-Binder verteilt und der Peak der Korngrößenverteilung der Katalysatoragglomerate liegt zwischen 10 und 20 nm. Die Ir-black Elektrode ist deutlich inhomogener. Partikelagglomerate von mehreren μm sind erkennbar. Auch die Partikelgrößenverteilung ist deutlich verschieden und der Peak für Ir-black liegt zwischen 100 und 500 nm. Die inhomogenere Oberfläche der Elektrode kann Einflüsse auf die katalytische Aktivität, die Stabilität und das Blasenwachstum haben [230]. Die elektronisch leitfähige Fläche der beiden Elektroden ist in c) und g) dargestellt. Die dunklen Stellen können dem Nafion und die hellen dem Katalysatormaterial zugeordnet werden, wobei die meisten mit einer dünnen Ionomerschicht umgeben sind [145]. Strom-Spannungskurven sind in d) und h) für die in c) beziehungsweise g) markierten Stellen dargestellt und zeigen auf, dass die dunklen Stellen kaum, beziehungsweise nicht leitfähig sind. Für die hellen, leitfähigen Stellen wurde der niedrigste Widerstand auf 0,4 $\text{M}\Omega$ determiniert. Die blauen Regionen können ionomerbedeckten Katalysatorpartikeln zugeordnet werden. Der Spannungsbereich der Messung lag zwischen -50 und +50 mV.

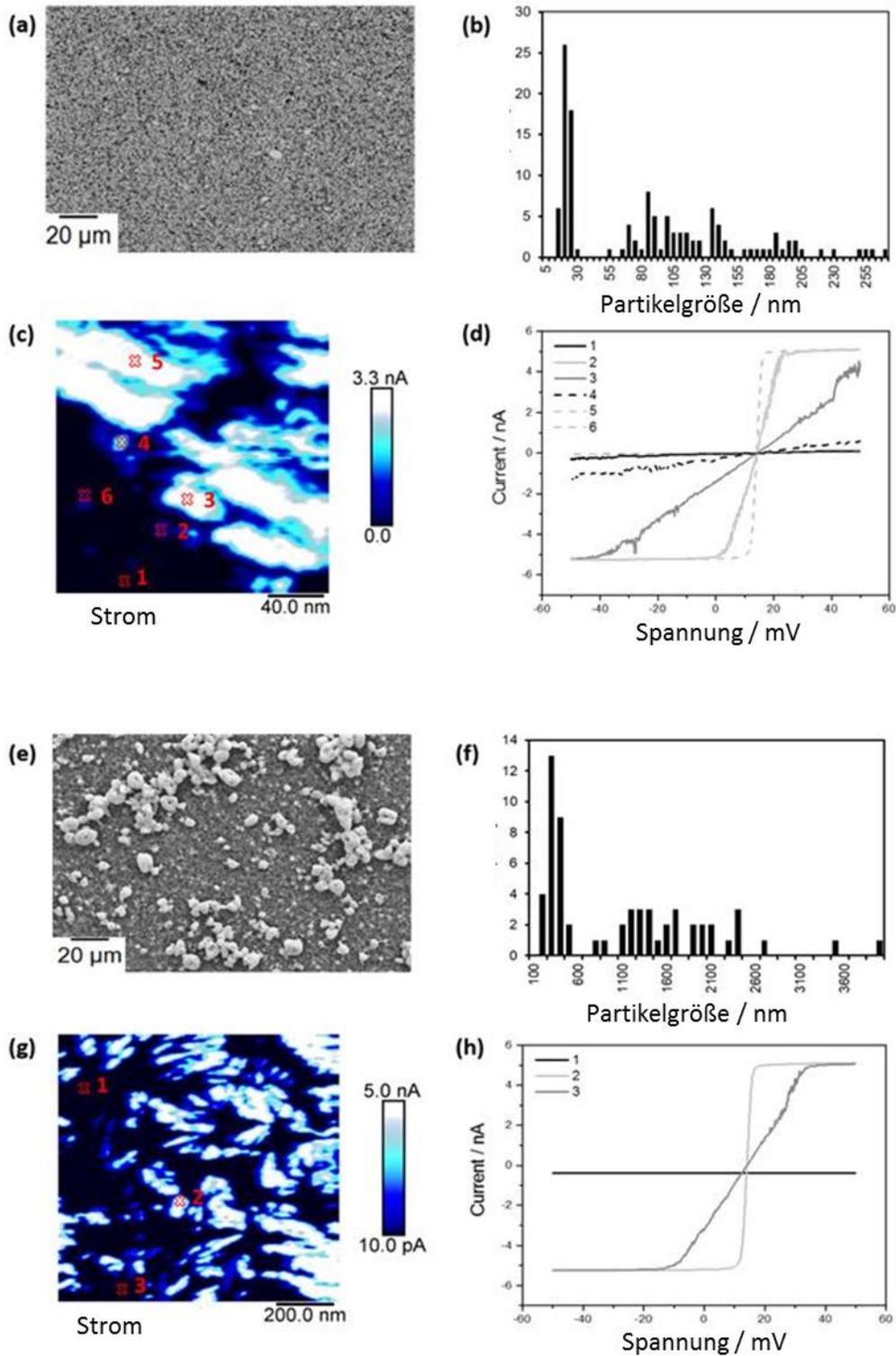


Abbildung A 9: a) REM-Aufnahme einer Ir-nano 99,8-Elektrode, b) die dazugehörige Partikelgrößenverteilung, c) Strommessungen durch AFM und die für die gekennzeichneten Stellen durchgeführten Strom-Spannungskurven; e) bis f) dieselben Messungen für Ir-black. Auf einer GC-Elektrode wurden 4 µL der Tinte 1 verteilt und vor der Messung in N₂-Atmosphäre getrocknet.

Die Elektrode besteht aus Nafion und Katalysatormaterial. Wie die elementare Zusammensetzung der Elektrode für Ir-nano 99,8 beschrieben werden kann, wird in Abbildung A 10

dargestellt. In a) sind die REM-Aufnahme und die gekennzeichneten Punkte und Flächen für die EDX-Analyse der Elektrode vor und in b) nach der elektrochemischen Vermessung aus Tabelle 8 dargestellt. Die darunter befindlichen Tabellen zeigen die EDX-Analyse der Elektroden auf. Am repräsentativsten ist MW 1, also die EDX-Analyse der gesamten Fläche. Es zeigt sich, dass sowohl vor, aber vor allem auch nach dem elektrochemischen Protokoll Chlor in der Elektrode zu finden ist. Diese Verunreinigungen können folglich weder durch die Suspension des Katalysatormaterials in der Tinte noch durch elektrochemische Prozesse reduziert werden.

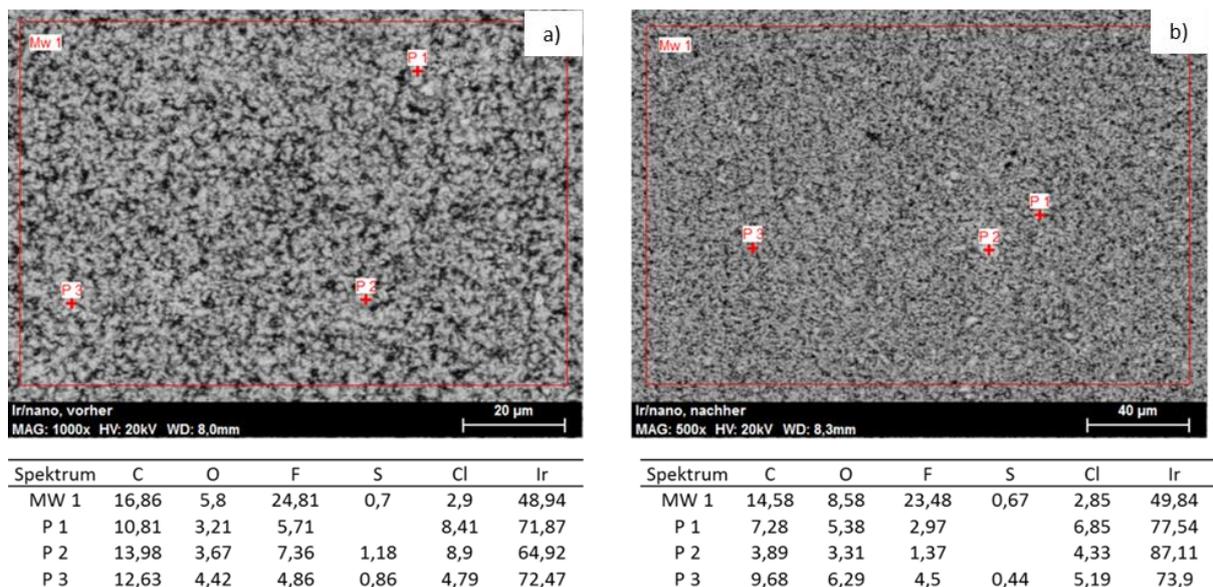


Abbildung A 10: GC-Elektrode mit der Tinte 1 vor (links) und nach (rechts) der elektrochemischen Vermessung aus Tabelle 8. Die darunter befindlichen Tabellen stellen die Elementaranalyse durch EDX dar.

