

**Entwicklung und Charakterisierung von Elektroden für  
die Sauerstoffentwicklung in der alkalischen  
Wasserelektrolyse**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

**Matthias Koj**

aus Bielefeld

genehmigt von der

Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

27.11.2020

Dekan  
Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling

Vorsitzender der Promotionskommission  
Prof. Dr.-Ing. Christian Rembe

Betreuer  
Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Gutachter  
Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz

## **Kurzfassung**

Die alkalische Wasserelektrolyse (AEL) zur elektrochemischen Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff wird im industriellen Maßstab seit über 100 Jahren verwendet. Insbesondere im letzten Jahrzehnt ist die Wasserelektrolyse aufgrund des steigenden Anteils erneuerbarer Energien und der damit verbundenen Suche nach geeigneten Technologien zur Speicherung von großen Energiemengen wieder in den Fokus der Forschung gerückt. Ebenfalls von Bedeutung für die Renaissance der Wasserelektrolyse ist die vielfach diskutierte Dekarbonisierung der Wirtschaft und die damit verbundene Suche nach alternativen Energieträgern wie regenerativ erzeugtem Wasserstoff. Um die AEL für die zukünftigen Anwendungen im Bereich der Wasserstoffwirtschaft weiterzuentwickeln, sollten insbesondere die Geometrie der Elektrodenträger und Elektrodenherstellungsmethoden zur Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche sowie neuartige Elektrolyseurkonzepte untersucht und optimiert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher unterschiedliche Methoden zur Herstellung von Elektroden entwickelt und deren Einflüsse auf die elektrochemischen Widerstände in der AEL analysiert. Im Fokus der Entwicklung stand insbesondere die Untersuchung des An- und Abtransports des Elektrolyten und der Gasabfuhr sowie der Einfluss von Betriebsbedingungen für sauerstoffentwickelnde Elektroden. Die Untersuchung und Optimierung der Makrostrukturierung von Elektrodenträgermaterialien erfolgte durch Variation der Maschenweiten von beschichteten Netz-Elektroden. Um die aktive Elektrodenoberfläche zu vergrößern wurde ein neuartiges Laserablationsverfahren verwendet. Mithilfe dieses Verfahrens konnte erfolgreich eine definierten Mikro- und Nanostrukturierung auf der Elektrodenoberfläche erzeugt werden und die Katalysatorzusammensetzung gezielt beeinflusst werden. Eine weitere Steigerung der aktiven Elektrodenoberfläche erfolgte durch die Verwendung von Elektroden mit dreidimensionalen makro-, mikro- und nanostrukturierten Porensystemen. Hierzu wurde ein neuartiges Verfahrenskonzept (Hybrid-AEL) unter Verwendung einer Gasdiffusionselektrode als Anode entwickelt. Durch den veränderten An- und Abtransport der Edukte und Produkte sowie der vergrößerten Elektrodenoberfläche konnten die elektrochemischen Widerstände verringert werden. Zudem bilden sich auf der Anodenseite lediglich Sauerstoff und Wasser, wodurch der Anolytkreislauf entfällt und entsprechend das Verfahrenskonzept vereinfacht werden konnte.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank richtet sich an Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek für die Möglichkeit der Bearbeitung der interessanten und zukunftssträchtigen Thematik. Insbesondere möchte ich mich für die herausragende Betreuung, Unterstützung und Förderung sowie der diversen Auslandsaufenthalte und Besuche von internationalen Tagungen bedanken.

Ebenfalls herzlich möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz für die kontroversen Diskussionen und fachlichen Anregungen sowie der Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Mein außerordentlicher Dank gilt Dr.-Ing. Philipp Haug, Dr. -Ing. Jens Friedland, Bjarne Kreitz und Jörn Brauns für Anregungen und Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben.

Weiterhin möchte ich mich für die Unterstützung und Fertigung von laserstrukturierten Elektroden bei meinem Projektpartner Herrn Dr. rer. nat. Thomas Gimpel bedanken.

Bedanken möchte ich mich bei David Franzen, Thorben Muddemann, Dr.-Ing. Katharina Schafner, Dr.-Ing. Carina Heise, Isabelle Kroner, Eva Prumbohm, Cornelia Ambrosi, Dr. Barbara Ellendorf, Corinna Leder, Petra Ritter, Roland Schmidt und allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik für Eure großartige Unterstützung und die tolle gemeinsame Zeit.

Ein großer Dank geht an meine Abschlussarbeiter/innen und hilfswissenschaftlichen Mitarbeiter/innen Jan Martin, Jingcan Qian und Lara Lohmann für Eure gewissenhafte Arbeit, Unterstützung und die großartige Zusammenarbeit.

Ein sehr großer Dank geht an meine Familie, die mich während meiner Promotion und bei der Korrektur der Arbeit unterstützt und ermutigt hat.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Wasserelektrolyse</b>	<b>5</b>
2.1	Alkalische Wasserelektrolyse	8
2.2	Verfahrenskonzepte	10
2.3	Elektrokatalysatoren und Elektroden-träger	14
<b>3</b>	<b>Elektrochemische Grundlagen</b>	<b>17</b>
3.1	Thermodynamische Betrachtung der Wasserelektrolyse	17
3.2	Kinetik elektrochemischer Reaktionen	22
3.3	Elektrochemische Widerstände in der Wasserelektrolyse	25
<b>4</b>	<b>Entwicklung und Herstellung von Elektroden</b>	<b>31</b>
4.1	Elektrochemische Beschichtung von Nickelnetzen	31
4.2	Herstellung von Nickel/Eisen-Elektroden mittels Laserablation	33
4.3	Herstellung von Gasdiffusionselektroden mit strukturiertem Porensystem	34
<b>5</b>	<b>Charakterisierung</b>	<b>36</b>
5.1	Physikalische Elektrodencharakterisierung	36
5.1.1	Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenspektroskopie	36
5.1.2	Brunauer-Emmett-Teller (BET) / Laserrasterelektronenmikroskopie (LSM)	38
5.1.3	Schichtdickenbestimmung	39
5.1.4	Quecksilberporosimetrie	40
5.1.5	Porometer	41
5.2	Elektrochemische Elektrodencharakterisierung	42
5.2.1	Halbzellenmessungen	42
5.2.2	Vollzellenmessungen	48
5.2.3	Elektrochemische Messmethoden	54
5.3	Elektrolytanalyse	60
5.3.1	Graphitrohrföfen-Atomabsorptionsspektroskopie (GFAAS)	60
5.3.2	Titration des Elektrolyten	60

<b>6</b>	<b>Auswertung und Diskussion .....</b>	<b>63</b>
6.1	Einflussfaktoren auf die elektrochemischen Widerstände .....	63
6.1.1	Einfluss der Stromdichte auf die elektrochemischen Widerstände .....	63
6.1.2	Einfluss der Temperatur auf die elektrochemischen Widerstände .....	67
6.1.3	Einfluss von Nickel- und Nickel/Eisen-Elektrokatalysatoren auf die elektrochemischen Widerstände .....	69
6.1.4	Einfluss von Eisenverunreinigungen auf Nickelkatalysatoren .....	72
6.2	Makrostrukturierung mittels Maschenweitenvariation .....	75
6.2.1	Physikalische Charakterisierung .....	75
6.2.2	Elektrochemische Charakterisierung .....	80
6.3	Mikro- und Nanostrukturierung mittels Laserablation .....	85
6.3.1	Physikalische Charakterisierung .....	85
6.3.2	Elektrochemische Charakterisierung .....	93
6.4	Gasdiffusionselektroden mit strukturiertem Porensystem .....	105
6.4.1	Physikalische Charakterisierung des Porensystems .....	106
6.4.2	Elektrochemische Charakterisierung .....	111
6.5	Vergleich der unterschiedlichen Strukturierungsarten .....	119
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>125</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>132</b>
<b>A</b>	<b>Theorie .....</b>	<b>143</b>
<b>B</b>	<b>Herstellungparameter der Elektroden .....</b>	<b>144</b>
<b>C</b>	<b>Konstruktion und Aufbau Halb- und Vollzelle .....</b>	<b>147</b>
<b>D</b>	<b>Messesequenzen .....</b>	<b>163</b>
<b>E</b>	<b>Temperaturabhängigkeit Referenzelektrode (RHE) .....</b>	<b>166</b>
<b>F</b>	<b>Makrostrukturierung: Maschenweitenvariationen .....</b>	<b>167</b>
<b>G</b>	<b>Mikro- und Nanostrukturierung: Laserablation .....</b>	<b>168</b>
<b>H</b>	<b>Gasdiffusionselektroden mit strukturierten Porensystemen .</b>	<b>172</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der alkalischen Wasserelektrolyse .....	8
Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau eines Elektrolyseurs mit bipolarer Verschaltung [34].....	9
Abbildung 2.3: Verfahrenskonzepte von AEL-Elektrolyseuren (a) klassischer Aufbau mit porösen eingetauchten Elektroden mit Nullspalt-Zellgeometrie [6], (b) AAM-AEL mit porösen Elektroden, getrennt durch eine Anionenaustauschermembran (AAM), (c) GDE-AEL mit porösen Elektroden mit einer äußeren Gasdiffusionsschicht (GDL) und einem rezirkulierenden Elektrolytspalt [30] .	11
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Verwendung einer GDE-Anode in der AEL .....	13
Abbildung 3.1: Freie-, Reaktionsenthalpie, Gleichgewichts- und Thermoneutralzellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur [58] .....	19
Abbildung 3.2: Tafel-Diagramm der Reduktions- und Oxidationsreaktion [63] .....	24
Abbildung 3.3: Verlauf der Spannungsverluste in einer Elektrolysezelle [62] .....	25
Abbildung 3.4: Leitfähigkeit der KOH-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration [75].....	28
Abbildung 3.5: Verlauf der Elektrodenpotential-Stromdichte-Kennlinie [76] .....	30
Abbildung 4.1: Darstellung der elektrochemischen Abscheidezelle .....	32
Abbildung 4.2: Herstellungsverfahren von laserstrukturierten Ni/Fe-Elektroden [22] .....	33
Abbildung 4.3: Herstellungsverfahren von NiFeGDE .....	35
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Halbzelle [22] .....	43
Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der modifizierten Halbzelle für die Charakterisierung der GDE [6] .....	46
Abbildung 5.3: Flussdiagramm des modifizierten Labor-Elektrolyseurs für das Hybrid-AEL Verfahrenskonzept [6].....	48
Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Hybrid-AEL-Zelle [6].....	51
Abbildung 5.5: Darstellung der Cyclovoltammetrie-Messungen am Beispiel NiLFe(70/30) a) Cyclovoltammogramm und b) Auftragung zur Bestimmung der Doppelschichtkapazität [22] .....	55
Abbildung 5.6: a) Impedanz-Ersatzschaltbild der Vollzelle und b) Nyquist-Diagramm zur Bestimmung des ohmschen Zellwiderstandes in Abhängigkeit von der Stromdichte [6] .....	56
Abbildung 5.7: Darstellung der LSV-Messung am Beispiel NiLFe(84/16) a) Stromdichte-Spannungskennlinie und b) semilogarithmische Auftragung der $jU$ -Kurve [22].....	59
Abbildung 6.1: Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte und Zellspannungsanalyse. Zellkonfiguration: Ni-NiFe05 Anode, Ni-NiFe05 Kathode und Zirfon™-Separator. ....	64

Abbildung 6.2: Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Widerstände a) Zellspannung, b) Zellwiderstand, c) Anodenpotential vs. RHE und d) Kathodenpotential vs. RHE. Zellkonfiguration: Ni-NiFe008 Anode, Ni-NiFe05 Kathode und Zirfon™-Separator.....	68
Abbildung 6.3: Vergleich elektrochemischer Aktivität von Nickel- und Nickel/Eisen-Katalysatoren a) Zellspannung, b) Anodenpotential vs. RHE und c) Kathodenpotential vs. RHE. ....	70
Abbildung 6.4: Einfluss von Eisenverunreinigungen auf die Überspannung und Tafel-Steigung der OER eines Nickelnetzes. Zellkonfiguration: Halbzelle, Arbeitselektrode Ni05 Netz. Betriebsbedingungen: 32,5 Gew.-% KOH und 80 °C.....	74
Abbildung 6.5: REM-Mikroskopaufnahmen im Makro- und Submikrometerbereich von Nickel/Eisen beschichteten Nickelnetzen unterschiedlicher Maschenweiten a) Ni-NiFe1, b) Ni-NiFe05 und (c) Ni-NiFe008.....	76
Abbildung 6.6: Untersuchung des Einflusses von Maschenweitenvariationen mit Nickel/Eisen beschichteten Netz-Elektroden (Ni-NiFe) a) Zellspannung, b) Anodenpotential vs. RHE und c) Kathodenpotential vs. RHE.....	81
Abbildung 6.7: Einfluss des Anpressdruckes einer feinmaschigen Ni-NiFe-Elektrode (mw = 0,08 mm) auf das a) Zellpotential und b) Anodenpotential vs. RHE. Zellkonfiguration: Ni-NiFe05 Kathode, Ni-NiFe008 Anode und Zirfon™-Separator. ....	83
Abbildung 6.8: Gasblaseninduzierter Widerstand in Abhängigkeit von der Maschenweitenvariation der Ni-NiFe-Netz-Elektroden. Zellkonfiguration: Ni-NiFe05 Kathode und Zirfon™-Separator. ....	84
Abbildung 6.9: REM-Mikroskopaufnahmen im Mikro- und Submikrometerbereich von (a) elektrochemisch abgeschiedener NiFe-Beschichtung (Ni-NiFe(81/19)), (b) elektrochemisch abgeschiedener Fe-Beschichtung (8,4 mg cm <sup>-2</sup> ) und (c) resultierender laserstrukturierter NiFe-Oberfläche (NiLFe(70/30)) [22].....	87
Abbildung 6.10: Abgeschiedene Eisenschichtdicke (linke Achse) und Eisenmasse (rechte Achse) im Vergleich zur resultierenden Legierungszusammensetzung nach der Laserablation [22].....	90
Abbildung 6.11: Querschnittsaufnahmen der laserstrukturierten NiLFe(61/39)-Probe mit EDS-Verteilung von Nickel und Eisen, (a) Draht, (b) gelaserte Oberflächenstruktur und (c) Kegelstruktur der Spitzen [22] .....	91
Abbildung 6.12: Vergleich der <i>jU</i> -Kennlinien der Elektroden: Nickelnetz, Ni-NiFe und NiLFe. [22] .....	94
Abbildung 6.13: Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften während der Messkampagne an Tag-I und Tag-III (a) Doppelschichtkapazität <i>C<sub>dl</sub></i> bestimmt aus CV-Experimenten, (b) Tafel-Steigungen und (c) Überspannungen bei 10 mA cm <sup>-2</sup> [22] .....	95
Abbildung 6.14: <i>jU</i> -Kennlinien (LSV <sub>2-Tag-III-25°C</sub> ) der elektrochemisch abgeschiedenen Ni-NiFe- und laserstrukturierten NiLFe-Elektroden und Stromdichte korrigierten <i>jU</i> -Kennlinien der NiLFe-Elektroden, die über den <i>R<sub>f</sub></i> Ni-NiFe neu berechnet werden [22] .....	98

Abbildung 6.15: Vergleich $U_j$ -Kennlinien der Vollzelle der laserstrukturierten NiLFe- und Ni-NiFe05-Elektroden a) Zellspannung, b) Anodenpotential vs. RHE, c) Kathodenpotential vs. RHE.....	99
Abbildung 6.16: Vergleich des gasblaseninduzierten Widerstandes in Abhängigkeit von der Stromdichte von unstrukturierten und laserstrukturierten Elektroden a) in Vollzellenmessungen bei einem Elektrolytdurchfluss von $0,45 \text{ L min}^{-1}$ , Anpressdruck von $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$ , $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und $32,5 \text{ Gew.-% KOH}$ und b) Halbzellenmessungen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und $32,5 \text{ Gew.-% KOH}$ .....	102
Abbildung 6.17: Vergleich der Langzeitversuche der Elektrodenkonfigurationen mit Ni-NiFe05-Anode und NiLFe-Anode.....	103
Abbildung 6.18: Verfahrenskonzepte von AEL-Elektrolyseuren (a) klassischer Aufbau mit porösen eingetauchten Elektroden und (b) Hybrid-AEL mit poröser eingetauchter Kathode und GDE als Anode [6].....	105
Abbildung 6.19: REM-Aufnahmen von der NiGDE- und NiFeGDE2-Probe (a,b) poröse Oberfläche und (c,d) submikrometerstrukturierte Partikeloberfläche [6].....	107
Abbildung 6.20: Einfluss von Fe(II)-acetat auf (a) die Porengrößenverteilung der GDE durch Hg- Porosimetrie und (b) Größenverteilung der Durchflusssporen der GDE [6].....	108
Abbildung 6.21: Vergleich der $jU$ -Kennlinien der GDE a) Einfluss des Fe(II)-acetates als Additiv auf die Elektrodenperformance bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und b) Einfluss der Temperatur auf die Elektrodenperformance von NiFeGDE2 [6].....	112
Abbildung 6.22: Einfluss der Prozessparameter auf die Zellspannung und den Zellwiderstand der NiFeGDE2-Elektrode a) Differenzdruck bei einem Anpressdruck von $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$ b) Anpressdruck bei einem Differenzdruck von $50 \text{ mbar}$ [6].....	115
Abbildung 6.23: Vergleich von (a) $U_j$ -Kennlinien Hybrid-AEL mit der NiFeGDE2 als Anode und dem klassischen Aufbau mit einem Ni-NiFeSchaum als Anode und (b) Langzeittest der Hybrid-AEL bei $100 \text{ mA cm}^{-2}$ [6].....	116
Abbildung 6.24: $U_j$ -Kennlinien der strukturierten Elektroden a) $iR$ -kor. Zellspannung, b) Anodenpotential vs. RHE, c) Kathodenpotential vs. RHE .....	120
Abbildung 6.25: Vergleich des gasblaseninduzierten Widerstandes in Abhängigkeit von der Stromdichte von den strukturierten Elektroden. ....	121
Abbildung 6.26: Langzeitversuch der strukturierten Elektroden a) Zellspannung, b) Anodenpotential vs. RHE, c) Kathodenpotential vs. RHE. ....	124



# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Elektrodenreaktionen der Wasserelektrolyseverfahren [32] .....	5
Tabelle 2.2: Vergleich der AEL-Verfahrenskonzepte .....	12
Tabelle 3.1: Standardbildungsenthalpien und Standardentropien für 25 °C [34].....	18
Tabelle 3.2: Elektrodenpotentiale und thermische Koeffizienten nach Bratsch [59] .....	20
Tabelle 6.1: Elektrodeneigenschaften für die OER von Nickel- und Nickel/Eisen-Elektrokatalysatoren, gemessen in der Halbzelle und der Vollzelle. Betriebsbedingungen: 32,5 Gew.-% KOH und 80 °C .....	70
Tabelle 6.2: Untersuchung der Oberflächenvergrößerung mittels BET .....	77
Tabelle 6.3: Kinetische Parameter für die OER von Nickel/Eisen beschichteten Nickelnetz-Elektroden (Ni-NiFe) mit unterschiedlichen Maschenweiten .....	81
Tabelle 6.4: Untersuchung der Oberflächenvergrößerung und Rauigkeitsfaktoren mittels BET-, LSM- und CV <sub>Cdl</sub> -Methode der Proben Ni05, Ni-NiFe, NiL und NiLFe [22] .....	89
Tabelle 6.5: Kinetische Parameter der gelaserten Elektroden für die OER bei 25 °C und 80 °C in 32,5 Gew.-% KOH der Versuche LSV <sub>1-Tag-I-25°C</sub> und LSV <sub>1-Tag-II-80°C</sub> [22] .....	94
Tabelle 6.6: Vergleich der Doppelschichtkapazität ( <i>C<sub>dl</sub></i> ) aus CV-Experimenten für NiLFe-Elektroden und der resultierenden Rauigkeitsfaktoren ( <i>R<sub>f</sub></i> . Ni-NiFe. CV). Betriebsbedingungen: 25 °C und 32,5 Gew.-% KOH [22] .....	96
Tabelle 6.7: Kinetische Parameter der gelaserten Elektroden für die OER in der Voll- und Halbzelle bei 80 °C in 32,5 Gew.-% KOH .....	99
Tabelle 6.8: Poreneigenschaften der GDE-Proben mit unterschiedlichen Anteilen an Fe(II)-acetat [6] .....	109
Tabelle 6.9: Bestimmung der Oberflächenvergrößerung von GDE mittels BET [6].....	109
Tabelle 6.10: Kinetische Parameter der GDE für die OER bei 20 °C und 80 °C in 32 Gew.-% KOH [6] .....	112



## 1 Einleitung

Die Wasserelektrolyse zur elektrochemischen Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff wird im industriellen Maßstab seit über 100 Jahren verwendet. Insbesondere im letzten Jahrzehnt ist die Wasserelektrolyse aufgrund des steigenden Anteils erneuerbarer Energien und der damit verbundenen Suche nach geeigneten Technologien zur Speicherung von großen Energiemengen wieder in den Fokus der Forschung gerückt. Ebenfalls eine wichtige Rolle spielt für die Renaissance der Wasserelektrolyse die vielfach diskutierte Dekarbonisierung der Wirtschaft und die damit verbundene Suche nach alternativen Energieträgern, wie regenerativ erzeugtem Wasserstoff. [1–4]

Für die elektrochemische Umwandlung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff stehen die alkalische Wasserelektrolyse (AEL), die Protonenaustauschmembran-Wasserelektrolyse (PEMEL) und die Hochtemperaturelektrolyse (HTEL) zur Verfügung. Während sich das HTEL Verfahren noch in einem frühen Entwicklungsstadium befindet, sind die beiden Niedertemperatur-Wasserelektrolyseverfahren gut etablierte Technologien bis in den Megawattbereich und kommerziell verfügbar [4].

Der große Vorteil der AEL gegenüber der PEMEL ist die Verwendung von Nicht-Edelmetallkatalysatoren, wohingegen in der PEMEL Edelmetallkatalysatoren, wie Platin und Iridium eingesetzt werden [2,3]. Die AEL wird typischerweise aufgrund der größeren ohmschen Widerstände, bedingt durch den Separator, die schlechtere Ausnutzung der Oberfläche der makroporösen Elektroden und die langsamere Kinetik der Sauerstoffentwicklungsreaktion, in einem relativ niedrigen Stromdichtebereich von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  –  $400 \text{ mA cm}^{-2}$  betrieben [4,5]. Im Vergleich zur PEMEL entspricht dies einer zwei- bis achtmal niedrigeren erreichbaren Leistungsdichte [4,6], woraus für den Aufbau und Unterbringung der AEL-Elektrolyseure ein höherer Platzbedarf resultiert und somit AEL-Elektrolyseure für den Einsatz zur dezentralen Erzeugung von Wasserstoff bspw. an Tankstellen ungeeignet sind. Bei der Entwicklung zukünftiger AEL-Elektrolyseur-Generationen müssen dementsprechend deutlich höhere Stromdichten von  $800 \text{ mA cm}^{-2}$  –  $1200 \text{ mA cm}^{-2}$  erreicht werden. Dies ist einerseits nötig, um die Investitionskosten der Anlagen in Relation zu deren Produktionskapazität

zu reduzieren und andererseits, um die Konkurrenzfähigkeit zur PEMEL zu gewährleisten. Eine kürzlich durchgeführte Studie zeigt jedoch, dass beide Niedertemperatur-Wasserelektrolyse-Technologien unter Verwendung neuartiger Separatoren- und Elektrodenmaterialien ähnliche Leistungsdichten (Stromdichte  $\sim 1000 \text{ mA cm}^{-2}$  bei gleichzeitig niedrigen Zellspannungen  $> 1,8 \text{ V}$ ) erzielen können [7].

Die AEL wird seit Jahrzehnten beforscht und große Fortschritte wurden in den Bereichen der Katalysatoren, der Separator- und Membranmaterialien, des Zelldesigns, der Optimierung der Prozessbedingungen und Systemmodellierung erzielt [4,5,7–14]. Die Elektroden für die AEL bestehen aus Netzen und Streckmetallen oder Metallschäumen, welche mit aktiven Katalysatormaterialien beschichtet werden [15,16]. Dabei bilden die Elektrodenträgermaterialien mit ihrer Makrostrukturierung und Oberflächenbeschaffenheit die Basis für die elektrochemisch aktiven Katalysatoren. Als Katalysator wird hochporöses Nickel (z.B. Raney-Nickel) sowohl für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) als auch Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) verwendet, da die Aktivität ausreichend hoch und die Kosten niedrig sind [8]. Insbesondere eine Kombination aus Nickel und Molybdän könnte eine hochstabile und aktive Alternative für die Katalysatorbeschichtung der HER sein [8,17–19], während sich eine Kombination aus Nickel und Eisen als günstige und vielversprechender Katalysator für die OER erwiesen hat [3,20–24].

Die Aktivität, Stabilität, Morphologie und Zusammensetzung der applizierten Katalysatormaterialien sind von den jeweiligen Herstellungsmethoden und gewählten Bedingungen abhängig. Verwendet werden u. a. die Verfahren der elektrochemischen Abscheidung [15], die thermische Zersetzung [25] und chemische Reduktion [25,26] zur Abscheidung der Katalysatoren auf der Elektrodenträgeroberfläche. Das Ziel der jeweiligen Methoden ist, eine stabile, hochaktive Katalysatorbeschichtung mit einer möglichst großen für die elektrochemische Reaktion zugängliche Oberfläche zu erzeugen. Durch neuartige Elektrodenherstellungsverfahren wie der Oberflächenbearbeitung mittels Femtosekundenlaser (FSL) kann die elektrochemische aktive Oberfläche vergrößert und die mechanische Stabilität der applizierten Katalysatoren verbessert werden [22,27,28]. Durch die Verwendung der FSL-Ablationsmethode entsteht zudem eine definierte Mikro- und Submikrometerstruktur, die durch Auswahl der Laserparameter beeinflusst werden kann und die die physikalischen Eigenschaften (Hydrophobie/Hydrophilie) der Elektrode beeinflusst [27,28]. Erste erfolgreiche

Anwendungsbeispiele für die Elektrodenherstellung für die AEL wurden von Gabler *et al.* [29] und Rauscher *et al.* [27] publiziert. Die Forschergruppen untersuchten den Einfluss der durch die FSL erzeugten, Strukturierung auf die elektrochemische Aktivität für die HER.

Eine weitere Methode zur Steigerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche ist die Verwendung von Gasdiffusionselektroden (GDE) mit einem dreidimensionalen Porensystem. Neben der gezielten Beeinflussung des Porensystems durch Additive können die physikalischen Eigenschaften (Hydrophobie/Hydrophilie) der GDE durch die Variation des als Binder fungierenden PTFE den Anforderungen entsprechend angepasst werden. Zudem ermöglicht die Verwendung von GDE in der AEL völlig neuartige Verfahrenskonzepte. Marini *et al.* [30] entwickelten bspw. ein System bestehend aus zwei GDE für die Wasserstoff- [31] und Sauerstoffentwicklung [12], die durch einen Elektrolytspalt und zwei Separatoren getrennt werden. Durch die Integration der GDE im Zellaufbau werden die Systemanforderungen durch die Verwendung von nur einem Elektrolytkreislauf deutlich vereinfacht im Vergleich zum klassischen Verfahrenskonzept mit jeweils einem Elektrolytkreislauf für die OER und HER. Nachteilig an diesem Aufbau sind jedoch die Einschränkungen beim Massentransport über die Elektrodenbaugruppen und der Elektrolytspalt zwischen den GDE, der bei größeren Stromdichten zu höheren ohmschen Verlusten führt.

Um die AEL für die zukünftigen Anwendungen im Bereich der Wasserstoffwirtschaft weiterzuentwickeln, sollten daher insbesondere neuartige Elektrolyseurkonzepte, die verwendeten Separatormaterialien, die Geometrie der Elektrodenträger und Elektrodenherstellungsmethoden zur Vergrößerung der elektrochemischen aktiven Oberfläche und Fixierung von Katalysatoren untersucht und optimiert werden.

In der vorliegenden Arbeit werden unterschiedliche Methoden zur Herstellung und Optimierung von Elektroden entwickelt und deren Einflüsse auf die elektrochemischen Widerstände für die OER in der AEL untersucht. Im Fokus der Entwicklung der unterschiedlichen Herstellungsverfahren stehen dabei insbesondere die Untersuchung des An- und Abtransports des Elektrolyten und der Gasabfuhr der Produkte sowie der Einfluss von Betriebsbedingungen und die Langzeitstabilität der Materialien. Neben der Auswahl von geeigneten Katalysatoren wird die Makrostrukturierung von Elektrodenträgermaterialien, durch Variation der Maschenweiten von Netz-Elektroden, optimiert. Durch die Verwendung der FSL-

Ablationsmethode werden Elektrodenoberflächen mit deutlich vergrößerter sowie definierter Mikro- und Nanostrukturierung hergestellt. Im Fokus der Untersuchung stehen insbesondere die Variation der Legierungszusammensetzung und die Fixierung der Katalysatoren. Weiterhin wird im Rahmen dieser Arbeit ein neuartiges Verfahrenskonzept mit einer GDE als Anode für die OER, einer konventionellen Elektrode als Kathode für die HER und einem hochmodernen Zirfon<sup>TM</sup>-Separator entwickelt und erprobt. Der Elektrolyt wird dabei nur durch den Kathodenraum zirkuliert, was die Systemkomplexität deutlich reduziert. Im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen GDE-Elektrolyseverfahrenskonzept von Marini *et al.* [30] werden dabei die ohmschen Verluste durch die verwendete Nullspaltanordnung der Elektroden deutlich reduziert. Durch die Verwendung der GDE als Anode steht der OER zudem eine große elektrochemische Oberfläche bedingt durch die dreidimensionale Struktur der GDE zur Verfügung. Das Herstellungsverfahren für die GDE basiert auf einem für die Chloralkali-Elektrolyse entwickelten Sprühverfahren für Sauerstoffverzehrkathoden und wurde für die Verwendung der GDE in der AEL entsprechend modifiziert. Darüber hinaus wird eine neue Methode zur Variation des Eisengehalts der hergestellten Nickel/Eisen-GDE vorgestellt.

Die physikalischen Charakterisierungen der Elektroden erfolgen durch Brunauer-Emmett-Teller (BET) Messungen zur Bestimmung der Oberflächenvergrößerung, Rasterelektronenmikroskopie (REM) Analyse zur optischen Untersuchung der Elektrodenoberfläche, Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) Analysen zur Untersuchung der Oberflächen-Zusammensetzung und Hg-Porosimeter- und Porometermessungen zur Untersuchung der Porenverteilungen und Porengrößenbestimmung. Die elektrochemische Charakterisierung und Untersuchung der Einflüsse der unterschiedlichen Makro-, Mikro- und Nanostrukturierung der Elektroden und Porensysteme auf die elektrochemischen Widerstände wird in einer entsprechend modifizierten Halbzelle durchgeführt. Die Untersuchung der Betriebsparameter und der Langzeitstabilität erfolgt in einer für diesen Zweck konzipierten und optimierten Vollzelle in einem vollautomatisierten Laborelektrolyseur.

## 2 Wasserelektrolyse

Die elektrochemische Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser erfolgt durch Anlegen einer Spannung an metallischen Elektroden (vgl. Gleichung (2.1)). Dabei entsteht Wasserstoff an der Kathode und Sauerstoff an der Anode. Die Elektroden und die entstehenden Produktgase werden durch einen Separator getrennt. Die Elektrodenseparatoreinheiten inklusive Einhausung sind die Zellen, welche zusammengeschaltet einen Stack ergeben. Ein oder mehrere Stacks werden wiederum verschaltet zu einem Elektrolyseur inklusive der notwendigen Peripherie wie Pumpen, Gasabscheider, Heizelemente und diverser Messstellen.



Für die elektrochemische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff wurden drei Verfahren entwickelt, welche durch die Art des verwendeten Elektrolyten und die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen (vgl. Tabelle 2.1) zu unterscheiden sind.

Bei der alkalischen Wasserelektrolyse (engl.: alkaline electrolysis, AEL) wird ein wässriger basischer Elektrolyt, bei der Protonenaustauschermembran-Elektrolyse (engl.: protonen exchange membran electrolysis, PEMEL) ein Polymerfeststoff-elektrolyt und bei der Hochtemperaturelektrolyse (engl.: high temperature steam electrolysis, HTEL) ein keramischer Elektrolyt verwendet.

Tabelle 2.1: Elektrodenreaktionen der Wasserelektrolyseverfahren [32]

Verfahren	Kathodenreaktion	Anodenreaktion	
AEL	$2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2 \text{OH}_{(aq)}^-$	$2 \text{OH}_{(aq)}^- \rightarrow 0,5 \text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 \text{e}^-$	(2.2)
PEMEL	$2 \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$3 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 0,5 \text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + 2 \text{e}^-$	(2.3)
HTEL	$\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{(aq)}^{2-}$	$\text{O}_{(aq)}^{2-} \rightarrow 0,5 \text{O}_{2(g)} + 2 \text{e}^-$	(2.4)

Die elektrochemische Wasserspaltung bei dem HTEL-Verfahren findet bei Temperaturen von 850 °C – 1000 °C an keramischen Elektroden aus Ni/ZrO (Kathode) und LaMnO<sub>3</sub> (Anode) statt. Der Wasserdampf wird kathodenseitig hinzugegeben und nach Gleichung (2.4) in Tabelle 2.1 entstehen elementarer Wasserstoff und Sauerstoff-Ionen. An der Anode werden die Sauerstoff-Ionen unter Aufnahme der Elektronen zu gasförmigem Sauerstoff oxidiert. Die Elektroden werden dabei durch eine sauerstoffionenleitende Membran aus Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YZR) getrennt [32]. Durch die hohe Betriebstemperatur wird die endotherme Zersetzung des Wassers gefördert und der elektrische Energiebedarf für die Wasserspaltung reduziert. Dementsprechend ist eine hocheffiziente Wasserstoffherstellung möglich, allerdings unter der Voraussetzung der Verwendung überschüssiger Abwärme aus einem anderen Verfahren (bspw. Müllverbrennung). Das HTEL-Verfahren befindet sich aktuell noch im Stadium der Grundlagenforschung [16].

Bei der PEMEL bestehen die Elektroden aus kohlenstoffgeträgerten Edelmetallen wie Palladium/Platin (Kathode) und Rutheniumoxid/Iridiumoxid (Anode). Als Separator und Elektrolyt wird eine Nafion<sup>®</sup>-Membran verwendet, ein sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer. Die Elektrolyse erfolgt bei einer Stromdichte von 600 mA cm<sup>-2</sup> – 2000 mA cm<sup>-2</sup> und Betriebstemperaturen von 50 °C – 80 °C sowie Betriebsdrücken von bis zu 30 bar. Bei diesem Verfahren wird das Wasser anodenseitig zugeführt und an der Anode entstehen nach Gleichung (2.3) in Tabelle 2.1 elementarer Sauerstoff und Hydronium-Ionen. Die Hydronium-Ionen werden über die Membran zur Kathode transportiert und dort zu gasförmigem Wasserstoff und Wasser reduziert. Vorteilig bei diesem Verfahren ist der hohe Zellwirkungsgrad von (67 % – 82 %) in Kombination mit der hohen Leistungsdichte und der einfachere Systemaufbau. Nachteilig hingegen stellen sich momentan die Lebensdauer (< 20.000 h) je Stack und die Kosten der verwendeten Edelmetallkatalysatoren der Elektroden dar. [16]

Im Gegensatz zur PEMEL ermöglicht das alkalische Milieu der AEL die Nutzung von Nicht-Edelmetallen, was einen großen Vorteil z.B. hinsichtlich der Materialzugänglichkeit und der Investitionskosten darstellt [2,8]. Nachteilig bei der AEL-Elektrolysetechnologie ist jedoch die begrenzte Stromdichte, welche selbst bei einem optimierten Zelldesign (Nullspaltanordnung, engl.: ZeroGap) und optimierter Betriebsbedingungen (hochleitfähigen Elektrolyten (30 Gew.-% KOH) sowie bei Temperaturen bis 90 °C) nicht höher als 200 mA cm<sup>-2</sup> – 500 mA cm<sup>-2</sup> ist [16,25]. Der

Leistungsunterschied im Vergleich zur PEMEL ist hauptsächlich auf die höheren ohmschen Verluste des AEL-Separators und die schlechtere Ausnutzung der Oberfläche der makroporösen Elektroden zurückzuführen [5]. Darüber hinaus können Blaseneffekte und insbesondere die Blasenablösung von der Elektrodenoberfläche zu weiteren ohmschen Verlusten führen [33]. Um diese Nachteile zu überwinden, sind verschiedene Elektrolyseur-Architekturen und Zelldesigns in der Entwicklung.

Für ein besseres Verständnis und eine entsprechende Einordnung der in dieser Arbeit beschriebenen Themenfelder wird in den folgenden Kapiteln die Funktionsweise der AEL und der aktuelle Stand der Forschung im Bereich der Verfahrenskonzepte sowie der Elektrodenentwicklung der AEL erläutert.

## 2.1 Alkalische Wasserelektrolyse

Bei der alkalischen Wasserelektrolyse entsteht durch Anlegen einer Spannung an Metallelektroden, die in einen basischen Elektrolyten eingetaucht sind, Wasserstoff an der Kathode und Sauerstoff an der Anode. Die dabei jeweils ablaufenden Reaktionen an der Kathode und Anode sind in Gleichung (2.2) in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Der schematische Aufbau eines AEL-Elektrolyseurs mit Null-Spalt-Zelldesign (ZeroGap) ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Typischerweise wird der Prozess bei Temperaturen von 60 °C – 90 °C und Drücken bis zu 30 bar betrieben [4]. Beim Null-Spalt-Zelldesign werden die Elektroden auf einen porösen Separator gedrückt, um die ohmschen Verluste, bedingt durch den Elektrolytwiderstand, zu reduzieren. Der Separator verhindert dabei eine Vermischung der an den Elektroden entstehenden Produktgase. Als Separatormaterial wird eine poröse Polysulfonmatrix dotiert mit Zirkoniumdioxid, verwendet (Zirfon™).

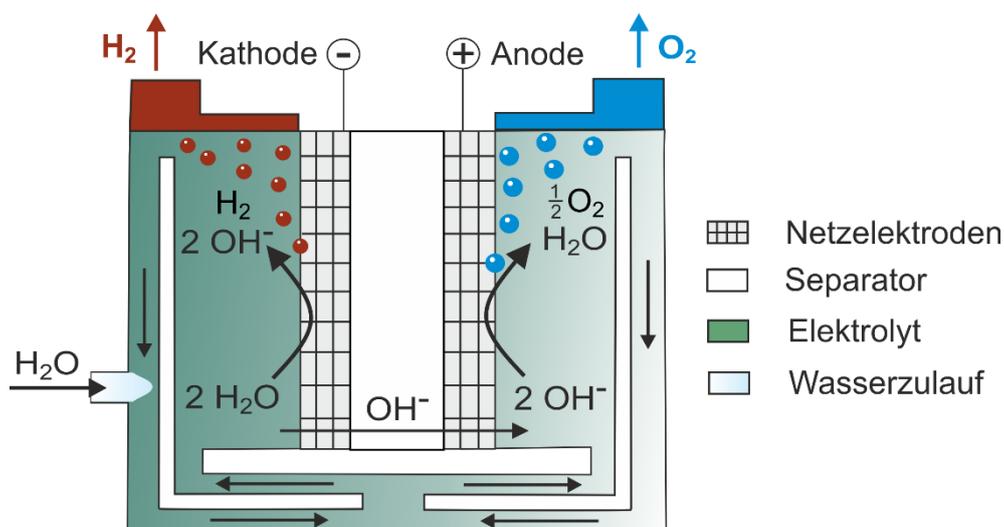


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der alkalischen Wasserelektrolyse

Die Elektroden bestehen aus perforierten Blechen mit einer porösen Oberfläche. Aufgrund der niedrigen Überspannungen und der chemischen Beständigkeit wird aktiviertes Nickel (Raney-Nickel) oder eine Nickellegierung sowohl als Kathoden-, als auch als Anodenmaterial eingesetzt [8].