Elektrochemische Charakterisierung

Die Analyse der aktiven Flächen durch die Integration der Ladung unter den Ir^{III/IV}-Peaks ist schematisch in Abbildung A 11 dargestellt. Die Determinierung der Fläche unter dem Peak erfolgte unter der Berücksichtigung der Kapazitäts-Korrektion.

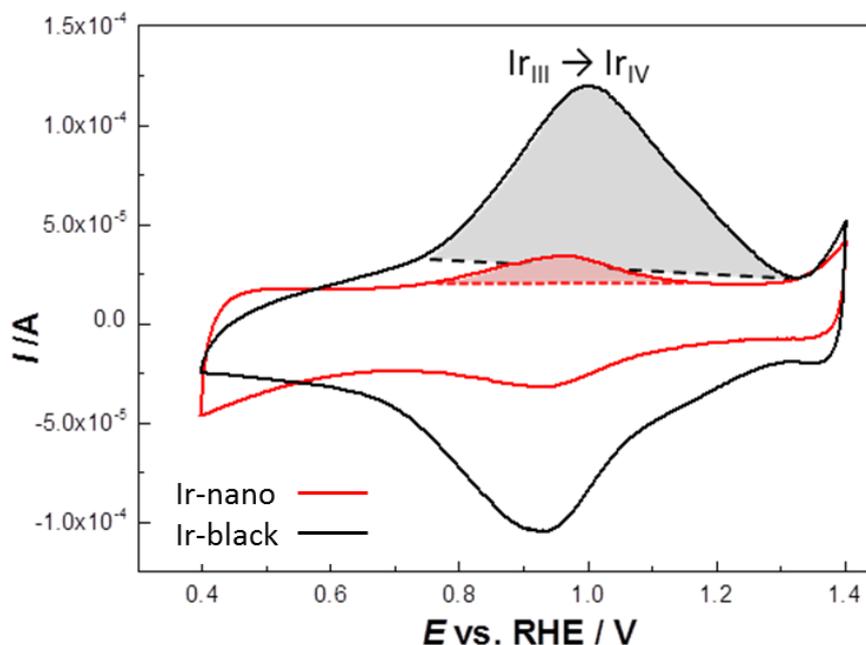


Abbildung A 11: Schematische Darstellung der Integration der Ladung unter den Ir^{III/IV}-Peaks von Ir-black und Ir-nano

Das Fitten der NAP-XP-Spektren wurde mithilfe der in der Tabelle 16 aufgelisteten Referenzen zu den spezifischen Bindungsenergien für Ir und seinen Oxidstufen durchgeführt. Ir^{III} hat eine etwas höhere Bindungsenergie als Ir⁰ und Ir^{IV}. Die gefitteten und in dieser Arbeit verwendeten Werte sind in Tabelle 16 dargestellt. Besonders interessant sind die unterschiedlichen Bindungsenergien für das im Ir-nano 99,8 gefittete Ir^{IV} und der Fit für thermisch oxidiertes Material, von dem angenommen werden kann, dass dieses vollständig oxidiertes rutil IrO₂ ist. Für Ir-nano TT (IrO₂) liegt die Bindungsenergie für Ir^{IV} mit 61,8 eV etwas niedriger als für Ir-nano 99,8 mit 62,3 eV, was die Annahme eines amorphen Oxids auf dem metallischen Ir-nano unterstützt.

Tabelle 16: Literatur zu Bindungsenergien für Ir und seinen Oxidstufen

Probe	Bindungsenergie Ir 4f _{7/2} / eV			Referenz
	Ir ⁰	Ir ^{III}	Ir ^{IV}	
Ir Elektrode		62,1	61,6	[231]
Molekulare Orbitalberechnungen				
Ir Metall	60,9			[232]
IrCl ₃		62,6		
IrCl ₃		62,1		[233]
IrO ₂ (thermisch oxidiert)			61,5	
IrO ₂ (rutil)			61,8	[234]
IrO _x (amorph)		62,4	61,8	
IrO ₂ (komplett oxidiert)	60,9		62,1	[235]
IrO ₂ NPs (thermisch oxidiert)	60,8		61,7	[236]
Ir Plättchen	61,1			[237]
Ir Elektrode (elektrochemisch oxidiert)			62,9	
IrO ₂ (thermisch oxidiert)			62,5	
Ir-nano 99,8	60,9	62,8	62,3	verwendet
rutilen IrO₂ (thermisch oxidiert)			61,8	verwendet

Durch die Vermessung mit verschiedenen Photoelektronen-Energien von 460, 550 und 1080 eV lässt sich eine Materialtiefe von circa 1,9 nm, 2,3 nm beziehungsweise 3,6 nm ermitteln. Dies gibt ersten Aufschluss darüber, wo sich die gemessenen Spezies lokal befinden. Mit steigenden Photoelektronen-Energien sinkt der Anteil von Ir^{III} signifikant, was darauf schließen lässt, dass Ir^{III} eher an der Oberfläche der Partikel vorhanden ist. Ir⁰ zeigt exakt das Gegenteil und ist demnach eher im Kern der Partikel zu finden, während Ir^{IV} dazwischen beziehungsweise auf dem metallischem Kern liegt.

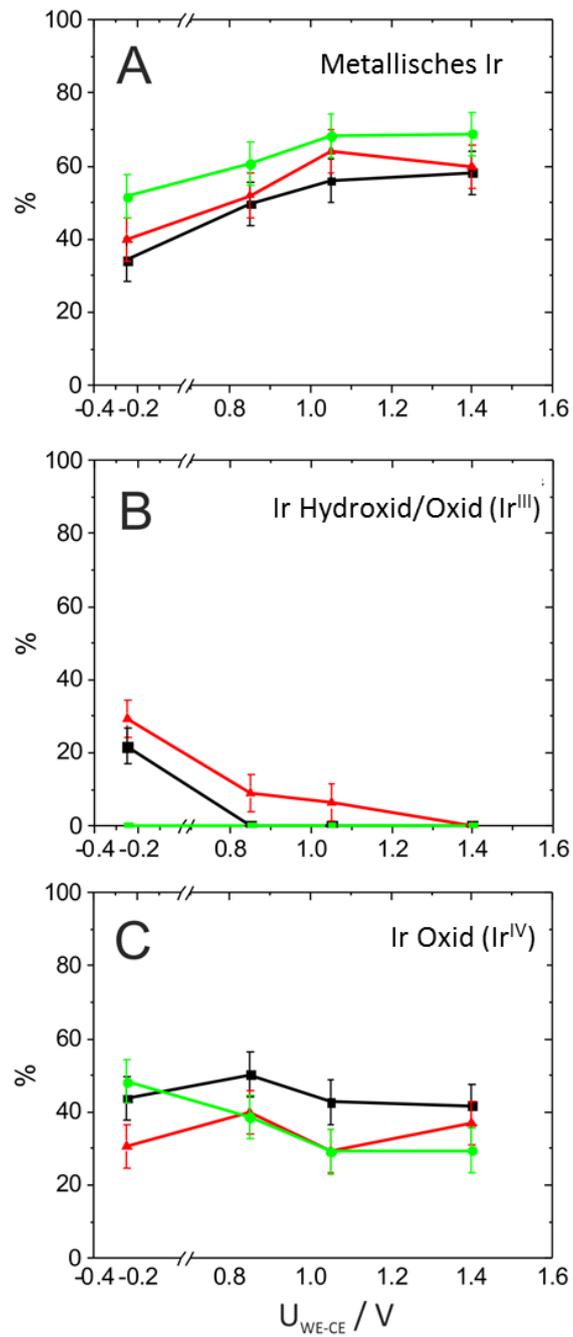


Abbildung A12: a) Ir-Fractionen Ir, b) Ir^{III} und c) Ir^{IV} gegenüber der Spannung bei Photoelektronen-Energien von 460 eV (schwarz), 595 eV (rot) und 1080 eV (grün)

11.4 Degradation/ Simulation

Post mortem Stack I

Abbildung A 13 stellt beispielhaft eine ungenutzte MEA in a) und eine genutzte MEA (Stack I) in b) sowie in c) die anodenseitige und in d) die kathodenseitige Elektrode der MEA dar. Abbildung A 13 e) vergleicht die Dicken anhand von mindestens 9 Stellen der MEAs aus Stack I mit reduzierter und Standard-Beladung. Alle Dicken liegen für die MEAs nach der Nutzung durch das Protokoll im ersten Stack und somit nach mehr als 2000 h und Stromdichten über $4,2 \text{ A cm}^{-2}$ im Bereich des Fehlerbalkens der unbenutzten MEA. Optisch lassen sich kaum Degradationsvorgänge analysieren. Die Erkenntnisse werden durch die *post mortem* Analyse der MEA 7 und 8 aus Stack II für die Membran bestätigt.

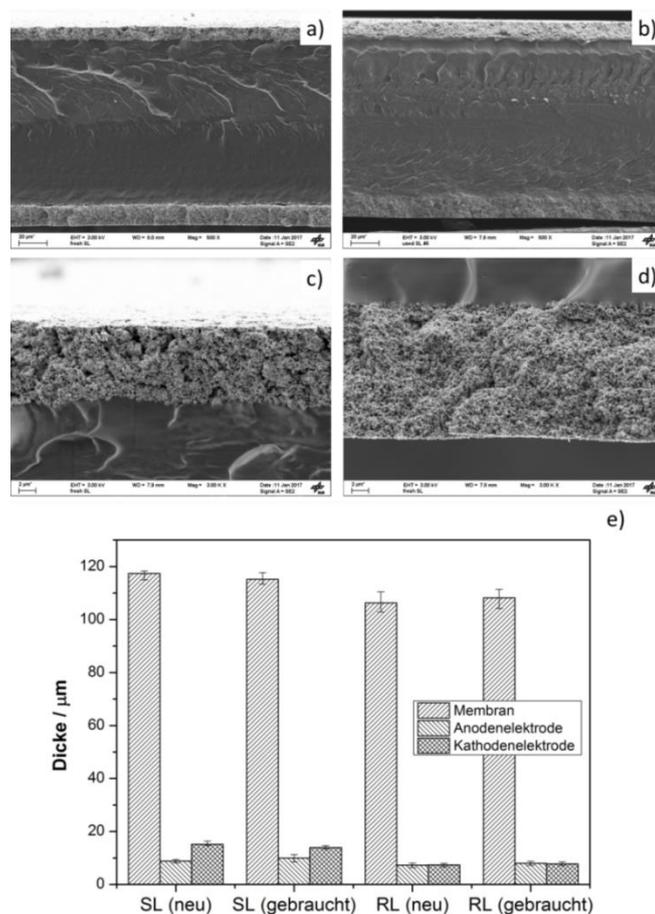


Abbildung A 13: a) REM Aufnahme des Querschnitts einer ungenutzten MEA, b) *post mortem* Abbildung nach dem Protokoll von Stack I, c) anoden- und d) kathodenseitige Elektrode; e) Dickenanalyse ungenutzter MEAs und der MEAs der Zellen 2 und 6 des Stack I mit reduzierter beziehungsweise Standard-Beladung

Dynamischer Betrieb

Abbildung A 14 stellt die Spannungs-, Druck- und Temperaturantwort des Stromdichten-Blockprofils (rechte y-Achse) in a), b) und c) ab. Es zeigt sich eine sehr geringe Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur von wenigen mbar beziehungsweise mK. Die Stackspannung in a) reagiert unverzüglich. Ausgeprägte kapazitive Verzögerungen sind nicht zu erkennen.

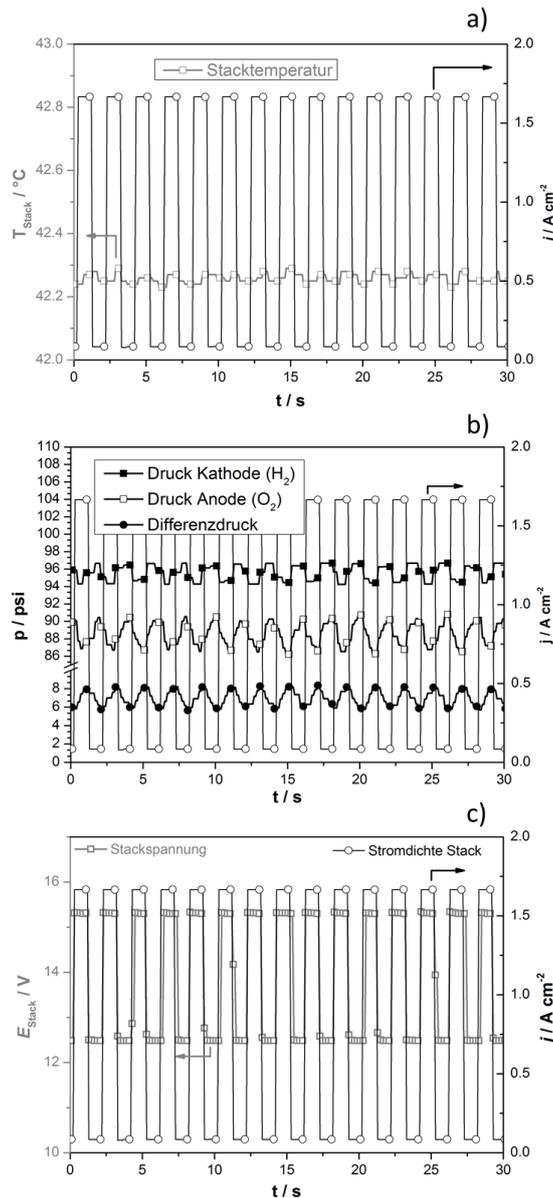


Abbildung A 14: a) Spannungs- b) Druck- und c) Temperaturantwort des Stromdichten-Blockprofils (rechte y-Achse)

EIS-Auswertung

Abbildung A 15 stellt die Auswertung der einzelnen Widerstände der EIS Messungen zu T1, T2 und T3 des zweiten Stacks sowie die resultierende Aktivitätsüberspannung oder auch Durchtritts-Überspannung dar. Diese zeigt, dass bei $0,25 \text{ A cm}^{-2}$ die Zellen 1 und 2 (WUT) und die Zellen 5 und 6 (FuelCell) die niedrigste Überspannung abbilden. Trotz des geringsten Widerstands R3 für die Zellen 7 und 8 (E 500) besitzen diese Zellen nicht die geringste Überspannung bei der spezifischen Stromdichte von $0,25 \text{ A cm}^{-2}$. Dies liegt an der unterschiedlichen Tafelsteigung beziehungsweise der geringeren intrinsischen Aktivität auf Grund der geringeren Katalysatorbeladung.

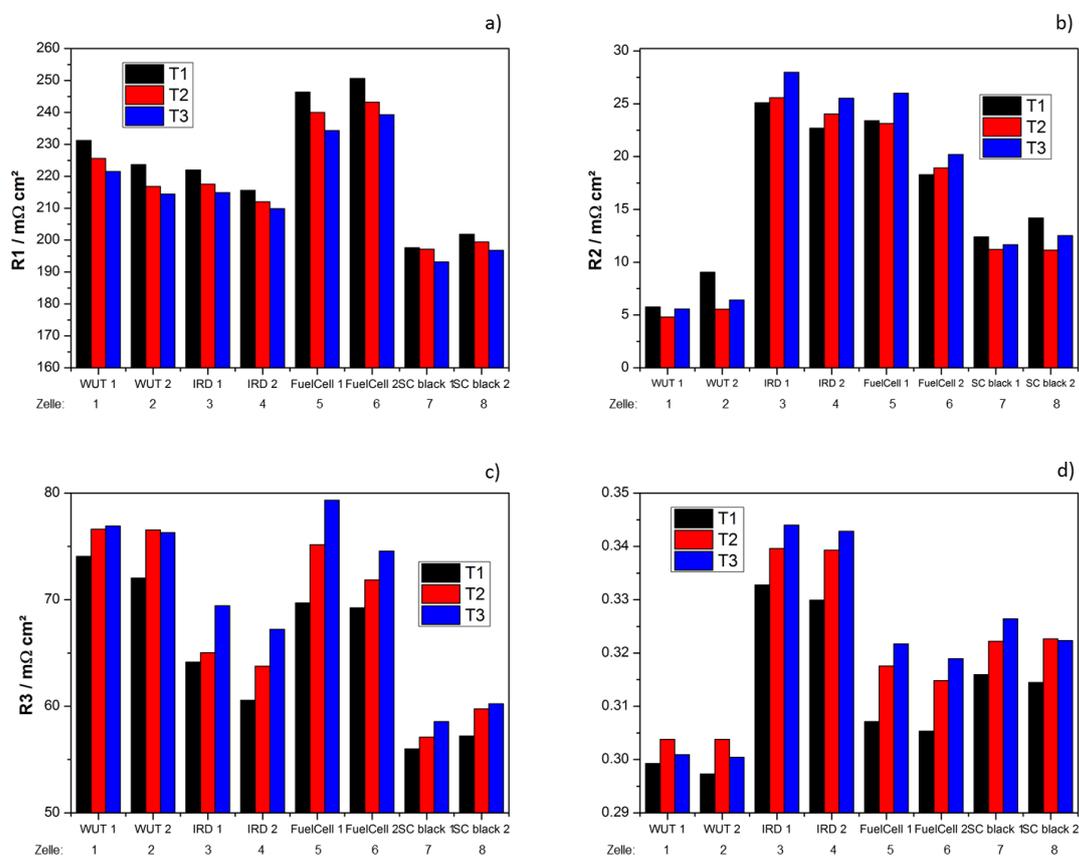


Abbildung A 15: EIS-Analyse des Stacks II für a) R1, b) R2, c) R3 und d) der Durchtritts -Überspannung

Parameter der Simulation

Tabelle 17: Empirische Simulationsparameter

Parameter	Einheit	Wert
$i_{00,0}$	$\frac{A}{cm^2}$	2,907876
Δi_{00}	$\frac{A}{cm^2}$	$-0,0003244928 - \left(-\frac{0,0000004021501}{0,0000004147402} \right) \cdot (1 - e^{-0,0000004147402 \cdot t})$
b	V	0,045
E_{ai}	$\frac{J}{mol}$	51113,7673
σ_{ref0}	$\frac{S}{cm}$	$5,76826e^{-5}$
$\Delta \sigma_{ref}$	$\frac{S}{cm}$	$1,3e^{-13} \cdot e^{-2e^{-8} \cdot t} \cdot 0,0461e^{0,7784 \cdot i}$
E_{As}	$\frac{J}{mol}$	-7500
$R_{El,0}$	$m\Omega cm^2$	33,055
a	$\frac{cm^2}{A}$	-1,377
c	$\frac{1}{K}$	0,01070389
T_{ref}	K	299