Als Elektrolyt wird eine 20 Gew.-% – 30 Gew.-% Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) verwendet. Der verwendete Elektrolyt dient zum An- und Abtransport des flüssigen Edukts ( $H_2O$ ) und der gasförmigen Produkte, sowie dem Ladungstransport der

Hydroxid-Ionen zwischen Kathode und Anode. Um die Entfernung von Wasserstoff und Sauerstoff von Elektrodenoberfläche und Zellkammern zu verbessern, wird der Elektrolyt durch die Zelle gepumpt. Bedingt durch die Halbzellenreaktionen (vgl. Gleichung (2.2)) wird auf der Kathodenseite Wasser verbraucht und auf der Anodenseite gebildet. Um Konzentrationsunterschiede zu vermeiden, werden der Katholyt und Anolyt kontinuierlich vermischt. Ein Nebeneffekt der Elektrolytmischung ist jedoch die Verringerung der Gasreinheit bei geringeren Stromdichten, die hauptsächlich durch die Gaslöslichkeit in den Elektrolytkreisläufen beeinflusst wird und die Teillastfähigkeit des Elektrolyseurs begrenzt [9,10].

Bei der kommerziellen Nutzung werden die Zellen bipolar verschaltet und der Zellstack nach dem Filterpressensystem aufgebaut, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Bei der bipolaren Verschaltung teilen sich die benachbarten Zellen jeweils die Elektroden, was zu einer kompakten Bauweise und Materialeinsparungen führt.

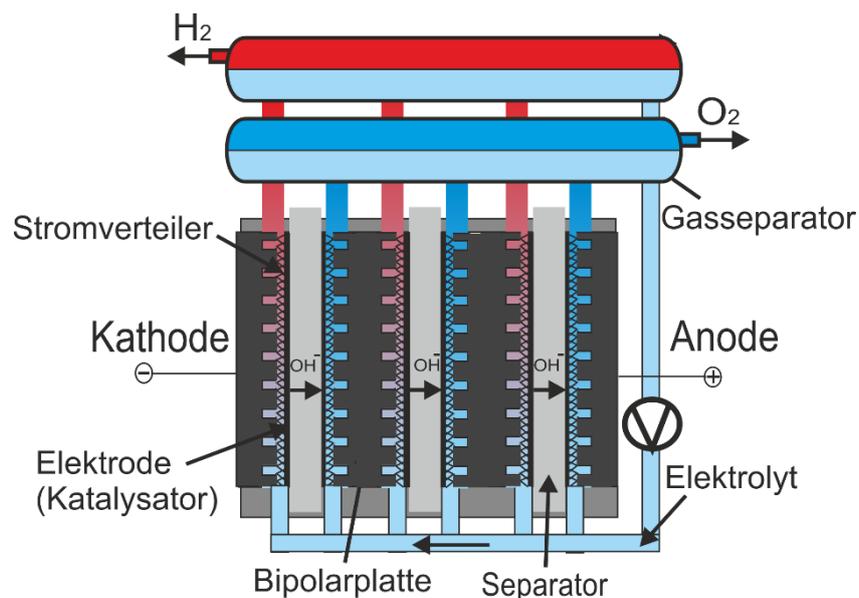


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau eines Elektrolyseurs mit bipolarer Verschaltung [34]

In Abhängigkeit von der Elektrodengröße und Anschlussleistung des Elektrolyseurs wird der An- und Abtransport des Elektrolyten an den Elektroden entweder durch Umwälzpumpen oder durch erzwungene Konvektion infolge der aufsteigenden Gasblasen realisiert.

So ist bspw. der atmosphärisch betriebene Elektrolyseur A3880 der Firma NEL ASA nach dem bipolaren Filterpressensystem aufgebaut und hat eine Anschlussleistung von bis zu 2,2 MW. Die Elektrolyse wird bei 80 °C in einer 25 Gew.-% KOH-Lösung

durchgeführt, wobei der Hersteller einen spezifischen Energiebedarf von  $3,8 - 4,2 \text{ kWh m}^{-3} \text{ H}_2$  angibt [35]. Das Elektrolyt-Gasgemisch wird in den jeweiligen Gasseparator gepumpt und der Elektrolyt vom Produktgas getrennt.

Beim Elektrolyseur Typ H2 IGen 300/1/25 von Hydrogenics mit einer Anschlussleistung von 5 kW wird die Elektrolytumwälzung durch die an den Elektroden entstehenden und aufsteigenden Gasblasen erreicht. Der Konzentrationsausgleich zwischen Anolyten und Katholyten wird dadurch realisiert, dass beide Gasabscheider miteinander verbunden sind. Die Elektrolyse wird bei einem Betriebsdruck von 25 bar einer Betriebstemperatur von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer 30 Gew.-% KOH-Lösung betrieben. Die Verschaltung der 22 Zellen erfolgt bipolar und der spezifische Energiebedarf liegt bei  $4,90 \text{ kWh m}^{-3} \text{ H}_2$  [36].

Neben den zuvor beschriebenen kommerziell erhältlichen Elektrolyseuren-Architekturen werden weitere Verfahrenskonzepte erforscht, die im nachfolgenden Kapitel näher beschrieben werden.

## **2.2 Verfahrenskonzepte**

Die aktuell beforschten Verfahrenskonzepte für die AEL sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Ein Vergleich der wichtigsten Parameter wie Temperatur, Stromdichte und resultierende Spannungen, Lebensdauer sowie die verwendeten Elektrolytkonzentrationen der AEL-Verfahrenskonzepte ist in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Das klassische Verfahrenskonzept der AEL mit eingetauchten Elektroden und einem porösen Separator wurde durch die Verwendung von neuartiger Katalysatoren, Separator- und Membranmaterialien sowie der Optimierung der Prozessbedingungen und Systemmodellierung in den vergangenen Jahren kontinuierlich weiterentwickelt [4,5,8–14]. Eine kürzlich durchgeführte Studie zeigt, dass unter Verwendung eines dünnen Separatormaterials und Raney-Nickel basierten Elektrodenmaterialien ähnliche Leistungsdichten (Stromdichte  $\sim 1000 \text{ mA cm}^{-2}$  bei gleichzeitig niedrigen Zellspannungen  $> 1,8\text{V}$ ) wie bei der PEMEL erzielt werden können [5].

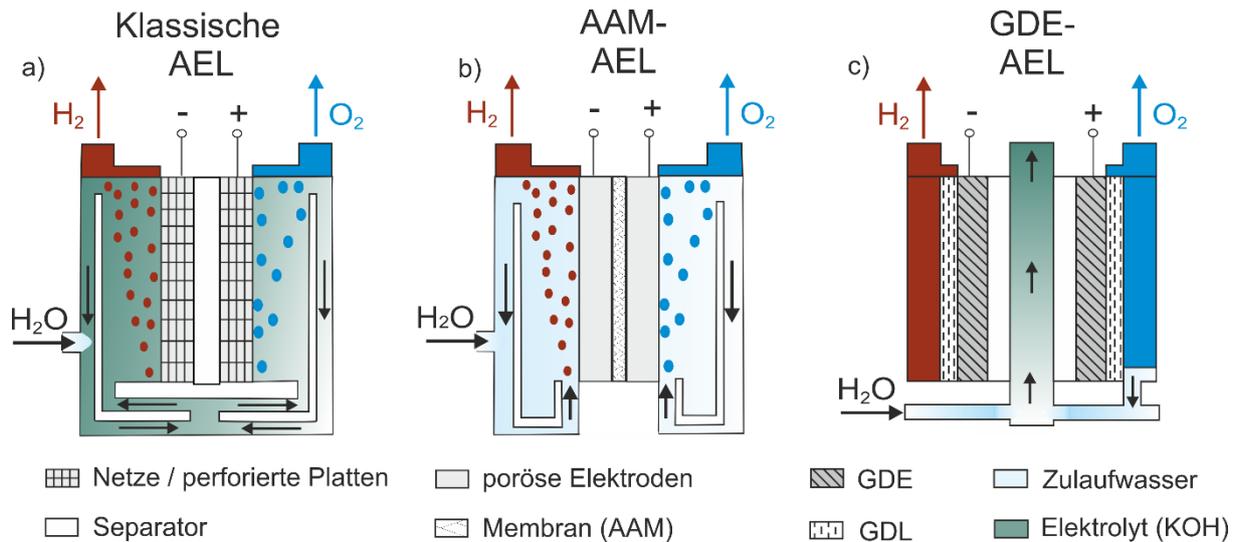


Abbildung 2.3: Verfahrenskonzepte von AEL-Elektrolyseuren (a) klassischer Aufbau mit porösen eingetauchten Elektroden mit Nullspalt-Zellgeometrie [6], (b) AAM-AEL mit porösen Elektroden, getrennt durch eine Anionenaustauschermembran (AAM), (c) GDE-AEL mit porösen Elektroden mit einer äußeren Gasdiffusionsschicht (GDL) und einem rezirkulierenden Elektrolytspalt [30]

Einer der vielversprechendsten Ansätze zur Überwindung der Nachteile der klassischen AEL ist die Entwicklung von Anionenaustauschmembranen (AEM) und partikelbasierten Elektroden mit anionischem Binder [37–42]. Durch die höhere Leitfähigkeit der Anionenaustauscherguppen der Membran und des Binders in Kombination mit großen partikelbasierten Elektrodenoberflächen können ähnliche Leistungsdichten bei gleichzeitig niedrigen Spannungen wie in der PEMEL realisiert werden [37]. Dementsprechend kann auf die Verwendung eines alkalischen Elektrolyten zur Ionenübertragung theoretisch verzichtet werden (vgl. Abbildung 2.3b), was die Anforderungen an die Materialbeständigkeit der verbauten Komponenten reduziert. Durch die zusätzliche Verwendung eines alkalischen Elektrolyten wird die Leitfähigkeit der AAM deutlich gesteigert und höhere Leistungsdichten können erreicht werden. Jedoch führen ein hoher pH-Wert und hohe Temperaturen zu Stabilitätsproblemen, außerdem verringert die Wechselwirkung der Anionenaustauscherguppen mit CO<sub>2</sub> die Leitfähigkeit der AAM [38,42].

Ein neuartiges Elektrolyseurkonzept wurde von Marini *et al.* [30] entwickelt. Dabei werden zwei GDE für die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung verwendet, die durch einen Elektrolytspalt und zwei Separatoren getrennt sind (vgl. Abbildung 2.3c). Dieses System hat sich aufgrund der großen Elektrodenoberfläche der GDE mit einer dreidimensionalen porösen Struktur als langzeitstabil und sehr effizient erwiesen

(1,6 V bei 100 mA cm<sup>-2</sup>, 80 °C und 28 Gew.-% KOH). Durch die Optimierung des Differenzdruckes konnte zudem die Leistungsdichte deutlich gesteigert werden. Darüber hinaus vereinfacht die GDE-AEL-Architektur die Systemanforderungen durch die Verwendung nur eines Elektrolytkreislaufes. Nachteile sind jedoch die Einschränkungen des Massentransports innerhalb der GDE und der Elektrolytspace, der zu erhöhten ohmschen Verlusten bei höheren Stromdichten führt.

Tabelle 2.2: Vergleich der AEL-Verfahrenskonzepte

	Klassische-AEL [16]	Fortgeschrittene-AEL [7]	AAM-AEL [37]	GDE-AEL [30]
Temperatur / °C	60 – 80	80	60	80 – 100
Stromdichte / mA cm <sup>-2</sup>	200 – 400	500 – 2000	500 – 3000	100 – 500
Zellspannung / V	1,80 – 2,40	1,65 – 1,93	1,80 – 2,10	1,60 – 2,20
Lebensdauer / h	90000	-	2000	-
Elektrolyt (KOH) / Gew.-%	25 – 35	30	0 – 10	25 – 35

Ein Verfahrenskonzept zur Verwendung einer GDE ohne Elektrolytspace und mit nur einem Separator ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Das Verfahrenskonzept wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und veröffentlicht [6]. Durch die Verwendung einer GDE als Anode wird der Elektrolyt nur durch den Kathodenraum rezirkuliert, was zu einer Vereinfachung des Prozesses führt. Das bei der elektrochemischen Reaktion der OER entstehende Wasser wird dem Elektrolytkreislauf wieder zugeführt. Eine Vermischung der Elektrolytkreisläufe ist damit nicht mehr erforderlich, wodurch der Anolytkreislauf inkl. Rohrleitungen, Messstellen und Pumpen entfällt. Bedingt durch die dreidimensionale Struktur der GDE steht der OER eine große elektrochemische Reaktionsfläche zur Verfügung. Als Binder der partikelbasierten Elektroden wird PTFE verwendet, einerseits, um die mechanische Stabilität zu verbessern, andererseits, um die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften des Porensystems einzustellen und den Transport des Elektrolyten bzw. der Produktgase zu gewährleisten. Ein weiterer Vorteil ist zudem, dass industriell gefertigte und kommerziell erhältliche Kathoden verwendet werden können und die industrielle Herstellung von GDE bereits im großen Maßstab für die Chloralkali-Elektrolyse angewendet wird [43]. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem neuartigen Verfahrenskonzept mit Fokus auf der Optimierung der Katalysatorzusammensetzung und der Betriebsbedingungen werden in Kapitel 6.4 diskutiert.

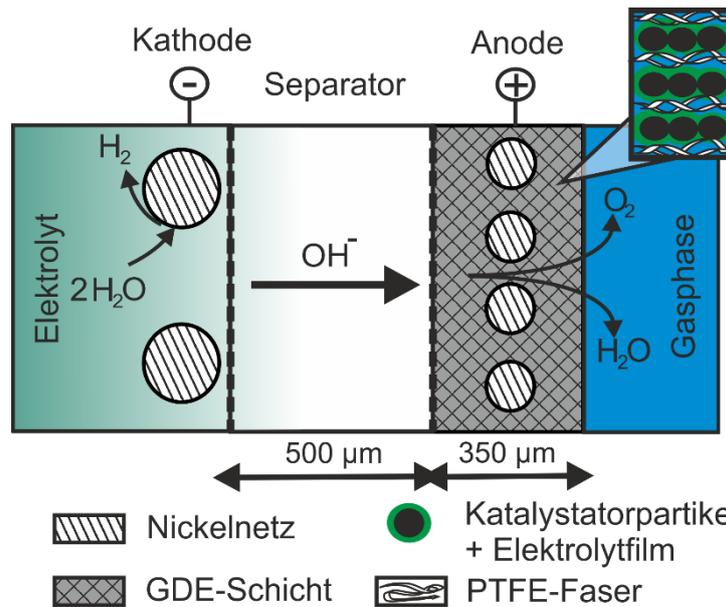


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Verwendung einer GDE-Anode in der AEL

Andere Konzepte befassen sich mit der Zellkonstruktion ohne Separator oder Membran. Ein Beispiel ist der RotoLyzer®, der von RotoBoost AS vertrieben wird, bei dem die Gastrennung durch künstliche Schwerkraft, die durch rotierende Elektroden verursacht wird, erfolgt [44,45].

Ein weiteres Beispiel ist das von Gillespie *et al.* [13] untersuchte Konzept der divergenten Elektroden-Durchfluss-AEL (DEFT-AEL). Die Trennung der Gase wird durch den Elektrolytstrom, der sich in entgegengesetzte Richtungen der porösen Elektroden bewegt, erreicht. Durch die Optimierung der Durchflussrate und des Spalts zwischen den Elektroden konnte eine hohe Gasreinheit und eine ähnliche Leistungsdichte wie bei der klassischen AEL erreicht werden, jedoch ohne die Verwendung eines teuren Separators.

## 2.3 Elektrokatalysatoren und Elektroenträger

Die in der AEL verwendeten Elektroden bestehen typischerweise aus metallischen Lochplatten, Streckmetallen und Netzen [46]. Neuerdings wird die Anwendung von porösen Schäumen [3,8] erforscht, die mit katalytisch aktiven Materialien beschichtet sind. In der industriellen Anwendung werden die Elektroden mit einem hochporösen Nickel (z.B. Raney-Nickel) als Katalysator für die HER und die OER beschichtet [8]. Neuere Untersuchungen zeigen, dass insbesondere eine Kombination aus Nickel und Molybdän eine hochstabile Alternative für die bisher verwendeten Katalysator-materialien der HER sein könnten [8,18,19], während sich Nickel-, Eisen-, Kobaltoxid, Spinell-Oxide oder Perowskite als vielversprechende Katalysatoren für die OER erwiesen haben. Insbesondere die Kombination von Nickel oder Nickelhydroxid und einem zweiten aktiven Katalysator (Fe, Co, Cr, Mn) verbessert die Effizienz der Elektroden, wobei Eisen die höchste katalytische Aktivität in der OER aufweist [3,8,21,47,20]. Diaz-Morales *et al.* [20] untersuchten theoretisch mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und experimentell Ni-basierte Doppelhydroxide mit eingeführtem Fe, Cr, Mn, Co, Cu und Zn in der OER. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass NiFe-Doppelhydroxid die höchste Aktivität und eine gute Stabilität in 0,1 M KOH aufweist.

Die Aktivität, Stabilität, Morphologie und Zusammensetzung von NiFe-Legierungen sind jedoch stark von den Herstellungsmethoden und Herstellungsbedingungen abhängig. In diesem Zusammenhang entwickelten Ullal und Hegde [47] neuartige nanokristalline NiFe-Legierungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, die elektrochemisch abgeschieden wurden. Die Autoren fanden heraus, dass eine Variation der Abscheidungsstromdichte die Legierungszusammensetzung, die Oberflächenmorphologie, die Phasenstruktur und damit die Aktivität des Katalysators beeinflusst. Außerdem wiesen diese Autoren darauf hin, dass die elektrochemisch hergestellten NiFe-Legierungen eine gute Korrosionsbeständigkeit in der verwendeten 6 M KOH aufweisen. Eine weitere Methode zur Variation und Einstellung der Zusammensetzung von NiFe-Legierungen wurde von Pérez-Alonso *et al.* [15] durch Zusammensetzung des Ni/Fe-Verhältnisses der Vorläufersalzlösungen beschrieben. Darüber hinaus zeigten die Autoren, dass die Legierungszusammensetzung sowie die

Art des Substrats (z.B. Nickelnetze, Edelstahlgitter und Nickelschäume) die elektrochemische Aktivität, Stabilität und Haftung der NiFe-Beschichtungen während der OER beeinflussen.

Aus der Literatur sind neben der elektrochemischen Abscheidung weitere Methoden zur Aufbringung des Katalysators auf das Substrat bekannt [21,47,20,15,48–51]. Verwendete Applikationsmethoden für Katalysatoren sind bspw. die chemische Reduktion [25,26] und thermische Zersetzung [25] oder die Abscheidung von aktiven hochporösen Partikeln durch elektrochemische Fixierung [25,52,53]. Einige dieser Applikationsmethoden führen jedoch zu Haftungs- und Leitfähigkeitsproblemen zwischen Katalysator und Substrat. Bei anderen Methoden wie bspw. der elektrolytischen Abscheidung aus wässrigen Lösungsmitteln begrenzen die Abscheidungspotentiale die Auswahl der Katalysatoren auf bestimmte Materialien und Legierungszusammensetzungen [27].

Ziel der Applikationsmethoden ist die Aufbringung bzw. Anhaftung hoch aktiver Katalysatoren mit einer möglichst großen nutzbaren Oberfläche für die elektrochemische Reaktion. Die Herstellung von hochporösen Oberflächen erfolgt zumeist durch Auslaugen von Aluminium [54] oder Zink (z.B. Raney-Nickel) aus der zuvor hergestellten Nickel-Aluminium/Zink-Legierung. Eine neuartige Methode zur Fabrikation von stabilen und deutlich vergrößerten elektrochemischen aktiven Elektrodenoberflächen wird durch die Bearbeitung der Oberfläche mit einem Femtosekundenlaser (FSL) erreicht [27,28]. Durch den Einsatz eines Lasers entsteht zudem eine definierte Mikro- und Submikrometerstruktur, die die physikalischen Eigenschaften (Hydrophobie/Hydrophilie) beeinflusst [27,28]. Neben der Beeinflussung der Oberflächenmorphologie ist mit diesem Verfahren auch die gezielte Dotierung von Materialien mit weiteren Elementen aus einer gasförmigen oder festen Quelle, z.B. auf Silizium bekannt [55,56]. Erste Anwendungsbeispiele der FSL für die Elektrodenherstellung für die AEL wurden von Gabler *et al.* [29] und Rauscher *et al.* [27] publiziert. Gabler *et al.* [29] untersuchten die elektrochemische Aktivität für die HER eines Platinkatalysators, der auf eine zuvor gelaserte Oberfläche mittels Sputtering-Verfahrens aufgebracht wurde, während Rauscher *et al.* [27] die Oberflächenmorphologie durch Variation der Laserparameter veränderten und den Einfluss auf die elektrochemische Aktivität von Nickelelektroden für die HER untersuchten.

Eine weitere Methode, die elektrochemisch aktive Oberfläche der Elektrode zu vergrößern, ist die Verwendung von partikelbasierten GDE mit makro-, mikro-, und nanostrukturierten dreidimensionalen Porensystemen. Marini *et al.* [30] entwickelten GDE für die HER und OER in der AEL, die wie zuvor beschrieben, durch einen Elektrolytspalt und zwei Separatoren getrennt werden. Insbesondere die OER führt zu großen Überspannungen, welche die Effizienz der Elektrolyse reduzieren. Durch die Optimierung der Anteile des Katalysators von Raney-Ni/Fe und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (80 Gew.-% Raney-Ni/Fe, 10 Gew.-%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und 10 Gew.-% PTFE) konnte die Überspannung für die OER auf 267 mV bei  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und 28 Gew.-% KOH reduziert werden [12].

Vermeiren *et al.* [57] entwickelten eine Präparationsmethode zur Herstellung von GDE mit Nickelfasern als Katalysator sowie Polysulfon als Binder für die Verwendung der AEL in der Raumfahrttechnik. Neben der Verwendung von Iridium zur Steigerung der intrinsischen Aktivität für die OER ist der Anteil des verwendeten Binders für die Effizienz der Elektrode von entscheidender Bedeutung. Der optimale Binderanteil liegt für die gewählte Herstellungsmethode bei ca. 10 Gew.-%. Die Autoren resümieren, dass ein zu geringer Anteil an Binder in der GDE zu einer unzureichenden Stabilität der Elektrode führt, ein zu hoher Anteil die aktive elektrochemische Oberfläche verringert und die Transportprozesse innerhalb der GDE hemmt.

### 3 Elektrochemische Grundlagen

Im nachfolgenden Kapitel werden die elektrochemischen Grundlagen erläutert, die für das Verständnis der Thematik in dieser Arbeit erforderlich sind. Neben der Herleitung der fundamentalen thermodynamischen Grundlagen und Kinetik der elektrochemischen Reaktionen werden die auftretenden elektrochemischen Widerstände sowie die Ermittlung von Überspannungen in der AEL beschrieben.

#### 3.1 Thermodynamische Betrachtung der Wasserelektrolyse

Die elektrochemische Zersetzung von Wasser erfolgt gemäß Gleichung (2.1). Dabei handelt es sich um eine endotherme Reaktion, wobei die Reaktionsenthalpie ( $\Delta_R H^0 > 0$ ) ist und dem System entsprechend Energie zugeführt werden muss. Die notwendige zugeführte Energie wird über die Gibbs-Enthalpie ( $\Delta_R G^0$ ) bestimmt. Welche sich nach Gleichung (3.1) aus der Differenz der Reaktionsenthalpie ( $\Delta_R H^0$ ) sowie dem Produkt der Temperatur  $T = 25 \text{ °C}$  und der Reaktionsentropie ( $\Delta_R S^0$ ) ergibt.

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0 = 473,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (3.1)$$

$$\Delta_R H^0(T) = \sum_{i=1}^N v_i \cdot \Delta_f H_i^0 = 570,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (3.2)$$

$$\Delta_R S^0(T) = \sum_{i=1}^N v_i \cdot S_i^0 = -326,4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (3.3)$$

Die Reaktionsentropie und Reaktionsenthalpie sind die Summen der Bildungsenthalpien ( $\Delta_f H_i^0$ ) bzw. der Standardentropien ( $S_i^0$ ) (vgl. Tabelle 3.1) multipliziert mit den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten der Komponenten der Gleichung (2.1).

Tabelle 3.1: Standardbildungsenthalpien und Standardentropien für 25 °C [34]

Komponenten $i$	$\Delta_f H_i^0$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$S_i^0$ J·(mol·K) <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-285,25	70,12
O <sub>2(g)</sub>	0	205,25
H <sub>2(g)</sub>	0	130,7

Die elektrische Arbeit, die dem System zugeführt wird, ist das Produkt aus Spannung ( $U$ ) und der Ladungsmenge ( $Q$ ). Die Ladungsmenge wiederum ist das Produkt aus der Anzahl der übertragenen Elektronen ( $z$ ) und der Faraday-Konstante ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ). Für die vorliegende Reaktion der Wasserelektrolyse nach Gleichung (2.1) werden vier Elektronen übertragen. Da die elektrische Arbeit der zugeführten Energie entspricht, kann die reversible Zellspannung bzw. Gleichgewichtsspannung nach Gleichung (3.4) bestimmt werden [32].

$$U_{\text{rev}}^0 = -\frac{\Delta_R G^0}{z \cdot F} \quad (3.4)$$

Unter Verwendung der genannten Formeln und der in Tabelle 3.1 aufgeführten Werte der Standardbildungsenthalpien und Standardentropien für flüssiges Wasser und gasförmige Produkte ergibt sich eine Gleichgewichtsspannung ( $U_{\text{rev}}^0$ ) für  $T = 25 \text{ °C}$  von 1,23 V.

Ein Stoffumsatz bzw. die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff findet erst ab einer Gleichgewichtszellspannung  $> 1,23 \text{ V}$  statt, jedoch nur unter der Voraussetzung, dass dem System Wärme ( $T \cdot \Delta_R S^0$ ) von außen zugeführt wird. Dementsprechend muss ohne kontinuierliche Wärmezufuhr die fehlende Wärmeenergie ( $T \cdot \Delta_R S^0$ ) zusätzlich durch elektrische Energie zur Verfügung gestellt werden. Die Berechnung dieser sogenannten Thermoneutralspannung ( $U_{\text{th}}^0$ ) ist dabei direkt über die Reaktionsenthalpie nach Gleichung (3.5) möglich [32].

$$U_{\text{th}}^0 = -\frac{\Delta_R H}{z \cdot F} = 1,48 \text{ V} \quad (3.5)$$

Die berechneten Werte beziehen sich auf die Standardbildungsenthalpie für flüssiges Wasser unter Standardbedingungen ( $T = 25 \text{ °C}$  und  $p = 1,013 \text{ bar}$ ).

Bedingt durch die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie ( $\Delta_R G^0$ ) ergibt sich für die typischerweise verwendeten Betriebsbedingungen der AEL eine abweichende reversible Gleichgewichtsspannung. Aus thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten werden folgende Zusammenhänge abgeleitet [34]:

$$\left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_R S^0 \quad (3.6)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial p}\right)_T = -\Delta_R V \quad (3.7)$$

Für die reversible temperaturabhängige Gleichgewichtsspannung unter Voraussetzung einer temperaturunabhängigen Reaktionsentropie und bei konstantem Druck ergibt sich unter Verwendung der Gleichung (3.4):

$$\left(\frac{\partial U^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_R S^0}{z \cdot F} \quad (3.8)$$

Durch Integration folgt:

$$U_{\text{rev}}(T = 80^\circ\text{C}) = U_{\text{rev}}^0 + \frac{\Delta_R S^0}{z \cdot F} \cdot (T - T^0) = 1,18 \text{ V} \quad (3.9)$$

Unter Verwendung der temperaturabhängigen Reaktionsentropie, Reaktionsenthalpie und Freie Enthalpie und Gleichung (3.9) wird der Gleichgewichts- und Thermoneutralspannungsverlauf in Abbildung 3.1 erhalten [58].

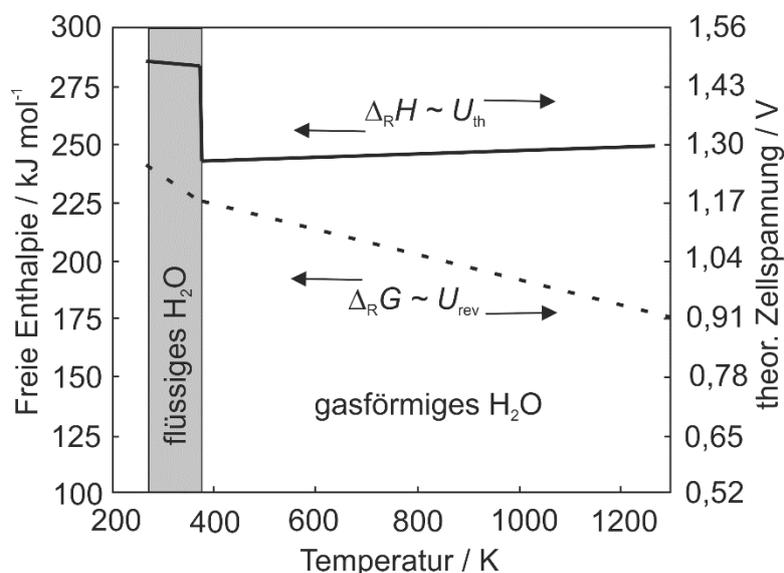


Abbildung 3.1: Freie-, Reaktionsenthalpie, Gleichgewichts- und Thermoneutralzellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur [58]

Eine exaktere Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung ist durch die Verwendung der folgenden Gleichung nach Bratsch [59] möglich:

$$U^0(T) = U_{\text{rev}}^0 + (T - T_0) \cdot \frac{\partial U_{\text{rev}}^0}{\partial T} + 0,5 \cdot (T - T_0)^2 \cdot \frac{\partial^2 U_{\text{rev}}^0}{\partial T^2} \quad (3.10)$$

Hierbei werden zunächst die Halbzellenpotentiale der ablaufenden Reaktion an der Kathode und Anode im alkalischen Milieu mit den in Tabelle 3.2 aufgeführten Werten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

Tabelle 3.2: Elektrodenpotentiale und thermische Koeffizienten nach Bratsch [59]

Alkalische Reaktionsgleichung	$U_{\text{rev}}^0$ V	$\frac{\partial U_{\text{rev}}^0}{\partial T}$ V K <sup>-1</sup>	$\frac{\partial^2 U_{\text{rev}}^0}{\partial T^2}$ V K <sup>-2</sup>
Kathode: $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2 \text{OH}_{(aq)}^-$	-0,828	-0,000836	-0,00000778
Anode: $4 \text{OH}_{(aq)}^- \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4 \text{e}^-$	0,4011	0,0016816	0,00000723

Die resultierende reversible Gleichgewichtszellspannung wird aus der Differenz der Halbzellenpotentiale berechnet:

$$U^0(T) = U_{\text{rev.Ka}}^0 - U_{\text{rev.An}}^0 \quad (3.11)$$

Unter Verwendung der genannten Formeln und der in Tabelle 3.2 aufgeführten Werte wird eine Gleichgewichtszellspannung  $U_{\text{rev}}^0(80 \text{ °C})$  von 1,205 V berechnet, weitere Werte für die in dieser Arbeit verwendeten Betriebstemperaturen sind in Tabelle A. 1 aufgelistet.

Analog zur Herleitung der Gleichung (3.8) wird die druckabhängige Gleichgewichtszellspannung bei konstanter Temperatur aus Gleichung (3.9) hergeleitet.

$$\left( \frac{\partial \Delta U^0}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_R V}{z \cdot F} = - \sum v_{i,g} \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot p_i} \quad (3.12)$$

Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes wird die Volumenänderung ( $\Delta_R V$ ) für die jeweiligen Gaskomponenten berechnet. Durch Integration der Gleichung (3.12) folgt:

$$U_{\text{rev}}(p) = U_{\text{rev}}^0 - \sum v_{i,g} \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot p_i} \cdot \ln \left( \frac{p_i}{p^0} \right) \quad (3.13)$$

Somit ergibt sich bspw. unter Verwendung der Gleichung (3.13) für einen Betriebsdruck von 10 bar bei der Standardtemperatur von 25 °C eine reversible Gleichgewichtsspannung von 1,24 V [32].

Neben der Temperatur- und der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung beeinflusst ebenfalls die Konzentration die Gleichgewichtszellspannung. Unter Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten ( $a_i$ ) werden mit Hilfe der Nernst-Gleichung (3.14) die Standardpotentiale theoretisch auf die technischen Betriebsbedingungen in der Elektrolysezelle umgerechnet.

$$U_{\text{rev}} = U_{\text{rev}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \prod_{i=1}^k \{a_i\}^{\nu_i} \quad (3.14)$$

$$U_{\text{rev.HER}} = U_{\text{rev.Ka}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p^0}{a_{\text{OH}^-}^2 \cdot p_{\text{H}_2}} \right) \quad (3.15)$$

$$U_{\text{rev.OER}} = U_{\text{rev.An}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4 \cdot p^0} \right) \quad (3.16)$$

Für die Berechnung der reversiblen Gleichgewichtsspannungen der HER (Gleichung (3.15)) und der OER (Gleichung(3.16)) werden die Aktivitätskoeffizienten ( $a_i$ ) und Wasserdampfdrücke ( $p_i$ ) aus den Arbeiten von Balej [60,61] verwendet. Die resultierende reversible Gleichgewichtszellspannung in Abhängigkeit von der Konzentration wird aus der Differenz der Halbzellenpotentiale berechnet (vgl. Gleichung (3.11)). Für einen 32 Gew.-% KOH Elektrolyten wird ein Gleichgewichtspotential von 1,237 V bei 25 °C ermittelt, weitere Werte sind in Tabelle A. 1 aufgelistet.

Der Wirkungsgrad einer Elektrolysezelle für die alkalische Wasserelektrolyse wird über das Verhältnis aus Thermoneutralspannung ( $U_{\text{th}}$ ) und der gemessenen Zellspannung ( $U_z$ ) in Abhängigkeit von der Stromdichte, der Temperatur und vom Druck wie in Gleichung (3.17) bestimmt [62].

$$\eta_{z,\Delta H}(T, p, j) = - \frac{U_{\text{th}}(T, p)}{U_z(T, p, j)} \quad (3.17)$$

## 3.2 Kinetik elektrochemischer Reaktionen

Die elektrochemische Reaktion findet an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt statt. Dabei wird bei der alkalischen Wasserelektrolyse Wasser nach Gleichung (2.2) an der Kathode zu Wasserstoff und Hydroxidionen reduziert. Die gebildeten Hydroxidionen werden an der Anode zu Sauerstoff und Wasser oxidiert. Die Reduktion und Oxidation der Stoffe erfolgt durch einen Ladungstransfer an der Grenzfläche. Analog zur Reaktionsgeschwindigkeit in der klassischen Reaktionstechnik bestimmt der Ladungstransfer dabei die Geschwindigkeit der Reaktion ( $k_{\text{Red}}/k_{\text{Ox}}$ ). Nach dem Faradayschen Gesetz entspricht der Ladungstransfer dem zugeführten Strom. Anstelle des Stroms ( $i$ ) wird die Stromdichte ( $j$ ) verwendet, bei der der fließende Strom auf die Elektrodenfläche bezogen ist, um unterschiedliche Arten von Elektroden vergleichen zu können. [32]

$$j_{\text{Red/Ox}} = z \cdot F \cdot k_{\text{Red/Ox}} \cdot c_{\text{Red/Ox}} \quad (3.18)$$

Damit die elektrochemische Reaktion abläuft bzw. ein Stoffumsatz erfolgt, muss das Elektrodenpotential ( $\varphi$ ) kleiner oder größer als das Gleichgewichtspotential  $\varphi_0$  sein. Bei einem Elektrodenpotential  $\varphi < \varphi_0$  erfolgt die Reduktion und bei  $\varphi > \varphi_0$  die Oxidation. Die Differenz zwischen dem Elektrodenpotential und dem Gleichgewichtspotential wird als Durchtrittsüberspannung ( $\eta_D$ ) bezeichnet und ist die treibende Kraft der Reaktion. [32]

$$\eta_D = \varphi - \varphi_0 \quad (3.19)$$

Durch Umstellen von Gleichung (3.18) und Einbeziehung von Gleichung (3.19) für die Oxidationsreaktion sowie unter der Annahme einer Reaktionsgeschwindigkeit 1. Ordnung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung (3.20) exponentiell zu. Analog wird die Gleichung (3.21) für die Reduktionsreaktion hergeleitet, jedoch mit anderen Vorzeichen.

$$j_{\text{Ox}} = j_{\text{Ox}}^0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D\right) \quad (3.20)$$

$$j_{\text{Red}} = -j_{\text{Red}}^0 \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D\right) \quad (3.21)$$

Der Parameter ( $j_{\text{Ox/Red}}^0$ ) wird als Austauschstromdichte bezeichnet, die für die Bestimmung und den Vergleich der für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung stehenden Reaktionsfläche verwendet wird. Der Durchtrittsfaktor oder auch Symmetriefaktor ( $\alpha$ ) beschreibt die Änderung der Aktivierungsenergie mit der Freien Reaktionsenthalpie und nimmt Werte zwischen  $0 < \alpha < 1$  an. [32]

Die Oxidations- und Reduktionsreaktionen an den Elektroden laufen parallel ab. Die Reaktionen befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht, wenn keine Überspannung angelegt ist und kein effektiver Strom fließt. Wird eine Überspannung ( $\eta_D$ ) angelegt, so fließen effektive Reduktions- und Oxidationsströme. Die Addition dieser Ströme wird als Durchtrittstromdichte ( $j_D$ ) bezeichnet und stellt den effektiven Stromfluss über die Phasengrenzfläche der Elektrode dar [32]:

$$j_D = j_{\text{Red}} + j_{\text{Ox}} \quad (3.22)$$

Für einfache Elektronentransferreaktionen gilt daher die sogenannte Butler-Volmer-Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der Durchtrittstromdichte und der Überspannung beschreibt [32]:

$$j_D = j_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D\right) \right] \quad (3.23)$$

Bei höheren anodischen bzw. kathodischen Überspannungen gilt  $j_{\text{Red/Ox}} \ll j_{\text{Ox/Red}}$ . Daher kann die Gleichung (3.23) in vereinfachter Form für die elektrochemische Charakterisierung von Kathoden und Anoden als sogenannte Tafel-Gleichung verwendet werden [32]:

$$\eta_{\text{Ka}} = \underbrace{\frac{R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}}_b \cdot \log \left| \frac{j_0}{j_D} \right| \quad (3.24)$$

$$\eta_{\text{An}} = \underbrace{\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F}}_b \cdot \log \left| \frac{j_D}{j_0} \right| \quad (3.25)$$

Der Parameter ( $b$ ) wird als Vergleichsfaktor für die Elektrodencharakterisierung verwendet und gibt an, um welchen Wert die Überspannung pro Dekade ansteigt. Durch die semilogarithmische Auftragung, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, ist ein linearer Bereich für die Oxidations- und Reduktionsreaktion zuerkennen. Dieser Bereich stellt die Tafel-Steigung ( $b$ ) dar und wird mit Hilfe der Tafel-Gleichung ausgewertet. Dabei weist ein größerer  $b$ -Wert auf eine niedrigere elektrochemische Aktivität der Elektrode hin, da eine kleine Stromdichteänderung zu einer größeren Überspannungszunahme führt. Weiterhin wird über die Tafel-Gleichung die Austauschstromdichte ( $j_0$ ) bestimmt, welche einen Vergleich der aktiven elektrochemischen Oberfläche ermöglicht.