Symbole und Abkürzungen

Abkürzungen

Abkürzung	Deutsch	English
AFM	Rasterkraftmikroskop	<i>Atomic force microscope</i>
AST	Beschleunigter Alterungstest	<i>Accelerated stress test</i>
BET	Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller's	<i>Brunauer, Emmett and Teller's</i>
BPP	Bipolarplatte	<i>Bipolar plate</i>
CC	Stromkollektor	<i>Current collector</i>
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran	<i>Catalyst coated membrane</i>
COP	UN-Klimakonferenz	<i>Conference of Parties</i>
CPE	Realer Kondensator	<i>Constant phase elements</i>
CS	Chemisch stabilisiert	<i>Chemical stabilized</i>
CT	Computertomographie	<i>Computed tomography</i>
CV (Katalyse)	Zyklovoltammetrie, Polarisationskurve / U-I-Kennlinie	<i>Cyclic voltammetry / U-I-Curve</i>
CV (Korrosion)	Potentiodynamische Messung	<i>Cyclic voltammetry</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie	<i>Density functional theory</i>
DSA	Dimensionsstabile Anoden	<i>Dimensionally stable anodes</i>
DSM	Lastmanagement	<i>Demand-side-management</i>
ECM	Elektrochemisches Modell	<i>Electrochemical model</i>
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie	<i>Electron energy loss spectroscopy</i>
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>
EtOH	Ethanol	<i>Ethanol</i>
GC	Glaskohlenstoff	<i>Glassy carbon</i>
GDL	Gasdiffusionsschicht	<i>Gas diffusion layer</i>
GE	Gegenelektrode	<i>Counter electrode</i>
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion	<i>Hydrogen evolution reaction</i>
HOR	Wasserstoffoxidiationsreaktion	<i>Hydrogen oxidation reaction</i>
HR	Hochauflösend	<i>High resolution</i>
ICR	Kontaktwiderstand	<i>Interfacial contact resistance</i>
IES	Institute für Energiespeicherung	<i>Institute of energy storage</i>
MEA	Membran-Elektroden-Einheit	<i>Membrane electrode assembly</i>
MOX	Metallmischoxide	<i>Metal oxides</i>
MPL	Makroporöse Schicht	<i>Macro porous layer</i>
NAP	Nah am Umgebungsdruck	<i>Near ambient pressure</i>
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion	<i>Oxygen evolution reaction</i>
PEEK	Polyether Ether Keton	<i>polyetheretherketone</i>
PEM	Polymerelektrolytmembran	<i>Proton exchange membrane</i>
PTFE	Teflon, Polytetrafluorethylen	<i>Teflon, polytetrafluoroethylene</i>
PVD	Physikalische Dampfphasenabscheidung	<i>Physical vapour deposition</i>
RDE	Rotierende Scheibenelektrode	<i>Rotating disc electrode</i>

Abkürzung	Deutsch	English
RE	Referenzelektrode	Reference electrode
RHE	Reversible Wasserstoff-Elektrode	Reversible hydrogen electrode
SHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode	Standard hydrogen electrode
SPE	Polymerelektrolytmembran	Solid polymer electrolyte
TEM	Transmissionselektronenmikroskop	Transmission electron microscope
TOF	Umsatzgeschwindigkeit	Turn over frequency
TSM	Thermisches Systemmodell	Thermal system model
VA	Rostfreier Edelstahl	Stainless steel
VPS	Vakuumplasmaspritzen	Vacuum plasma spraying
WE	Arbeitselektrode	Working electrode
XPS	Röntgenphotoelektronen-spektroskopie	X-ray photo electron spectroscopy
XRD	Röntgendiffraktometrie	X-ray diffraction

Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
N_S		Anzahl aktiver Zentren
e^-	C	Elementarladung
h_{x-y}	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Wärmetransferkoeffizient zwischen x und y
E_0	V	Nernstspannung
E_{00}	V	Nernstspannung bei Standardbedingungen
E_A	$J \cdot mol^{-1}$	Aktivierungsenergie
E_{th}	V	Thermoneutrale Spannung
G^0	$J \cdot mol^{-1}$	Gibb'sche Reaktionsenthalpie
H^0	$J \cdot mol^{-1}$	Reaktionsenthalpie
H_o	$kWh \cdot kg^{-1}$	Oberer Heizwert
H_u	$kWh \cdot kg^{-1}$	Unterer Heizwert
\dot{Q}	W	Wärmestrom
S^0	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	Entropie
\dot{V}	$m^3 \cdot s^{-1}$	Volumenstrom
c_0	$mol \cdot L^{-1}$	Referenzkonzentration
c_p	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität
i_0	$A \cdot g_{lr}^{-1}, A \cdot cm^{-2}$	Austauschstromdichte
\dot{m}	$kg \cdot s^{-1}$	Massenstrom
\dot{n}	$mol \cdot s^{-1}$	Stoffstrom
n_d		H_2O – Diffusionsfaktor
h	$J \cdot kg^{-1}$	Spezifische Enthalpie
A	m^2	Fläche
C	$J \cdot K^{-1}$	Thermische Kapazität
C	F	Kapazität
E	V	Spannung
F	$C \cdot mol^{-1}$	Faraday – Konstante
L	H	Induktivität
P	W	Leistung

Symbol	Einheit	Bezeichnung
Q	J	Wärme
Q	e	Ladung
R	Ω	Widerstand
S		Stoff in Reaktionsgleichung
T	$^{\circ}C, K$	Temperatur
V	l, m^3	Volumen
Z	Ω	Impedanz
a	Bq	Aktivität
b	$mV dec^{-1}$	Tafel steigung
c	$mol s^{-1}$	Konzentration
i	$A g_{Ir}^{-1}, Acm^{-2}$	Stromdichte
j		Imaginärteil
j	$A g_{Ir}^{-1}, Acm^{-2}$	Stromdichte
m	kg	Masse
n		Anzahl
n	mol	Stoffmenge
p	bar, Pa	Druck
r	Ωcm^2	Spezifischer Widerstand
z		Elektronenanzahl
α		Transferkoeffizient
α	$0 - 1$	Faktor
δ	$m, \mu m$	Dicke
ε	$\%$	Effizienz
ε		
η	V	Überspannung
ρ	$kg m^{-3}$	Dichte
σ	$S m^{-1}$	Leitfähigkeit
σ	$mol m^{-2} s^{-1}$	Transportparameter
T		Tortuosität
ω	s^{-1}	Kreisfrequenz

<i>Index</i>	
Index	Bezeichnung
0	Initialbedingungen
act	Activation
ad	Adsorption
an	Anode
cat	Cathode
cell	Zellen
ch	Kanäle
CPE	Constant Phase Element
D	Durchtritt
e	Electric
eff	Effektiv
El	Elektrisch
El	Electrode
F	Faraday
gen	Quelle
HHV	Higher Heating Value
i	Spezies
id	Ideal
in	Eingehend
int	Intrinsisch
Kat	Katalysator
LHV	Lower Heating Value
loss	Verlust
M	Masse
m	Membrane
m	Membran
mass	Mass
Naf	Nafion
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion
out	Ausgehend
re	Real
ref	Referenz
w	Water
X	Variabel
Zelle	Zelle
Ω	Ohm

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Tafel'schen Geraden	5
Abbildung 2: Funktionsschema PEM-Elektrolyse	9
Abbildung 3: Membran-Elektroden-Einheit (MEA) © Greenerity.....	11
Abbildung 4: Molekülstruktur der Ionomere Nafion® (links) und Aquivion® (rechts) [78]	15
Abbildung 5: Anzahl der Publikationen über MPL für Brennstoffzellen; Quelle: ISI Web of Knowledge	20
Abbildung 6: Schematisches PEM-Elektrolyse Flussdiagramm	23
Abbildung 7: Schema der: a) potentiodynamischen Korrosionsmessung, b) zykelvoltammetrischen Materialcharakterisierung, c) Kinetik der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER).....	28
Abbildung 8: Dreielektrodenanordnung mit einer Arbeitselektrode (WE), einer Gegenelektrode (GE) und einer Referenzelektrode (RE).....	29
Abbildung 9: Schema der U-I-Kennlinie eines PEM-Wasserelektrolyseurs	30
Abbildung 10: a) Schematische Darstellung der Funktionsweise einer elektrochemischen Impedanzspektroskopie, b) Elektrisches Ersatzschaltbild der einzelnen Prozesse, c) Nyquist-Auftragung der EIS und die frequenzabhängige Zuordnung des Ersatzschaltbilds	31
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Vorcharakterisierungszelle	33
Abbildung 12: Hylyzerabbildung; a) Stack und b) System mit Verfahrenstechnik (links) und Umrichter (rechts) .	35
Abbildung 13: Prinzip des Gleichstrom-Plasma-Spritzverfahrens [154]	36
Abbildung 14: Prinzip der nasschemischen Katalysatorsynthese	37
Abbildung 15: Kontaktwiderstandsmessung: a) Probenplättchen, b) Bipolarplatte	42
Abbildung 16: a) SEM-Übersichtsbild der beschichteten Nb/Ti/VA-Probenplättchen; b) Vergrößerung des Schnittbilds hin auf die Nb-Beschichtung; c) XRD-Spektrum der Nb/Ti-Beschichtung	45
Abbildung 17: Anpressdruckabhängige Kontaktwiderstandsmessungen der Proben Ti/VA, Nb/VA, Nb/Ti, Nb/Ti/VA und Pt/Ti/VA.....	47
Abbildung 18: a) 6-stündige chronoamperometrische Messung bei 2 V vs. RHE, 65 °C und in O ₂ -gesättigter 0,5 molarer H ₂ SO ₄ -Lösung der Probenplättchen Ti/VA, Nb/Ti/VA und Nb/Ti; im Insert dieselbe Messung für Nb/VA mit angepasster Skala; b) Potentiodynamische Messung vor und c) nach dem AST unter denselben Bedingungen und einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 1 mV s ⁻¹	48
Abbildung 19: REM-Aufnahmen nach dem AST der Proben Nb/Ti/VA; a) niedrige Vergrößerung und b) hohe Vergrößerung, c) Nb/Ti und d) Nb/VA.....	51
Abbildung 20: links: Topografische AFM-Messungen; rechts: Quantitative Leitfähigkeitsmessung durch eine PtI _r - AFM-Spitze der Proben Nb/VA (a und b) und Nb/Ti/VA vor (c und d) und nach (e und f) dem AST	52
Abbildung 21: XPS-Tiefenprofile von Nb/Ti/VA; a) Änderung der Peak-Fläche von Nb3d und Ti2p über Ar+ Ionendosis; b) Niob-Zusammensetzung über Ionendosis (Insert: exemplarische Analyse der Zusammensetzung bei der Ionendosis von 0,05 mC cm ⁻²) und c) Ti2p-Spektrum der Probe bei einer Ionendosis von ~7-8 mC cm ⁻² vor und nach AST.....	53

Abbildung 22: Tiefenprofile vor (a) und nach (b) dem AST der Probe Nb/Ti/VA mit Aufschlüsselung der Spezies und c) graphische Darstellung des Metall/Oxid-Verhältnisses und die prozentuale relative Dicke der Oxidschicht	54
Abbildung 23: a) U-I-Kennlinien der Zellen 1-8 mit der Zusammenstellung aus Tabelle 2 bei 39 °C und $4 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ nach der Initialisierung und vor dem Langzeittest; b) EIS-Messdaten (Zeichen) und Simulation (Striche) bei konstantem Strom von 20 A, 3 A Amplitude und 26,5 °C.....	56
Abbildung 24: Langzeittest über 1000 h bei 1 A cm^{-2} , 39 °C und 7 bar	57
Abbildung 25: a) U-I-Kennlinien der Zellen 1-8 mit der Zusammenstellung aus Tabelle 1 bei 39 °C und $4 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ nach 1000 h Langzeittest; b) EIS-Messdaten (Zeichen) und Anpassung (Striche) bei konstantem Strom von 20 A, 3 A Amplitude.....	58
Abbildung 26: REM-Aufnahmen der Proben Nb/Ti/VA (a, b, c), Pt/Ti/VA (d, e) und Ti/VA (f und g) nach 1000 h Langzeittest; Links Detailabbildung der Anode und rechts der Kathode.....	59
Abbildung 27: ICR-Messungen der Bipolarplatten Nb/Ti/VA, Pt/Ti/VA und Ti/VA nach 1000 h Langzeitstabilitätsmessung. Oberflächen wurden poliert, um den Einfluss der Oberflächenoxide auf den Kontaktwiderstand zu detektieren.	61
Abbildung 28: Schematische Zellkonfigurationen	66
Abbildung 29: a) Schematische Darstellung der MPL auf einem Standardstromkollektor, b) REM-Querschnittsaufnahme einer exemplarischen MPL auf gesintertem Titan mit 8 und c) mit 2 Beschichtungsdurchgängen	69
Abbildung 30: a) U-I-Kennlinien der Zellen mit und ohne MPL auf dem anodenseitigen Stromkollektor bis 2 A cm^{-2} , $\Delta i = 4,2 \text{ A cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und im Insert der dazugehörige Nyquistplot bei $0,4 \text{ A cm}^{-2}$; b) stellt das dazugehörige Ersatzschaltbild für die Modellierung der EIS dar und c) und d) sind die Nyquist- Auftragungen der Messungen ohne und mit MPL bei Stromdichten von 0,08, 0,2, 0,4, 0,8 und $1,2 \text{ A cm}^{-2}$. Linien symbolisieren die Simulation nach b) und die Zeichen die Messungen.	70
Abbildung 31: a) bis d) zeigt die quantitative Auftragung der einzelnen modellierten Widerstände R1 bis R4 über die Stromdichte. e) stellt die U-I-Kennlinien bis 6 A cm^{-2} , $\Delta i = 4,2 \text{ A cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, Abschaltspannung 3,1 V und ca. 85 °C dar.	72
Abbildung 32: REM-Aufnahmen der porösen Schichten 16S a), 32S b), 16L+8S c) und 32L+8S d)	74
Abbildung 33: CT-Vermessung der Referenzprobe aus gesintertem Titan von GKN a), und der Proben 32L+8S b), 32S c), 16L+8S d), 16S e) sowie die Porengrößenanalyse aller Proben über den Querschnitt.....	76
Abbildung 34: 3D-Rekonstruktion der CT-Bilder aller vermessenen Stromkollektoren	77
Abbildung 35: Porosität in % (links) und Porenradius der vermessenen Proben in μm (rechts).....	78
Abbildung 36: a) Gemittelte U-I-Kennlinien der vermessenen Proben bei 38 °C, unter Umgebungsdruck und einem Δi von $4 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; b) die resultierende Auswertung der Zellspannung bei 2 A cm^{-2} mit Fehlerbalken sowie die Nyquist-Auftragung repräsentativer EIS-Messungen bei 38 °C, konstanter spezifischer Stromstärke von 0,25 und 1 A cm^{-2} in c) bzw. d), einer Amplitude von 50 bzw. 100 mA und Frequenzen zwischen 15 kHz und 100 MHz	81

Abbildung 37: U-I-Kennlinien der Messungen mit Konfiguration 2 bei 80 °C, Umgebungsdruck und einem Δi von $4 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und im Insert die dazugehörigen EIS als Nyquist-Auftragung bei einer spezifischen Stromstärke von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, 2 A Amplitude, 80 °C und Frequenzen zwischen 100 kHz und 100 mHz 82

Abbildung 38: Hypothese zur Wasser- und Gasverteilung durch den Stromkollektor..... 83

Abbildung 39: a) Kapillardruckkurven der Proben 16S, 32S, 16L+8S, 32L+8S und gesintertes Titan für zu verdrängendes Wasser durch Gas von der Elektrode zur Bipolarplatte und b) für zu verdrängendes Gas durch Wasser von der Bipolarplatte zur Elektrode; f) die Tortuosität (gefüllt) und der Blasendruck (leer). 85

Abbildung 40: XP-Spektren und die Analyse von Ir-nano 99,8 und Ir-black: a) und b) stellen das Tiefenprofil der Ir4f-Analyse über die Abtragszeit dar, c) und d), die für Ir-black. 97

Abbildung 41: XP-Spektren vor und nach dem Oxidationsprotokoll für a) Ir-black und b) Ir-nano 99,8. Der Katalysator wurde in Form einer Elektrodenschicht (Tinte 1) auf einer Goldelektrode vermessen. 98

Abbildung 42: a) und b) zeigt das XRD-Spektrum über den Reflexionswinkel für Ir-nano 99,8 und Ir-black. Die rautenförmigen Punkte induzieren die Peaks für IrCl_3 99

Abbildung 43: REM-Aufnahmen der Sekundär- (SE) und Rückstreuielektronen (RE) der Katalysatoren: a) SE Ir-black; b) RE Ir-black; c) SE Ir-nano H_2O ; d) RE Ir-nano 91,5; e) RE Ir-nano 99,5\CTAB; f) RE Ir-nano 99,5; g) RE Ir-nano 99,8; h) RE Ir-nano 99,8-P; i) SE Ir-nano 99,8-P..... 101

Abbildung 44: TEM-Abbildungen der Proben a) Ir-black, b) Ir-nano H_2O , c) Ir-nano 91,5, d) Ir-nano 99,5\CTAB, e) Ir-nano 99,5, f) Ir-nano 99,8, g) Ir-nano 99,8-P, h) Detailaufnahme Ir-nano 99,8-P und i) Partikelgrößenverteilung von Ir-nano 99,8-P..... 102

Abbildung 45: HRTEM von Ir-nano 99,8 a) und c), sowie von Ir-black in b) und d) 103

Abbildung 46: a) Strom-Spannungskennlinie aller synthetisierter Katalysatortypen und Ir-black von 1 bis 1,6 V vs. RHE, Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 6 mV s^{-1} in Ar-gesättigter 0,5 molarer H_2SO_4 -Lösung und 25 °C; b) Massenspezifische Aktivität in $\text{A g}^{-1}_{\text{Ir}}$ bei 1,51 V vs. RHE und 25 °C (links) und das Ir/Cl-Massenverhältnis der synthetisierten Katalysatoren (rechts) 105