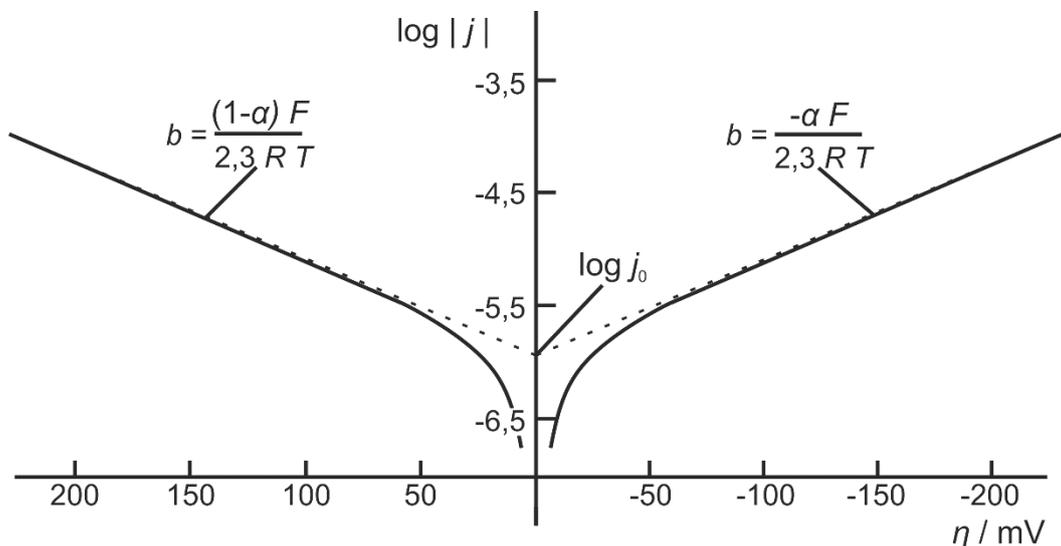


Abbildung 3.2: Tafel-Diagramm der Reduktions- und Oxidationsreaktion [63]

## 3.3 Elektrochemische Widerstände in der Wasserelektrolyse

Der Wirkungsgrad einer Elektrolysezelle wird maßgeblich von den auftretenden elektrochemischen Widerständen beeinflusst. Diese unterliegen verschiedenen Mechanismen, die im Folgenden erläutert werden und analog zur Elektrotechnik als in Reihe geschaltete Widerstände betrachtet werden können, welche zu Spannungsverlusten führen. Die Widerstände und deren Spannungsverlust über den Querschnitt der Elektrolysezelle sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

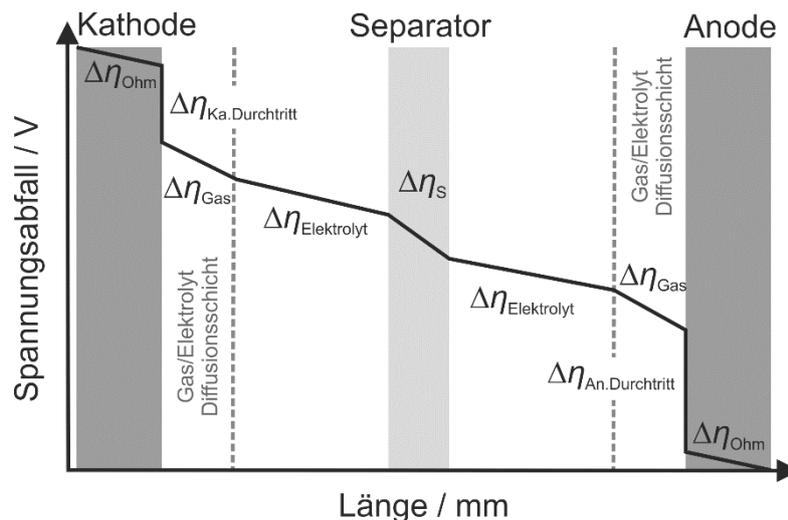


Abbildung 3.3: Verlauf der Spannungsverluste in einer Elektrolysezelle [62]

[62]Die resultierende Zellspannung kann mit Hilfe der Gleichung (3.26) in Abhängigkeit von der Temperatur, Elektrolytkonzentration bzw. Leitfähigkeit, Druck und Stromdichte berechnet werden.

$$U_Z(T, c, j, p) = U_{\text{rev.Ka}}^0 - U_{\text{rev.An}}^0 + \eta_{\text{Ohm}} + \eta_{\text{Ka/An}} + \eta_{\text{Gas}} + \eta_{\text{Elektrolyt}} + \eta_s \quad (3.26)$$

### Gleichgewichtsspannung ( $U_{\text{rev}}^0$ )

Die reversible Gleichgewichtsspannung ( $U_{\text{rev}}^0$ ) ist, wie zuvor in Kapitel 3.1 erläutert, von der Temperatur, dem Betriebsdruck und von den Aktivitäten der Produkte und Edukte abhängig und wird aus der Differenz der Gleichgewichtsspannung der HER und OER bestimmt. Ein Stoffumsatz bzw. die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff findet erst ab einer Gleichgewichtszellspannung  $> 1,23 \text{ V}$  unter Standardbedingungen statt.

### Ohmscher Widerstand der Elektroden ( $\eta_{\text{Ohm}}$ )

Die ohmschen Spannungsverluste ( $\eta_{\text{Ohm}}$ ) der Elektroden können aufgrund der hohen Leitfähigkeit ( $10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ) der verwendeten Metalle (hochlegierte Edelstähle oder Nickel) vernachlässigt werden [2]. Jedoch können nichtleitende Katalysatorschichten, wie bspw. katalytisch aktive Oxide, die Leitfähigkeit der Elektrode negativ beeinflussen [64].

### Durchtrittsüberspannungen ( $\eta_{\text{An/Ka}}$ )

Die Durchtrittsüberspannungen an der Kathode ( $\eta_{\text{Ka}}$ ) und Anode ( $\eta_{\text{An}}$ ) resultieren aus dem gehemmten Ladungsdurchtritt zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode und bilden damit die Aktivierungsenergie der Reaktion ab, wie in Kapitel 3.2 erläutert und hergeleitet. Die Überspannungen weisen eine exponentielle Zunahme im kinetischen Bereich der Reaktion auf (vgl. Abbildung 3.5). Durch die Auswahl geeigneter katalytisch aktiver Elektrodenmaterialien (vgl. Kapitel 2.3) können die Überspannungen für die jeweilige Reaktion reduziert werden. Die Überspannungen sind zudem von den jeweiligen Reaktanden, von der Konzentration des Elektrolyten und von der Temperatur abhängig [34].

### Gasblaseninduzierte Überspannung ( $\eta_{\text{Gas}}$ )

Bedingt durch die Gasblasenbildung ( $\eta_{\text{Gas}}$ ) an den Elektroden wird einerseits die effektive Elektrodenfläche reduziert, andererseits die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten verringert. Das an der Elektrodenoberfläche gebildete Gas liegt zunächst in gelöster Form vor [65]. Die Gasblasen entstehen, wenn eine gewisse Übersättigung der gelösten Gase an der Phasengrenze vorliegt [10,66]. Der Entstehungsprozess von Gasblasen kann mittels der Nukleationstheorie beschrieben werden [67]. Dabei werden zunächst Nukleationskeime gebildet, die vorzugsweise an Oberflächen-defekten wie Unregelmäßigkeiten oder Kratzern entstehen [68]. Durch Diffusionsprozesse wird das gelöste Gas zum Nukleationskeim transportiert und die Gasblasen wachsen bis zu einer gewissen Größe. Dabei wird ein Teil der ursprünglich aktiven Elektrodenoberfläche bedeckt. Der Bedeckungsgrad der Elektrode und die

Gasblasengröße sind von verschiedenen Einflussfaktoren abhängig, wie dem Elektrodenmaterial, der Elektrodengeometrie, der Stromdichte, der Temperatur, dem Betriebsdruck, der Konzentration des Elektrolyten und der Elektrolytströmungsgeschwindigkeit über die Elektrodenoberfläche. [68–73]

Nach J. Venczel *et al.* [70] ist die Blasengröße und das Ablöseverhalten der Gasblasen von der Elektrodenoberfläche abhängig vom gewählten Elektrodenmaterial. Während auf einer Platinelektrode die Gasblasen zunächst koaleszieren, an der Elektrodenoberfläche aufsteigen und sich am oberen Ende der Elektrodenoberfläche lösen, wachsen die Gasblasen unter Verwendung einer Eisenelektrode unregelmäßig und springen von der Elektrode ab, ohne zuvor zu koaleszieren. Dieses unterschiedliche Ablöseverhalten der Gasblasen wird auf die Benetzbarkeit der Elektrodenoberfläche zurückgeführt. L. Janssen *et al.* [71] zeigten, dass mit zunehmender Stromdichte die Wasserstoff- und Sauerstoffgasblasen insgesamt kleiner werden, die maximale Gasblasengröße jedoch zunimmt. Zudem sind die entstandenen Wasserstoffgasblasen kleiner als die Sauerstoffgasblasen. Der Gasblasenradius nimmt mit der Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit, dem Betriebsdruck und der Konzentration ab und ist unabhängig von der Temperatur.

Durch den modernen Nullspalt-Zellaufbau wird der Einfluss des Gasblasen- und Elektrolytwiderstands deutlich reduziert [34]. Jedoch muss ein minimaler Spalt existieren, damit ein Antransport der Edukte und Abtransport der Produkte erfolgen kann. Der Einfluss des Gasphasenanteils ( $\varepsilon_p$ ) auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten ( $\kappa_{\text{Elektrolyt}}$ ) kann über die Bruggemann-Gleichung (3.27) bestimmt werden. Der Gasblasenanteil bzw. Gasphasenanteil ( $\varepsilon$ ) im Elektrolyten verringert dabei die effektive Fläche für die Leitung des Stromes.

$$\frac{\kappa_{\text{Elektrolyt}}}{\kappa_{\text{Elektrolyt}}^0} = (1 - \varepsilon_p)^{\frac{3}{2}} \quad (3.27)$$

Zudem kann durch die jeweilige Geometrie der Elektroden der An- und Abtransport der Edukte (Wasser bzw. Hydroxidionen) und der Produkte (Wasserstoff und Sauerstoff) gehemmt werden. Insbesondere in einem Zellaufbau mit Nullabstands-anordnung der Elektroden muss die Elektrodengeometrie eine gewisse Durchlässigkeit bzw. Porosität aufweisen, damit der An- und Abtransport der Produkte und Edukte

erfolgen kann. Da die elektrochemische Reaktion und damit die Gasbildung an der dem Separator zugewandten Elektrodenoberfläche stattfindet [74], sollte die Elektrodenoberfläche eine gewisse dreidimensionale Struktur aufweisen. Hierzu werden bspw. Netze, Streckmetalle oder hochporöse metallische Schäume verwendet [46].

### Überspannung des Elektrolyten ( $\eta_{\text{Elektrolyt}}$ )

Der Widerstand des Elektrolyten ( $\eta_{\text{Elektrolyt}}$ ) ist abhängig von der Konzentration des jeweiligen Elektrolyten und von der gewählten Betriebstemperatur. In der AEL wird typischerweise eine Kaliumhydroxid-Lösung aufgrund der hohen Leitfähigkeit als Elektrolyt verwendet. In Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur existiert ein Ionenleitfähigkeitsmaximum, wie in Abbildung 3.4 dargestellt [75]. Die Überspannung des Elektrolyten wird in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit ( $\kappa_{\text{Elektrolyt}}$ ), der Stromdichte ( $j$ ) und des Abstands der Elektroden ( $d_E$ ) zueinander nach Gleichung (3.28) berechnet. In modernen AEL-Elektrolyseuren wird der Nullspaltzellaufbau verwendet, wodurch der Elektrolytwiderstand deutlich reduziert wird.

$$\eta_{\text{Elektrolyt}} = \frac{j \cdot d_E}{\kappa_{\text{Elektrolyt}}} \quad (3.28)$$

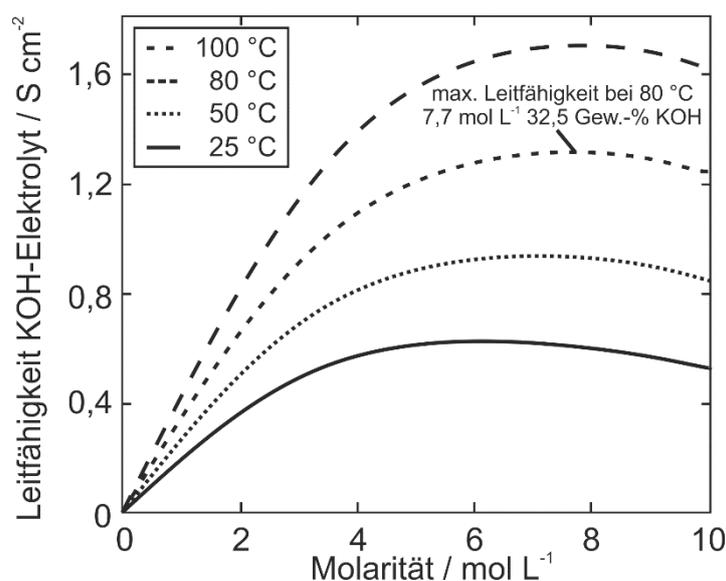


Abbildung 3.4: Leitfähigkeit der KOH-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration [75]

### Spannungsverluste des Separators ( $\eta_s$ )

Die durch den Separator verursachten Spannungsverluste ( $\eta_s$ ) entstehen in Folge des gehemmten Ionentransfers. Die Separatoren werden je nach Trennmechanismus in Membranen und Diaphragmen unterschieden. Dabei besteht ein Diaphragma aus einem porösen, elektrisch isolierenden und für den Elektrolyten gut zu benetzenden Material. Der Transport der Ionen durch das Diaphragma erfolgt über den verwendeten Elektrolyten. Daher sollte das Diaphragmamaterial gut zugänglich für den Elektrolyten sein und ein Elektrolyt mit entsprechend hoher Leitfähigkeit verwendet werden. Bedingt durch die poröse Struktur des Diaphragmas können im Elektrolyten gelöste Produktgase durch das Diaphragma wandern und so zu einer Verunreinigung der jeweiligen Produktgase beitragen. Eine hohe Produktgasreinheit wird durch eine entsprechende Dicke des Separators gewährleistet. Schalenbach *et al.* zeigten mittels theoretischer Berechnungen [5] und experimentell [7], dass durch die Reduzierung der Dicke eines Separators in der AEL ähnliche Leistungsdichten wie bei dem PEMEL erreicht werden. Jedoch wurde der Einfluss der Produktgasreinheit bei diesen Versuchen nicht untersucht.

Bei Membranen erfolgt der Ionentransport selektiv über die Leitung von An- oder Kationenaustauschergruppen. Die verwendeten Anionenaustauschermaterialien weisen eine deutlich höhere Leitfähigkeit auf als die Diaphragmamaterialien. Zudem sind die Membranen aufgrund des selektiven Leitungsmechanismus dünner ( $< 60 \mu\text{m}$ ) als die Diaphragmen [41]. Allerdings, wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert, weisen die bisher entwickelten Materialien eine unzureichende Langzeitstabilität auf [38].

### Stofftransportlimitierte Überspannung

Eine durch Stofftransportlimitierung hervorgerufene Überspannung wird bei den typischerweise verwendeten Betriebsparametern in der klassischen AEL nicht erreicht. Bei dem in dieser Arbeit vorgestellten neuartigen Verfahrenskonzept mit einer GDE wurde festgestellt, dass aufgrund des dreidimensionalen Porensystems Stofftransportlimitierungen auftreten können und durch geeignete verfahrenstechnische Maßnahmen beeinflusst werden können (siehe Kapitel 6.4.2).

Eine Stofftransportlimitierung kann anhand des Verlaufes einer  $U_j$ -Kennlinie identifiziert werden. Der Verlauf der gemessenen  $U_j$ -Kennlinie kann in drei Abschnitte

unterteilt werden, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, dem kinetischen (I), dem ohmschen (II) und dem durch stofftransportlimitierten (III) Bereich. Der kinetische Bereich ist gekennzeichnet durch den exponentiellen Potentialanstieg, bedingt durch die Durchtrittswiderstände ( $\eta_{\text{Ka/An}}$ ) der Halbzellenreaktionen. Im sich anschließenden linearen Verlauf ist die Spannungszunahme überwiegend durch die ohmschen Widerstände, wie dem Gasbedeckungsgrad der Elektrode ( $\eta_{\text{Gas}}$ ), des Elektrolytwiderstands ( $\eta_{\text{Elektrolyt}}$ ) und Separatorwiderstands ( $\eta_{\text{S}}$ ) beeinflusst. Charakteristisch für den stofftransportlimitierten Bereich ist ebenfalls ein exponentieller Anstieg des Potentials, welches sich einer maximalen Stromdichte annähert. Die Stofftransportlimitierung ist dabei bedingt durch den langsameren Stofftransport der Edukte und Abtransport der Produkte von der Elektrodenoberfläche im Vergleich zu den an der Elektrode stattfindenden Reaktionen.

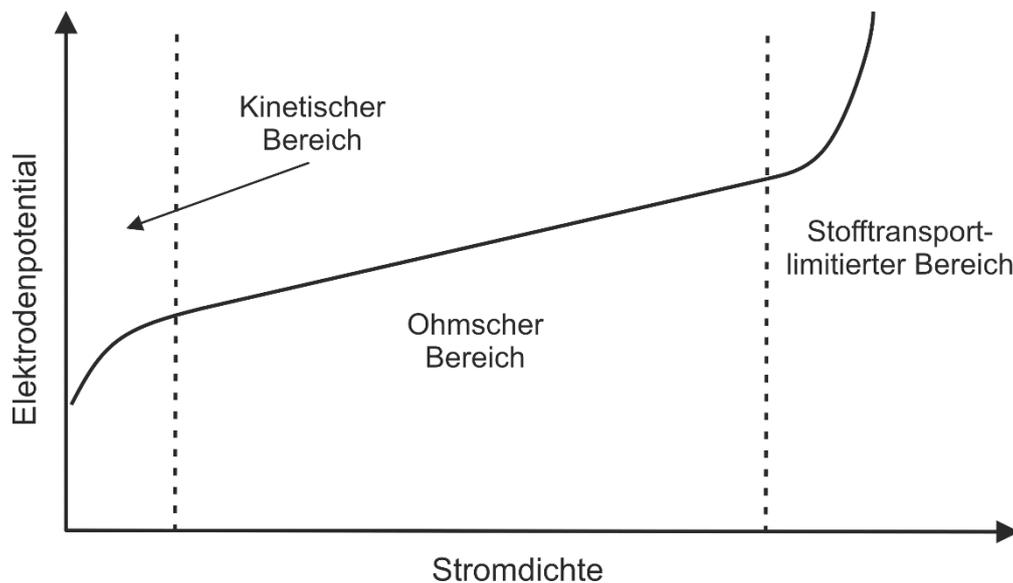


Abbildung 3.5: Verlauf der Elektrodenpotential-Strömungsdichte-Kennlinie [76]

## 4 Entwicklung und Herstellung von Elektroden

Im folgenden Kapitel werden die Methoden zur Herstellung der in dieser Arbeit entwickelten und untersuchten Elektrodenarten für die OER in der AEL beschrieben.

### 4.1 Elektrochemische Beschichtung von Nickelnetzen

Die Methode zur elektrochemischen Abscheidung der Nickel/Eisen-Beschichtung auf Nickelnetze (Ni-NiFe) basiert auf den Arbeiten von Hu *et al.* [77] und Perez-Alonso *et al.* [15]. Die Autoren zeigten, dass durch die Verwendung unterschiedlicher Konzentrationen von Nickel- und Eisensalzlösungen die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierung beeinflusst werden kann. Jedoch weisen die elektrochemisch abgeschiedenen Nickel/Eisen-Beschichtungen mit dem von Perez-Alonso beschriebenen Herstellungsverfahren eine unzureichende Anhaftung an den als Substrat verwendeten Netz-Elektroden auf. Daher wird in dieser Arbeit eine am ICVT entwickelte optimierte Herstellungsmethode nach Martin [78] verwendet. Durch die Optimierung der Substratvorbehandlung, der Abscheidestromdichte und der Verwendung weiterer Additive konnten stabile und homogene Beschichtungen mit einem einstellbaren Nickel zu Eisen (Ni/Fe)-Verhältnis hergestellt werden. Die Versuchsdurchführung wird im Folgenden beispielhaft für die Beschichtung einer Netz-Elektrode beschrieben. Eine Übersicht der gefertigten Nickel/Eisenbeschichteten Elektroden, mit den jeweiligen Eigenschaften, wie Maschenweite, Drahtdurchmesser, Abscheidezeit und die resultierende Ni/Fe-Beladung, ist im Anhang in Tabelle B. 1 dargestellt.

Die als Substrat und Stromkollektor verwendeten Nickelnetze werden mit deionisiertem Wasser ( $0,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) und Isopropanol jeweils für 120 Sekunden in einem Ultraschallbad (Sonorex Super DK 514 B, Bandelin) gewaschen. Um die Haftung der abgeschiedenen Nickel/Eisenschicht zu verbessern, werden die Nickelnetze für 120 Sekunden in 7 M  $\text{HNO}_3$  eingetaucht und erneut mit deionisiertem Wasser gewaschen. Um eine Zusammensetzung von 70 Gew.-% Nickel und 30 Gew.-% Eisen zu erzielen, enthält die wässrige Abscheidungslösung  $1,1 \text{ mol L}^{-1}$

Nickel(II)sulfathexahydrat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , MERCK, p.a.),  $0,51 \text{ mol L}^{-1}$  Eisen(II)sulfathexahydrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , MERCK, p.a.). Zur Stabilisierung der  $\text{Fe}^{2+}$  Kationen und Vermeidung der Oxidation zu  $\text{Fe}^{3+}$  Ionen wird dem Elektrolyten  $0,16 \text{ mol L}^{-1}$  L(+)-Ascorbinsäure ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , VWR Chemicals, p.a.) hinzugegeben. Um einen pH-Wert von etwa 2,5 bis 3 einzustellen und zu puffern, wird Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Fluka, p.a.) zugegeben, typischerweise mit einer Konzentration von  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ . Als Gegenelektrode wird eine Nickelplatte (Dicke 0,3 mm, 99,2 Gew.-%, Metall Jobst) verwendet. Die kathodische Abscheidung erfolgt in einem beheizbaren 500 mL Glaskolben in einer hierfür konstruierten Elektrodenhalterung aus Polypropylen (PP) (Filament 55951, 2,85 mm, transparent, Verbatim), die mittels 3D-Drucker (Ultimaker 3) hergestellt werden (siehe Abbildung 4.1). Die notwendigen 3D-Druckeinstellungen für die Komponenten sind in Tabelle C. 1 aufgelistet. Die Abscheidefläche wird mittels Silikondichtungen (LEZ-SIL 60-TF, 0,8 mm, AET Lézaud GmbH) auf eine Fläche von  $36 \text{ cm}^2$  begrenzt. Als Konstantstromquelle wird ein Gamry Reference 3000 Potentiostat verwendet. Die 30-minütige Abscheidung wird unter kontinuierlichem Rühren bei einer Temperatur von  $(55 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ -Spülung und einer konstanten Stromdichte von  $32 \text{ mA cm}^{-2}$  durchgeführt. Die beschichteten Netze werden mit deionisiertem Wasser ( $0,5 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ ) gewaschen und abschließend gewogen, um die Beladung zu bestimmen.

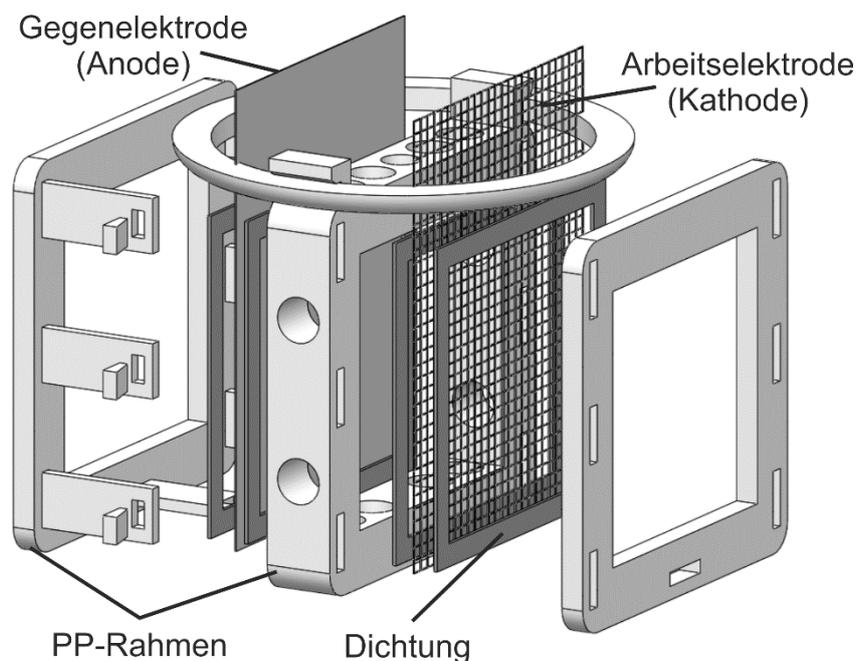


Abbildung 4.1: Darstellung der elektrochemischen Abscheidenzelle

## 4.2 Herstellung von Nickel/Eisen-Elektroden mittels Laserablation

Die Herstellung der gelaserten Nickel/Eisen-Elektroden (Ni/Fe) erfolgt in einem zweistufigen Fertigungsverfahren. Zunächst wird Eisen elektrochemisch auf ein Nickelnetz abgeschieden und im zweiten Schritt wird die beschichtete Elektrodenoberfläche auf einer der Netzseiten mit dem Ultrakurzpuls-Laserablationsverfahren, wie in Abbildung 4.2 dargestellt, bearbeitet. Als Substrat und Stromkollektor wird ein Nickelnetz (Ni 99,2 Gew.-%, Maschenweite 0,5 x 0,5 mm, Drahtstärke 0,14 mm gesintert und kalandriert auf eine Maschenweite von 0,2 mm, Haver&Boecker) verwendet. Die Reinigung und Vorbehandlung der Nickelnetze werden, wie im vorherigen Kapitel 4.1 beschrieben, durchgeführt. Die elektrochemische Eisenabscheidung erfolgt in einer wässrigen Lösung, die 1,62 mol L<sup>-1</sup> Eisen(II)sulfat-Heptahydrat (FeSO<sub>4</sub> · 7·H<sub>2</sub>O, MERCK, p.a.) und 0,18 mol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, MERCK, p.a.) enthält. Als Gegenelektrode wird eine Graphit-Verbundplatte (BMA-5, Eisenhuth) verwendet. Die Abscheidung erfolgt unter den gleichen Betriebsbedingungen und in einer baugleichen Abscheidézelle, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, mit Ausnahme der Stromdichte, die auf 120 mA cm<sup>-2</sup> eingestellt wird [79]. Um verschiedene Legierungszusammensetzungen mit der Laserablation herzustellen, werden auf die Nickelnetze unterschiedliche Eisenmengen durch Variation der Abscheidezeiten aufgebracht. Bei der elektrochemischen Abscheidung wird Eisen auf dem gesamten Draht und damit auf der Rückseite, der Vorderseite und in den Zwischenräumen des Netzes abgeschieden. Die resultierende Eisenbeladung und die entsprechenden Eisenschichtdicken, Abscheidezeiten und Nomenklaturen der hergestellten Proben sind in Tabelle B. 2 zusammengefasst.

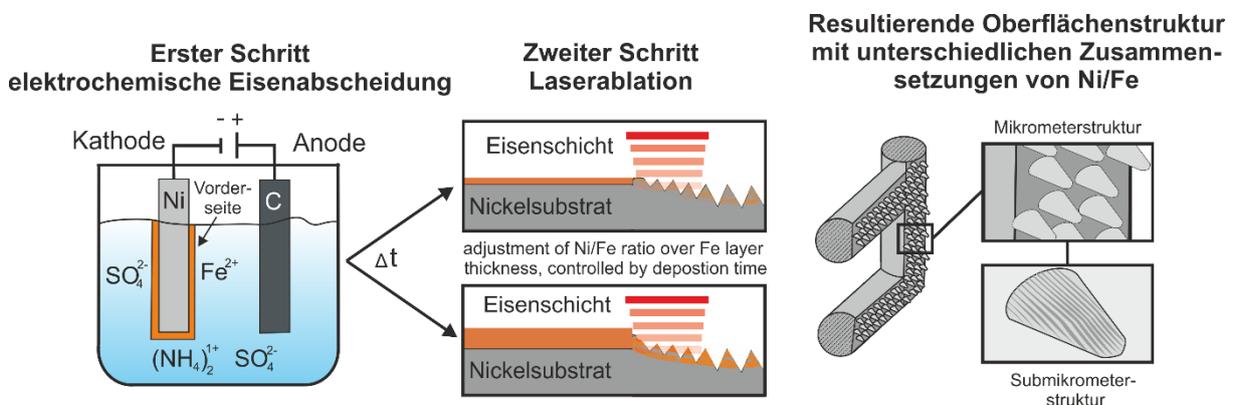


Abbildung 4.2: Herstellungsverfahren von laserstrukturierten Ni/Fe-Elektroden [22]

Im zweiten Schritt wird die Laserstrukturierung mit einem regenerativen Verstärkersystem auf Ti:Sa Basis durchgeführt. Das für die Strukturierung verwendete Verfahren, der Versuchsaufbau und die Wahl der Parameter basiert auf der Arbeit von Gabler *et al.* [80]. Die Laserstrukturierung der Proben wurde am Heinrich-Hertz-Institut (Goslar) unter Leitung von Herrn Dr. rer. nat. Thomas Gimpel durchgeführt. Die Wiederholrate der Laserpulse beträgt 10 kHz mit einem Gaußschen Laserpunkt und einem gemessenen Laserpunktdurchmesser von 80  $\mu\text{m}$ , wobei das Intensitätsprofil auf 86,5 % des Maximalwertes (Intensität  $1/e^2$ ) fällt. Die oberflächenspezifische Laserenergie beträgt 5,2  $\text{J cm}^{-2}$ . Die Proben werden dreimal mit einer linearen Abtastgeschwindigkeit von 10  $\text{mm s}^{-1}$ , mit einem Linienabstand von 40  $\mu\text{m}$  und bei Drücken von ca. 800 mbar unter kontinuierlichem Stickstoffgasstrom mäanderförmig abgefahren. Für den Einsatz als Elektrode werden die Proben auf der Vorderseite mit dem Ablationsverfahren bearbeitet (vgl. Abbildung 4.2), die definiert ist als die der Gegenelektrode zugewandte Seite während der Eisenabscheidung. Abschließend werden die laserstrukturierten Netze mit deionisiertem Wasser ( $0,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) im Ultraschallbad für 120 Sekunden gewaschen.

### **4.3 Herstellung von Gasdiffusionselektroden mit strukturiertem Porensystem**

Das Herstellungsverfahren (siehe Abbildung 4.3) für die Nickel/Eisen-Gasdiffusionselektroden (NiFeGDE) basiert auf einem von Moussallem *et al.* [81,82] entwickelten Sprühverfahren für Sauerstoffverzehrkathoden (SVK) in der Chloralkali-Elektrolyse und wird für die Anwendung in der AEL entsprechend modifiziert. Hierzu wird eine Suspension, bestehend aus 15 g Nickelpartikeln (Ni 99,9 %, APS 3 – 7  $\mu\text{m}$ , Alfa Aesar), 3 Gew.-% einer 1 Gew.-%igen Hydroxyethylmethylcelluloselösung (WALOCCEL™ MKX7000000-PP01), 3 Gew.-% Polytetrafluorethylen (PTFE)-Dispersion (TF 5060GZ, 3M™ Dyneon™) und 40 g deionisiertem Wasser ( $0,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), hergestellt. Die Methylcellulose-Lösung (MC) wird zugegeben, um die Viskosität der Suspension einzustellen und gleichzeitig als Porenbildner zu dienen. Um die Eisenbeladung zu variieren, wird 0 Gew.-% bis 6 Gew.-% Fe(II)-acetat (95 %, ACROS Organics™) den jeweiligen Suspensionen hinzugefügt. Das Fe(II)-acetat liefert einerseits das benötigte Eisen, um die intrinsische Aktivität für die OER zu erhöhen, andererseits wirkt der Acetatrest als zusätzlicher Porenbildner. Die Suspension wird zweimal für je 5 Minuten bei  $13.500 \text{ U min}^{-1}$  mit einem Ultra-Turrax (T25, Basic, IKA) und einem Dispersionsstab

## Elektrodenherstellung

(S25N-25F) dispergiert. Die Suspension wird schichtweise mit einer Airbrushpistole (Sogolee HP 320, Düse 0,3 mm, Conrad Electronic) auf ein Nickelnetz (106  $\mu\text{m}$  x 118  $\mu\text{m}$  Maschenweite, 63  $\mu\text{m}$  Dicke, Haver&Boecker) gesprüht, bis die angestrebte Nickel/Eisen-Beladung von 37,5  $\text{mg cm}^{-2}$  auf jeder Seite des Netzes erreicht wird. Das Nickelnetz fungiert als Substrat und Stromkollektor. Um die einzelnen Schichten zu trocknen und eine homogene Oberfläche zu erhalten, werden die Schichten auf einen Heiztisch (110  $^{\circ}\text{C}$ ) aufgesprüht. Als Trägergas wird Stickstoff (5.0, Linde AG) mit einem Druck von 1,5 bar bis 2,5 bar verwendet. Nach dem Sprühen werden die NiFeGDE heißgepresst (LaboPress P200S, Vogt, 150  $\text{kg cm}^{-2}$ , 5 min, 103  $^{\circ}\text{C}$ ), um die mechanische Stabilität zu erhöhen. Beim anschließenden mehrstufigen Sinterprozess nach Moussallem *et al.* [81] (siehe Tabelle B. 3) werden in einem Luftofen die Methylcellulose und der Acetatrest in der GDE bei Temperaturen bis zu 330  $^{\circ}\text{C}$  verbrannt und die poröse Struktur gebildet. Gleichzeitig wird PTFE geschmolzen und die Partikel miteinander verklebt, um die mechanische Stabilität zu gewährleisten und das hydrophil-hydrophobe Porensystem zu erhalten. Aus fünf Messungen mit einer Dickenmessuhr (Typ: 12,5 mm / 0,001, Käfer) werden die mittleren Dicken der Proben bestimmt. Dabei werden jeweils vier Proben jeder Elektrodenvariation für die physikalische und elektrochemische Charakterisierung hergestellt. Die resultierenden Elektrodeneigenschaften, Dicken und Nomenklaturen der hergestellten Elektroden sind in Tabelle B. 4 zusammengefasst.

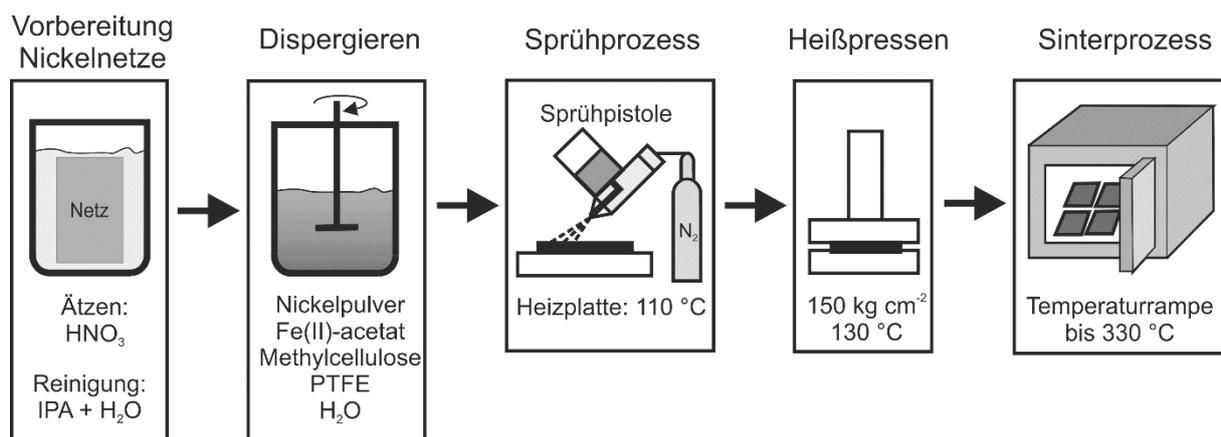


Abbildung 4.3: Herstellungsverfahren von NiFeGDE

## **5 Charakterisierung**

Im nachfolgenden Kapitel werden die verwendeten Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Elektroden vorgestellt. Durch die physikalischen Untersuchungsmethoden werden insbesondere die Variationen in den Herstellungsmethoden und deren Einflussfaktoren auf die elementare Zusammensetzung der Elektrodenoberflächen, die Oberflächenvergrößerung, die Oberflächenmorphologie und den Aufbau des Porensystems analysiert. Weiterhin werden die Untersuchungsmethoden, die Versuchsaufbauten und die Versuchsdurchführung der elektrochemischen Charakterisierung erläutert. Ziel, sowohl der physikalischen als auch der elektrochemischen Charakterisierungsmethoden, ist ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse und deren Bewertung sowie entsprechende Optimierungen abzuleiten.

### **5.1 Physikalische Elektrodencharakterisierung**

Die Analyse der Oberflächenmorphologie und der Zusammensetzung sowie Verteilung von Nickel und Eisen innerhalb der Oberflächenstruktur erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS). Die Oberflächenvergrößerung durch die angewendeten Herstellungsmethoden wird durch die Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) und die Laserrastermikroskopie (LSM) bewertet. Die dreidimensionale Porenstruktur der GDE und die Zugabe höherer Anteile eines weiteren Porenbildners werden mittels Quecksilberporosimetrie und Porometrie untersucht. Durch einen Vergleich der Ergebnisse können Rückschlüsse auf die Einflussfaktoren der Herstellungsmethoden gezogen und deren Reproduzierbarkeit bewertet werden.

#### **5.1.1 Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Bei der REM wird die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl im Hochvakuum abgerastert. Die Elektronen des Elektronenstrahles werden auf ein Energieniveau von 1 bis 30 keV beschleunigt und durch elektromagnetische Linsen auf wenige Nanometer gebündelt. Durch Wechselwirkung des Elektronenstrahles mit der Probenoberfläche werden Elektronen abgelenkt (Sekundärelektronen) oder

Elektronen aus den Atomen herausgelöst (Rückstreuelektronen). Mit Hilfe eines Detektors wird die Intensität der Sekundär- und Rückstreuelektronen gemessen und ein Oberflächenprofil der Probe erzeugt. [83]

Die EDS wird angewendet, um die Elementzusammensetzung der Proben zu untersuchen. Hierzu wird, wie zuvor beschrieben, ein Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert. Durch den Elektronenstrahl werden Elektronen aus den kernnahen Orbitalen der Atome herausgelöst und durch Elektronen aus höheren Orbitalen ersetzt. Da die Elektronen ein höheres Energieniveau besitzen, wird die Energiedifferenz in Form von Röntgenstrahlung frei, die spezifisch für das jeweilige Element ist und mit einem Detektor gemessen werden kann. [83]

Die Untersuchung der makrostrukturierten Elektroden (Kapitel 6.2) und Gasdiffusionselektroden (Kapitel 6.4) mittels REM erfolgt mit einem 982 Gemini (Zeiss) Rasterelektronenmikroskop. Die Elementarzusammensetzung der Elektroden mit Hilfe von EDS wird mit einem 9984E-1UES-SN (Thermo Fisher Scientific) System in einem repräsentativen Bereich mit 200-facher Vergrößerung in der Draufsicht analysiert.

Die REM-Untersuchungen der gelaserten Nickel/Eisen-Proben (Kapitel 6.3) erfolgen mit einem EVO 50, MA10 (Zeiss) Rasterelektronenmikroskop. Zusätzlich wird die Elementanalyse mittels EDS mit einem QUANTAX 800-System von Bruker Nano mit einem XFlash 6 Detektor durchgeführt. Die EDS-Spektren werden in einem repräsentativen Bereich mit 500-facher Vergrößerung aufgenommen. Um die resultierende Verteilung der Elemente innerhalb der gelaserten Strukturen zu untersuchen, wird die Probe mit einem Argon-Fräs-Poliersystem mittels Ionenstrahl durchgeschnitten und durch EDS analysiert.

### 5.1.2 Brunauer-Emmett-Teller (BET) / Laserrastermikroskopie (LSM)

Die Untersuchung und Bestimmung der Elektrodenoberflächen wird mittels BET-Methode und LSM durchgeführt.