Abbildung 47: a) Tafelauftragung aller synthetisierten Katalysatortypen und Ir-black der Kennlinien aus Abbildung 46 zwischen der Überspannung von 0,19 und 0,29 V; b) Die logarithmisch aufgetragene Stromantwort der positiv steigenden Spannungsänderung zur Analyse des Startpotentials der OER 106

Abbildung 48: a) Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte sowie errechnete Aktivierungsenergien und b) Temperaturabhängigkeit der Tafelsteigung (links) und Alpha (rechts) für Ir-black und Ir-nano 99,8 mit Tinte 1 109

Abbildung 49: Materialcharakterisierung durch die Auftragung von CV 3 aus Tabelle 8 für alle Katalysatorsynthesen und Ir-black von 0,4 - 1,4 V vs. RHE 111

Abbildung 50: a) TOF der Katalysatoren normiert über die aktiven Zentren, berechnet durch die Ladung unter dem Oxidationspeak Ir^{III} zu Ir^{IV} und b) Vergleich zwischen Aktivität und Doppelschichtkapazität zwischen 1,26 und 1,3 V vs. RHE..... 112

Abbildung 51: a) CV der In-situ vermessenen MEA, b) NAP-XP-Spektren, c) prozentuales Verhältnis der Oxidationsstufen über die Zellspannung und d) Schema der Ir-nano Partikel in Abhängigkeit des Potentials... 114

Abbildung 52: Potentiostatische Zellmessung der Anodenkatalysatoren (1 mg cm^{-2}) Ir-nano 99,8 und Ir-black in einer 25 cm^2 Zelle auf Nafion N212 CS bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Spannungsänderungsgeschwindigkeit ist 5 mV s^{-1} . Insert: EIS bei $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ von $100 \text{ kHz} - 50 \text{ mHz}$ und $80 \text{ }^\circ\text{C}$	117
Abbildung 53: Galvanostatische U-I-Kennlinien von 0 bis 2 A cm^{-2} , $4,2 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ Stromänderungsgeschwindigkeit bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und Umgebungsdruck; Insert: Langzeittest bei 2 A cm^{-2} , $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und Umgebungsdruck von Ir-nano 99,8 über mehr als 100 h	118
Abbildung 54: Schematische Darstellung der Degradationsprotokolle der Stacks I, II und III.....	123
Abbildung 55: Systemcharakterisierungsprotokoll	126
Abbildung 56: a) Ersatzschaltbild zur Analyse der elektrochemischen Impedanzspektroskopie; b) exemplarische EIS-Messungen verschiedener Stromdichten; c) die schematische Darstellung der analysierten Überspannungen	127
Abbildung 57: Flussdiagramm des verwendeten Modells.....	129
Abbildung 58: Schema der relevanten Systemkomponenten des thermischen Stack-Modells sowie der Wärmeströme	135
Abbildung 59: a) Stromdichte; b) Stack-Spannung; c) elektrische Eingangsleitung des Messprotokolls für Stack I; d) exemplarische Darstellung des dynamischen Protokolls	140
Abbildung 60: Systemcharakterisierung nach Abbildung 55; a) Stromdichtenprotokoll; b) Spannungsantwort; c) Temperaturantwort; d) Druckantwort der Kathodenseite	141
Abbildung 61: a) temperaturabhängige U-I-Kennlinien der Zellen 1 und 8 mit steigender Abtastrate und b) fallender Abtastrate und c) Spannungs-Temperaturverläufe	143
Abbildung 62: a) Stack-Charakterisierung durch Kennlinien; b) EIS bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0,25 \text{ A cm}^{-2}$	144
Abbildung 63: Auswertung der temperaturkorrigierten Zellspannung bei $1,25 \text{ A cm}^{-2}$ über die Zeit der Zellen 1 und 8	145
Abbildung 64: Protokoll des zweiten Stacks; a) Stromdichte, b) resultierende Stackspannung.....	147
Abbildung 65: Exemplarisches Charakterisierungsprotokoll: a) U-I-Kennlinien bis 4 A cm^{-2} und das dazugehörige Temperaturprofil; b) die entsprechenden EIS-Messungen als Nyquist-Diagramm bei $29 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0,25 \text{ A cm}^{-2}$; c) Auswertung des Durchtrittswiderstands aller Zellen	148
Abbildung 66: Darstellung der Zellspannungen: a) bei $0,25 \text{ A cm}^{-2}$; b) bei 2 A cm^{-2}	149
Abbildung 67: a) U-I-Kennlinienmessung durch den Hylyzer bis 2 A cm^{-2} der Zelle 7; b) Stromspannungsauftragung der EIS-Messungen bis $0,33 \text{ A cm}^{-2}$ der Zelle 7; c) stromabhängige Durchtritts-Überspannung der Zelle 7; d) ohmsche Überspannung beziehungsweise Widerstand der Zelle 7	150
Abbildung 68: b) und d) REM-Aufnahmen der Zelle 7 nach dem Betriebsprotokoll, e) REM-Aufnahmen der Zelle 8 nach dem Betriebsprotokoll, a) und c) Aufnahmen der unbenutzten MEA.....	152
Abbildung 69: Relative Leitfähigkeit der Elektroden vor und nach dem Betrieb im Schnitt durch die Elektrode. Hell entspricht einer guten elektronischen Leitfähigkeit, dunkel einer schlechten. Oben die Elektrode der Anodenseite, unten die der Kathodenseite einer unbenutzten MEA (a und d), der MEA der Zelle 7 (b und e) und der MEA der Zelle 8 (c und f)	153
Abbildung 70: a) Stromdichtenprotokoll, b) resultierende Spannung, c) Systemcharakterisierungsprotokoll, d) und e) U-I-Kennlinien bis 2 bzw. 4 A cm^{-2} und f) exemplarisches Nyquist-Diagramm der EIS-Messungen	155

Abbildung 71: a) Zeitlich diskreditierte Auftragung der Zellspannung bei $0,25 \text{ A cm}^{-2}$; b), c) und d) Auftragung der einzelnen Widerstände des Ersatzschaltbildes aus Abbildung 56.....	156
Abbildung 72: F-Analyse des Ionenaustauschharzes über die Zeit sowie die berechnete F-Verlustrate	157
Abbildung 73: Auftragung der einzelnen Teilwiderstände sowie der Zellspannung a) gegenüber der Stromdichte, b) gegenüber der Temperatur; c) Überspannungsauftragung gegenüber der Stromdichte zu zwei unterschiedlichen Temperaturen, d) gemessene Gesamtzellspannung und Simulation	160
Abbildung 74: a) zeit- und stromdichtenabhängige Simulationsfunktion für die Leitfähigkeit σ , b) die resultierende Änderung des ohmschen Widerstands über die Stromdichte, c) die resultierende Änderung des ohmschen Widerstands über die Zeit, d) die Änderung der intrinsischen Referenz- Aktivitätsparameter.....	161
Abbildung 75: Gemessene und simulierte U-I-Kennlinien des Stacks III zu T1, T2 und T4 sowie die EIS-Messungen, die als Datenbasis zur Simulation verwendet wurden.	162
Abbildung 76: Gemessenes und simuliertes Systemcharakterisierungsprotokoll vor und nach dem AST für Stack III	164
Abbildung A 1: a) topographische Vermessung der Nb-Oberfläche; b) Vergrößerung der Abbildung aus a)	189
Abbildung A 2: Erste Sekunden des Aktivierungsprotokolls für Zelle 7 und 8.....	190
Abbildung A 3: U-I-Kennlinie des Proton-Stacks bei $65 \text{ }^\circ\text{C}$ und Umgebungsdruck.....	191
Abbildung A 4: Vom Hersteller GKN bereitgestellte Porengrößenverteilung des Sintermetalls.....	192
Abbildung A 5: Schematische Darstellung der Auswertungsoptionen der Porengrößen am Rand	193
Abbildung A 6: CT-Messungen der GKN Sintermetalle mit und ohne MPL. Messmethode siehe Kap. 5.1.3.	193
Abbildung A 7: Mercury intrusion Messungen für alle Proben (Pascal 140/240, Thermo Scientific) bis 200 MPa	194
Abbildung A 8: a) im Labor unter den Bedingungen aus Kap. 0 und der Tinte 1 vermessene kommerzielle Katalysatoren Ir/TiO ₂ und Ir-black von UmiCore sowie IrO ₂ von Sigma Aldrich; b) Polarisationskurven des Referenzkatalysators Ir-nano 99,8 im Vergleich mit dem thermisch zum thermisch oxidierten IrO ₂ in der Rutilen-Phase, Ir-nano 99,8 TT, unter den gegebenen Messbedingungen und der Tinte 2	195
Abbildung A 9: a) REM-Aufnahme einer Ir-nano 99,8-Elektrode, b) die dazugehörige Partikelgrößenverteilung, c) Strommessungen durch AFM und die für die gekennzeichneten Stellen durchgeführten Strom-Spannungskurven; e) bis f) dieselben Messungen für Ir-black. Auf einer GC-Elektrode wurden $4 \mu\text{L}$ der Tinte 1 verteilt und vor der Messung in N ₂ -Atmosphäre getrocknet.	197
Abbildung A 10: GC-Elektrode mit der Tinte 1 vor (links) und nach (rechts) der elektrochemischen Vermessung aus Tabelle 8. Die darunter befindlichen Tabellen stellen die Elementaranalyse durch EDX dar.....	198
Abbildung A 11: Schematische Darstellung der Integration der Ladung unter den Ir ^{III/IV} - Peaks von Ir-black und Ir-nano	199
Abbildung A12: a) Ir-Fractionen Ir, b) Ir ^{III} und c) Ir ^{IV} gegenüber der Spannung bei Photoelektronen-Energien von 460 eV (schwarz), 595 eV (rot) und 1080 eV (grün)	201

Abbildung A 13: a) REM Aufnahme des Querschnitts einer ungenutzten MEA, b) post mortem Abbildung nach dem Protokoll von Stack I, c) anoden- und d) kathodenseitige Elektrode; e) Dickenanalyse ungenutzter MEAs und der MEAs der Zellen 2 und 6 des Stack I mit reduzierter beziehungsweise Standard-Beladung 202

Abbildung A 14: a) Spannungs- b) Druck- und c) Temperaturantwort des Stromdichten-Blockprofils (rechte y-Achse)..... 203

Abbildung A 15: EIS-Analyse des Stacks II für a) R1, b) R2, c) R3 und d) der Durchtritts -Überspannung 204

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kenn- und Leistungsdaten aktueller PEM-Elektrolysesysteme 24

Tabelle 2: Stackzusammenstellung für Beschichtungstests 44

Tabelle 3: Berechnete materialcharakteristische Strukturparameter von Niob und Titan des Probenplättchens Nb/Ti/VA und Platin des Probenplättchens Pt/Ti/VA zum Vergleich 46

Tabelle 4: Korrosionsstrom und Korrosionsspannung der Proben Nb/Ti/VA, Nb/Ti, Nb/VA und Ti/VA 49

Tabelle 5: Elementanalyse der XPS-Messungen des Ionenaustauschharzes vor und nach dem Langzeittest..... 60

Tabelle 6: Zusammenstellung der Beschichtungsparameter und der verwendeten Partikelgrößen..... 64

Tabelle 7: Abweichungen der verschiedenen synthetisierten Katalysatoren zur Zusammensetzung der Referenzsynthese 90

Tabelle 8: CV-Parameter für OER-Katalysatorvermessung 95

Tabelle 9: Durch Rietveld-Analyse gewonnene Strukturparameter der Referenzsynthese und Ir-black 98

Tabelle 10: Elektrochemische Parameter 107

Tabelle 11: Zellkonfiguration Stack I und III 122

Tabelle 12: Zellkonfiguration Stack II 123

Tabelle 13: Ausführungen zu den Wärmeströmen 137

Tabelle 14: Auswertung der Durchtritts-Überspannung zu den Zeitpunkten T1, T2 und T3 sowie eine Referenzmessung durch RDE..... 151

Tabelle 15: Zusammenfassung der REM-Dickenauswertung sowie der Leitfähigkeitsmessungen durch AFM... 152

Tabelle 16: Literatur zu Bindungsenergien für Ir und seinen Oxidstufen 200

Tabelle 17: Empirische Simulationsparameter..... 205

Publikationen

Die Arbeit wurde zwischen April 2014 und Mai 2017 am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt im Institut für Technische Thermodynamik in der Abteilung für Elektrochemische Energietechnik, Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart bearbeitet. In diesem Zuge konnten Ergebnisse und Teile der vorliegenden Arbeit bereits in referierten wissenschaftlichen Journalen publiziert werden. Eine Sammlung dieser Publikationen ist nachfolgend aufgestellt:

Referierte Artikel in Fachzeitschriften

- P. Lettenmeier, S. Kolb, N. Sata, A. Fallisch, L. Zielke, S. Thiele, A. S. Gago, K. A. Friedrich, Comprehensive investigation of novel pore-graded gas diffusion layers for high-performance and cost-effective proton exchange membrane electrolyzers. *Energy Environ. Sci.* 10, (2017) 2521-2533. doi: 10.1039/C7EE01240C
- L. Wang, V.A. Saveleva, S. Zafeiratos, E.R. Savinova, P. Lettenmeier, P. Gazdzicki, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Highly active anode electrocatalysts derived from electrochemical leaching of Ru from metallic Ir_{0.7}Ru_{0.3} for proton exchange membrane electrolyzers, *Nano Energy*. 34 (2017) 385–391. doi:10.1016/j.nanoen.2017.02.045.
- P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, B. Saruhan, O. Freitag, P. Gazdzicki, T. Morawietz, R. Hiesgen, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Low-Cost and Durable Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers, *Sci. Rep.* 7 (2017) 44035. doi:10.1038/srep44035.
- P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, F. Burggraf, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Coated Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F3119–F3124. doi:10.1149/2.0141611jes.
- P. Lettenmeier, S. Kolb, F. Burggraf, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Towards developing a backing layer for proton exchange membrane electrolyzers, *J. Power Sources*. 311 (2016) 153–158. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.01.100.
- P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, S. Helmly, T. Morawietz, R. Hiesgen, S. Kolb, F. Burggraf, J. Kallo, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Durable Membrane Electrode Assemblies for Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating at High Current Densities, *Electrochim. Acta.* 210 (2016) 502–511. doi:10.1016/j.electacta.2016.04.164.
- A.S. Gago, S.A. Ansar, B. Saruhan, U. Schulz, P. Lettenmeier, N.A. Cañas, P. Gazdzicki, T. Morawietz, R. Hiesgen, J. Arnold, K.A. Friedrich, Protective coatings on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers, *J. Power Sources*. 307 (2016) 815–825. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.071.
- P. Lettenmeier, L. Wang, U. Golla-Schindler, P. Gazdzicki, N.A. Cañas, M. Handl, R. Hiesgen, S.S. Hosseiny, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Nanosized IrO_x-Ir Catalyst with Relevant Activity for Anodes of Proton Exchange Membrane Electrolysis Produced by a Cost-Effective Procedure,

Angew. Chemie - Int. Ed. 55 (2016) 742–746. doi:10.1002/anie.201507626.

L. Wang, P. Lettenmeier, U. Golla-Schindler, P. Gazdzicki, N.A. Cañas, T. Morawietz, R. Hiesgen, S.S. Hosseiny, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Nanostructured Ir-supported on Ti_4O_7 as a cost-effective anode for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 4487–4495. doi:10.1039/C5CP05296C.

Vorträge und Poster für Konferenzen

P. Lettenmeier, A.S. Ansar, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Protective coatings for low-cost bipolar plates and current collectors of proton exchange membrane electrolyzers, in: 1st Int. Conf. Electrolysis, 13-15 June 2017, Copenhagen, Denmark.

P. Lettenmeier, S.S. Hosseiny, V.A. Saveleva, A.S. Gago, E.R. Savinova, K.A. Friedrich, Synthesis and Characterization of Highly Active Ir Nanoparticles for Oxygen Evolution Reaction in Acid Media, in: 1st Int. Conf. Electrolysis, 13-15 June 2017, Copenhagen, Denmark.

P. Lettenmeier, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Degradation mechanisms of PEM electrolyzer MEAs operating at high current densities, in: 1st Int. Conf. Electrolysis, 13-15 June 2017, Copenhagen, Denmark.

M. Carmo, G. Bender, T. Smolinka, A.S. Gago, N. Danilovic, M. Müller, F. Ganci, S.M. Alia, A. Fallisch, P. Lettenmeier, K.A. Friedrich, K.E. Ayers, B.S. Pivovar, J. Mergel, D. Stolten, (Invited) Benchmarking and Round Robin Testing for Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis, in: Meet. Abstr., The Electrochemical Society, 2017: pp. 1680–1680. <http://ma.ecsdl.org/content/MA2017-01/35/1680.short> (accessed May 30, 2017).

A. Gago, P. Lettenmeier, L. Wang, A. Friedrich, Materials for low-cost components of proton exchange membrane water electrolyzers, in: 1. Work. Der SVI-Topics 2 4 Potenziale Neuer Hoch- Und Niedertemperaturmaterialien, 27.-28. Sept. 2016, FZJ Jülich, Germany, 2016.

A. Gago, P. Lettenmeier, L. Wang, A. Friedrich, Nanosized OER Catalysts with Superior Activity for Anodes of PEM Electrolysis Produced by a Cost-Effective Procedure, in: ISE 18 Th Top. Meet. "Oxygen Electrocatal. Chem. Energy Convers. Storage Technol. 8 - 11 March 2016, Gwangju, South Korea, 2016.

A. Gago, P. Lettenmeier, L. Wang, A. Friedrich, Nanosized OER Catalysts with Superior Activity for Anodes of PEM Electrolysis Produced by a Cost-Effective Procedure, in: 229th ECS Meet. 2016, 29 May - 2 June 2016, 2016: p. San Diego, USA.

A. Gago, P. Lettenmeier, L. Wang, S. Kolb, F. Burggraf, A. Friedrich, Novel Components for PEM Electrolysis: Status and Challenges, in: 229th ECS Meet. 2016, 29 May - 2 June 2016, San Diego, USA, 2016.