Mit Hilfe der BET-Messung wird die massenspezifische Oberfläche durch Gasadsorption gemessen. Hierzu wird über die zu untersuchende Probe (Adsorbens) ein Messgas (Adsorptiv) wie Stickstoff, Argon oder Krypton geleitet. Die Probe befindet sich in einem Glasgefäß, welches durch flüssigen Stickstoff auf  $-196\text{ °C}$  heruntergekühlt wird. Die Kühlung ist notwendig, damit die Messungen unterhalb des Sättigungsdampfdruckes des Messgases stattfinden und das Messgas nicht auf der Probe kondensiert. Die Gasmoleküle adsorbieren und desorbieren in mehreren Schichten (Mehrschichtbedeckungen) auf der Festkörperoberfläche, bis sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Durch Aufnahme einer Adsorptions-Desorptions-Isotherme im relativen Druckbereich von  $0,05 < p/p_0 < 0,3$  wird die spezifische Oberfläche der Probe, die proportional zur adsorbierten bzw. desorbierten Gasmenge ist, ermittelt. [84–86]

Die BET-Messungen in dieser Arbeit werden mit Krypton-Messgas unter Verwendung eines 3Flex (Micromeritics Instruments) Oberflächencharakterisierungsanalysators durchgeführt. Bedingt durch die relativ kleinen spezifischen Oberflächen der Elektrodenträgermaterialien (Nickelnetze)  $< 0,1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  wird Kryptongas anstelle des sonst typischerweise verwendeten Stickstoffs als Adsorptiv genutzt. Durch den niedrigeren Sättigungsdampfdruck des Kryptongases von  $p_{0,\text{Kr}} = 2,2\text{ mbar}$  [86] im Vergleich zum Stickstoffgas ( $p_{0,\text{N}_2} = 1,01325\text{ bar}$  bei  $-196\text{ °C}$  [86]) können höhere Messauflösungen realisiert werden, da die relativen Druckänderungen größer sind. Bei einem relativen Druck ( $p_{\text{rel}}$ ) von 0,1 und einem Adsorptionsdruck ( $p_{\text{ad}}$ ) von 0,5 mbar beträgt die Druckänderung nach Gleichung (5.1) bei der Verwendung von Stickstoff 0,49 % und bei Krypton 227 %. Die Druckänderung ist dementsprechend vom Messgerät besser zu detektieren und die Messgenauigkeit wird deutlich erhöht, womit die Bestimmung kleiner Oberflächen möglich wird.

$$p_{\text{Änderung}} = \frac{p_{\text{ad}}}{p_{0,\text{Kr/N}_2} \cdot p_{\text{rel}}} \quad (5.1)$$

Aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Dichten der Netz-Elektroden (siehe Kapitel 6.2.1) oder der um ~ 40 % reduzierten Probenmasse durch die Laserablation (siehe Kapitel 6.3.1) würde der Vergleich der normalerweise verwendeten spezifischen BET-Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) zu einer Fehlinterpretation der erhaltenen Werte führen. Zur besseren Beurteilung der Oberflächenvergrößerung wird der Flächenfaktor ( $A_{\text{f,geo}}$ ) aus der spezifischen BET-Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ), der Probemasse ( $m_s$ ), der absoluten BET-Oberfläche ( $S_{\text{BET,absolut}}$ ) und der geometrischen Oberfläche der Probe ( $S_{\text{A,geo}}$ ) mit Hilfe von Gleichung (5.2) und (5.3) berechnet. Dieser Flächenfaktor ( $A_{\text{f,geo}}$ ) beschreibt dabei das Verhältnis von absolut gemessener Oberfläche zur geometrischen Oberfläche. Über  $A_{\text{f,geo}}$  können die Oberflächenvergrößerungen unterschiedlicher Arten von Elektroden (Netze, Schäume oder poröse partikelbasierte Elektroden) miteinander verglichen werden, unabhängig vom spezifischen Gewicht oder der Probenichte.

$$S_{\text{BET,absolut}} = S_{\text{BET}} \cdot m_s \quad (5.2)$$

$$A_{\text{f,geo}} = \frac{S_{\text{BET,absolut}}}{S_{\text{A,geo}}} \quad (5.3)$$

Die LSM-Messungen werden mit einem Keyence (VK-X150K/X160K) Digitalmikroskop durchgeführt und mit der Multi-File-Analyzer Software (VK-H1XMD) analysiert. Für die Messung wird eine repräsentative Fläche von ca. 180  $\mu\text{m}$  – 250  $\mu\text{m}$  x 80  $\mu\text{m}$  – 100  $\mu\text{m}$  mit einem Objektiv mit 20-facher Vergrößerung mit einem Laserstrahl abgerastert. Durch Zuordnung des Fluoreszenzsignals zu einem bestimmten Punkt auf der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Zeit wird eine dreidimensionale Darstellung der Oberfläche erzeugt.

### 5.1.3 Schichtdickenbestimmung

Die elektrochemisch abgeschiedenen Schichtdicken (siehe Kapitel 4.2) und Dicke der hergestellten partikelbasierten Gasdiffusionselektroden (siehe Kapitel 4.3) werden mit einer Dickenmessuhr (Typ: 12,5 mm / 0,001, Käfer Messuhrenfabrik GmbH & Co. KG) bestimmt.

Zur Bestimmung der elektrochemisch abgeschiedenen Eisen- bzw. Nickel/Eisen-Schichtdicke wird die Gleichung (5.4), unter der Annahme einer gleichmäßig

abgeschiedenen Beschichtung auf Vorder- und Rückseite des Nickelnetzes, angewendet. Einerseits basiert die Annahme einer gleichmäßigen Eisenabscheidung auf der Beobachtung, dass Eisen auf der Vorder- und Rückseite des Nickelnetzes abgeschieden wird, wie in Abbildung 6.11a dargestellt, andererseits liegt die Eindringtiefe des Laserprozesses bei etwa 25  $\mu\text{m}$  – 35  $\mu\text{m}$ . Dementsprechend ist bspw. die erhaltene Legierungszusammensetzung für die Probe NiLFe(61/39) (siehe Tabelle B. 2) nur unter der Annahme einer gleichmäßigen Eisenabscheidung zu erklären, da der Laserstrahl ansonsten die darunterliegende Nickelphase nicht erreichen würde. Da nur die Vorderseite des Netzes gelasert wird, wird die Schichtdicke für eine Seite bestimmt und halbiert.

$$d_{\text{Schicht}} = \frac{d_{\text{Netzbeschichtung}} - d_{\text{Netz}}}{2} \quad (5.4)$$

#### 5.1.4 Quecksilberporosimetrie

Die Porengröße, Porengrößenverteilung (PGV) und Porosität der Gasdiffusions-elektroden in Kapitel 6.4.1 werden mittels Quecksilberporosimetrie (Pascal 140+440, Thermo Fisher Scientific) gemessen und mit der Solid Software (Thermo Fisher Scientific) ausgewertet. Die für die Bestimmung und Berechnung der Porengrößenverteilung benötigte Dichte der Probe wird durch ein Heliumpyknometer (Pycnomatic ATC, Quantachrome) bestimmt.

Bei der Quecksilberporosimetrie wird Quecksilber über einen Druckgradienten in die Poren einer Probe intrudiert. Quecksilber wird aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung (470  $\text{mN m}^{-1}$  bei 20  $^{\circ}\text{C}$ ) für diese Methode verwendet und dringt dementsprechend erst durch Anlegen eines äußeren Druckes in die Poren ein. Unter der Annahme zylindrischer Poren kann der Porendurchmesser ( $d_p$ ) in Abhängigkeit vom Druck ( $p$ ) und unter Kenntnis der Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) sowie des Kontaktwinkels ( $\theta$ ) von Quecksilber durch die Washburn-Gleichung (5.5) bestimmt werden [87].

$$d_p = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos(\theta)}{p} \quad (5.5)$$

Neben der Porengröße erfolgt die Charakterisierung und der Vergleich unterschiedlicher Porensysteme über die Porengrößenverteilung. Hierbei wird die differentielle Änderung des intrudierten Quecksilber-Volumens in Abhängigkeit vom Porendurchmessers aufgetragen. Die Porosität ( $\varepsilon$ ) wird durch das gemessene Hohlraumvolumen und Probenvolumen nach Gleichung (5.6) berechnet.

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Probe}}} \quad (5.6)$$

### 5.1.5 Porometer

Die Größenverteilung der Durchflussporen und der Blasendruckpunkt (engl.: Bubble point) werden durch die Kapillarströmungsmessung (Porometer 3G, Quantachrom) unter Verwendung einer Benetzungsflüssigkeit (Porofil, Quantachrom) bestimmt. Die Proben werden hierzu mit der Benetzungsflüssigkeit gesättigt. Durch Anlegen eines Druckgradienten wird die Benetzungsflüssigkeit aus den Poren mit Hilfe von Stickstoff gedrückt und der daraus resultierende Stickstoffstrom gemessen. Der Blasendruckpunkt wird bei einem Stickstoffdurchfluss von  $0,1 \text{ L min}^{-1}$  erfasst und die Durchflussporenverteilung wird durch den Vergleich des Stickstoffdurchflusses durch die Nass- und Trockenmessung ermittelt.

## 5.2 Elektrochemische Elektrodencharakterisierung

Im Folgenden werden die Versuchsaufbauten und die Versuchsdurchführung beschrieben sowie die verwendeten elektrochemischen Messmethoden und deren Auswertung erläutert. Die elektrochemische Charakterisierung wird in einer modifizierten und beheizbaren Halbzelle mit Drei-Elektrodenaufbau durchgeführt. Ausgewählte Elektroden werden in der Vollzelle untersucht, um die Langzeitstabilität zu analysieren.

### 5.2.1 Halbzellenmessungen

Die Halbzellenmessungen werden durchgeführt, um die Aktivität und die elektrochemisch aktive Oberfläche der zu untersuchenden Elektroden zu bestimmen und zu vergleichen. Weiterhin kann durch die Möglichkeit, Messungen bei bis zu 85 °C in 32 Gew.-% KOH durchzuführen, eine erste Einschätzung zur Stabilität der Proben vorgenommen werden.

Der Aufbau der beheizbaren Halbzelle (HZ) mit Drei-Elektrodenanordnung besteht aus der zu untersuchenden Elektrode (Arbeitselektrode), einer Bezugs- oder Referenzelektrode mit konstantem Gleichgewichtspotential (Referenzelektrode) und einer Elektrode, die den elektrischen Schaltkreis schließt (Gegenelektrode). Dabei wird mit Hilfe eines Potentiostaten ein definiertes Potential zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode aufgegeben und das resultierende Potential zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode gemessen, wie in Abbildung 5.1 dargestellt.

Die modular aufgebaute Halbzelle besteht aus vier Kammern für die Arbeitselektrode (AE), die Referenzkapillare (RK), die Gegenelektrode (GE) und die Referenzelektrode (RE), wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 5.1 gezeigt. Die einzelnen Kammern bestehen aus Polymethylmethacrylat-Rahmen (PMMA, Perspex®) und werden jeweils durch Silikondichtungen (LEZ-SIL 60-TF, 0,8 mm Dicke, AET Lézaud GmbH) abgedichtet. Um den notwendigen Dichtanpressdruck von 0,04 kg cm<sup>-2</sup> einzustellen, werden die Rahmen in einem Schraubstock eingespannt. Der detaillierte Aufbau der Halbzelle, des Schraubstockes, der PMMA-Rahmen und die Einzelteilzeichnungen sind den Abbildung C. 1 – 8 im Anhang zu entnehmen. Die Kammern der AE, RK und GE sind durch einen Separator (Zirfon™, Perl UTP 500, Agfa) voneinander getrennt. Die Arbeitselektrode mit einer kreisförmigen Fläche von 3,14 cm<sup>2</sup> liegt direkt auf dem Separator auf, um einen spaltfreien Zusammenbau (engl.:

ZeroGap Assembly) zu gewährleisten. Das Elektrodenpotential wird auf der gegenüberliegenden Seite des Separators mit einer PTFE-Kapillare ( $d_i = 0,5 \text{ mm}$ ,  $d_a = 1,6 \text{ mm}$ , BOHLENDER GmbH) gemessen, welche direkt auf dem Separator aufliegt und mittig positioniert ist. Die Kapillare ist mit dem Raum der Referenzelektrode, einer reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE) (HydroFlex®, Gaskatel GmbH) verbunden. Als Gegenelektrode wird ein unbeschichtetes Nickelnetz (Ni 99,2 Gew.-%, Maschenweite  $0,5 \times 0,5 \text{ mm}$ , Drahtstärke  $0,14 \text{ mm}$ , gesintert und kalandriert auf eine Maschenweite von  $0,2 \text{ mm}$ , Haver&Boecker) mit einer geometrischen Fläche von  $30 \text{ cm}^2$  verwendet.

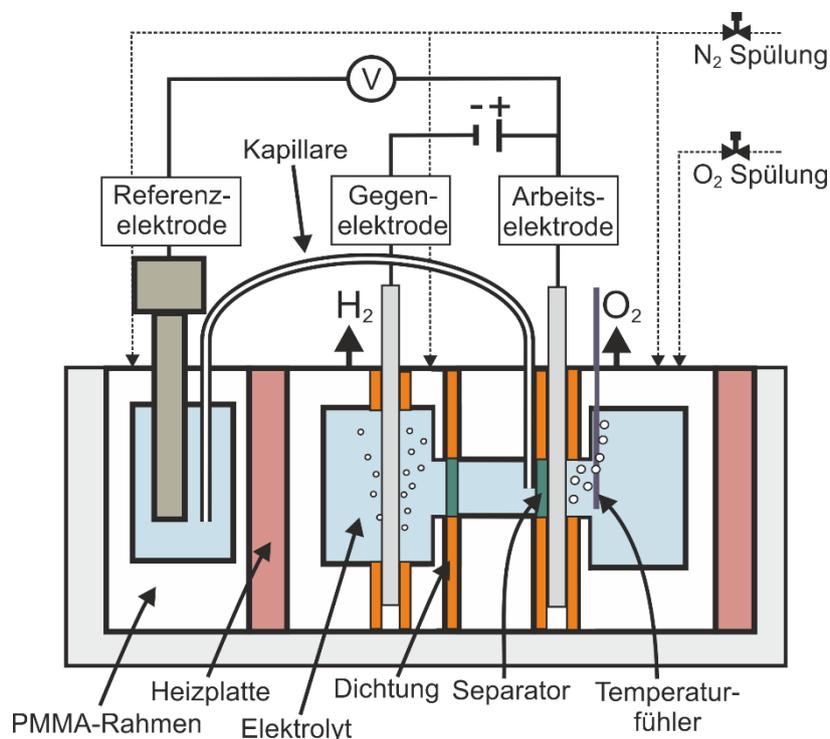


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Halbzelle [22]

Die Halbzelle wird durch einen externen Thermostat (CC-K6s, Huber GmbH) ( $\pm 2 \text{ K}$ ) über Wärmeübertragerplatten beheizt. Die Temperatur wird direkt hinter der Arbeits-elektrode gemessen und durch die Thermostatsteuerung entsprechend auf den eingestellten Sollwert geregelt. Die Kammern werden während der Versuche mit Stickstoff (5.0, Linde AG) gespült, um explosive Gasgemische und eine Kontamination des Elektrolyten durch  $\text{CO}_2$  zu vermeiden. Zusätzlich kann der Elektrolyt im AE-Raum mit Sauerstoff (3.5, Linde AG) gesättigt werden. Die Halbzellenmessungen werden mit einem Gamry Reference 3000 Potentiostaten durchgeführt. Für die Versuche wird eine

32 Gew.-% bis 32,5 Gew.-% KOH-Elektrolytlösung verwendet, welche aus Kaliumhydroxid-Pellets (KOH, p.a., Eisengehalt < 5 ppm, Honeywell) hergestellt wird.

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte anhand der in Tabelle D. 1 gezeigten Messesequenz. Das dreitägige Messprogramm wird entwickelt, um die elektrochemisch aktive Oberfläche, die katalytische Aktivität und die Stabilität der hergestellten Elektroden bei unterschiedlichen Temperaturen und instationärem Betrieb zu untersuchen. Die Elektroden werden über Nacht potentialfrei gehalten. Der Elektrolyt wird in der Halbzelle belassen und mindestens zwei Stunden vor Beginn der täglichen Messung durch neuen Elektrolyten ersetzt. Der AE-Raum wird mindestens 30 Minuten vor Beginn der täglichen Messesequenz mit Sauerstoff durchgespült und die Temperatur entsprechend dem Messprogramm eingestellt.

Um das Verhalten der Proben im Zeitverlauf zu untersuchen und zu vergleichen, wird vor den Messungen keine weitere Vorbehandlung durchgeführt. Zu Beginn der Sequenz wird die elektrochemisch aktive Oberfläche mittels Cyclovoltammetrie (CV) gemessen, um die elektrochemische Doppelschichtkapazität ( $C_{dl}$ ) zu bestimmen. Die Bestimmung des ohmschen Widerstandes, der zur  $iR$ -Korrektur der Ergebnisse benötigt wird, erfolgt mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) vor den Messungen. Die Stromdichte-Spannungskurve und weitere charakteristische Werte wie Überspannungen, Austauschstromdichte und Tafel-Steigung werden mittels LSV im Potentialbereich von 1 V bis 1,7 V vs. RHE ermittelt. Zusätzlich werden bei den Messungen am zweiten Tag bei 80 °C mehrstufige Chronopotentiometrie-Messungen (CP) im Bereich von 0 mA cm<sup>-2</sup> bis 800 mA cm<sup>-2</sup> durchgeführt. Die Potentialstabilität der Elektroden über die Zeit wird durch eine CP-Messung bei einer Stromdichte von jeweils 10 mA cm<sup>-2</sup> für 60 Minuten und 100 mA cm<sup>-2</sup> für 15 Minuten untersucht. Abschließend wird eine LSV-Messung zum Vergleich mit den Ergebnissen der LSV-Messungen zu Beginn der Sequenz durchgeführt. Um eine Aufheizung der Halbzelle während der einzelnen Messungen, insbesondere bei höheren Stromdichten (> 400 mA cm<sup>-2</sup>), zu vermeiden, erfolgt zwischen den einzelnen Messungen eine 5 bis 10-minütige Messpause.

### Halbzellenmessungen mit GDE

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt in einer modifizierten Version der zuvor beschriebenen Halbzelle. Für die Integration der GDE wird ein Mechanismus zur Einstellung des Anpressdruckes auf GDE und Separator über eine Feder (VD-252A-05, 1.4310, Gutekunst & Co. KG Federnfabriken) integriert (siehe Abbildung 5.2). Der detaillierte Aufbau der Halbzelle, des Schraubstockes, der PMMA-Rahmen und die Einzelteilzeichnungen der Komponenten sind den Abbildung C. 9 – 16 im Anhang zu entnehmen. Die NiGDE mit einer kreisförmigen geometrischen Fläche von  $1,54 \text{ cm}^2$  und der Separator (Zirfon™, Perl UTP 500, Agfa) werden durch einen Stempel mit parallelen Strömungskanälen auf die Separatorstütze gedrückt. Für die NiFeGDE wird ein ähnlicher Aufbau mit einer größeren geometrischen Fläche von  $3,14 \text{ cm}^2$  verwendet. Der Stempel wird durch einen Halter geführt, in dem Aussparungen für die Sauerstoffabfuhr, Wasser- oder Elektrolytsammlung und Stickstoffspülung für die GDE integriert sind. Die Einsätze (Separatorträger, Halter und Stempel) werden mit einem 3D-Drucker (I3, Anycubic) aus Polypropylen (PP) (Filament 55950, 1,75 mm, transparent, Verbatim) hergestellt. Der Separatorträger ist mit Nickelblechen (Dicke 0,3 mm, 99,2 Gew.-%, Metall Jobst) verstärkt, die während des Druckvorgangs in die einzelnen Streben (Dicke 1,3 mm) des Separatorträgers eingesetzt werden. Die notwendigen 3D-Druckeinstellungen für die einzelnen Komponenten sind in Tabelle C. 1 aufgelistet. Die Gegenelektrode, die Arbeitselektrode und die einzelnen PMMA-Rahmen sind mit Silikondichtungen (LEZ-SIL 60-TF, 0,8 mm, AET Lézaud GmbH) abgedichtet. Eine flexible PTFE-Folie (Dicke 0,12 mm, Bohlender) dichtet den Arbeitselektrodenraum von der Umgebung ab und ermöglicht die Kraftübertragung auf den Stempel. Das Elektrodenpotential wird, wie bereits zuvor beschrieben, zentral mit einer PTFE-Kapillare auf der gegenüberliegenden Seite des Separators gemessen. Die Kapillare ist mit dem Elektrolytraum verbunden, in dem sich eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) (HydroFlex®, gaskatel) befindet.

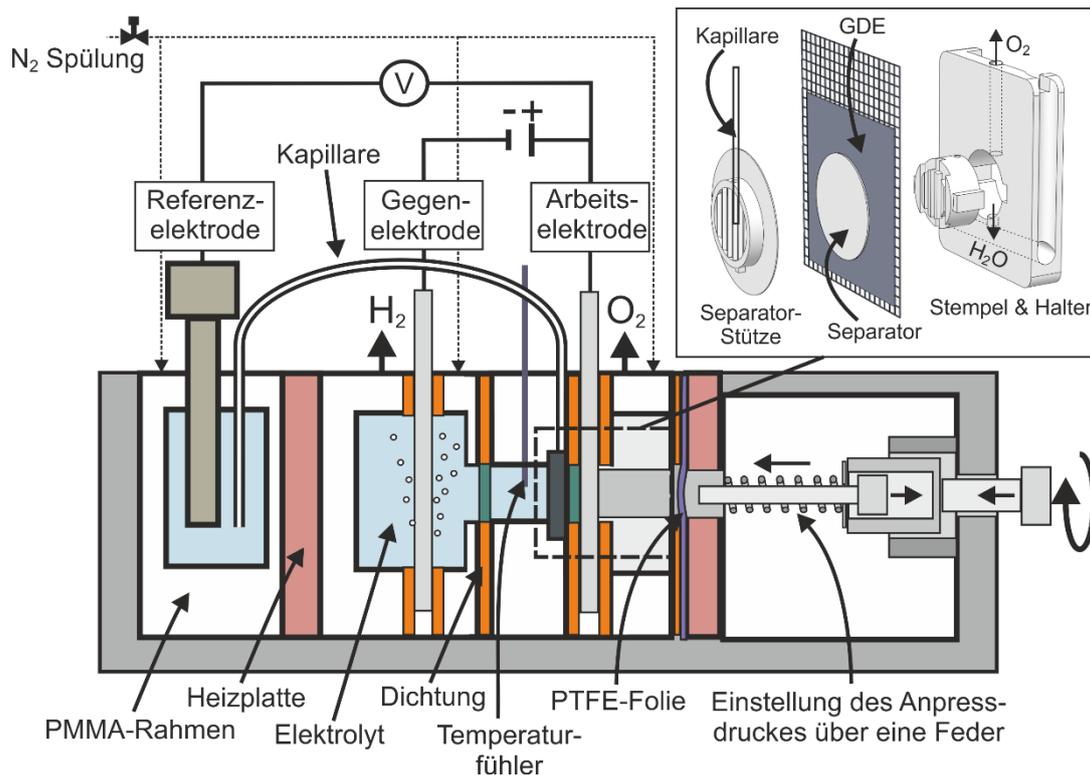


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der modifizierten Halbzelle für die Charakterisierung der GDE [6]

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt anhand der in Tabelle D. 2 dargestellten Messsequenz. Da bei den ersten beiden Durchläufen der Messsequenz eine kontinuierliche Verbesserung der Ergebnisse beobachtet wird, wird die Messsequenz mindestens dreimal wiederholt, bis konstante Werte für den ohmschen Widerstand und für die Überspannungen gemessen werden. Zwischen den Messsequenzen werden die Elektroden potentialfrei gehalten und für jeden Messablauf der Elektrolyt ausgetauscht. Während der Messung werden die Kammern mit Stickstoff (5.0 Linde AG) gespült. Der Anpressdruck der GDE auf den Separator wird für den Vergleich der Elektroden auf  $0 \text{ kg cm}^{-2}$  eingestellt. Die Messungen werden mit einem Reference 3000 Potentiostaten (Gamry) durchgeführt.

Zu Beginn der Sequenz wird das Leerlaufpotential (OCV) und die elektrochemisch aktive Oberfläche mittels Cyclovoltammetrie (CV) gemessen, um die elektrochemische Doppelschichtkapazität ( $C_{dl}$ ) zu bestimmen. Jedoch konnten die CV Versuche nicht ausgewertet werden, da kein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Vorschubspannung zu erkennen war. Der ohmsche Widerstand wird durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) gemessen. Vor den Linear-Sweep-Voltammetry-Versuchen (LSV) werden die Elektroden für 5 min bei einer Stromdichte

von  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  vorkonditioniert. Die Stromdichte-Spannungs-Kurve und weitere charakteristische Werte wie Überspannungen, Austauschstromdichte und Tafel-Steigung werden mittels LSV-Messungen im Potentialbereich von 1,0 V bis 1,8 V vs. RHE ermittelt. Zusätzlich werden mehrstufige Chronopotentiometrie-Messungen (mCP) im Bereich von  $0 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $800 \text{ mA cm}^{-2}$  durchgeführt. Abschließend wird eine LSV-Messung zum Vergleich mit den Ergebnissen der LSV-Messungen zu Beginn der Sequenz durchgeführt. Um eine Aufheizung der Halbzelle während der einzelnen Messungen, insbesondere bei hohen Stromdichten ( $> 400 \text{ mA cm}^{-2}$ ), zu vermeiden, erfolgt zwischen den einzelnen Messungen eine 5 bis 10-minütige Messpause. Weitere Messungen werden durchgeführt, um den Einfluss von Temperatur und Anpressdruck auf die Elektrodenleistung zu untersuchen. Hierzu wird die zuvor beschriebene Messsequenz wiederholt.

## 5.2.2 Vollzellenmessungen

Die Vollzellenmessungen werden in einem Laborelektrolyseur unter atmosphärischem Druck bei Temperaturen bis zu 80 °C und Elektrolytkonzentrationen bis 32,5 Gew.-% KOH durchgeführt. Der am ICVT entwickelte Laborelektrolyseur für Messungen mit dem klassischen AEL-Verfahrenskonzept [9] und Hybrid-AEL-Verfahrenskonzept [6] wird anhand des Fließbilds in Abbildung 5.3 im Folgenden erläutert.

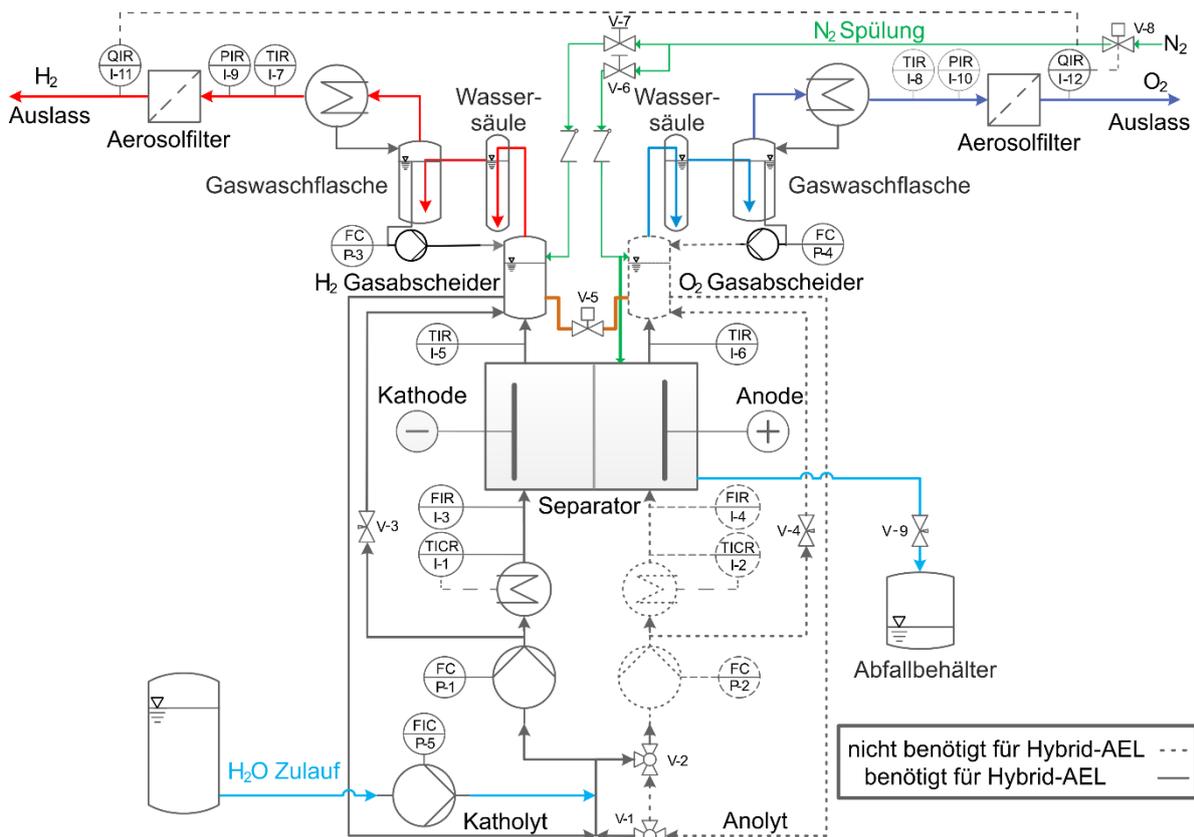


Abbildung 5.3: Flussdiagramm des modifizierten Labor-Elektrolyseurs für das Hybrid-AEL Verfahrenskonzept [6]

Der Elektrolyt wird kontinuierlich durch die Zelle und die Gasabscheider mittels zweier Membranpumpen (P-1 & P-2: max. 30 L h<sup>-1</sup>: Prominent ALPc 0230) gefördert und zum Mischpunkt zurückgeführt. Über die Bypässe mit den Ventilen (V-3 & V-4) wird die Förderleistung der beiden Membranpumpen reguliert. Bedingt durch unterschiedlich lange Rohrleitungen, Abzweigungen und den damit verbundenen geringfügig abweichenden Förderleistungen der Pumpen kann der Füllstand in den Gasabscheidern variieren. Um den Überlauf eines der Gasabscheider zu vermeiden, sind die beiden Gasabscheider über eine Ausgleichsleitung verbunden, die bei Bedarf über das Ventil (V-5) geschlossen werden kann. Neben der notwendigen Vermischung des

Elektrolyten, die erforderlich ist, um die durch die Elektrodenreaktionen verursachte Konzentrationsdifferenzen zwischen Anolyt- und Katholytkreislauf auszugleichen, wird durch das kontinuierliche Durchströmen eine gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb der Zelle sowie der Austrag der entstehenden Produktgase Wasserstoff und Sauerstoff gewährleistet. Die Temperatur des Elektrolyten wird am Zelleneinlass (I-3, I-4) gemessen und über die beiden Heizschläuche (I-1 & I-2) auf den Sollwert geregelt. Zusätzlich wird die Temperatur am Auslass der Zelle (I-5, I-6) erneut gemessen. Als Sicherheitsmaßnahme wird bei einem Temperaturunterschied von  $> 10\text{ °C}$  zwischen Ein- und Auslass der Zelle sowie zwischen den beiden Elektrolytkreisläufen der Elektrolyseur von der Anlagensteuerung heruntergefahren. Eine größere Temperaturdifferenz zwischen den Elektrolytkreisläufen würde auf eine mögliche Undichtigkeit im Elektrolytkreislauf oder der Zelle hindeuten oder auf einen Druckverlust innerhalb des Elektrolytkreislaufes.

Die Trennung des Elektrolytgasgemisches findet in den Gasabscheidern statt. Für die Untersuchung des Einflusses von Differenzdrücken auf die Zellenperformance wird das Produktgas durch Wassersäulen geleitet, dadurch kann ein Differenzdruck von bis 50 mbar sowohl im Anolytkreislauf als auch im Katholytkreislauf eingestellt werden. In den Wassersäulen und in den nachgeschalteten Waschflaschen werden Kaliumhydroxid-Aerosole entfernt, die sich im Abgasstrom befinden und die Gasanalyse-sensoren beschädigen können. Durch Rückflusskondensatoren wird der Abgasstrom auf ca.  $20\text{ °C}$  abgekühlt, wodurch der größte Teil des dampfförmigen Wassers kondensiert. Das kondensierte Wasser aus den Rückflusskühlern und den Wassersäulen wird in die Gaswaschflaschen zurückgeführt und über ein Steigrohr mit einer Schlauchpumpe (P-3, P-4) zurück in die Anlage gepumpt. Verbleibende Spuren von Wasser und Kaliumhydroxid-Aerosolen werden durch eine Kieselgelschüttung und Aerosolfilter ( $10\text{ }\mu\text{m}$  Porengröße, Polypropylen, Infiltec) aus den Gasströmen entfernt. Die Überwachung des Wasserstoffgehaltes im Sauerstoffproduktgasstrom und umgekehrt erfolgt mittels elektrochemischer Online-Sensoren (I-11, I-12: 0,2 Vol.%, Siegrist MECCOS eTr). Beim Überschreiten einer Fremdgaskonzentration von 2 Vol.%, was 50 % der unteren Explosionsgrenze von  $\text{H}_2$  in  $\text{O}_2$  und umgekehrt entspricht [88], wird die Stickstoffspülung durch Öffnen der Magnetventile (V-8) von der Anlagensteuerung aktiviert. Die Ventile (V-6 & V-7) dienen dabei zur Regulierung der Stickstoffdurchflussmenge ( $1\text{ L min}^{-1}$ ).

Das während der Elektrolyse verbrauchte Wasser wird kontinuierlich von einer Membranpumpe (P-5, Fink+ChemTec Ritmo®05/ 3) nach dem Faradayschen Gesetz in Abhängigkeit von der Stromdichte dem Katholytkreislauf zugeführt. Hierdurch bleibt die Elektrolytkonzentration auch über längere Versuche konstant. Zusätzlich wird während der Versuche die Konzentration des Elektrolyten durch Titration mit einem Metrohm 794 Basic Titrino überprüft. Im Hybrid-AEL-Betrieb wird die stöchiometrisch benötigte Wassermenge verdoppelt, um den Wasserverlust durch die Anodennebenreaktion auszugleichen (vgl. Gleichung (2.2)). Das auf der Anodenseite gebildete Wasser wird im anodischen Gasabscheider gesammelt und nicht während des Betriebs in den katalytischen Kreislauf zurückgeführt.

Die Zelle mit einer geometrischen Elektrodenfläche von 26 cm<sup>2</sup> wird über zwei parallel geschaltete Gleichstromnetzteile mit 180 A und max. 8 V (TDK-Lambda GENH8-90) versorgt. Zusätzlich wird ein Gamry Reference 3000 Potentiostat im Verbund mit einem Gamry 30 A Booster verwendet, um Impedanzmessungen bei unterschiedlichen Stromdichten durchzuführen.

Für das neuartige Hybrid-AEL-Verfahrenskonzept ist kein Anolytkreislauf erforderlich, wie im Fließbild in Abbildung 5.3 dargestellt. Über die Ventile (V-1 & V-2) können die Elektrolytkreisläufe getrennt werden. Aus Sicherheitsgründen ist eine Stickstoffspülung direkt in den Anodenraum der GDE-Zelle integriert, um die Bildung von explosivem Gas zu verhindern und den elektrolytfreien GDE-Raum mit Stickstoff zu spülen. Zusätzlich verfügt die GDE-Zelle über ein Ablassventil (V-9), über welches Kondensatwasser oder Elektrolyt in einem Abfallbehälter abgelassen werden kann.

Der Aufbau der Zelle ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Zelle besteht aus einzelnen Zellrahmen aus Polymethylmethacrylat-Rahmen (PMMA, Perspex®), die durch PTFE-Dichtungen (Joint Sealant FG05, Gore & Associates GmbH) abgedichtet werden. Die Rahmen werden durch einen Schraubstock zusammengepresst, indem ein Drehmoment von 7,5 Nm auf jede der 4 Schrauben aufgebracht wird. Innerhalb der Rahmen befinden sich lineare Strömungsfelder mit einer Stegbreite von 2 mm und Spaltbreite von 2 mm, die mittels 3D-Druck (I3, Anycubic) aus Polypropylen (PP) (Filament 55950, 1,75 mm, transparent, Verbatim) hergestellt werden. Der detaillierte Aufbau der Vollzelle, des Schraubstockes, der PMMA-Rahmen und die Einzelteilzeichnungen der Komponenten sind den Abbildung C. 17 – 27 zu entnehmen. Die 3D-Druckeinstellungen für die Strömungsfelder sind Tabelle C. 1 aufgelistet.

## Charakterisierung

Der Anpressdruck (max.  $\sim 3 \text{ kg cm}^{-2}$ ) auf die Elektroden und den Separator wird durch vier Federn (VD-252A-05, 1.4310, Gutekunst & Co. KG Federnfabriken) über einen Stempel, der das bewegliche Anodenströmungsfeld auf die Elektroden drückt, eingestellt. Der Anodenraum wird dabei durch eine dünne und flexible PTFE-Folie (Dicke 0,12 mm, Bohlender) abgedichtet. Die Elektroden mit einer geometrischen Fläche von  $26 \text{ cm}^2$  liegen an den Seitenkanten auf einer Nickelplatte (Dicke 0,3 mm, 99,2 Gew.-%, Metall Jobst, Deutschland), die als Stromkollektor dient. Für die elektrische Trennung der Elektroden wird ein Zirfon<sup>TM</sup>-Separator (Perl UTP 500, Agfa) verwendet.

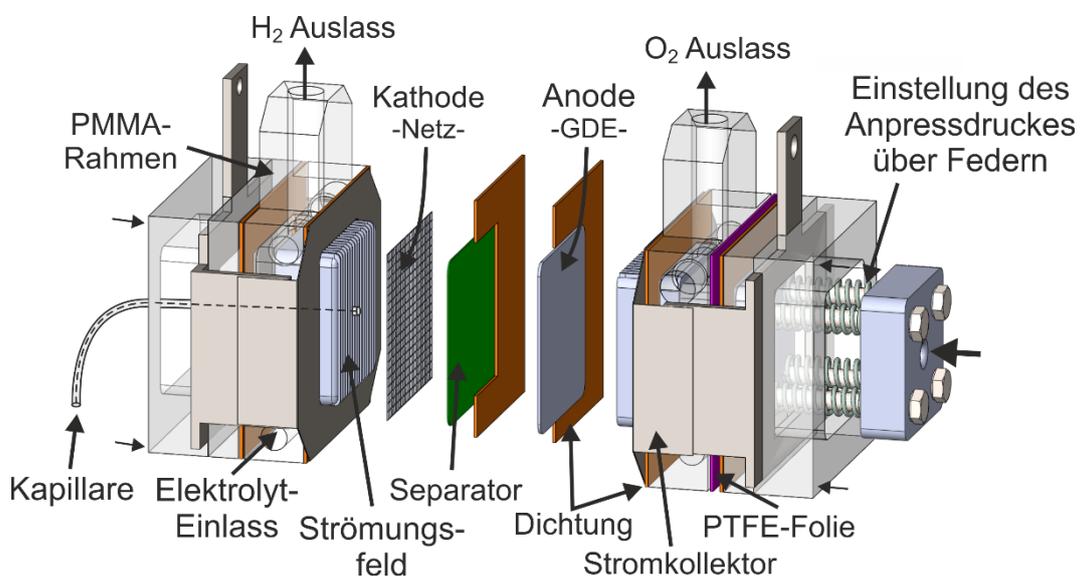


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Hybrid-AEL-Zelle [6]

Das Zellenpotential wird an den beiden Stromkollektoren gemessen. Zusätzlich wird das Halbzellenpotential über eine PTFE-Kapillare (Innendurchmesser 0,5 mm, Außendurchmesser 1,6 mm, Bohlender) gemessen, die zentral auf der Oberseite des Strömungsfeldes platziert ist. Die Kapillare ist mit einem Behälter verbunden, in dem eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) (HydroFlex®, Gaskatel GmbH) platziert ist. Der RHE-Behälter ist mit 32,5 Gew.-% KOH-Elektrolyten gefüllt. Durch die Verbindung von RHE-Behälter und Zellraum über die Kapillare wird die Wärme während des Betriebs von der Elektrolysezelle durch den Elektrolyten zum RHE-Behälter transportiert. Diese Wärmeübertragung in den RHE-Behälter erhöht die Temperatur auf  $29 \text{ °C}$  bis  $35 \text{ °C}$ . Die Temperaturdifferenz zwischen Elektrode und RHE von  $45 \text{ °C}$  bis  $51 \text{ °C}$  sowie die Temperaturabhängigkeit der RHE führt zu einer Verschiebung des RHE-Potentials zu negativeren Potentialen. Um den Einfluss der

Temperaturdifferenz auf das RHE-Potential abschätzen zu können und zu korrigieren, wurde die Temperaturabhängigkeit der RHE experimentell bestimmt. Für eine Temperaturdifferenz von 50 °C verschiebt sich das Potential der RHE um 17 mV in Richtung kathodischer Potentiale. Die reversiblen Gleichgewichtsspannungen der OER bei 80 °C und 32,5 Gew.-% KOH von  $U_{\text{rev}}^0 = 1212 \text{ mV vs. RHE}$  (vgl. Tabelle A. 1) verschieben sich damit auf  $U_{\text{rev.kor}}^0 = 1195 \text{ mV vs. RHE}$ . Der Versuchsaufbau und weitere Ergebnisse des Versuches sind der Abbildung E. 1 und der Tabelle E. 1 im Anhang zu entnehmen.

Um das Eindringen von Blasen in die Kapillare zu verhindern, wird vor dem Kapillareinlass ein Zirfon<sup>TM</sup>-Separator positioniert. Da die Kapillare nicht direkt im elektrischen Feld zwischen Anode und Kathode platziert ist, sondern hinter den Elektroden, sind die gemessenen Potentiale vs. RHE vermutlich niedriger als direkt im Potentialfeld. Eine Integration der Kapillare direkt im Spannungsfeld zwischen Anode und Kathode bzw. vor den Elektroden führt zu Spannungsabbrüchen, bedingt durch Gasblasen, die am Eingang der Kapillare anhaften. Weiterhin beeinflusst die direkte Integration der Kapillare bei dem Nullabstandselektrodenaufbau ebenfalls das Potentialfeld. Dabei wird einerseits ein Teil der Elektrode abgeschirmt, andererseits die Elektrode im Bereich der positionierten Kapillare, bedingt durch die Dicke der Kapillare ( $d_a = 1,7 \text{ mm}$ ), teilweise verformt. Daher können die aufgenommenen Halbzellenpotentiale von den realen Halbzellenpotentialen abweichen. Für den Vergleich und zur Untersuchung der Degradation können die gemessenen Halbzellenpotentiale jedoch verwendet werden.

Die elektrochemische Charakterisierung der Elektroden erfolgt anhand der in Tabelle D. 3 dargestellten Messsequenz. Vor den Messungen wird ein Anpressdruck von  $2 \text{ kg cm}^{-2}$  eingestellt, um eine Nullabstandskonfiguration der Elektroden herzustellen. In den anschließenden Messungen wird ein Anpressdruck von  $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$  eingestellt. Die Zelle und Laborelektrolyseanlage werden 12 Stunden vor Beginn der Messung mit Stickstoff gespült und mit Elektrolyten gefüllt, um eine vollständige Benetzung des Separators und der Elektroden zu gewährleisten. Die Fördermenge der Pumpen ist auf  $\sim 0,45 \text{ L min}^{-1}$  eingestellt. Zu Beginn der Sequenz wird der Zellwiderstand durch EIS-Messungen bestimmt. Während der 2,5-stündigen Aufheizphase auf 80 °C werden die Elektroden bei einer Stromdichte von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  vorkonditioniert. Um die Elektrolyseurkonzepte zu vergleichen, werden LSV-Messungen und mehrstufige

## Charakterisierung

---

Chronopotentiometrie-Messungen (mCP) im Stromdichtebereich von  $0 \text{ mA cm}^{-2}$  –  $1000 \text{ mA cm}^{-2}$  durchgeführt. Für die Untersuchung des Alterungsverhaltens und die Untersuchungen des Hybrid-AEL-Konzeptes wird eine Reihe von zusätzlichen mCP-Messungen durchgeführt, um den Einfluss von Differenzdrücken im Bereich von  $-25 \text{ mbar}$  bis  $50 \text{ mbar}$  und des Anpressdruckes auf die elektrochemischen Eigenschaften der GDE zu untersuchen. Abschließend erfolgt ein 20-stündiger Langzeittest bei  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

### 5.2.3 Elektrochemische Messmethoden

Der Vergleich und die Bestimmung charakteristischer Werte der untersuchten Elektroden erfolgt durch die im Folgenden beschriebenen elektrochemischen Messmethoden. Durch die jeweiligen Methoden wird die Überspannung ( $\eta$ ) bei definierten Stromdichten ( $j$ ), die Tafel-Steigung ( $b$ ), die Austauschstromdichte ( $j_0$ ) und die aktive elektrochemische Oberfläche in Form der Doppelschichtkapazität ( $C_{dl}$ ) bestimmt sowie der für die Korrektur notwendige ohmsche Widerstand ( $j$ ) der Messzelle.

#### 5.2.3.1 Cyclovoltammetrie-Messungen (CV)

Der Vergleich der elektrochemisch aktiven Oberflächen (engl.: electrochemical active surface area (ECSA)) der Proben erfolgt über die Messung der jeweiligen Doppelschichtkapazität ( $C_{dl}$ ) mittels Cyclovoltammetrie (CV). Bei dieser Messmethode wird das Potential 50 mV um das Leerlaufpotential (engl.: open circuit potential (OCP)) im nicht-Faradayschen Strombereich, in dem keine oxidativen oder reduktiven Prozesse stattfinden, zyklisiert. Durch die Zyklisierung wird die elektrochemische Doppelschicht aufgeladen und entladen, wie in Abbildung 5.5a gezeigt. Die Polarisation der Elektroden erfolgt hierbei vom positiven zum negativen Potential bei Vorschubgeschwindigkeiten ( $v$ ) von  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  bis  $0,8 \text{ V s}^{-1}$ . Der gemessene Doppelschichtladestrom ( $i_c$ ) ist dabei proportional zur Vorschubgeschwindigkeit ( $v$ ) und der Doppelschichtkapazität ( $C_{dl}$ ), wie in Gleichung (5.7) und Abbildung 5.5b dargestellt. Die aktive Elektrodenoberfläche ist wiederum proportional zur Doppelschichtkapazität ( $C_{dl}$ ). [89,51]

$$i_c = v \cdot C_{dl} \quad (5.7)$$

Diese Methode ist nur für den Vergleich von Proben mit gleichem Katalysatormaterial geeignet, da unterschiedliche Oxide, Hydroxide und oxy-Hydroxide einen starken Einfluss auf die Doppelschichtkapazität haben können [7,90]. Weiterhin können Abweichungen von der realen ECSA durch nichtleitende Materialien [90] oder durch Bereiche, die durch Gasblasen an der Elektrodenoberfläche [72] physikalisch blockiert sind, auftreten. [22]

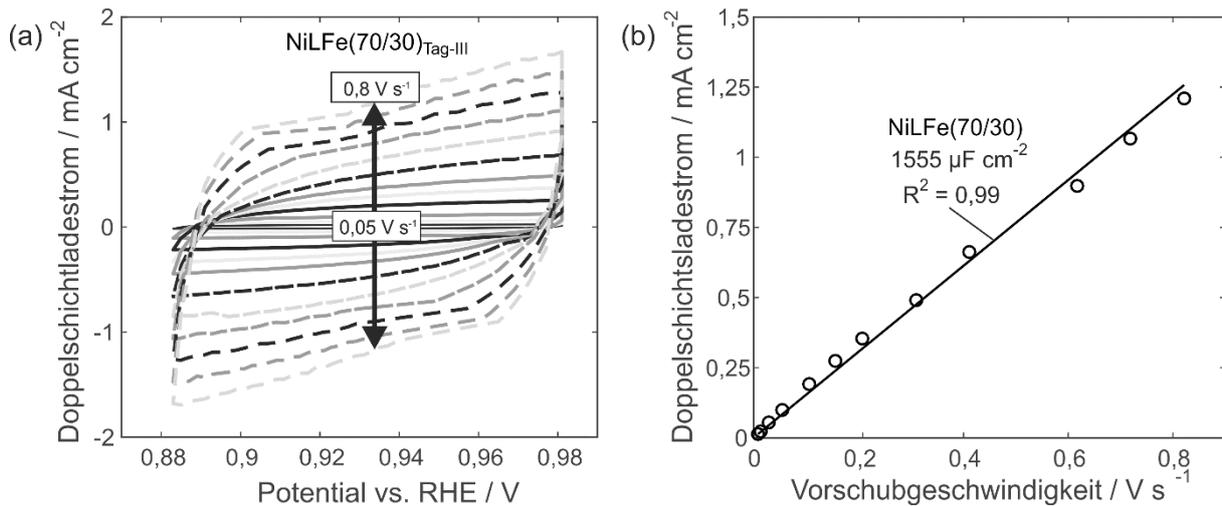


Abbildung 5.5: Darstellung der Cyclovoltammetrie-Messungen am Beispiel NiLFe(70/30) a) Cyclovoltammogramm und b) Auftragung zur Bestimmung der Doppelschichtkapazität. Betriebsbedingungen: Vorschubgeschwindigkeit 1 mV s<sup>-1</sup>, 32,5 Gew.-% KOH und 25 °C [22]

### 5.2.3.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Bestimmung des ohmschen Widerstandes der Halbzellen- und Vollzellenmessungen erfolgt durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Bei der EIS wird das Verhalten eines elektrischen Systems durch Anlegen einer Wechselspannung bzw. eines Wechselstromes mit definierter Amplitude in einem breiten Frequenzspektrum (mHz bis kHz) untersucht und analysiert. In Abhängigkeit von der aufgeprägten Frequenz der sinusförmigen Wechselspannung bzw. des Wechselstroms können unterschiedliche Widerstände des elektrischen Systems, die eine Phasenverschiebung und Amplitudenänderung verursachen, identifiziert und bestimmt werden. In einer Elektrolysezelle existieren die folgenden Widerstände: Die ohmschen Widerstände sind bedingt durch den Elektrolyten, die Elektroden und Kabel. Die kapazitiven Widerstände werden durch die Aufladung/Entladung der elektrochemischen Doppelschicht sowie nichtleitende Schichten (Oxide) hervorgerufen. Die induktiven Widerstände werden durch die angeschlossenen Kabel verursacht. Die Phasenwinkelverschiebung und das Verhältnis der Amplitudenänderung von sinusförmiger Wechselspannung zu sinusförmigem Wechselstrom werden als komplexer Widerstand bzw. Impedanz ( $\underline{Z}$ ) bezeichnet. Der komplexe Widerstand setzt sich, wie in Gleichung (5.8) beschrieben, aus einem Realanteil ( $|\underline{Z}|$ ), einem Imaginäranteil ( $j$ ) und der Phasenverschiebung ( $\varphi_1$ ) zusammen.

$$\underline{Z} = |\underline{Z}| \cdot e^{j \cdot \varphi} \quad (5.8)$$

Die Vektordarstellung der Impedanzspektren erfolgt über das Nyquist-Diagramm. Hierbei wird der Realteil ( $Z_{RE}$ ) über den Imaginärteil ( $Z_{Im}$ ) und den Phasenwinkel ( $\varphi$ ) der Impedanz aufgetragen, wie in Abbildung 5.6b beispielhaft für eine Elektrolysezelle dargestellt.

Die Zuordnung einzelner Widerstände zu den jeweiligen Komponenten einer Elektrolysezelle erfolgt über ein Ersatzschaltbild. Durch Verschaltung der einzelnen Komponenten (ohmsche, kapazitive und induktive Widerstände) der Elektrolysezelle (vgl. Abbildung 5.6a) und mathematische Modellierung können bei genauer Kenntnis des Systems sowie einer entsprechenden experimentellen Validierung die einzelnen Widerstände quantifiziert werden. Die fundamentalen Grundlagen und weitere Anwendungsbeispiele für die EIS können dem Nachschlagewerk von Orazem und Tribollet [91] entnommen werden.

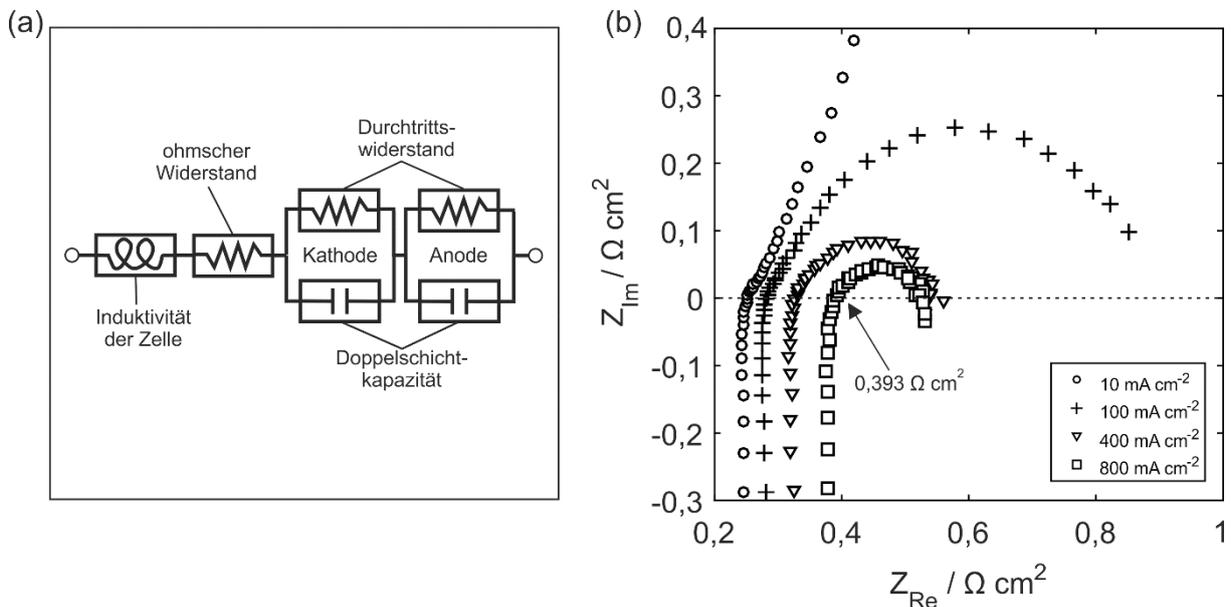


Abbildung 5.6: a) Impedanz-Ersatzschaltbild der Vollzelle und b) Nyquist-Diagramm zur Bestimmung des ohmschen Zellwiderstandes in Abhängigkeit von der Stromdichte. Betriebsbedingungen: 32,5 Gew.-% KOH und 80 °C [6]

Der in dieser Arbeit untersuchte ohmsche Widerstand und dessen Einflussfaktoren (bspw. Stromdichte) kann ohne komplizierte mathematische Modellierung und aufwendige Validierung direkt aus dem Nyquist-Diagramm am Schnittpunkt der  $Z_{RE}$ -Achse bei niedrigen  $Z_{RE}$ -Werten für unterschiedliche Stromdichten bestimmt werden,

wie in Abbildung 5.6b dargestellt. Die jeweiligen Einstellungen (Amplitude, Potential/ Stromdichte und Frequenzbereich) für die Messungen des ohmschen Widerstandes der Halb- und Vollzelle sind den im Anhang befindlichen Messsequenzen (vgl. Tabelle D. 1 – 3) zu entnehmen.

Der gasblaseninduzierte Widerstand (siehe Kapitel 3.3) in Abhängigkeit von der Stromdichte wird mit Hilfe von Gleichung (5.9) ermittelt. Hierzu wird der ohmsche Widerstand des Basiswerts ( $\Omega_0$ ) von dem gemessenen ohmschen Widerstand ( $\Omega_j$ ) in Abhängigkeit von der Stromdichte abgezogen. Der Basiswert wird bei einer Stromdichte von  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  bestimmt.

$$\eta_{\Omega} = \Omega_0 - \Omega_j \quad (5.9)$$

### 5.2.3.2 Linear-Sweep-Voltammetry-Messungen (LSV)

Die Untersuchungsmethode der Linear-Sweep-Voltammetry (LSV) wird in dieser Arbeit verwendet, um Stromdichte-Spannungs-Diagramme ( $jU$ ) in der Halbzelle aufzunehmen. Neben dem qualitativen Vergleich der  $jU$ -Kennlinien können durch die Auswertung der Verläufe charakteristische Werte wie Überspannungen, die Tafel-Steigung und Austauschstromdichte der jeweiligen Elektrode ermittelt und verglichen werden.

Bei der LSV wird das Elektrodenpotential zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode linear von einem vorgegebenen Startpotential bis zu einem definierten Endpotential erhöht und der resultierende Strom bzw. die Stromdichte zwischen Gegenelektrode und Arbeitselektrode gemessen. Für die Untersuchung der OER in der AEL wird der Potentialbereich von 1,0 V bis 1,8 V vs. RHE mit einem linearen Spannungsvorschub von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  abgefahren, wie in Abbildung 5.7a dargestellt.

Die Bestimmung der Überspannung ( $\eta_{\text{HZ}}$ ) in Abhängigkeit von der Stromdichte erfolgt über Gleichung (5.10). Die Halbzellenspannung ( $U_{\text{HZ/RHE}}$ ) wird gegen eine reversible Wasserstoff-Referenzelektrode (RHE) gemessen. Das OER-Gleichgewichtspotential ( $U_{\text{rev}}^0$ ) wird mit der Nernst-Gleichung unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten und Wasserdampfdrücke nach Balej [60,61] und der Temperaturabhängigkeit nach Bratsch [59] berechnet, wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Die resultierenden Werte für

das Gleichgewichtspotential in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur sind der Tabelle A. 1 im Anhang zu entnehmen. Der ohmsche Widerstand ( $U_{\Omega}$ ) wird durch EIS-Messungen bestimmt. Die berechneten und um den ohmschen Widerstand korrigierten Überspannungen werden jeweils bei einer Stromdichte von  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  und  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  verglichen.

$$\eta_{\text{HZ}} = U_{\text{HZ/RHE}} - U_{\text{rev}}^0 - U_{\Omega} \quad (5.10)$$

Die Ermittlung der Tafel-Steigung und Austauschstromdichte erfolgt durch die semilogarithmische Auftragung der  $jU$ -Kurve, wie in Abbildung 5.7b dargestellt. Durch die semilogarithmische Auftragung ist ein linearer Bereich zu erkennen. Dieser Bereich wird mit Hilfe der Tafel-Gleichung (5.11) ausgewertet und die Tafel-Steigung ( $b$ ) sowie die Austauschstromdichte ( $j_0$ ) bestimmt. Die Herleitung der Tafel-Gleichung ist in Kapitel 3.2 beschrieben.

$$\log j = |\eta| \cdot b + \log j_0 \quad (5.11)$$

Die Analyse der Tafel-Steigung und Austauschstromdichte erfolgt dabei im niedrigen Überspannungsbereich ( $\eta_{\text{niedrig}, 25^{\circ}\text{C}} = 200 \text{ mV} - 450 \text{ mV}$  für  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\eta_{\text{niedrig}, 80^{\circ}\text{C}} = 190 \text{ mV} - 220 \text{ mV}$  für  $80^{\circ}\text{C}$ ) für Stromdichten zwischen  $-3 \log (\text{A cm}^{-2})$  und  $-1,0 \log (\text{A cm}^{-2})$ . Ein Problem bei der Bestimmung der genannten Parameter bei höheren Stromdichten stellt die Aufheizung des Elektrolyten dar, bedingt durch den Elektrolyt- und Separatorwiderstand. Daher werden Messungen ebenfalls mit ausgewählten Elektroden in der Vollzelle durchgeführt. In der Vollzelle werden die Elektroden kontinuierlich von Elektrolyten überströmt, was den Stofftransport und die Wärmeabfuhr deutlich verbessert.

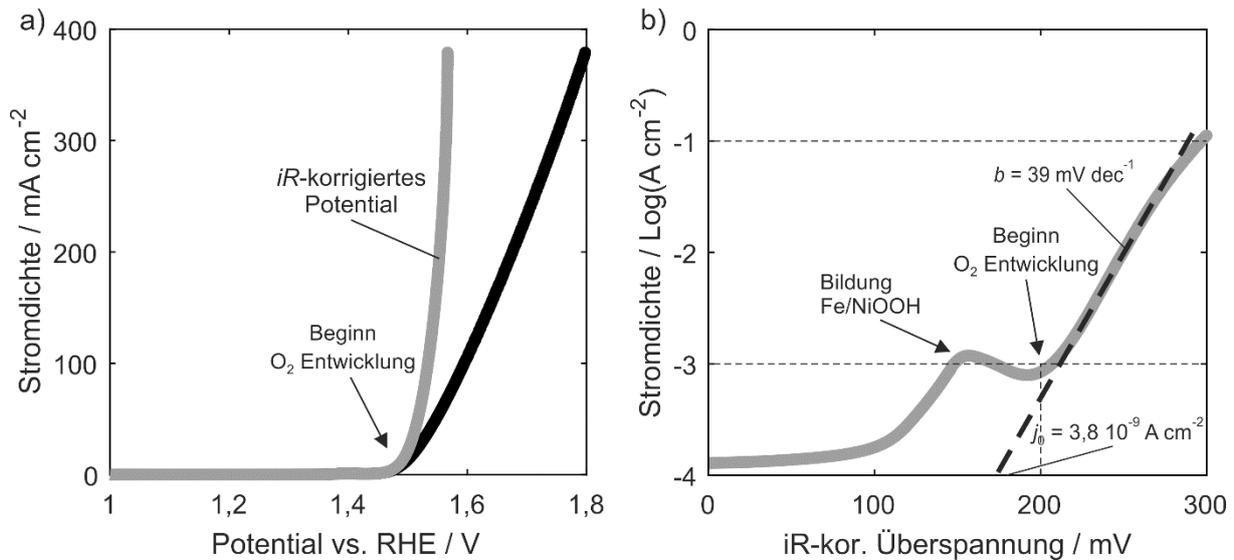


Abbildung 5.7: Darstellung der LSV-Messung am Beispiel Ni/Fe(84/16) a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinie und b) semilogarithmische Auftragung der  $jU$ -Kurve. Betriebsbedingungen: Vorschubgeschwindigkeit  $1 \text{ mV s}^{-1}$  und 32,5 Gew.-% KOH und  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [22]

### 5.2.3.3 Chronopotentiometrie-Messungen (CP)

Bei der Chronopotentiometrie wird ein konstanter Strom für eine bestimmte Zeit zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode (Halbzelle) bzw. zwischen der Kathode und Anode (Vollzelle) aufgegeben.

Die Messmethode wird verwendet, um in Langzeitmessungen die Degradation der Elektrodenmaterialien zu untersuchen. Zusätzlich werden mehrstufige Chronopotentiometrie-Messungen (mCP) durchgeführt, um Spannungs-Stromdichte-Diagramme ( $Uj$ ) aufzunehmen. Hierbei wird die Stromdichte ( $j$ ) in definierten Zeitintervallen sprunghaft erhöht und die resultierende Zellspannung gemessen. Die jeweiligen Einstellungen (Stromdichtenschrittweiten und Zeitintervalle) für die Messungen in der Halb- und Vollzelle sind den im Anhang befindlichen Messsequenzen (vgl. Tabelle D. 1 – 3) zu entnehmen. Neben dem qualitativen Vergleich der  $Uj$ -Kennlinien werden durch die Auswertung charakteristische Werte für die Überspannungen in Abhängigkeit von der jeweiligen Stromdichte ermittelt.

## **5.3 Elektrolytanalyse**

Im Folgenden werden die Analysemethoden zur Bestimmung des Eisengehaltes im Elektrolyten und der Elektrolytkonzentration erläutert. Durch die Bestimmung des Eisengehaltes im Elektrolyten kann einerseits die Stabilität der Elektrodenbeschichtung bewertet werden, andererseits, wie in Kapitel 6.1.3 gezeigt wird, hat der Eisengehalt im Elektrolyten einen starken Einfluss auf die OER. Ebenso ist die kontinuierliche Überprüfung der Elektrolytkonzentration für die durchgeführten Messungen von entscheidender Bedeutung. Aufgrund der konzentrationsabhängigen Leitfähigkeit des Elektrolyten würde eine Auf- oder Abkonzentration zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen.

### **5.3.1 Graphitrohrfen-Atomabsorptionsspektroskopie (GFAAS)**

Mit Hilfe der Graphitrohrfen-Atomabsorptionsspektroskopie (GFAAS) können Konzentrationen bis in den Piko- bis Nanogrammbereich pro Liter an Eisen im Elektrolyten nachgewiesen werden. Bei dieser Untersuchungsmethode wird ein Graphitrohr durch seinen elektrischen Widerstand aufgeheizt. Zur Vermeidung einer Oxidation des Graphitrohres wird eine Schutzgasatmosphäre (Argon) verwendet. Die Probe wird mittels Injektion in das Graphitrohr eingeleitet und dort durch Aufheizen auf Temperaturen von bis zu 2800 °C verdampft, atomisiert und anschließend von einem Atomabsorptionsspektrometer analysiert.

Die Messungen werden in einem SIMAA 6000-Spektrometer (PerkinElmer) durchgeführt. Für die Messungen mittels GFAAS müssen die zu untersuchenden Elektrolytproben einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 7 aufweisen, da sonst das Gerät bzw. das Graphitrohr beschädigt würde. Um die Elektrolytprobe nicht zu stark zu verdünnen, werden die Proben im Eisbad mit einer 10 M HCl neutralisiert.

### **5.3.2 Titration des Elektrolyten**

Die Bestimmung der Elektrolytkonzentration erfolgt durch Säure-Base-Titration mit einem Titrino Basic 794 (Metrohm) mit Leitfähigkeitsmesssonde. Unter Rühren werden 0,2 mL des zu untersuchenden alkalischen Kaliumhydroxid-Elektrolyten in 50 mL demineralisiertes Wasser überführt. Die für die Neutralisierungsreaktion benötigte Maßlösung (0,1 M Salzsäure (Carl Roth GmbH Co. KG)) wird der Elektrolytprobe hinzudosiert bzw. titriert. Durch die Neutralisierung wird der pH-Wert der Probe in

Richtung des Äquivalenzpunktes (pH-Wert = 7) verschoben und die Leitfähigkeit verringert. Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes und die benötigte Menge an Maßlösung erfolgt durch die Tiamo-Software (Metrohm). Mit Hilfe der Gleichung (5.12) wird die molare Konzentration ( $c_{\text{KOH.M}}$ ) der Probelösung berechnet, unter Kenntnis der Konzentration ( $c_{\text{HCl}}$ ) und des Volumens ( $V_{\text{HCl}}$ ) der Maßlösung sowie der Probelösung ( $V_{\text{KOH}}$ ). Die Umrechnung der molaren Konzentration in Gew.-% erfolgt nach Gleichung (5.13) über die molare Masse der KOH ( $M_{\text{KOH}}$ ) und die Dichte der KOH ( $\rho_{\text{KOH}}$ ). Die benötigten Werte für  $\rho_{\text{KOH}}$  bei 20 °C in Abhängigkeit von der molaren Konzentration sind der Veröffentlichung von Gilliam *et al.* [75] entnommen.

$$c_{\text{KOH.M}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{KOH}}} \quad (5.12)$$

$$c_{\text{KOH.Gew.-%}} = \frac{c_{\text{KOH.M}} \cdot M_{\text{KOH}}}{\rho_{\text{KOH}}} \quad (5.13)$$



# 6 Auswertung und Diskussion

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Untersuchungen der physikalischen und elektrochemischen Charakterisierung der Makro-, Mikro- und Nanostrukturierung von Elektrodenoberflächen sowie von strukturierten Porensystemen vorgestellt. Zunächst werden sowohl die elektrochemischen Widerstände als auch deren Einflussfaktoren identifiziert und analysiert. Danach werden die jeweiligen Ergebnisse der Netz-Elektroden mit unterschiedlichen Maschenweiten, der laserstrukturierten Elektrodenoberflächen und der partikelbasierten GDE sowie das für die Verwendung der GDE entwickelte neuartige Elektrolyseurkonzept diskutiert. Abschließend werden die unterschiedlichen Strukturierungsarten in Bezug auf Leistungsdichte und Langzeitstabilität verglichen.

## 6.1 Einflussfaktoren auf die elektrochemischen Widerstände

Der Wirkungsgrad einer Elektrolysezelle ist neben dem Zelldesign und den Zellkomponenten, der Temperatur und dem Druck, insbesondere von Leistungsdichte bzw. der erzielten Stromdichte, abhängig [32]. Daher werden in den nachfolgenden Abschnitten die wesentlichen elektrochemischen Widerstände, die in einer Elektrolysezelle auftreten, identifiziert und deren Einflussfaktoren quantifiziert sowie störende Einflüsse auf die elektrochemische Charakterisierung untersucht. Weiterhin können durch die Analyse der jeweiligen Anteile der elektrochemischen Widerstände und deren Einflussfaktoren Optimierungspotentiale in Bezug auf die Betriebsparameter sowie das Elektroden- und Zelldesign abgeleitet werden.

### 6.1.1 Einfluss der Stromdichte auf die elektrochemischen Widerstände

Die experimentelle Untersuchung der Überspannungen der jeweiligen elektrochemischen Widerstände in Abhängigkeit von der Stromdichte erfolgt mit der in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Vollzelle. Die Elektroden werden mit einem definierten Druck von  $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$  auf den Separator gepresst, um sicherzustellen, dass die Elektroden auf dem Separator aufliegen (Nullabstandsanordnung). Die verwendeten Netz-Elektroden ( $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ ) werden zuvor, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, mit einer Nickel/Eisen-Legierung elektrochemisch beschichtet. Die Messung wird bei einer

Temperatur von 80 °C durchgeführt, welche üblicherweise in industriellen alkalischen Wasserelektrolyseuren verwendet wird [16]. Das entsprechende Leitfähigkeitsmaximum des verwendeten Kaliumhydroxid-Elektrolyten liegt bei der zuvor genannten Temperatur bei einer Elektrolytkonzentration von 32,5 Gew.-% (vgl. Abbildung 3.4) [75]. Um Stofftransportlimitierungen oder Gaspolster an den Elektroden zu vermeiden, wird ein Elektrolytvolumenstrom von 0,45 L min<sup>-1</sup> eingestellt.

Die Anteile der gemessenen Überspannungen der jeweiligen elektrochemischen Widerstände sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Addition der einzelnen gemessenen Widerstände stimmt mit einer max. Abweichung von  $\Delta 20$  mV mit der gemessenen Zellspannung überein. Weiterhin ist zu erkennen, dass die jeweiligen Widerstände unterschiedlich stark von der Stromdichte abhängig sind.

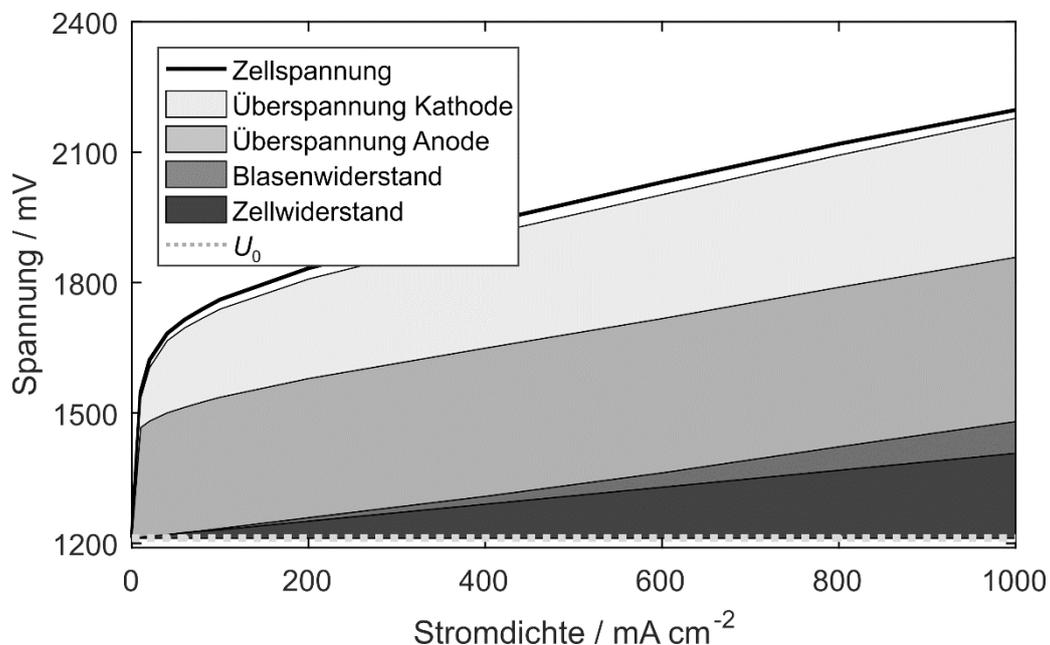


Abbildung 6.1: Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte und Zellspannungsanalyse. Zellkonfiguration: Ni-NiFe05 Anode, Ni-NiFe05 Kathode und Zirfon<sup>TM</sup>-Separator. Betriebsbedingungen: 32,5 Gew.-% KOH, 80 °C, 0,45 L min<sup>-1</sup> Volumenstrom und 0,6 kg cm<sup>-2</sup> Anpressdruck

Die Überspannungen der Kathode und Anode mit Nickel/Eisen-Beschichtung weisen im niedrigen Stromdichtebereich von 0 mA cm<sup>-2</sup> bis 100 mA cm<sup>-2</sup> (kinetischer Bereich) einen starken Anstieg auf. Dieser Anstieg wird durch die Durchtrittswiderstände an der Elektrode verursacht (vgl. Kapitel 3.2) und insbesondere von der Auswahl des Katalysatormaterials sowie der Anzahl der zur Verfügung stehenden Reaktionsplätze (nutzbare Oberfläche des Katalysators) beeinflusst. Durch die Verwendung

geeigneterer Katalysatormaterialien für die HER und OER, wie bspw. eine hochporöse Elektrodenbeschichtung aus Nickel, Aluminium und Molybdän (NiAlMo) für die HER und Nickel, Aluminium und Kobalt (NiAlCo) für die OER, können die Überspannungen an der Kathode bei  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  um ca. 90 % und an der Anode um 50 % im Vergleich zu den in Abbildung 6.1 gezeigten Überspannungen reduziert werden [54]. Aufgrund der in den vergangenen Jahren intensiven Forschung im Bereich der Katalysatoren für die Anwendung in der AEL existiert eine Vielzahl von möglichen geeigneten Katalysatoren für die HER und OER sowie die entsprechenden Herstellungsverfahren (vgl. Kapitel 2.3). Neben der Verwendung von geeigneten Katalysatoren kann durch die Optimierung der Geometrie der Elektrodenträgermaterialien die für die Reaktion zur Verfügung stehende elektrochemische Oberfläche gesteigert werden. Daher wird in dieser Arbeit der Einfluss unterschiedlicher Netzgeometrien auf die jeweiligen elektrochemischen Widerstände untersucht (vgl. Kapitel 6.2). Weiterhin ermöglichen neuartige Fertigungstechniken, wie die in dieser Arbeit vorgestellte Methode der Laserablation (vgl. Kapitel 6.3) oder die Herstellung von Gasdiffusionselektroden mittels Sprühverfahren (vgl. Kapitel 6.4), die Herstellung von Elektrodenbeschichtungen und Elektroden mit neuartigen Katalysatorkombinationen, Oberflächenmorphologien und physikalischen Eigenschaften.

Bei höheren Stromdichten von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $1000 \text{ mA cm}^{-2}$  ist ein linearer Anstieg der gemessenen Überspannungen (ohmscher Bereich) zu beobachten (vgl. Abbildung 6.1). Die lineare Steigung ist vom Separator-, Elektrolyt- und Gasblasenwiderstand sowie den gewählten Betriebsbedingungen abhängig, wobei der Elektrolytwiderstand zwischen den Elektroden aufgrund der Nullabstandsanordnung der Elektroden vernachlässigt werden kann. Daher ist der Widerstand des Separators im ohmschen Bereich der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie für einen Großteil der gemessenen Überspannungen verantwortlich. Der typischerweise in der AEL und für die Untersuchung verwendete Zirfon<sup>TM</sup>-Separator weist eine Dicke von  $500 \text{ }\mu\text{m}$  und einen Widerstand von  $\sim 200 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  bei den zuvor genannten Betriebsbedingungen auf. Ein Ansatz, den Widerstand des Separators zu verringern, ist die Reduktion der Dicke des Separators. Durch die Verwendung eines lediglich  $140 \text{ }\mu\text{m}$  dicken porösen polysulfonbasierten Separators gelang es Schalenbach *et al.* [7], den Widerstand des Separators auf  $110 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  zu reduzieren. Anstelle poröser Diaphragmamaterialien, deren Leitfähigkeit maßgeblich vom Elektrolyten beeinflusst wird, können Anionen-

austauschermembranen (AAM) als Separator verwendet werden. Bei Betriebstemperaturen von 80 °C und einem verwendeten 24 Gew.-% KOH-Elektrolyten weist das von Kraglund *et al.* [42] untersuchte Anionenaustauschermaterial PBI (Polybenzimidazol) einen Widerstand von lediglich 40 mΩ cm<sup>2</sup> auf. Jedoch führen ein hoher pH-Wert und hohe Temperaturen zu Stabilitätsproblemen bei den AAM.

Neben dem Separatorwiderstand nimmt bei höheren Stromdichten (> 400 mA cm<sup>-2</sup>) der Anteil der durch gasblaseninduzierten Überspannung zu. Der gasblaseninduzierte Widerstand ist dabei durch die gewählten Betriebsbedingungen wie Temperatur, Elektrolytkonzentration und Elektrolytaustauschrate sowie die Elektrodengeometrie beeinflusst [46]. Die gasblaseninduzierte Überspannung entsteht dabei einerseits dadurch, dass ein gewisser Teil der Elektrodenoberfläche von Gasblasen bedeckt ist und somit für die elektrochemische Reaktion nicht zugänglich ist, andererseits durch einen gehemmten An- und Abtransport der gasförmigen Produkte und flüssigen Edukte, bedingt durch die Porosität/Durchlässigkeit der Elektroden. In diesem Zusammenhang untersuchten Philipps *et al.* [46] unterschiedliche Elektrodengeometrien und fanden heraus, dass Streckmetalle sowie feinmaschige Netze einen geringeren gasblaseninduzierten Widerstand aufweisen als eine Nickelschaum-Elektrode. Insbesondere bei hohen Stromdichten ist der gasblaseninduzierte Widerstand ein Faktor, der die Effizienz der Elektrolysezelle beeinflussen kann. Dementsprechend wird bei den nachfolgenden Untersuchungen der unterschiedlichen Elektrodenarten der Einfluss der jeweiligen Strukturierung und der Elektrodengeometrie auf den gasblaseninduzierten Widerstand analysiert.

Die Analyse der Anteile der jeweiligen elektrochemischen Widerstände zeigt, dass insbesondere die Überspannungen der Elektroden und der Separatorwiderstand bei hohen Stromdichten die Effizienz der Elektrolysezelle beeinflussen. Jedoch existieren in der Forschung Ansätze zur Reduzierung der einzelnen elektrochemischen Widerstände. Durch die weitere Untersuchung und Entwicklung der Elektroden-trägergeometrien (vgl. Kapitel 6.2), neuartigen Herstellungsverfahren (vgl. Kapitel 6.3) sowie alternativen Elektroden- und Verfahrenskonzepten (vgl. Kapitel 6.4) ergeben sich weitere Optimierungspotentiale, deren Ergebnisse im Nachfolgenden vorgestellt und diskutiert werden.

### 6.1.2 Einfluss der Temperatur auf die elektrochemischen Widerstände

Die experimentelle Untersuchung des Einflusses der Betriebstemperatur auf die einzelnen elektrochemischen Widerstände wird im Bereich von 25 °C – 80 °C in Abhängigkeit von der Stromdichte und unter den im vorherigen Kapitel genannten Betriebsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Zellspannung, des Zellwiderstandes und der Anoden- und Kathodenspannungen vs. RHE sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Durch die Temperaturerhöhung von 25 °C auf 80 °C wird die Zellspannung um 86 mV bei einer Stromdichte von 100 mA cm<sup>-2</sup> reduziert. Der Großteil der gemessenen Zellspannungsreduzierung ist auf die verbesserte Elektrodenkinetik der Anode (31 %) und Kathode (46 %) zurückzuführen. Der Zellwiderstand reduziert sich in diesem Temperaturbereich von 509 mΩ cm<sup>2</sup> auf 245 mΩ cm<sup>2</sup>. Die Reduzierung ist vermutlich größtenteils auf die Leitfähigkeitserhöhung des Elektrolyten von ca. 61 % zurückzuführen [75]. Aufgrund der geringen Stromdichte von 100 mA cm<sup>-2</sup> entspricht die Reduktion des Zellwiderstandes lediglich einem Anteil von 23 % an der gesamten Zellspannungsreduzierung. In Abhängigkeit von den Stromdichten verändern sich die jeweiligen Anteile der elektrochemischen Widerstände. Bei einer Verzehnfachung der Stromdichte auf 1000 mA cm<sup>-2</sup> ist eine Reduktion der Zellspannung im genannten Temperaturbereich von 344 mV zu beobachten, wobei der Anteil der Anode 14 %, der der Kathode 13 % beträgt und 73 % der Zellspannungsreduktion auf den verringerten Zellwiderstand zurückzuführen sind. Dementsprechend sollte insbesondere bei höheren Stromdichten (> 400 mA cm<sup>-2</sup>) eine möglichst hohe Betriebstemperatur gewählt werden, um die ohmschen Verluste des Separators zu minimieren.