P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, A. Gago, A. Friedrich, Durable Membrane Electrode

Assemblies for Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating at High Current Densities, in: 229th ECS Meet. 2016, 29 May - 2 June 2016, San Diego, USA, 2016.

- L. Wang, V.A. Saveleva, S. Zafeiratos, E.R. Savinova, P. Lettenmeier, P. Gazdzicki, A. Gago, K.A. Friedrich, Activity and Degradation Mechanism of Electrochemically Oxidized Ir_xRu_{1-x}O_y Anodes of Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzers, in: 67th Annu. Meet. Int. Soc. Electrochem. 21-26 Aug 2016, the Hague, the Netherlands, 2016.
- L. Wang, P. Lettenmeier, A. Gago, K.A. Friedrich, Technical Electrocatalysis for Oxygen Reaction: Addressing the Challenges of High Activity, Stability and Cost Effectiveness, in: Work. "Advances Electrochem. 13.11.2015, Strasbourg, Frankreich.
- P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, A. Gago, K.A. Friedrich, Durable MEAs for PEM electrolyser systems operating at high current densities, in: ISE 66th Annu. Meet. 04.-09. Okt. 2015, Taipei, Taiwan.
- P. Lettenmeier, S.S. Hosseiny, L. Wang, A. Gago, K.A. Friedrich, Synthesis and Characterization of Highly Active IrO_x-Ir Nanoparticles for Oxygen Evolution Reaction in Acid Media, in: ISE 66th Annu. Meet. 04.-09. Okt. 2015, Taipei, Taiwan.
- A. Gago, P. Lettenmeier, L. Wang, S. Kolb, F. Burggraf, K.A. Friedrich, Power-to-Hydrogen: Potential and Future Improvements, in: 10th Conf. Sustain. Dev. Energy, Water Environ. Syst. 28. Sept. - 2. Okt. 2015, Dubrovnik, Kroatien.
- A.S. Gago, L. Wang, P. Lettenmeier, F.K. A., Iridium nanoparticles supported on Ti₄O₇ as cost effective anode for proton exchange membrane (PEM) water electrolysis, in: Electrolysis Fuel Cell Discuss. 13-16. Sept. 2015, Montpellier, France.
- V.A. Saveleva, P. Lettenmeier, L. Wang, A.S. Gago, K.A. Friedrich, J.-J. Gallet, F. Bournel, S. Zafeiratos, E.R. Savinova, Surface composition of Ir anode as revealed from in-situ NAP-XPS, in: Journées Surfaces Interfaces, 25-27 January 2017, Rennes, France.

Patente und Patentanmeldungen

- P. Lettenmeier, A. Gago, S.S. Hosseiny, K.A. Friedrich, Dünne Ionenleiter-Elektroden-Einheiten mit reduziertem H₂-crossover für eine elektrochemische Zelle. Gebrauchsmusteranmeldung Nr. 20 2015 106 071.8 in Deutschland. Angemeldet am 17. Nov. 2015.
- P. Lettenmeier, A. Gago, A. Friedrich, A. Syed, Neues Interkonnektor-Design für PEM Elektrolyse, 3D gedruckte Bipolarplatten/Stromkollektor Einheit. Patentanmeldung Nr. 10 2016 106 262.6 in Deutschland. Angemeldet am 06. April 2016.
- S.S. Hosseiny, P. Lettenmeier, S.A. Gago, A. Friedrich, Apparatur zur Abgasbehandlung von Verbrennungsmotoren mittels Wasserelektrolyse (AquaDeNO_x). Patentanmeldung Nr. 10 2017 103 923.6 in Deutschland. Angemeldet am 24. Februar 2017.

Magazin- und Buchartikel, Konferenzschriften und Studien

- P. Lettenmeier, J. Majchel, L. Wang, A.S. Gago, K. a. Friedrich, Electrochemical Analysis of Synthesized Iridium Nanoparticles for Oxygen Evolution Reaction in Acid Medium, ECS Trans. 72 (2016) 1–9. doi:10.1149/07223.0001ecst.
- P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, F. Burggraf, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating Dynamically at High Current Densities, ECS Trans. 72 (2016) 11–21. doi:10.1149/07223.0011ecst.
- K.A. Friedrich, Studie über die Planung einer Demonstrationsanlage zur Wasserstoff - Kraftstoffgewinnung durch Elektrolyse mit Zwischenspeicherung in Salzkavernen unter Druck, BMWi, 2015.
- B. Haubner, B. Pitschak, A. Bayer, A. Gago, P. Lettenmeier, V. Christoph, T. Smolinka, Wie kommen Wind und Sonne ins Gasnetz?, Dvgw. 3 (2017) 12–16. <http://www.ask-eu.de/Artikel/29014/Wie-kommen-Wind-und-Sonne-ins-Gasnetz.htm>.
- P. Lettenmeier, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Protective coatings for low-cost bipolar plates and current collectors of proton exchange membrane electrolyzers for large scale energy storage from renewables, in: New Technol. Prot. Coatings, InTech, 2017.

Auszeichnung

- f-cell award Silber des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg und der Wirtschaftsförderung Region Stuttgart GmbH 2016.

Danksagung

Allen voran möchte ich meinem Doktorvater Prof. Andreas Friedrich für die Möglichkeit danken, meine Dissertation über ein solch ausgesprochen interessantes und weitläufiges Thema verfassen zu dürfen. Ich bedanke mich auch herzlich für die intensive Unterstützung und die fruchtbaren Gespräche, die im Laufe des Promotionsverfahrens mit ihm möglich waren.

Vielen Dank auch an Prof. Thomas Turek für die Zweitberichterstattung.

Besonders möchte ich mich aber auch bei meinem Betreuer Herrn Dr. Aldo Gago bedanken, dessen Betreuung und Inspiration der vorliegenden Arbeit ein „Booster“ war und einen großen Teil zur Verwirklichung dieser Dissertation beigetragen hat.

Auch will ich mich bei all meinen Kollegen bedanken, ohne deren Unterstützung ein effizientes Bearbeiten nicht möglich gewesen wäre. Den Kollegen Fabian Burggraf, Li Wang, Schwan Hosseiny und Svenja Kolb danke ich für eine herzliche Aufnahme im Team und dafür, dass sie mir stets den Rücken freigehalten haben. Pawel Gazdzicki und Indro Biswas danke ich für die tatkräftige Unterstützung am XPS sowie Oliver Freitag und Natalia Cañas für Arbeiten am XRD. Bei Ina Plock und Stefan Helmly für die Durchführung der REM-Arbeiten sowie bei Tobias Morawietz, Michael Handl und Prof. Renate Hiesgen für die fruchtbaren Arbeiten am AFM. Vikoriia Saveleva und Prof. Elena Savinova danke ich für die Bereicherung durch NAP-XPS und meinen technischen Kollegen in der Werkstatt und besonders Jörg Bürkle, Werner Seybold wie auch Ingeborg Seybold für die tatkräftige Unterstützung. Norbert Wagner danke ich sehr für die stete Hilfsbereitschaft und Lehrstunden. Auch Anja Stützer danke ich für ihre Unterstützung.

Auch die Arbeiten meiner Studenten Pilar Valles Beltran, Karsten Reinwald, Svenja Kolb, Matteo Robino, Alessandro Peticchia und Jan Majchel schätze ich sehr! Es war mir eine Ehre.

Meine größte Hochachtung gilt meinen Eltern, deren Engagement und Einsatz mir den Weg bereitet haben, der mich bis hierher so sorgenfrei getragen hat.

Last but not least möchte ich auch meine Dankbarkeit meiner Familie und meinen Freunden zum Ausdruck bringen, ohne die ich nicht wäre, was ich bin! Ich bin froh, dass es euch gibt! Allen voran Theresa Mark, das wohl Beste was mir im Leben passiert ist.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten:

Name: **Philipp Lettenmeier**
 Geburtsdatum: 06.03.1988
 Geburtsort: Stuttgart
 Staatsangehörigkeit: deutsch

Berufserfahrung:

seit 04/2014: **Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)**, Institut für technische Thermodynamik, Abteilung elektrochemische Energietechnik

01/2015 – 12/2016: **Gründer und Mitgesellschafter der H2FLY GmbH**, Betreiber des weltweit einzigen emissionsfreien (Batterie – Brennstoffzellen Hybrid) Passagierflugzeugs HY4

10/2013 – 03/2014: **Siemens AG**, Hydrogen Development

02/2009 – 02/2012: **Siemens AG**, New Technologies, Marketing, Trade shows & Events

Ausbildung:

seit 04/2014: **Dissertation:** „Entwicklung und Integration von neuartigen Komponenten für Polymerelektrolytmembran- (PEM) Elektrolyseure“ bei Prof. K. A. Friedrich an der Universität Stuttgart

10/2011 -03/2014: **Master of Science** - Energieverfahrenstechnik an der Friedrich- Alexander- Universität Erlangen Nürnberg

09/2012 – 12/2012: **Auslandssemester** an der Åbo Akademi University in Turku, Finnland

10/2008 – 12/2011: **Bachelor of Science** - Energietechnik an der Universität Erlangen

09/1999 – 07/2008: **Besuch des Johann-Sebastian-Bach-Gymnasiums** in Windsbach

09/1999 – 09/2008: Mitglied im **Windsbacher Knabenchor**