Der poröse Zirfon<sup>TM</sup>-Separator der Firma AFGA kann bis zu einer Temperatur von 110 °C verwendet werden. Die Temperaturerhöhung von 80 °C auf 100 °C würde die Leitfähigkeit des Elektrolyten um ca. 22 % steigern. Jedoch führen Temperaturen > 80 °C zu einem deutlich höheren apparativen Aufwand. Günstige und chemisch stabile Kunststoffe wie Polypropylen (PP) können bei Temperaturen > 90 °C nicht mehr für den Aufbau der Elektrolytkreisläufe und Elektrolysezellen verwendet werden. Dementsprechend müsste auf deutlich teurere, dafür aber temperaturstabilere Kunststoffe wie Polytetrafluorethylen (PTFE) zurückgegriffen oder Edelstähle (1.431) verwendet werden. Alternativ könnten, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, andere Separatorarten oder Materialien verwendet werden, um den Zellwiderstand auch bei niedrigeren Temperaturen zu reduzieren.

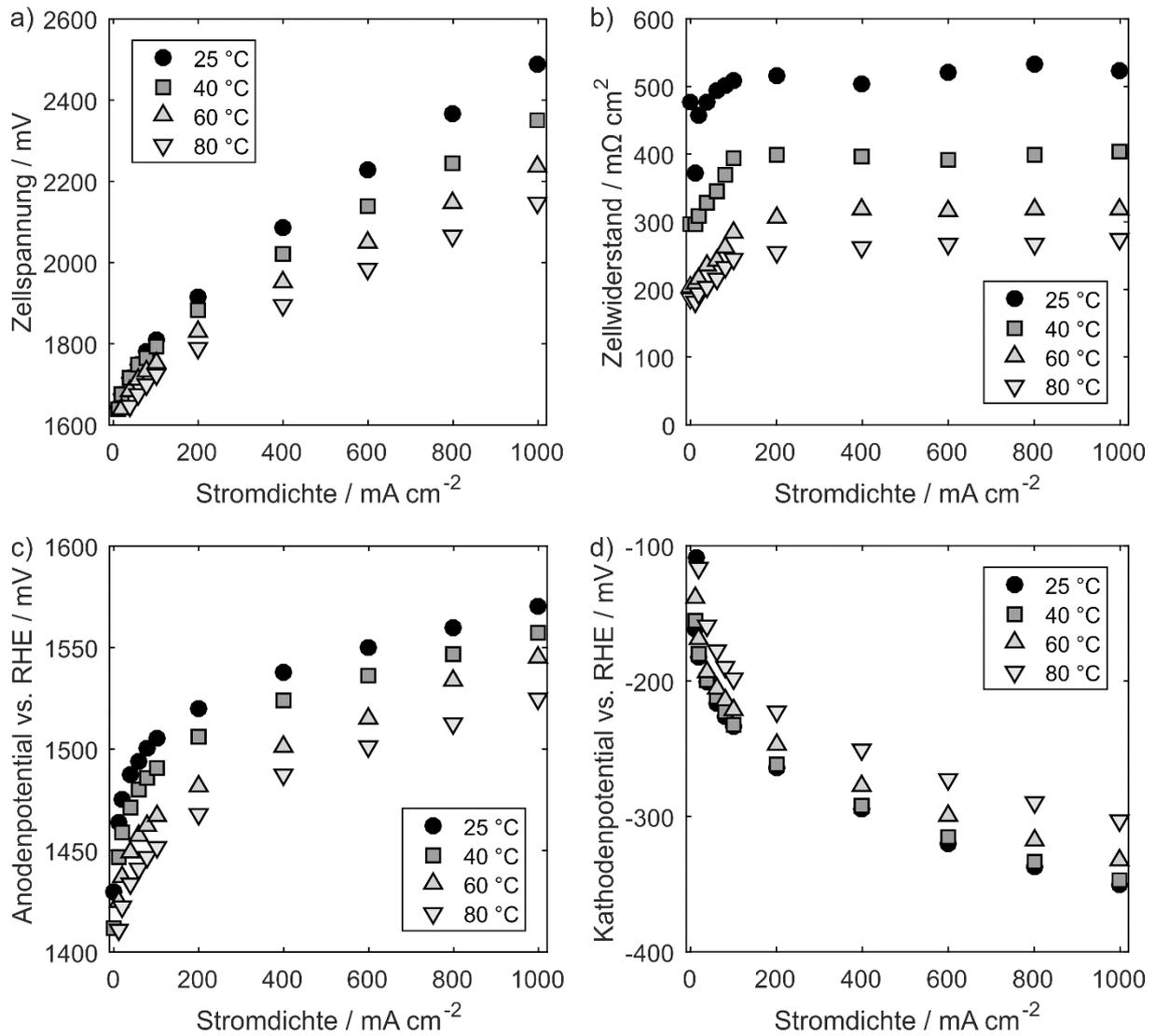


Abbildung 6.2: Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Widerstände a) Zellspannung, b) Zellwiderstand, c) Anodenpotential vs. RHE und d) Kathodenpotential vs. RHE. Zellkonfiguration: Ni-NiFe008 Anode, Ni-NiFe05 Kathode und Zirfon™-Separator. Betriebsbedingungen: Elektrolyt 32,5 Gew.-% KOH,  $0,45 \text{ L min}^{-1}$  Volumenstrom und  $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$  Anpressdruck

### **6.1.3 Einfluss von Nickel- und Nickel/Eisen-Elektrokatalysatoren auf die elektrochemischen Widerstände**

Aufgrund der ausreichend hohen Aktivität und der geringen Kosten wird in der AEL hochporöses Nickel (z.B. Raney-Nickel) als Katalysator sowohl für die HER, als auch für die OER verwendet [8]. Daher sollten ursprünglich die Untersuchungen der unterschiedlichen Elektrodenarten an reinen Nickelkatalysatoren durchgeführt werden. Jedoch waren die Ergebnisse der Untersuchung an reinen Nickelkatalysatoren nicht oder nur unter hohem Aufwand reproduzierbar. Versuche in der Halbzelle mit Nickelnetzen zeigen, dass die Überspannung bei einer Stromdichte von  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  eines unbeschichteten Nickelnetzes um bis zu 25 % innerhalb einer Messreihe abweichen kann (vgl. Abbildung 6.4, Experimentnummer 1 – 10). Durch weitere Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Eisenverunreinigungen im Elektrolyten für die beobachteten Unterschiede verantwortlich sind. Die Ergebnisse dieser Untersuchung und der Einfluss von Eisenverunreinigungen auf die elektrochemische Aktivität von reinen Nickelelektroden für die OER werden im nachfolgenden Kapitel 6.1.4 diskutiert. Da die Aufreinigung des verwendeten Elektrolyten aufwendig ist und Kontaminationen mit Eisen nur schwer zu vermeiden sind, wird für die Untersuchungen der unterschiedlichen Elektrodenarten als katalytisch aktives Material eine Kombination aus Nickel und Eisen verwendet. Die beschichteten Nickel/Eisen-Nickelnetze (Ni-NiFe05) weisen eine deutlich geringere Überspannung sowohl für die HER als auch für die OER im Vergleich zu unbeschichteten Nickelnetzen (Ni05) auf, wie in Abbildung 6.3 zu erkennen ist. Weitere charakteristische Werte für die OER aus den Halb- und Vollzellenmessungen wie Tafel-Steigung, Austauschstromdichte und Überspannung sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Der Vergleich zwischen Halb- und Vollzellenversuchen von reinen Nickelnetzen in Abbildung 6.3b zeigt, dass das gemessene Anodenpotential vs. RHE um mehrere 100 mV abweichen kann. Zwar unterscheiden sich die beiden Versuchsaufbauten in der Positionierung der Kapillare, der Elektrodenfläche, der aktiven Anströmung der Elektrode und der Temperierung der Referenzelektroden, die Unterschiede sind jedoch höchstwahrscheinlich ebenfalls auf Eisenverunreinigungen im Elektrolyten der Elektrolyseanlage zurückzuführen.

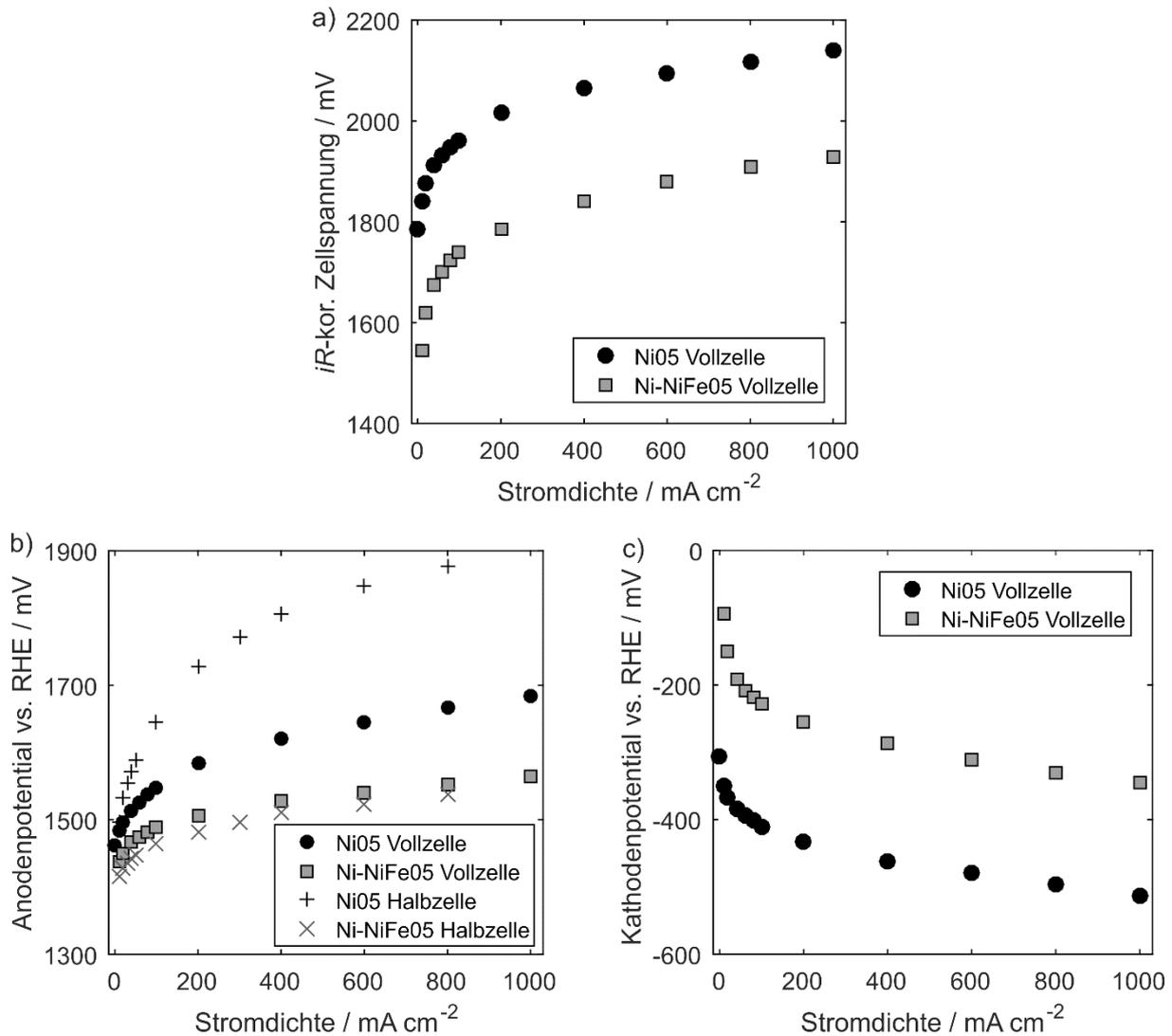


Abbildung 6.3: Vergleich elektrochemischer Aktivität von Nickel- und Nickel/Eisen-Katalysatoren a) Zellspannung, b) Anodenpotential vs. RHE und c) Kathodenpotential vs. RHE. Betriebsbedingungen: 32,5 Gew.-% KOH, 80 °C, 0,45 L min<sup>-1</sup> Volumenstrom und 0,6 kg cm<sup>-2</sup> Anpressdruck

Tabelle 6.1: Elektrodeneigenschaften für die OER von Nickel- und Nickel/Eisen-Elektrokatalysatoren, gemessen in der Halbzelle und der Vollzelle. Betriebsbedingungen: 32,5 Gew.-% KOH und 80 °C

Elektroden	Tafel-Steigung ( <i>b</i> ) mV dek <sup>-1</sup>	Austauschstromdichte ( <i>j</i> <sub>0</sub> ) A cm <sup>-2</sup>	Überspannung ( <i>η</i> ) (10/100 mA cm <sup>-2</sup> ) mV
Ni05-Halbzelle*	83	4,0 · 10 <sup>-6</sup>	264/363
Ni05-Vollzelle**	--	--	290/353
Ni-NiFe05-Halbzelle*	46	1,4 · 10 <sup>-7</sup>	203/252
Ni-NiFe05-Vollzelle**	33	1,8 · 10 <sup>-10</sup>	252/295

Hinweis: \**j*<sub>0</sub> und *η* sind bezogen auf *U*<sub>rev</sub> (80 °C, 32,5 Gew.-%) = 1212 mV vs. RHE. \*\**j*<sub>0</sub> und *η* sind bezogen auf *U*<sub>rev</sub> (80 °C, ΔRHE/II(50 °C), 32,5 Gew.-%) = 1195 mV vs. RHE

Bei den mit Nickel/Eisen beschichteten Nickelnetzen ist eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Halb- und Vollzellenmessungen zu beobachten. Dennoch sind die berechneten Überspannungen der Vollzelle um ca. 40mV – 50 mV höher als die der Halbzelle (vgl. Tabelle 6.1).

Der markanteste Unterschied im Messaufbau ist dabei die Positionierung der Kapillaren. Während bei der Halbzelle die Kapillare zwischen Arbeits- und Gegenelektrode positioniert ist, sind die Kapillaren in der Vollzelle, jeweils hinter den Elektroden positioniert. Durch die rückwärtige Positionierung befinden sich die Kapillaren nicht direkt im Potentialfeld zwischen Anode und Kathode, was eine mögliche Erklärung für die konstante Abweichung der berechneten Überspannungen sein könnte. Die Positionierung der Kapillare hinter den Elektroden in der Vollzelle hat den Vorteil, dass die Potentiale auch bei höheren Stromdichten  $> 100 \text{ mA cm}^{-2}$  gemessen werden können. Ein weiterer Unterschied ist die Temperierung der Referenzelektroden (RHE). Während in der Halbzelle die Referenzelektrode und die zu vermessende Elektrode die gleiche Temperatur aufweisen, befinden sich in der Vollzellenanordnung die Referenzelektroden in separaten mit Elektrolyten gefüllten Gefäßen bei Raumtemperatur. Durch die Verbindung der RHE-Gefäße und dem Zellraum über die Kapillare wird die Wärme während des Betriebs von der Elektrolysezelle zum Gefäß transportiert. Diese Wärmeübertragung erhöht die Temperatur im Gefäß während des Betriebes auf 30 °C. Die Temperaturdifferenz zwischen Elektrode und RHE von ca. 50 °C sowie die Temperaturabhängigkeit der RHE führt zu einer Verschiebung des Potentials der RHE zu negativen Potentialen. Die Potentialverschiebung der RHE wird experimentell ermittelt. Der Versuchsaufbau und weitere Ergebnisse des Versuches sind der Abbildung E. 1 und der Tabelle E. 1 im Anhang zu entnehmen.

Neben der Positionierung der Kapillare und der Temperaturdifferenz der RHE könnten jedoch auch weitere Unterschiede zwischen Halb- und Vollzelle die gemessenen Potentiale beeinflussen, wie z.B die Elektrolytanströmung der Elektroden, die um den Faktor 8 größere Elektrodenfläche und die Kontaktierung der Elektroden.

#### 6.1.4 Einfluss von Eisenverunreinigungen auf Nickelkatalysatoren

Der Einfluss von Eisenverunreinigungen und die gezielte Verunreinigung des Elektrolyten mit Eisen wird in einer Versuchsreihe bei 80 °C und einer Elektrolytkonzentration von 32,5 Gew.-% KOH in der Halbzelle untersucht. Für die Versuche wird ein unbeschichtetes Nickelnetz (Ni 99,2 Gew.-%, Maschenweite 0,5 x 0,5 mm, Drahtstärke 0,14 mm, gesintert und kalandriert auf eine Maschenweite von 0,2 mm, Haver&Boecker) verwendet. Das Nickelnetz wird mit deionisiertem Wasser ( $0,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) und Isopropanol jeweils für 120 Sekunden in einem Ultraschallbad gewaschen. Der verwendete Halbzellenaufbau ist dem Kapitel 5.2.1 zu entnehmen. Neben der gezielten Verunreinigung des Elektrolyten mit Eisen werden weitere Einflussfaktoren wie ein Elektrolytwechsel, die Nachfüllung des Elektrolyten und die Effektivität der Reinigung der Halbzelle untersucht. Um den Einfluss dieser Faktoren auf die elektrochemische Aktivität der Nickelnetze zu überprüfen, werden Linear-Sweep-Voltammetry-Experimente (LSV) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Dabei stellt jede Experimentnummer die Ergebnisse einer LSV-Messung dar, aus denen die Tafel-Steigung und Überspannung bei  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  bestimmt werden. Um die Eisenkonzentration des Elektrolyten zu bestimmen, werden vor und nach der Veränderung der untersuchten Einflussfaktoren Proben genommen und mittels GFAAS untersucht.

Am ersten und zweiten Versuchstag (Experiment 1 – 19) wird dem Elektrolyten kein Eisen hinzugefügt. Jedoch wird eine höhere Eisenkonzentration ( $165 \mu\text{g L}^{-1}$ ) vor Beginn der Versuche nachgewiesen als im verwendeten Elektrolyten ( $140 \mu\text{g L}^{-1}$ ) enthalten ist. Die Erhöhung des Eisengehaltes im Elektrolyten könnte bedingt sein durch Eisenquellen in den Halbzellenkomponenten wie dem Separator, die Thermo-elemente oder die mit Metallwerkzeugen bearbeiteten PMMA-Rahmen. Weiterhin ist auch der Eintrag durch die verwendeten Laborutensilien zur Befüllung der Halbzelle mit Elektrolyten eine mögliche Kontaminationsquelle. Die Komponenten der Halbzelle und der Laborutensilien werden vor jeder Messung mit 1 M HCl gereinigt, dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass Verunreinigungen zurückbleiben und den Eisengehalt des Elektrolyten beeinflussen. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Eisenkonzentration im Elektrolyten während der Messungen abnimmt (vgl. Experiment 1 – 8 und 9 – 19). Die Abnahme ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Eisen in die Nickelhydroxidschicht der Elektrodenoberfläche, welche sich beim Kontakt des Elektrolyten mit dem Nickel bildet, eingelagert wird. In diesem

Zusammenhang untersuchten Tortochaud *et al.* [92] den Einfluss von Eisenverunreinigungen im Elektrolyten auf Nickelkatalysatoren und fanden heraus, dass sich Eisen aus dem Elektrolyten sowohl während der elektrochemischen Messungen in der Nickelhydroxidschicht anreichert als auch dann, wenn die Nickelhydroxidschicht lediglich in Kontakt mit dem eisenhaltigen Elektrolyten steht. Das aus dem Elektrolyten aufgenommene Eisen beeinflusst dabei die elektrochemische Aktivität. Mit der zunehmenden Einlagerung von Eisen sinken die Tafel-Steigung und die Überspannung (vgl. Experiment 9 – 19). Die Experimente 1 – 19 zeigen, dass die Versuche mit reinen Nickelnetzen starken Schwankungen sowohl in Bezug auf die Überspannung ( $\Delta 55 \text{ mV}$ ) als auch die Tafel-Steigung ( $\Delta 40 \text{ mV dek}^{-1}$ ) unterliegen.

Vor Beginn des Versuches am dritten Tag wird Elektrolyt nachgefüllt. Hierdurch steigt die Eisenkonzentration im Elektrolyten erneut an (vgl. Experiment 19 und 27). Im Gegensatz zu der am zweiten Tag beobachteten Tendenz steigt die Tafel-Steigung und die Überspannung an. Durch die Zugabe von Eisenhydroxid vor Experiment 28 steigt die Eisenkonzentration auf  $4953 \mu\text{g L}^{-1}$  an und die Überspannung bei  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  wird um ca.  $60 \text{ mV}$  auf  $220 \text{ mV}$  sowie die Tafel-Steigung wird von  $90 \text{ mV dek}^{-1}$  auf  $40 \text{ mV dek}^{-1}$  reduziert. Dabei sind die gemessenen Ergebnisse bezüglich der Tafel-Steigung und der Überspannungen vergleichbar mit einer Nickelnetz-Elektrode, die elektrochemisch mit einer Nickel/Eisen-Legierung beschichtet wird (vgl. Tabelle 6.1). Die nachfolgenden Experimente 30 – 39, 40 – 49 und 50 – 59 sind jeweils Tagesversuche und zeigen einerseits das Einlaufverhalten der Überspannung und Tafel-Steigung und andererseits die reduzierte Schwankungsbreite der ermittelten Parameter durch die gezielte Verunreinigung des Elektrolyten mit Eisen. Klaus *et al.* [93] untersuchten ebenfalls den Einfluss von Eisenverunreinigungen auf die Aktivität von Nickelkatalysatoren in der OER und resümierten, dass die gemessene höhere Aktivität des Nickelkatalysators auf die Einlagerung von Eisen in die Nickelphase zurückzuführen ist. Zusätzliche Literatur, die den Einfluss von Eisenverunreinigungen auf die Aktivität von Nickel während der OER beschreibt, ist in den Quellen [92–96] zusammengefasst.

Um die Effektivität der Reinigung der Halbzellenkomponenten und den Einfluss auf die Elektrodenaktivität zu untersuchen, werden vor Experiment 61 die Komponenten der Halbzelle mit  $1 \text{ M HCl}$  und deionisiertem Wasser ( $0,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) gereinigt. Für die nachfolgenden Versuche werden ein neuer Separator und Elektrolyt verwendet. Die

zuvor verwendete Elektrode wird lediglich mit deionisiertem Wasser gereinigt, jedoch nicht getauscht. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Reinigung der Halbzelle die gemessene Eisenkonzentration im Elektrolyten deutlich sinkt. Insbesondere die ermittelte Tafel-Steigung steigt auf Werte über  $100 \text{ mV dek}^{-1}$ , was so nicht zu erwarten gewesen wäre, da in der verwendeten Nickelelektrode theoretisch Eisen in der Elektrodenoberfläche aus den vorangegangenen Versuchen hätte enthalten sein müssen. Möglicherweise ist während des Reinigungsschrittes ein Teil der eisenenthaltenen Phase beschädigt oder abgetragen worden, was zu einem Anstieg der Tafel-Steigung geführt hat.

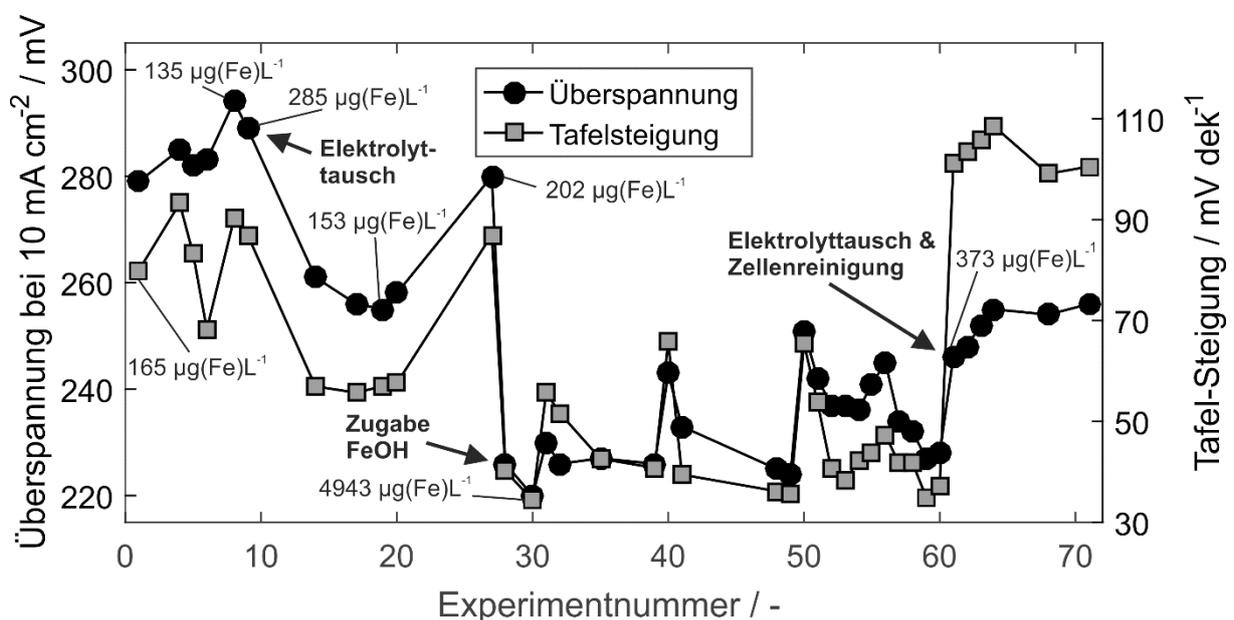


Abbildung 6.4: Einfluss von Eisenverunreinigungen auf die Überspannung und Tafel-Steigung der OER eines Nickelnetzes. Zellkonfiguration: Halbzelle, Arbeitselektrode Ni05 Netz. Betriebsbedingungen: 32,5 Gew.-% KOH und 80 °C

Die zuvor beschriebene Versuchsreihe zeigt, dass die Aktivität von reinen Nickelkatalysatoren stark abhängig von der Eisenkonzentration im Elektrolyten ist. Bei ähnlichen Versuchen mit einer elektrochemisch abgeschiedenen Nickel/Eisen-Beschichtung auf dem Nickelnetz konnte keine Abhängigkeit der Aktivität zur Eisenkonzentration des Elektrolyten beobachtet werden. Daher werden für die nachfolgenden Untersuchungen der unterschiedlichen Elektrodenarten Nickel/Eisen-Beschichtungen verwendet.

### **6.2 Makrostrukturierung mittels Maschenweitenvariation**

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des Einflusses von Netz-Elektroden unterschiedlicher Maschenweiten auf die elektrochemischen Widerstände vorgestellt und diskutiert. Für die Untersuchung werden Nickelnetze mit drei unterschiedlichen Maschenweitengrößen von 1 x 1 mm, 0,5 x 0,5 mm und 0,08 x 0,08 mm verwendet. Um die zuvor beschriebene Problematik des Einflusses von gelöstem Eisen auf die Elektrodenperformance in der OER zu vermeiden, wird eine Nickel/Eisen-Beschichtung elektrochemisch auf die Netze abgeschieden. Das Herstellungsverfahren zur elektrochemischen Abscheidung einer Nickel/Eisen-Beschichtung ist in Kapitel 4.1 beschrieben. Die Variation der Maschenweiten wird anodenseitig untersucht. Als Kathode wird für die Versuchsreihen ein Nickelnetz, beschichtet mit Nickel/Eisen mit einer Maschenweite von 0,5 x 0,5 mm verwendet. Die Zusammensetzung und Verteilung von Nickel und Eisen auf der Elektrodenoberfläche wird mittels EDS-Messungen und die Oberflächenstruktur durch REM-Messungen untersucht. Die resultierende Oberflächenvergrößerung durch die Verwendung feinmaschigerer Netze wird durch BET-Messungen ermittelt. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt unter technisch relevanten Betriebsbedingungen (32,5 Gew.-% KOH und 80 °C) bei Stromdichten bis 1000 mA cm<sup>-2</sup> in der Vollzelle.

#### **6.2.1 Physikalische Charakterisierung**

##### Oberflächenmorphologie

Die REM-Mikroskopaufnahmen der Nickel/Eisen beschichteten Nickelnetze unterschiedlicher Maschenweiten im Makro- und Submikrometerbereich sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Die physikalischen Untersuchungen werden nach der in Kapitel 6.2.2 beschriebenen elektrochemischen Charakterisierung der Proben durchgeführt. Die Aufnahmen im Makrometerbereich (50-fache Vergrößerung) zeigen die unterschiedlichen Dimensionen der für die Untersuchung verwendeten Maschenweiten. Weiterhin ist die Verformung der einzelnen Drähte an den Verbindungspunkten durch das Kalandrieren zu erkennen. Die Nickelnetze werden vom Hersteller kalandriert und gesintert, um die mechanische Stabilität der Netze zu erhöhen. Im Submikrometerbereich (10000-fache Vergrößerung) ist im Vergleich zu dem reinen Nickelsubstrat (vgl. Abbildung G. 1) eine rauere Oberfläche zu erkennen, die durch die elektrochemische Abscheidung von Nickel und Eisen entstanden ist.

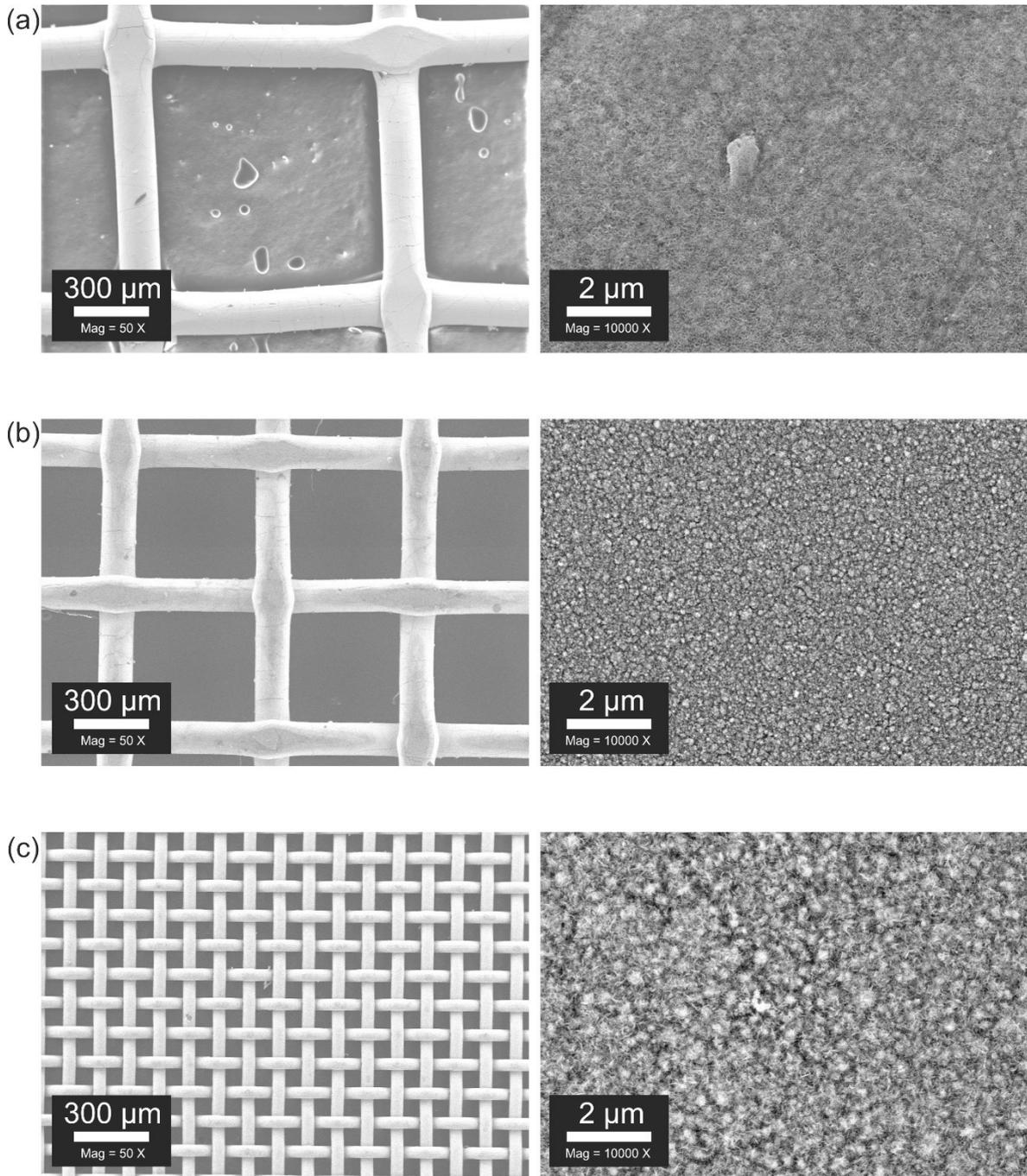


Abbildung 6.5: REM-Mikroskopaufnahmen im Makro- und Submikrometerbereich von Nickel/Eisen beschichteten Nickelnetzen unterschiedlicher Maschenweiten  
a) Ni-NiFe1, b) Ni-NiFe05 und (c) Ni-NiFe008

### Oberflächenvergrößerung

Die Ergebnisse der Untersuchung zur Oberflächenvergrößerung der Maschenweitenvariationen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Neben der Messungen der realen Oberfläche mittels BET wird der Transparenzfaktor verwendet, um unterschiedliche Elektrodenarten wie Netze, perforierte Bleche oder Streckmetalle zu vergleichen. Der Transparenzfaktor beschreibt das Verhältnis von Materialoberfläche zur Größe der Materialaussparungen. Je kleiner der Transparenzfaktor wird, desto mehr Oberfläche steht der elektrochemischen Reaktion zur Verfügung. Jedoch werden die Aussparungen im Material für den An- und Abtransport des Elektrolyten und des Gases benötigt und können daher nicht beliebig klein werden. Für die Ni-NiFe008-Probe mit einer Maschenweite von 80  $\mu\text{m}$  x 80  $\mu\text{m}$  und einem Drahtdurchmesser von 140  $\mu\text{m}$  ergibt sich ein Transparenzfaktor von 33 %. Bei der Ni-NiFe1-Elektrode mit einer Maschenweite von 1000  $\mu\text{m}$  x 1000  $\mu\text{m}$  und einem Drahtdurchmesser von 200  $\mu\text{m}$  wird ein Transparenzfaktor von 73 % berechnet.

Tabelle 6.2: Untersuchung der Oberflächenvergrößerung mittels BET

Elektrode	Transparenz / %	$m_s$ / g	$S_{A.\text{geo.}}$ / $\text{cm}^2$	$s_{\text{BET}}$ / $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$	$S_{\text{BET.ges.}}$ / $\text{cm}^2$	$A_{f.\text{geo.}}(\text{BET})$ / $\text{cm}^2 \text{ cm}^{-2}_{\text{geo}}$
Ni1	73	1,04	34	57	59	1,75
Ni05	61	2,48	57	78	193	3,42
Ni008	31	1,13	34	181	204	6,01

Die BET-Messungen werden mit unbeschichteten Nickelnetzen unterschiedlicher Maschenweiten durchgeführt. Die BET-Messungen mit Nickel/Eisen beschichteten Nickelnetzen führten teilweise zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen, die möglicherweise durch Oxidationsprozesse des Eisens mit Luftsauerstoff verursacht werden. Aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Dichten der Netze, bedingt durch die unterschiedlichen Maschenweiten, würde der Vergleich der normalerweise verwendeten spezifischen BET-Oberfläche ( $s_{\text{BET}}$ ) zu einer Fehlinterpretation der erhaltenen Werte führen. Zur besseren Beurteilung der Oberflächenvergrößerung wird die spezifische BET-Oberfläche ( $s_{\text{BET}}$ ) und der Flächenfaktor ( $A_{f.\text{geo.}}$ ), wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, mit Hilfe von Gleichung (5.2) und (5.3) berechnet. Der Flächenfaktor beschreibt dabei das Verhältnis von absolut gemessener Oberfläche zur geometrischen Oberfläche.

Die BET-Ergebnisse zeigen, dass die reale Oberfläche der Ni1-Probe um das 1,75-fache und der Ni008-Probe um das sechsfache größer ist als die geometrische Oberfläche. Die elektrochemische Reaktion an der Elektrodenoberfläche findet jedoch größtenteils nur auf der der Gegenelektrode zugewandten Seite statt [74]. Die mittels BET-Messungen ermittelten Flächenfaktoren sind jedoch sowohl auf die Vorder- und Rückseite der Netze bezogen und müssten somit halbiert werden, um die für die elektrochemische Reaktion theoretisch nutzbare Reaktionsfläche zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Verwendung von kleinmaschigeren Netzen die Oberfläche der Elektroden vergrößert werden kann.

### Elementzusammensetzung

Die Elementzusammensetzung der Nickel/Eisen-Beschichtung der Elektroden wird mittels EDS analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle B. 1 zusammengefasst. Angestrebt wird ein Ni/Fe-Verhältnis von 30/70 Gew.-%, welches über die Konzentration der Nickel- und Eisensalze im Abscheidungsprozess beeinflusst werden kann. Wie bereits erwähnt, sollte der Eisenanteil 15 Gew.-% – 50 Gew.-% betragen, da in diesem Bereich die erreichbare Stromdichte und die Überspannung für die OER nur geringfügig variieren [48]. Die Beschichtung der Ni-NiFe008-Probe weist das angestrebte Ni/Fe-Verhältnis von 70/30 Gew.-% auf. Bei den hergestellten Proben Ni-NiFe1 und Ni-NiFe05 wird ein deutlich höherer Eisenanteil mit 63 Gew.-% und 64 Gew.-% gemessen. Da die EDS-Analyse der Proben ebenfalls nach der elektrochemischen Charakterisierung erfolgt, könnte die Einlagerung des im Elektrolyt gelösten Eisens eine mögliche Erklärung für die gemessenen höheren Eisenanteile sein, wie in Kapitel 6.1.4 bereits diskutiert. Weiterhin ist die elektrochemische Abscheidung von Nickel und Eisen eine sogenannte anormale Abscheidung, wobei die Abscheidungsrate von Eisen typischerweise höher ist als die von Nickel [47]. Die Abscheidungsrate von Eisen und das daraus resultierende Ni/Fe-Verhältnis hängt jedoch von vielen Faktoren wie Stromdichte, Temperatur, pH-Wert und den verwendeten Additiven ab und kann daher variieren [97]. Da die Nickel/Eisen-Abscheidungen bei einer konstanten Stromdichte von  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ , die auf die geometrische Oberfläche von  $36 \text{ cm}^2$  der Elektrode bezogen ist, durchgeführt werden, ergeben sich für die unterschiedlichen Maschenweiten unterschiedliche lokale Stromdichten, die ebenfalls das Ni/Fe-Verhältnis beeinflussen können. Jedoch weisen die untersuchten Elektroden-Proben trotz unterschiedlicher Eisengehalte eine

ähnliche elektrochemische Aktivität auf, wie die Ergebnisse im nachfolgenden Kapitel zeigen. Anhand der REM-Aufnahmen ist zudem zu erkennen, dass durch die gewählten Parameter der elektrochemischen Abscheidung eine glatte Beschichtung mit einer guten Anhaftung am Substrat erzeugt worden ist und somit der Einfluss der Maschenweitenvariationen auf die elektrochemischen Widerstände untersucht werden kann.

## 6.2.2 Elektrochemische Charakterisierung

Der Einfluss von unterschiedlichen Maschenweiten mit Nickel/Eisen beschichteten Nickelnetz-Elektroden auf die elektrochemischen Widerstände wird in der Vollzelle im Laborelektrolyseur untersucht. Der verwendete Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung sind dem Kapitel 5.2.2 zu entnehmen. Neben der  $iR$ -korrigierten Zellspannung werden die Kathoden- und Anodenpotentiale vs. RHE während der Messungen aufgenommen, um den Einfluss der unterschiedlichen Maschenweiten bewerten zu können. Vor Aufnahme der Chronopotentiometrie-Messungen (mCP) werden LSV-Experimente durchgeführt, um die Tafel-Steigung und die Austauschstromdichte der jeweiligen Maschenweitenvariationen zu bestimmen. Die  $Uj$ -Kennlinien (mCP-Messungen) der untersuchten Maschenweitenvariationen der Elektroden Ni-NiFe01 (1 mm x 1 mm), Ni-NiFe05 (0,5 mm x 0,5 mm), Ni-NiFe008 (0,08 mm x 0,08 mm) sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Weitere charakteristische Werte wie Tafel-Steigung, Austauschstromdichte und Überspannung sind in Tabelle 6.3 angegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass durch den Einsatz von feinmaschigeren Netz-Elektroden auf der Anodenseite das gemessene Anodenpotential vs. RHE reduziert wird. Weiterhin weisen die untersuchten Ni-NiFe-Proben eine ähnliche Tafel-Steigung von  $32 \text{ mV dek}^{-1}$  –  $33 \text{ mV dek}^{-1}$  auf, was darauf hindeutet, dass die Elektroden eine ähnliche intrinsische Aktivität besitzen. Somit ist die gemessene Reduktion des Anodenpotentials vs. RHE im Wesentlichen auf die vergrößerte Oberfläche (vgl. Tabelle 6.2) der feinmaschigeren Elektrodennetze zurückzuführen. Die gemessenen Kathodenpotentiale vs. RHE der für die Versuche verwendeten Ni-NiFe05 Kathodenelektrode sind während der Messungen nahezu identisch. Dementsprechend ist die beobachtete Zellspannungsreduzierung das Resultat der Reduktion des Anodenpotentials vs. RHE, bedingt durch die größere zur Verfügung stehende elektrochemisch aktive Oberfläche.

Ähnliche Untersuchungen an perforierten Nickelelektroden mit Lochdurchmessern von 1,540 mm bis 0,06 mm wurden von Kienzlen *et al.* [74] durchgeführt. Die Autoren resümieren, dass der Lochdurchmesser der Elektrode für die HER mindestens 200  $\mu\text{m}$  betragen muss und dies auf die beobachtete Größe der entstandenen Wasserstoffgasblasen zurückzuführen sei. In Vorversuchen mit der feinmaschigen Nickelnetz-Elektrode ( $m_w = 0,08 \text{ mm} \times 0,08 \text{ mm}$ ) zeigte sich, dass eine konstante Messung und der Betrieb, insbesondere bei höheren Stromdichten  $> 100 \text{ mA cm}^{-2}$  nur, durch Anpressung der Elektrode an den Separator möglich ist.

## Auswertung und Diskussion

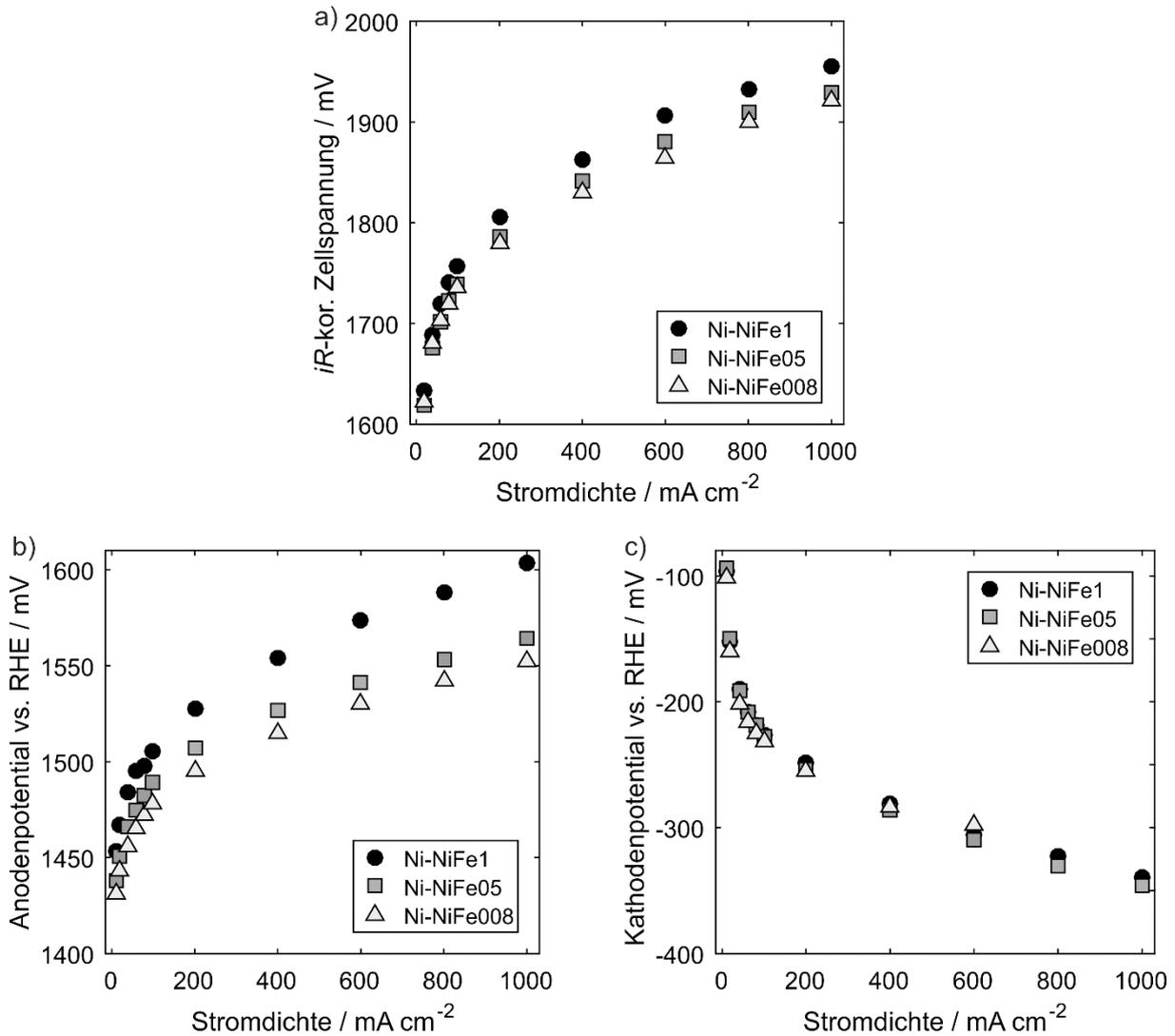


Abbildung 6.6: Untersuchung des Einflusses von Maschenweitenvariationen mit Nickel/Eisen beschichteten Netz-Elektroden (Ni-NiFe) a) Zellspannung, b) Anodenpotential vs. RHE und c) Kathodenpotential vs. RHE. Betriebsbedingungen: 32,5 Gew.-% KOH, 80 °C, 0,45 L min<sup>-1</sup> Volumenstrom und 0,6 kg cm<sup>-2</sup> Anpressdruck

Tabelle 6.3: Kinetische Parameter für die OER von Nickel/Eisen beschichteten Nickelnetz-Elektroden (Ni-NiFe) mit unterschiedlichen Maschenweiten

Elektroden	Tafel-Steigung ( <i>b</i> ) mV dek <sup>-1</sup>	Austausch-Stromdichte ( <i>j</i> <sub>0</sub> ) A cm <sup>-2</sup>	Überspannung ( <i>η</i> ) (10/100 mA cm <sup>-2</sup> ) mV
Ni-NiFe1	33	2,0·10 <sup>-10</sup>	253/301
Ni-NiFe05	33	1,8·10 <sup>-10</sup>	252/295
Ni-NiFe008	32	1,6·10 <sup>-11</sup>	245/283

Hinweis: *j*<sub>0</sub> und *η* sind bezogen auf *U*<sub>rev</sub>(80 °C, 32,5 Gew.-%) = 1195 mV vs. RHE

### Einfluss des Anpressdruckes auf die Elektrodeneigenschaften

Die Ergebnisse zum Einfluss des Anpressdruckes auf die Zellspannung und das Anodenpotential vs. RHE bei konstanter Stromdichte von  $400 \text{ mA cm}^{-2}$  sind in Abbildung 6.7 gezeigt. Bei einem Anpressdruck von  $0 \text{ kg cm}^{-2}$  der Ni-NiFe008-Elektrode auf den Separator schwingt das Zellpotential um ca.  $\Delta 50 \text{ mV}$ . Diese Schwingungen sind vermutlich auf entstehende Gaspolster zwischen Separator und Elektrode zurückzuführen. Da das verwendete feinmaschige Netz verformbar ist, kann der Abstand zwischen den Elektroden und dem Separator variieren, was zu einem höheren Zellwiderstand führt und in einem entsprechenden Anstieg der Zellspannung resultiert. Ab einem gewissen Gasdruck bricht das Gas durch die kleinen Maschenöffnungen der Elektrode und der Abstand zwischen Elektrode und Separator wird reduziert, woraus eine sinkende Zellspannung resultiert. Eine weitere mögliche Erklärung für die beobachteten Schwingungen der Zellspannung könnte die Störung des An-/Abtransportes von Gas und Elektrolyt sein, welche zu einer Reduzierung der elektrochemisch aktiven Oberfläche führen würde. Da das Anodenpotential vs. RHE jedoch nur eine Schwingung von ca.  $\Delta 5 \text{ mV}$  aufweist (vgl. Abbildung 6.7b), scheint die Reduzierung der elektrochemischen Oberfläche durch Stofftransportlimitierungen eine untergeordnete Rolle zu spielen. Beim gemessenen Kathodenpotential vs. RHE konnten keine Schwingungen bzw. Abhängigkeiten vom Anpressdruck festgestellt werden (vgl. Abbildung F. 1). Durch die schrittweise Erhöhung des Anpressdruckes werden die Schwingungsamplituden deutlich reduziert. Ab einem Anpressdruck von  $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$  schwankt das Zellpotential nur noch um ca.  $\Delta 3 \text{ mV}$  und eine weitere Erhöhung der Anpressdrücke hat keinen Einfluss auf die Zellspannung. Zur Überprüfung der Ergebnisse wird der Versuch mit einer grobmaschigeren Netz-Elektrode (Ni-NiFe05) wiederholt. Bei niedrigen Stromdichten und einem Anpressdruck von  $0 \text{ kg cm}^{-2}$  konnten keine Schwingungen der Zellspannungen festgestellt werden. Jedoch konnte ein ähnliches Schwingungsverhalten ( $\Delta 25 \text{ mV}$ ) der Zellspannung bei einer Stromdichte von  $2000 \text{ mA cm}^{-2}$  beobachtet werden (vgl. Abbildung F. 2). Durch einen Anpressdruck der Elektrode auf den Separator von  $0,4 \text{ kg cm}^{-2}$  konnten die Schwingungen der Zellspannung auch bei hohen Stromdichten reduziert werden.

## Auswertung und Diskussion

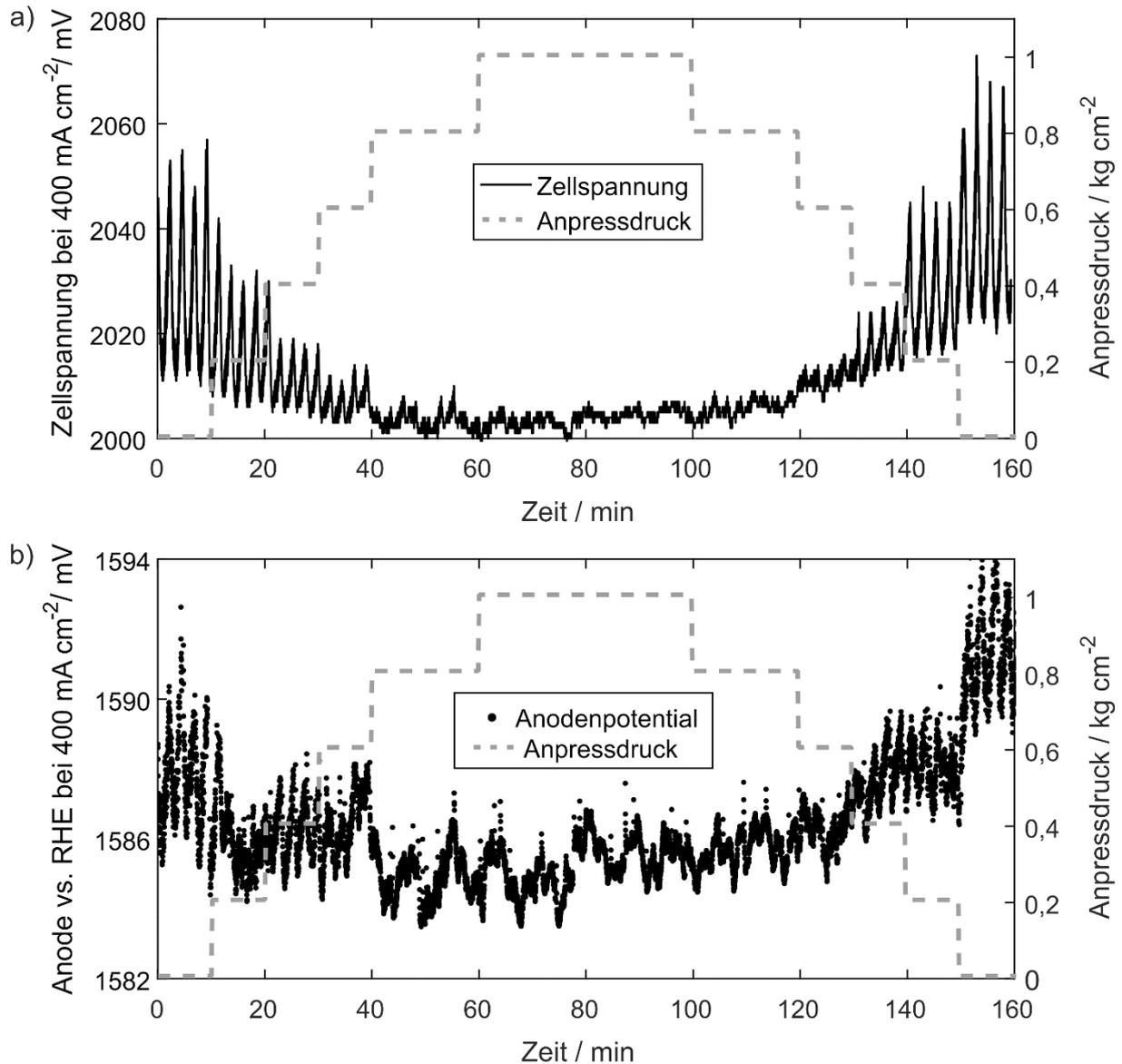


Abbildung 6.7: Einfluss des Anpressdruckes einer feinmaschigen Ni-NiFe-Elektrode ( $m_w = 0,08$  mm) auf das a) Zellpotential und b) Anodenpotential vs. RHE. Zellkonfiguration: Ni-NiFe05 Kathode, Ni-NiFe008 Anode und Zirfon<sup>TM</sup>-Separator. Betriebsbedingungen: Stromdichte  $400 \text{ mA cm}^{-2}$ , 32,5 Gew.-% KOH,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,45 \text{ L min}^{-1}$  Volumenstrom und  $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$  Anpressdruck

### Einfluss des gasblaseninduzierten Widerstandes

Der Einfluss des gasblaseninduzierten Widerstandes kann neben der Analyse des Zellspannungsverhaltens mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt werden. Die EIS-Messungen werden bei einem Anpressdruck von  $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$  durchgeführt, um die im vorherigen Kapitel beschriebenen Potentialschwankungen zu vermeiden. Die Ergebnisse des Einflusses der unterschiedlichen Maschenweiten auf den gasblaseninduzierten Widerstand sind in Abbildung 6.8 gezeigt. Im Stromdichtebereich bis  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  steigt der gasblaseninduzierte Widerstand unabhängig von der jeweiligen untersuchten Elektrodengeometrie bzw. Maschenweite an, wohingegen bei höheren Stromdichten bis  $1000 \text{ mA cm}^{-2}$  die Zunahme des gasblaseninduzierten Widerstandes für alle untersuchten Maschenweiten deutlich abnimmt. Der direkte Vergleich der unterschiedlichen Maschenweiten zeigt, dass der gasblaseninduzierte Widerstand mit kleineren Maschenweiten durch die Verwendung von Ni-NiFe-Netz-Elektroden reduziert werden kann. Jedoch spielt der gasblaseninduzierte Widerstand mit  $40 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  bis  $80 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  nur eine untergeordnete Rolle.

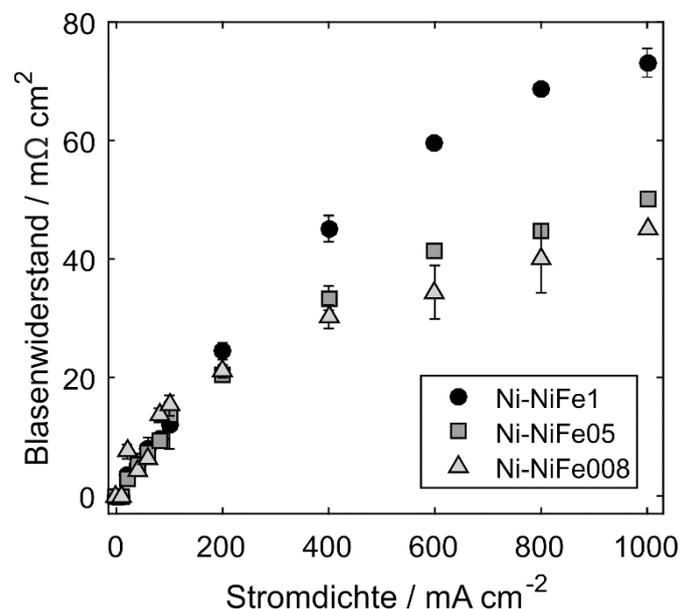


Abbildung 6.8: Gasblaseninduzierter Widerstand in Abhängigkeit von der Maschenweitenvariation der Ni-NiFe-Netz-Elektroden. Zellkonfiguration: Ni-NiFe05 Kathode und Zirfon<sup>TM</sup>-Separator. Betriebsbedingungen: 32,5 Gew.-% KOH,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,45 \text{ L min}^{-1}$  Volumenstrom und  $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$  Anpressdruck

### 6.3 Mikro- und Nanostrukturierung mittels Laserablation

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Herstellung und Untersuchung von laserstrukturierten Nickel/Eisen-Elektroden (NiLFe) vorgestellt. Ein Großteil der Ergebnisse wurde in der Publikation Koj *et al.* [22] mit dem Titel „Laser structured nickel-iron electrodes for oxygen evolution in alkaline water electrolysis“ im *International Journal of Hydrogen and Energy* veröffentlicht. Durch die Verwendung des neuartigen Ultrakurzpulslaserablationsverfahrens wird eine definierte Mikro- und Nanostrukturierung erzeugt, welche die aktive Elektrodenoberfläche des Katalysators vergrößert. Weiterhin wird mit diesem Verfahren das Verhältnis von Nickel zu Eisen gezielt beeinflusst, indem die Beladung bzw. die Schichtdicke des zuvor elektrochemisch abgeschiedenen Eisens auf dem Nickelsubstrat variiert wird. Das Herstellungsverfahren der gelaserten Nickel/Eisen-Elektroden ist in Kapitel 4.2 beschrieben. Die Zusammensetzung und Verteilung von Nickel und Eisen innerhalb der Oberflächenstruktur wird mittels EDS und REM analysiert. Die resultierende Oberflächenvergrößerung wird durch BET und LSM bestimmt. Ausgewählte Proben werden unter technisch relevanten Betriebsbedingungen (32,5 Gew.-% KOH und 80 °C) und Stromdichten elektrochemisch charakterisiert und mit einer elektrochemisch abgeschiedenen NiFe-Beschichtung verglichen.

#### 6.3.1 Physikalische Charakterisierung

##### Oberflächenmorphologie

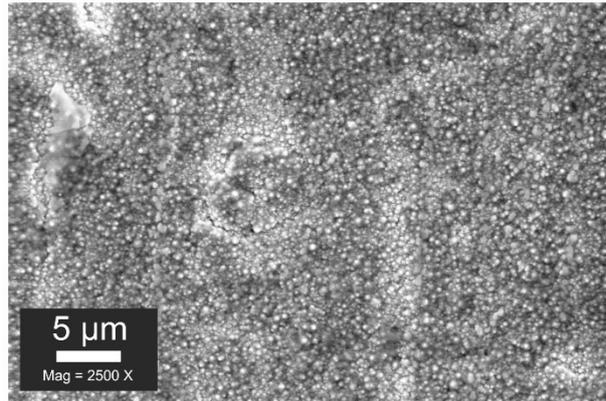
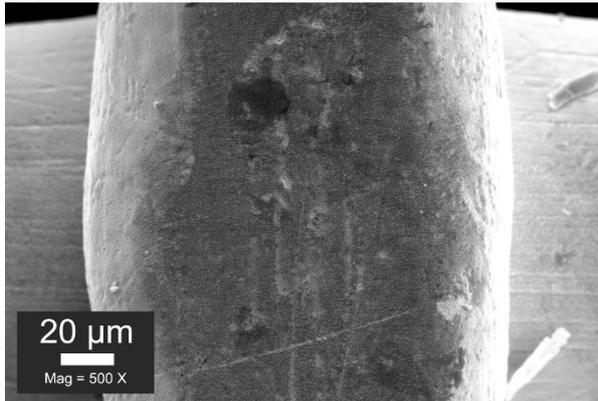
Die Morphologie der Oberfläche im Mikro- und Submikrometerbereich der elektrochemisch hergestellten Nickel/Eisen-Beschichtung, der Eisen-Beschichtung und der resultierenden Nickel/Eisen laserstrukturierten Oberfläche (NiLFe) wird mittels REM-Mikroskopaufnahmen untersucht und verglichen (siehe Abbildung 6.9a–c). Bei einer 500-fachen Vergrößerung erscheint die Oberfläche der elektrochemisch abgeschiedenen Ni-NiFe-Beschichtung glatt mit einigen Inhomogenitäten. Höhere Vergrößerungen (2500-fach) zeigen eine rauere Oberflächenstruktur im Vergleich mit dem reinen Nickelsubstrat (vgl. Abbildung G. 1). Die Oberflächenmorphologie der hergestellten Eisen-Beschichtungen, welche in einem nachfolgenden Schritt mittels Laserablation strukturiert wird, hängt von der abgeschiedenen Eisenmenge ab. Bei geringen Eisenbeladungen ( $< 4 \text{ mg cm}^{-2}$ ) ähnelt die Oberflächenmorphologie der NiFe-

Beschichtung (vgl. Abbildung G. 2). Höhere Eisenbeladungen führen zu einer inhomogenen Oberfläche, wobei im Submikrometerbereich um die Inhomogenitäten herum eine relativ glatte Oberfläche zu erkennen ist. Die Inhomogenitäten der eisenbeschichteten Proben scheinen dabei keinen Einfluss auf die resultierende Oberflächenstruktur nach der Laserbehandlung zu haben (vgl. Abbildung G. 3). Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte die Eindringtiefe des Laserablationsprozesses sein. Bedingt durch die Eindringtiefe von etwa  $25\ \mu\text{m}$  –  $35\ \mu\text{m}$  ist der Einfluss einer geringen Anzahl kleinerer Inhomogenitäten vernachlässigbar.

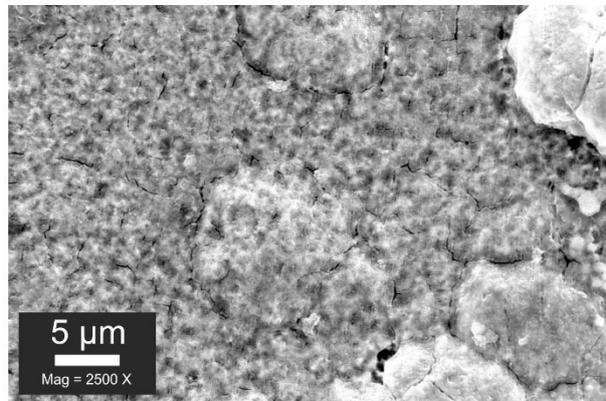
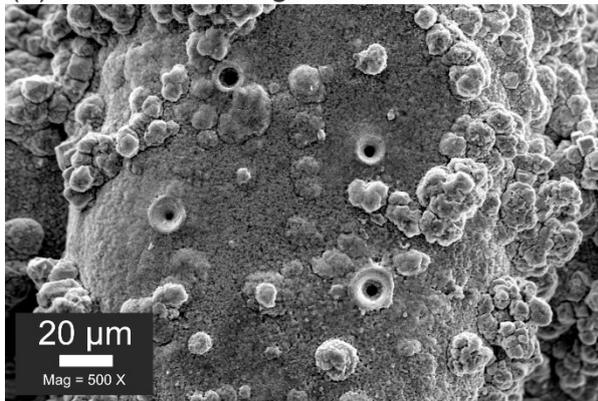
Im Gegensatz zur Oberflächenmorphologie der elektrochemisch hergestellten Ni-NiFe-Beschichtung zeigt die Oberflächenmodifikation der Eisen-Beschichtungen durch die Laserablationsmethode eine stark zerklüftete Mikrostruktur. Auf dieser Struktur ist eine riffartige Submikrometerstruktur zu erkennen, wie die 2500-fache Vergrößerung auf der Abbildung 6.9c zeigt. In Abhängigkeit von den gewählten Laserparameter kann die Mikrostruktur der Nickeloberfläche so angepasst werden, dass wellige Strukturen, zufällig verteilte Kegel oder zufällig verteilte kegelartige Spitzen, wie es in der vorliegenden Arbeit der Fall ist, entstehen [27,80]. Durch Reduzierung der Anzahl der Pulse pro Fläche kann bspw. der Strukturierungsgrad beeinflusst werden für die Laserstrukturierung von reinen Nickeloberflächen, wie in Abbildung G. 4a,b gezeigt. Diese Methode erwies sich jedoch bei den mit Eisen beschichteten Nickelnetzen als deutlich weniger effektiv. Auch bei einer Reduzierung der Pulse pro Fläche um  $1/3$  konnte nur eine geringe Änderung der Oberflächenmorphologie der mit Eisen beschichteten Nickelnetze festgestellt werden (vgl. Abbildung G. 4c,d). Im direkten Vergleich ist zudem zu erkennen, dass die laserbehandelten Nickeloberflächen und Eisen beschichteten Oberflächen eine ähnliche Mikro- und Nanostrukturierung der Oberfläche aufweisen.

Die Beeinflussung des Strukturierungsgrades der Eisen beschichteten Nickelnetze könnte möglicherweise durch die Reduzierung der spezifischen Oberflächen-Laserenergie erreicht werden, wie dies von Rauscher *et al.* [27] für Nickeloberflächen demonstriert worden ist. Weitere Variationen und Optimierungen der Laserparameter werden in dieser Arbeit nicht untersucht, werden aber in Folgeprojekten am Forschungszentrum Energiespeichertechnologien (EST, Goslar) und Fraunhofer Heinrich-Hertz-Institut (HHI, Goslar) erforscht.

(a) Ni-NiFe05 Abscheidung



(b) Fe Abscheidung



(c) Ni-NiLFe

Laserablation

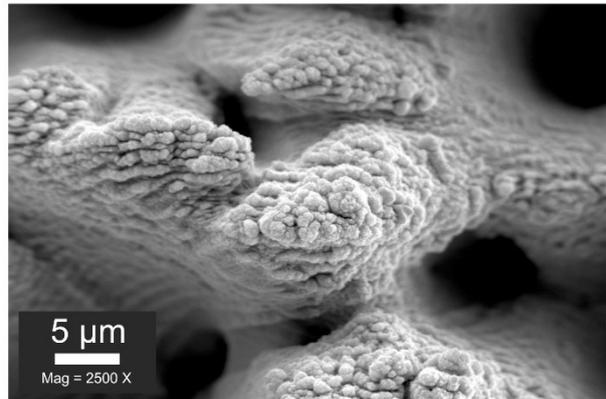
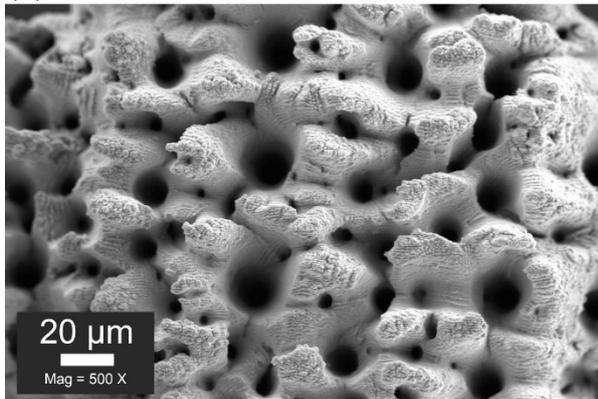


Abbildung 6.9: REM-Mikroskopaufnahmen im Mikro- und Submikrometerbereich von (a) elektrochemisch abgeschiedener NiFe-Beschichtung (Ni-NiFe(81/19)), (b) elektrochemisch abgeschiedener Fe-Beschichtung ( $8,4 \text{ mg cm}^{-2}$ ) und (c) resultierender laserstrukturierter NiFe-Oberfläche (NiLFe(70/30)) [22]

## Oberflächenvergrößerung

Der Einfluss der Oberflächenvergrößerung durch die Laserstrukturierung der Elektrodenoberflächen wird durch drei verschiedene Methoden (BET, LSM und die elektrochemische Bestimmung der Doppelschichtkapazität) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Die BET-Messungen werden mit einer laserstrukturierten Nickelprobe (NiL) und einem unbehandelten Ni-Netz durchgeführt. Die BET-Messungen mit den NiLFe-Proben werden aufgrund des zeitlichen Aufwandes für die Herstellung der benötigten Probengröße von  $> 10 \text{ cm}^2$  nicht durchgeführt. Aufgrund der um ca. 40 % reduzierten Probenmasse durch die Ablation gegenüber dem unbehandelten Nickelnetz würde der Vergleich der normalerweise verwendeten spezifischen BET-Oberfläche ( $s_{\text{BET}}$ ) zu einer Fehlinterpretation der erhaltenen Werte führen. Zur besseren Beurteilung der Oberflächenvergrößerung wird die spezifische BET-Oberfläche ( $s_{\text{BET}}$ ) und der Flächenfaktor ( $A_{\text{f,geo.}}$ ), wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, mit Hilfe von Gleichung (5.2) und (5.3) berechnet.

Mit der Laserscanningmikroskopie (LSM) können im Gegensatz zur BET-Messung nur Strukturen  $>100 \text{ nm}$  identifiziert werden, während Hohlräume und Poren nicht erfasst werden können. Die elektrochemisch aktive Oberfläche (EASA) wird über die Doppelschichtkapazität ( $C_{\text{dl}}$ ) abgeschätzt, welche wiederum aus den CV-Messungen, wie in Kapitel 5.2.3.1 erläutert, bestimmt wird.

Um die drei zuvor genannten Methoden und die erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Oberflächenvergrößerung der jeweiligen Proben zu vergleichen, wird der Rauigkeitsfaktor ( $R_{\text{f,Ni-Netz}}$ ) für die untersuchten Proben und jeweiligen Messmethoden über Gleichung (6.1) berechnet. Der Rauigkeitsfaktor beschreibt dabei das Verhältnis der Oberflächenvergrößerung der jeweiligen Methoden und Proben zu einem unbehandelten und glatten Nickelnetz.

$$R_{\text{f,Ni-Netz-BET/LSM}} = \frac{A_{\text{f,geo\_NiL}}}{A_{\text{f,geo\_Ni-Netz}}} \quad R_{\text{f,Ni-mesh-CV}} = \frac{C_{\text{dl\_Ni-NiFe}}}{C_{\text{dl\_Ni-Netz}}} \quad (6.1)$$

## Auswertung und Diskussion

Die mittels BET-Messung untersuchte laserstrukturierte Nickelnetz-Probe (NiL) weist eine Oberflächenvergrößerung von  $R_{f,Ni-Netz,BET} \sim 7$  auf. Ein ähnlicher Rauigkeitsfaktor von  $\sim 7,4$  ergibt sich aus der Doppelschichtkapazität der NiLFe(84/16)-Probe. Auffällig ist, dass die berechneten Rauigkeitsfaktoren mittels LSM-Methode ca. 50 % kleiner sind als die ermittelten Faktoren der anderen Methoden. Dies deutet darauf hin, dass zumindest ein Teil der Poren und Hohlräume für die elektrochemische Oberfläche nutzbar ist und somit zu deren Vergrößerung beiträgt. Insgesamt zeigen die Ergebnisse aller angewandten Verfahren, dass die Laserablation die Oberfläche signifikant vergrößert.

Tabelle 6.4: Untersuchung der Oberflächenvergrößerung und Rauigkeitsfaktoren mittels BET-, LSM- und  $CV_{Cdl}$ -Methode der Proben Ni05, Ni-NiFe, NiL und NiLFe [22]

Elektrode	$m_s /$ g	$s_{A,geo.} /$ cm <sup>2</sup>	$s_{BET} /$ cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{BET,ges.} /$ cm <sup>2</sup>	$A_{f,geo.}(BET) /$ cm <sup>2</sup> cm <sup>-2</sup> <sub>geo</sub>	$R_{f,Ni-Netz}(BET) /$ -
Ni05	2,48	57	78	193	3,42	1
NiL	0,39	13	701	280	22,03	7,0

Elektrode	$A_{f,geo}(LSM) /$ cm <sup>2</sup> cm <sup>-2</sup> <sub>geo</sub>	$R_{f,Ni-Netz}(LSM) /$ -	$C_{dl}(CV) /$ μF cm <sup>-2</sup>	$R_{f,Ni-Netz}(CV) /$ -
Ni05	1,19	1	194 ± 5	1
Ni-NiFe05	1,46	1.2	436 ± 15	2,3
NiLFe(84/16)	4,14	3.5	1436 ± 69	7,4
NiL	5	4.2	-	-

### Elementzusammensetzung

Die Elementzusammensetzung der NiLFe- und Ni-NiFe-Proben wird mittels EDS analysiert. Die abgeschiedene Eisenmasse und die resultierende Eisenschichtdicke sind nach der Laserstrukturierung in Abhängigkeit von dem normierten Ni/Fe-Verhältnis in Abbildung 6.10 dargestellt und in Tabelle B. 2 zusammengefasst. Zu erkennen ist, dass die Eisenschichtdicke (linke Achse, durchgezogene Linie) mit der Eisenbeladung (rechte Achse, gestrichelte Linie) gut korreliert. Darüber hinaus zeigt Abbildung 6.10, dass der normalisierte Eisengehalt (graue Markierungen) mit zunehmender Eisenschichtdicke ansteigt, während der Nickelgehalt (schwarze Markierungen) entsprechend abnimmt. Die Abhängigkeit lässt sich durch die nahezu

konstante Eindringtiefe (25  $\mu\text{m}$  – 35  $\mu\text{m}$ ) des Laserstrahles in das Material erklären. Somit können unterschiedliche Legierungszusammensetzungen von Nickel und Eisen in Abhängigkeit von der Beladung bzw. der Schichtdicke des abgeschiedenen Eisens hergestellt werden. Diese Erkenntnis sollte ebenfalls auf andere Materialien sowie auf Legierungszusammensetzungen von ternären oder komplexeren Stoffsystemen übertragbar sein und weitere neuartige Legierungszusammensetzungen mit einstellbaren Elementzusammensetzungen ermöglichen.

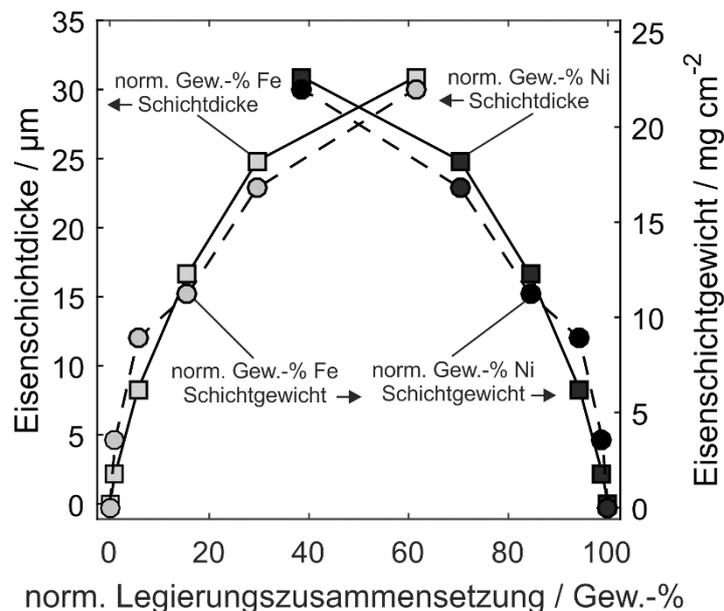


Abbildung 6.10: Abgeschiedene Eisenschichtdicke (linke Achse) und Eisenmasse (rechte Achse) im Vergleich zur resultierenden Legierungszusammensetzung nach der Laserablation [22]

Neben der Legierungszusammensetzung der Elemente auf der Oberfläche wird die Verteilung von Nickel und Eisen innerhalb der Mikrostruktur anhand von Querschnittsaufnahmen der laserstrukturierten NiLFe(61/39)-Probe mittels EDS untersucht. In Abbildung 6.11a ist der Querschnitt des gesamten Drahtes dargestellt, mit der laserstrukturierten Seite auf dem unteren Teil der Bilder und der Eisen-Beschichtung am oberen Rand. Die Eisenschicht (Rückseite der gelaserten Probe) weist eine Legierungszusammensetzung von 67,5 Gew.-% Nickel und 32,5 Gew.-% Eisen nach der Laserbehandlung auf. Der Nickelanteil ist vermutlich damit zu erklären, dass während des Laserprozesses Ablationsrückstände an der Rückseite des Netzes haften bleiben. Das Innere der kegelartigen Strukturen besteht zu 95 Gew.-% – 98 Gew.-% aus Eisen, wie in Abbildung 6b zu erkennen ist. Dabei sinkt der Eisengehalt

zur Spitze und zu den Außenflanken der Kegelstruktur auf 61 Gew.-% – 75 Gew.-% und der Nickelanteil steigt entsprechend auf 25 Gew.-% – 39 Gew.-%.

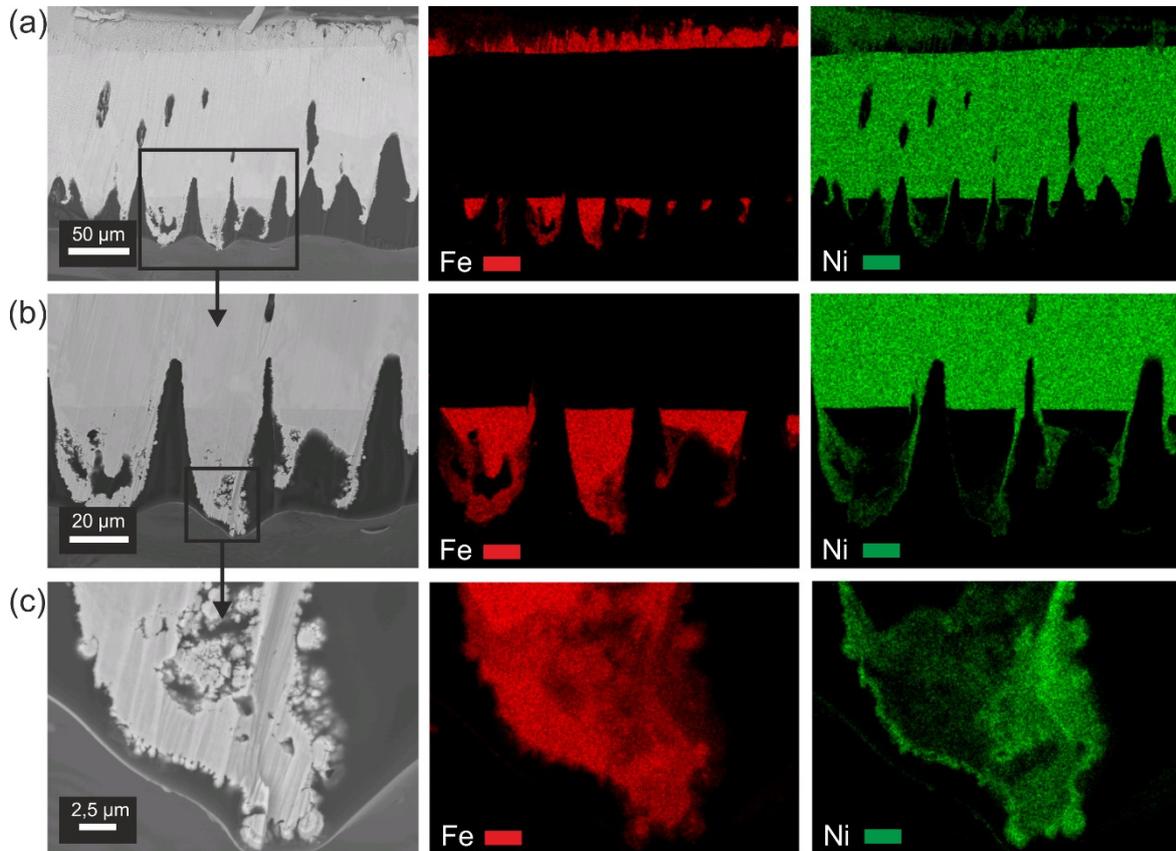


Abbildung 6.11: Querschnittsaufnahmen der laserstrukturierten NiLFe(61/39)-Probe mit EDS-Verteilung von Nickel und Eisen, (a) Draht, (b) gelaserte Oberflächenstruktur und (c) Kegelstruktur der Spitzen [22]

Im Folgenden werden die grundlegenden Effekte der Laserablation, die zu der zuvor beschriebenen Verteilung von Nickel und Eisen innerhalb der gelaserten Struktur beigetragen haben, näher erläutert. Weitergehende Informationen können den Quellen [98–100] entnommen werden. Während des Laserprozesses werden bei den ersten Laserpulsen kleine Wellen auf der Materialoberfläche gebildet und die Energie der nachfolgenden Pulse wird an den entstandenen Wellenflanken reflektiert. Dementsprechend erfolgt die Ablation bevorzugt in den Tälern der Wellenstrukturen. Während des Relaxationsprozesses jedes Pulses erstarren Teile der Ablationsfahne an den Wellenkämmen und die entstandenen Strukturen wachsen. Dementsprechend besteht der innere Teil der Kegelstrukturen überwiegend aus Eisen. Sobald die abgeschiedene Eisenschicht in den Tälern abgetragen ist, sind sowohl Nickel als auch Eisen in der Ablationsfahne vorhanden und eine Legierung wird abgeschieden. Da der Nickelanteil mit zunehmender Eindringtiefe zunimmt, steigt der Nickelanteil in den

Oberflächenschichten der Kegelstrukturen. Dabei wird der größte Teil des Materials an den Spitzen der Strukturen wieder verfestigt.

Um die elektrochemische Aktivität und den Einfluss der Oberflächenvergrößerung durch Laserablation zu bewerten und zu vergleichen, wird eine elektrochemisch abgeschiedene Nickel/Eisen-Beschichtung auf einem Nickelnetz (Ni-NiFe) (vgl. Kapitel 4.1) mit einer ähnlichen Legierungszusammensetzung wie die laserstrukturierten Nickel/Eisen NiLFe-Proben hergestellt. Die Legierungszusammensetzung der elektrochemisch abgeschiedenen Beschichtung wird dabei durch das Verhältnis von Nickel und Eisen in den Vorläufersalzlösungen gesteuert [21,15,48]. Die Analyse mittels EDS ergibt für die hergestellte Ni-NiFe-Probe ein Ni/Fe-Verhältnis von 81/19 Gew.-%, das unter dem erwarteten theoretischen Wert von 70/30 Gew.-% liegt. Das Ni/Fe-Verhältnis liegt damit jedoch innerhalb des von Louie *et al.* [48] veröffentlichten Zusammensetzungsbereiches von 15 Gew.-% – 50 Gew.-% Eisen, in dem die erreichbare Stromdichte und die Überspannung für die OER nur geringfügig variieren. Aus diesem Grund eignen sich ausgewählte Proben in diesem Bereich, um die verschiedenen Herstellungsverfahren auf den Einfluss von Oberflächenstrukturierung und intrinsischer Aktivität zu vergleichen.

### 6.3.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die laserstrukturierten Proben NiLFe(84/16) und NiLFe(70/30) sowie die Ni-NiFe(81/19)-Probe und ein unbehandeltes Ni-Netz werden in einem dreitägigen Messprogramm (vgl. Tabelle D. 1) bei Temperaturen von 25 °C und 80 °C in 32,5 Gew.-% KOH in der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Halbzelle elektrochemisch charakterisiert.

Die Ergebnisse der LSV-Messungen am ersten Tag (LSV<sub>2-Tag-I-25°C</sub>) und am zweiten Tag (LSV<sub>2-Tag-II-80°C</sub>) sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Weitere charakteristische Werte wie die Stromdichte, die Austauschstromdichte und die Tafel-Steigung des ersten Tages (LSV<sub>1-Tag-I-25°C</sub>) sind in Tabelle 6.5 aufgeführt. Der Vergleich der Ergebnisse des unbehandelten Nickelnetzes (Ni05) und der Ni-NiFe(81/19)-Elektrode zeigt, dass die intrinsische Aktivität durch die parallele elektrochemische Abscheidung von Nickel und Eisen und die damit verbundene Einbringung von Eisen in die Elektrodenoberfläche verbessert wird. Die Überspannung der Ni-NiFe-Elektrode wird bei 100 mA cm<sup>-2</sup> auf 354 mV und die Tafel-Steigung auf 49 mV dek<sup>-1</sup> reduziert. Weiterhin weisen die gemessenen Ergebnisse der Ni-NiFe(81/19)-Elektrode eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten aus der Arbeit von Pérez-Alonso *et al.* [15] auf. Unter ähnlichen Messbedingungen (30 Gew.-% KOH und 25 °C) und einem vergleichbaren Ni/Fe-Verhältnis (75/25) wurde eine Überspannung von 337 mV bei 100 mA cm<sup>-2</sup> und eine Tafel-Steigung von 45 mV dek<sup>-1</sup> gemessen.

Die laserstrukturierte NiLFe(84/16)-Elektrode weist eine Reduzierung der Überspannung um weitere 37 mV auf 249 mV und eine geringere Tafel-Steigung von 39 mV dek<sup>-1</sup>. Ähnliche Werte werden bei der laserstrukturierten NiLFe(70/30)-Elektrode beobachtet. Folglich hat die Legierungszusammensetzung im untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die elektrochemische Aktivität der laserstrukturierten Proben, was ebenfalls bei den Ergebnissen bei höheren Temperaturen zu beobachten ist (vgl. Abbildung 6.12). In diesem Zusammenhang berichteten Louie *et al.* [48], dass sich die elektrochemische Aktivität in einem Bereich von 15 Gew.-% – 50 Gew.-% Eisen bei parallel abgeschiedenen NiFe-Beschichtungen nur geringfügig ändert. Diese Beobachtung scheint ebenfalls für laserbehandelte NiFe-Beschichtungen zu gelten.

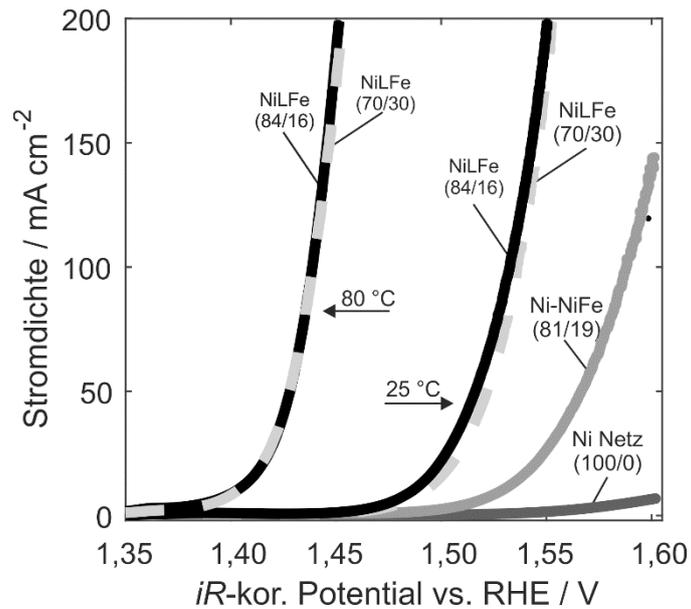


Abbildung 6.12: Vergleich der  $jU$ -Kennlinien der Elektroden: Nickelnetz, Ni-NiFe und NiLFe. Betriebsbedingungen: Vorschubgeschwindigkeit  $1 \text{ mV s}^{-1}$  und 32,5 Gew.-% KOH und Temperaturen von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  [22]

Im Allgemeinen ist die Aktivität aller untersuchten Proben bei einer Temperatur von  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  deutlich erhöht, wie z.B. für die NiLFe-Elektroden in Abbildung 6.12 dargestellt. Weiterhin ist die Austauschstromdichte für die Ni-NiFe(81/19)- und NiLFe-Elektrode um eine Größenordnung höher und die Tafel-Steigung nimmt im Vergleich zu den Ergebnissen bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ab. Dadurch reduziert sich die Überspannung bei  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  auf  $252 \text{ mV}$  für die Ni-NiFe(81/19)-Elektrode und auf  $\sim 226 \text{ mV}$  für die NiLFe-Elektrode.

Tabelle 6.5: Kinetische Parameter der gelaserten Elektroden für die OER bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  in 32,5 Gew.-% KOH der Versuche LSV<sub>1-Tag-I-25°C</sub> und LSV<sub>1-Tag-II-80°C</sub> [22]

Elektrode	Tafel-	Austausch-	Überspannung	Tafel-	Austausch-	Überspannung
	Steigung	stromdichte	(10/100 mA cm <sup>-2</sup> )	Steigung	stromdichte	(10/100 mA cm <sup>-2</sup> )
	25 °C	25 °C	25 °C	80 °C	80 °C	80 °C
	mV dek <sup>-1</sup>	A cm <sup>-2</sup>	mV	mV dek <sup>-1</sup>	A cm <sup>-2</sup>	mV
Ni Netz	70	$4,7 \cdot 10^{-8}$	394/541	83	$6,4 \cdot 10^{-6}$	264/363
Ni-NiFe(81/19)	49	$1,2 \cdot 10^{-8}$	292/354	46	$3,3 \cdot 10^{-7}$	203/252
NiLFe(84/16)	39	$3,8 \cdot 10^{-9}$	249/297	36	$5,5 \cdot 10^{-8}$	190/228
NiLFe(70/30)	38	$2,1 \cdot 10^{-9}$	255/298	37	$7,5 \cdot 10^{-8}$	190/226

Hinweis: Austauschstromdichte ( $j_0$ ) und Überspannung( $\eta$ ) sind bezogen auf  $U_{\text{rev}}(25 \text{ }^\circ\text{C}, 32,5 \text{ Gew.-%}) = 1237 \text{ mV vs. RHE}$  und  $U_{\text{rev}}(80 \text{ }^\circ\text{C}, 32,5 \text{ Gew.-%}) = 1212 \text{ mV vs. RHE}$

Zum Vergleich der Aktivität und Stabilität der Proben über das dreitägige Messprogramm sind die Ergebnisse der Doppelschichtkapazität, der Tafel-Steigung und der Stromdichte bei  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  für den ersten und dritten Tag bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  in

Abbildung 6.13 dargestellt. Die Doppelschichtkapazität, die zu Beginn jeder Messung durch CV-Experimente bestimmt wird, zeigt am ersten Tag nahezu identische Werte von etwa  $1440 \mu\text{F cm}^{-2}$  für die NiLFe-Elektroden und  $436 \mu\text{F cm}^{-2}$  für die Ni-NiFe(81/19)-Elektrode. Ähnliche Ergebnisse mit laserstrukturierten Nickelfolien wurden von Rauscher *et al.* [27] veröffentlicht ( $C_{\text{dl}} = 1866 \pm 336 \mu\text{F cm}^{-2}$  in 29,9 Gew.-% KOH bei  $60^\circ\text{C}$ ), die jedoch aufgrund unterschiedlicher Betriebsbedingungen und Elektrodeneigenschaften nicht vollständig vergleichbar sind. Um die spezifische Kapazität der NiFe-Materialien zu vergleichen, wird der Rauigkeitsfaktor ( $R_{\text{f,Ni-NiFe,CV}}$ ) als Verhältnis zwischen den Kapazitäten von  $C_{\text{dl,NiLFe}}$  und  $C_{\text{dl,Ni-NiFe}}$  definiert. Am ersten Tag des Messprogramms weist der  $R_{\text{f,Ni-NiFe,CV}}$  einen Wert von  $\approx 3,3$  auf. Im Vergleich zur Messung an Tag-I- $25^\circ\text{C}$  steigt der  $C_{\text{dl}}$ -Wert am Tag-III- $25^\circ\text{C}$  um ca. 24 % bei der Ni-NiFe(81/19)-Elektrode, um 16 % bei der NiLFe(84/16)-Elektrode und um 8 % bei der NiLFe(70/30)-Elektrode (vgl. Tabelle 6.6). Die Zunahme der Doppelschichtkapazität im Verlauf der Versuche könnte bedingt sein durch eine Phasenumwandlung von Nickel-/Eisenoxiden in Nickel-/Eisenhydroxide oder die Auflösung von Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) und Eisenoxyhydroxid ( $\text{FeOOH}$ ) [64,101]. Darüber hinaus könnten Oxid-, Hydroxid- und Oxyhydroxidschichten die Bestimmung der Doppelschichtkapazität mit Hilfe der CV-Methode beeinflussen [90].

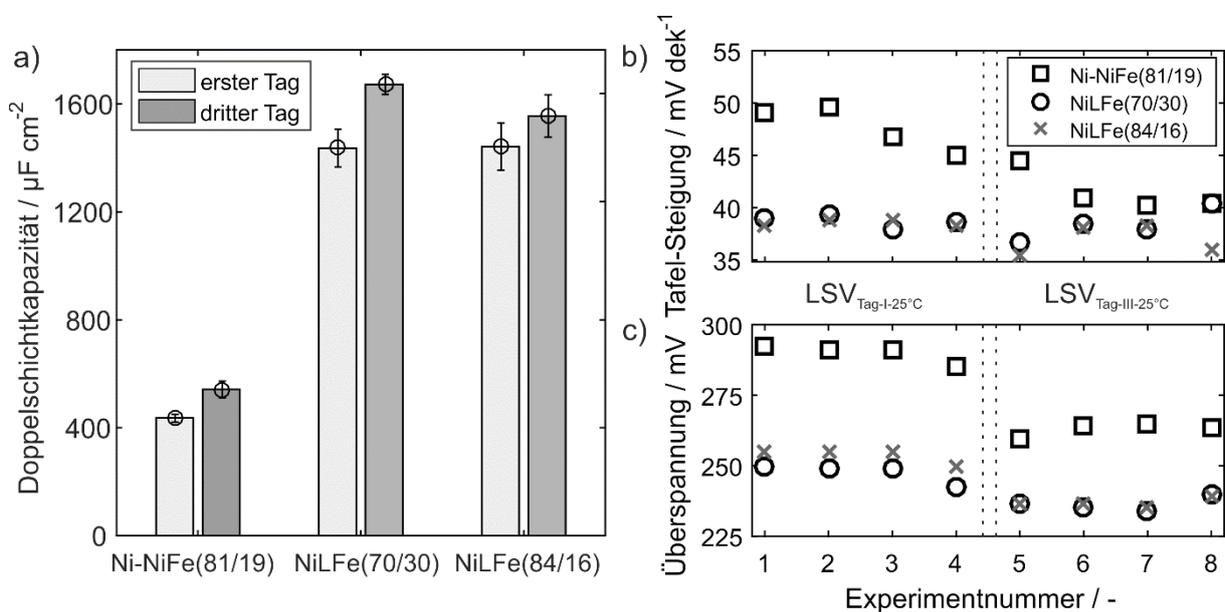


Abbildung 6.13: Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften während der Messkampagne an Tag-I und Tag-III (a) Doppelschichtkapazität  $C_{\text{dl}}$  bestimmt aus CV-Experimenten, (b) Tafel-Steigungen und (c) Überspannungen bei  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Betriebsbedingungen: Vorschubgeschwindigkeit  $1 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$  und 32,5 Gew.-% KOH [22]

Tabelle 6.6: Vergleich der Doppelschichtkapazität ( $C_{dl}$ ) aus CV-Experimenten für NiLFe-Elektroden und der resultierenden Rauigkeitsfaktoren ( $R_{f,Ni-NiFe,CV}$ ). Betriebsbedingungen: 25 °C und 32,5 Gew.-% KOH [22]

Elektrode	$C_{dl,Tag-I-25^{\circ}C}$ $\mu F\ cm^{-2}$	$R_{f,Ni-NiFe,Tag-I}$ -	$C_{dl,Tag-III-25^{\circ}C}$ $\mu F\ cm^{-2}$	$R_{f,Ni-NiFe,Tag-III}$ -
Ni-NiFe(81/19)	436 ± 15	1	542 ± 31	1
NiLFe(84/16)	1436 ± 70	3,3	1673 ± 37	3,1
NiLFe(70/30)	1441 ± 88	3,3	1555 ± 79	2,9

Die Untersuchungen des Eisengehalts im Elektrolyten nach den Messungen zeigen, dass die NiFe-Legierung unter den verwendeten Betriebsparametern möglicherweise nicht stabil ist (vgl. Tabelle G. 1). Die untersuchten Elektrolytproben der NiLFe-Elektroden weisen eine deutlich höhere Eisenkonzentration im Vergleich zur elektrochemisch hergestellten NiFe-Beschichtung auf. Insbesondere bei Versuchen mit einer Betriebstemperatur von 80 °C ist ein deutlicher Anstieg der Eisenkonzentration im Elektrolyten zu beobachten. Dennoch ist in Tabelle G. 1 zu erkennen, dass die Eisenkonzentration der Elektrolytproben von Tag-I-25°C auf Tag-III-25°C abnimmt, was ein Hinweis auf eine Stabilisierung der Oberflächenzusammensetzung sein könnte. Die beobachteten höheren Eisenkonzentrationen im Elektrolyten der NiLFe-Elektroden könnten dadurch erklärt werden, dass die unstrukturierte Eisenschicht auf der Rückseite der Proben ebenfalls dem Elektrolyten ausgesetzt ist. Weiterhin könnten Inhomogenitäten innerhalb der Laserstruktur bzw. exponierte Stellen mit höheren Eisenanteilen für die höhere Eisenkonzentration im Elektrolyten verantwortlich sein. Um höhere Auflösungsraten von Eisen zu vermeiden, sollte dementsprechend im Messprogramm eine Schutzspannung von ca. 1,4 V während der Stand-by-Zeit implementiert werden, die potential getriebene Phasenübergänge der Beschichtungen verhindert [2,7].

Die Veränderung der Tafel-Steigungen und Überspannungen während der mehrtägigen Messkampagne sind in Abbildung 6.13b,c dargestellt. Die NiLFe-Elektroden weisen eine relativ konstante Tafel-Steigung im Bereich von 35 mV dek<sup>-1</sup> bis 39 mV dek<sup>-1</sup> über die Anzahl der Versuche auf. Im Gegensatz dazu nimmt die Tafel-Steigung von der Ni-NiFe(81/19)-Elektrode mit der Anzahl der Versuche von 49 mV dek<sup>-1</sup> auf 39 mV dek<sup>-1</sup> ab und nähert sich somit den Werten der NiLFe-Elektroden an. Dementsprechend ist eine Reduzierung der Überspannung von 29 mV

bei der Ni-NiFe(81/19)-Elektrode und 9 mV bei der NiLFe(84/16)-Elektrode bei 10 mA cm<sup>-2</sup> am dritten Tag zu beobachten.

Eine mögliche Erklärung für die zunehmende Aktivität der Proben könnte sein, dass die verbesserte Kinetik ein Resultat der beobachteten Eisenauflösung ist. Durch die Auflösung von Eisen könnten weitere Nickel/Eisenzentren freigelegt werden. Diese Nickel-/Eisenzentren werden bei der anodischen Polarisation in hochaktives Nickel-/Eisen-Oxyhydroxid umgewandelt, während reines Eisenoxyhydroxid ein schlechterer Katalysator für die OER [48] ist als die Kombination von Nickel- und Eisenoxyhydroxiden [102,94,92,101]. Darüber hinaus könnte die Einlagerung von gelöstem Eisen in die Nickel-/Eisenhydroxidstruktur Nickelzentren aktivieren und die elektrochemische Aktivität steigern [92,95].

### Einfluss der Laserablation auf die intrinsische Aktivität

Um den Einfluss der Laserstrukturierung auf die intrinsische Aktivität zu bestimmen, wird zunächst der Einfluss der Oberflächenvergrößerung auf die elektrochemische Aktivität der Elektrode bestimmt. Hierzu wird der Rauigkeitsfaktor nach Gleichung (6.2) berechnet, welcher das Verhältnis der Doppelschichtkapazität der laserstrukturierten NiLFe-Elektrode zur elektrochemisch abgeschiedenen (glatten) Ni-NiFe-Elektrode beschreibt. Durch Neuberechnung der geometrischen Stromdichte der NiLFe-LSV-Messungen mit den bestimmten Rauigkeitsfaktoren (vgl. Tabelle 6.6) nach Gleichung (6.3) wird eine um den Oberflächenvergrößerungsfaktor korrigierte Stromdichte erhalten.

$$R_{f,Ni-NiFe} = \frac{C_{dl,NiLFe}}{C_{dl,Ni-NiFe}} \quad (6.2)$$

$$j_{geo.korrigiert} = \frac{j_{geo}}{R_{f,Ni-NiFe}} \quad (6.3)$$

Die resultierenden  $jU$ -Kennlinien mit den korrigierten Stromdichten der NiLFe-Elektroden sind in Abbildung 6.14 dargestellt und weisen ähnliche Verläufe wie die elektrochemisch abgeschiedene (glatte) Ni-NiFe-Elektrode auf. Der Vergleich zeigt, dass durch die Laserstrukturierung die Elektrodenoberfläche um den Faktor 3

vergrößert wird, jedoch die intrinsische Aktivität des Katalysators nicht beeinflusst wird. Über ähnliche Resultate wurde von Rauscher *et al.* [27] für laserstrukturierte Nickel-elektroden für die Wasserstoffbildung berichtet.

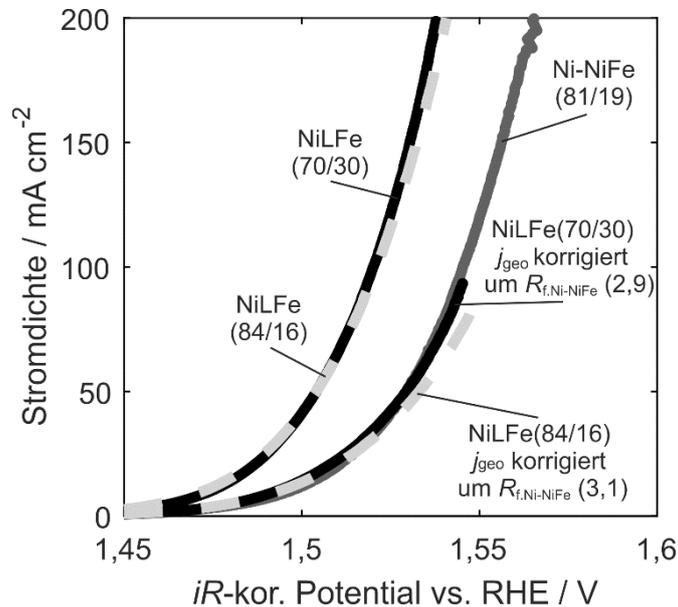


Abbildung 6.14:  $jU$ -Kennlinien (LSV<sub>2</sub>-Tag-III-25°C) der elektrochemisch abgeschiedenen Ni-NiFe- und laserstrukturierten NiLFe-Elektroden und Stromdichte korrigierten  $jU$ -Kennlinien der NiLFe-Elektroden, die über den  $R_{f,Ni-NiFe}$  neu berechnet werden. Betriebsbedingungen: Vorschubgeschwindigkeit 1 mV s<sup>-1</sup>, 25 °C und 32,5 Gew.-% KOH [22]

### Elektrodenlangzeitstabilität in der Vollzelle

Die Untersuchung der laserstrukturierten NiLFe-Elektroden in der Vollzelle erfolgt unter technisch relevanten Betriebsbedingungen (32,5 Gew.-% KOH und 80 °C) und Stromdichten. Der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung sind dem Kapitel 5.2.2 sowie der im Anhang befindlichen Tabelle D. 3 zu entnehmen. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit dem Versuch mit der elektrochemisch beschichteten Nickel/Eisen-Netz-Elektrode (Ni-NiFe05) aus Kapitel 6.2.2 verglichen. Als Kathode wird jeweils eine elektrochemisch beschichtete Nickel/Eisen-Netz-Elektrode (Ni-NiFe05) verwendet.

Die  $Uj$ -Kennlinien der untersuchten Elektrodenkonfigurationen für die *iR*-korrigierte Zellspannung, Anoden- und Kathodenspannung vs. RHE sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Weitere charakteristische Werte wie Tafel-Steigung, Austauschstromdichte und Überspannung sowie der Vergleich zwischen Voll- und Halbzelle der zuvor genannten Parameter sind in Tabelle 6.7 angegeben.

## Auswertung und Diskussion

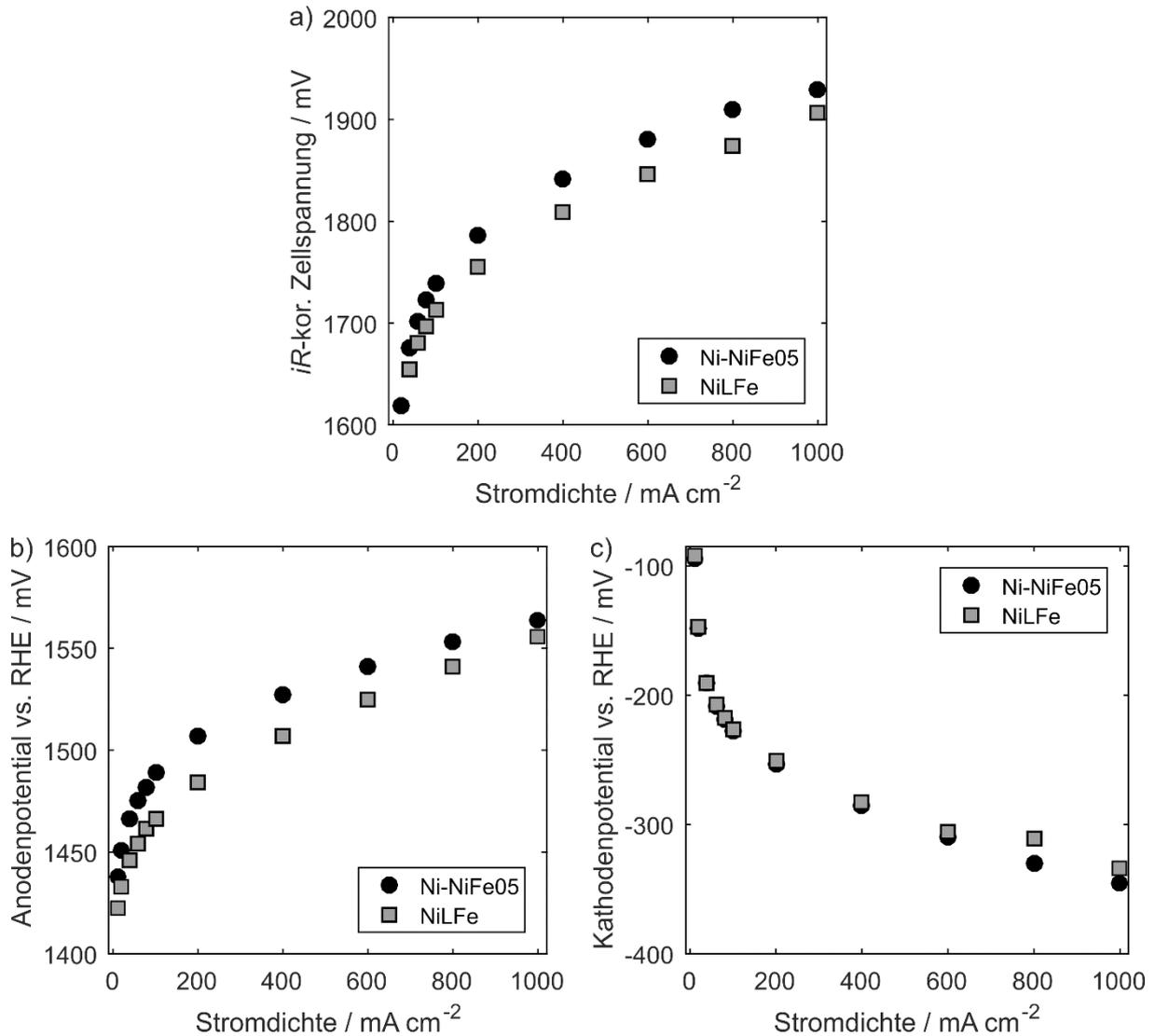


Abbildung 6.15: Vergleich der  $U_j$ -Kennlinien der Vollzelle der laserstrukturierten NiLFe- und Ni-NiFe05-Elektroden a) Zellspannung, b) Anodenpotential vs. RHE, c) Kathodenpotential vs. RHE. Betriebsbedingungen: Elektrolytdurchfluss von  $0,45 \text{ L min}^{-1}$ , Anpressdruck  $0,6 \text{ g cm}^{-2}$ ,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $32,5 \text{ Gew.-% KOH}$

Tabelle 6.7: Kinetische Parameter der gelaserten Elektroden für die OER in der Voll- und Halbzelle bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $32,5 \text{ Gew.-% KOH}$

Elektroden	Tafel-	Austausch-	Überspannung ( $\eta$ )
	Steigung ( $b$ )	stromdichte ( $j_0$ )	( $10/100 \text{ mA cm}^{-2}$ )
	$\text{mV dek}^{-1}$	$\text{A cm}^{-2}$	$\text{mV}$
NiLFe(84/16)-Halbzelle	36	$5,5 \cdot 10^{-8}$	190/228
NiLFe(79/21)-Vollzelle	38	$2,1 \cdot 10^{-9}$	227/271
Ni-NiFe05-Halbzelle	46	$3,3 \cdot 10^{-7}$	203/252
Ni-NiFe05-Vollzelle	33	$1,8 \cdot 10^{-10}$	252/295

Hinweis: \*Austauschstromdichte ( $j_0$ ) und Überspannung ( $\eta$ ) sind bezogen auf  $U_{rev}$  ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $32,5 \text{ Gew.-%}$ ) =  $1212 \text{ mV vs. RHE}$ . \*\* $j_0$  und  $\eta$  sind bezogen auf  $U_{rev}$  ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta RHE/II(50 \text{ }^\circ\text{C})$ ,  $32,5 \text{ Gew.-%}$ ) =  $1195 \text{ mV vs. RHE}$

Das gemessene Kathodenpotential vs. RHE der verwendeten Ni-NiFe05-Elektrode in den jeweiligen Versuchen ist nahezu konstant. Die Spannungsdifferenz der Anodenpotentiale vs. RHE bei  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  beträgt zwischen der Ni-NiFe05-Elektrode und der gelaserten NiLFe(79/21)-Elektrode ca.  $\Delta 50 \text{ mV}$  und ist daher mit den gemessenen Werten aus den Halbzellenmessungen vergleichbar.

Die unterschiedlichen Ergebnisse in Voll- und Halbzelle sind wie bereits in Kapitel 6.1.3 diskutiert, auf die Positionierung der Kapillaren im Messaufbau zurückzuführen. Bei den kinetischen Parametern der NiLFe-Elektroden wie der Austauschstromdichte und Tafel-Steigung, ist eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse zu beobachten. Hingegen weichen die untersuchten kinetischen Parameter der elektrochemisch beschichteten Ni/Fe-Elektroden in Voll- und Halbzelle deutlich voneinander ab. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen gemessenen Ergebnisse könnte das in Abbildung 6.13 gezeigte Einlaufverhalten der elektrochemisch beschichteten Ni-NiFe05-Elektroden sein.

### Einfluss des gasblaseninduzierten Widerstandes

Der Einfluss der Oberflächenstrukturierung mittels Laserablation auf den gasblaseninduzierten Widerstand wird in Abbildung 6.16 dargestellt. Sowohl in den Halbzellenmessungen wie auch in den Vollzellenmessungen ist eine Reduzierung des gasblaseninduzierten Widerstandes im Vergleich zu der elektrochemisch beschichteten Ni/Fe-Elektrode zu beobachten.

Die Bestimmung des gasblaseninduzierten Widerstandes in der Halbzelle ist jedoch fehleranfällig, bedingt durch die deutlich kleinere geometrische Elektrodenfläche von  $3,14 \text{ cm}^2$  und den fehlenden Anpressdruck, im Vergleich zur Vollzelle. Hierdurch können kleine Potentialänderungen oder Unebenheiten auf der Elektrode relativ große Veränderungen des Widerstandes hervorrufen. Ein direkter Vergleich mit der Ni-NiFe05-Elektrode konnte aufgrund von Messstörungen nicht durchgeführt werden. Daher werden die Ergebnisse der unbeschichteten Nickel-Netz-Elektrode (Ni05), die eine ähnliche Geometrie und Maschenweite aufweist wie die Ni-NiFe05-Elektrode, als Vergleich in Abbildung 6.16a mit aufgenommen.

Der direkte Vergleich der Ergebnisse aus Halb- und Vollzelle zeigt, dass die gemessenen Werte für den gasblaseninduzierten Widerstand in der Vollzelle doppelt so groß sind wie in der Halbzelle. In der Vollzelle wird der gesamte gasblaseninduzierte Widerstand der Zelle gemessen, somit sind die in Abbildung 6.16b gezeigten Ergebnisse die Addition des gasblaseninduzierten Widerstandes der Kathode und Anode. Eine Separierung der gasblaseninduzierten Widerstände ist mit dem verwendeten Messaufbau der Vollzelle nicht möglich. Aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Betriebsbedingungen (Anströmung und Anpressdruck der Elektroden) in Voll- und Halbzelle sind die gemessenen gasblaseninduzierten Widerstände nicht direkt miteinander vergleichbar. Jedoch können über den Vergleich der gemessenen Voll- und Halbzellenwerte die Größenordnung und die Plausibilität der Resultate aus der Vollzelle überprüft werden.

Die gemessene Reduktion des gasblaseninduzierten Widerstandes ist möglicherweise ein Resultat der Mikro- und Nanostrukturierung und der damit verbundenen Veränderung der Oberflächeneigenschaften bezüglich Hydrophobie und Hydrophilie. Um die physikalischen Hintergründe der gemessenen Reduktion des gasblasen-

induzierten Widerstandes durch die Mikro- und Nanostrukturierung der Oberfläche zu verstehen, sind jedoch weitergehende Untersuchungen notwendig.

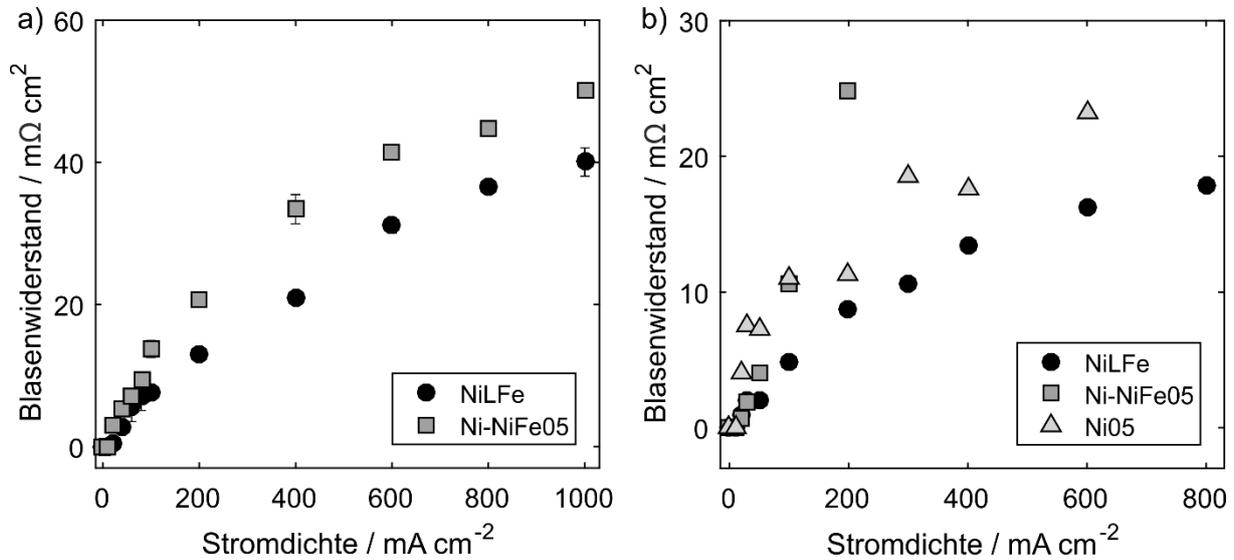


Abbildung 6.16: Vergleich des gasblaseninduzierten Widerstandes in Abhängigkeit von der Stromdichte von unstrukturierten und laserstrukturierten Elektroden a) in Vollzellenmessungen bei einem Elektrolytdurchfluss von  $0,45 \text{ L min}^{-1}$ , Anpressdruck von  $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$ ,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $32,5 \text{ Gew.}\%$  KOH und b) Halbzellenmessungen bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $32,5 \text{ Gew.}\%$  KOH

### Elektrodenlangzeitstabilität in der Vollzelle

Die Untersuchung der Langzeitstabilität der laserstrukturierten Elektroden erfolgt am Ende des Messprogrammes (vgl. Tabelle D. 3) in einem 20-stündigen Langzeitversuch bei einer konstanten Stromdichte von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Die Ergebnisse und der Vergleich der gemessenen Zellspannungen und der einzelnen Kathoden- und Anodenspannungen vs. RHE von der Ni-NiFe05- und NiLFe(79/21)-Elektrode sind in Abbildung 6.17 dargestellt. Die Zellspannung ist über die Untersuchungsdauer im Versuch mit der laserstrukturierten Elektrode nahezu konstant, während bei dem Referenzversuch mit der Ni-NiFe05-Elektrode eine Degradation der Zellspannung von  $54 \text{ mV}$  zu beobachten ist. Jedoch weisen die Anodenspannungen vs. RHE beider untersuchter Elektroden eine deutliche Degradation während des Versuches auf. Die laserstrukturierte NiLFe(79/21)-Elektrode degradiert um ca.  $20 \text{ mV}$  und die Ni-NiFe05-Elektrode weist eine Degradation von  $37 \text{ mV}$  auf. Die beobachtete konstante Zellspannung des Versuches mit der laserstrukturierten NiLFe(79/21)-Elektrode ist daher auf die Verbesserung des Kathodenpotentials vs. RHE um ca.  $29 \text{ mV}$  zurückzuführen. Hingegen verschlechtert sich das Kathodenpotential vs. RHE im Versuch mit

## Auswertung und Diskussion

der Ni-NiFe05-Elektrode um 8 mV. Wie bereits zuvor beschrieben, löst sich vermutlich ein Teil des Eisens von der laserstrukturierten Elektrodenoberfläche (Anode) und wird an der Kathode abgeschieden, was zu der beobachteten Verbesserung des Kathodenpotentials vs. RHE führt. Der Vergleich der Anodenpotentiale am Anfang der Messung zeigt zudem, dass durch die Verwendung der laserstrukturierten NiLFe(79/21)-Elektrode das Anodenpotential vs. RHE gegenüber dem der Ni-NiFe05-Elektrode um ca. 30 mV reduziert wird. In den zuvor diskutierten Halbzellenmessungen bei 80 °C wird eine Reduktion der Überspannung bei 100 mA cm<sup>-2</sup> von ca. 24 mV gemessen (vgl. Tabelle 6.7).

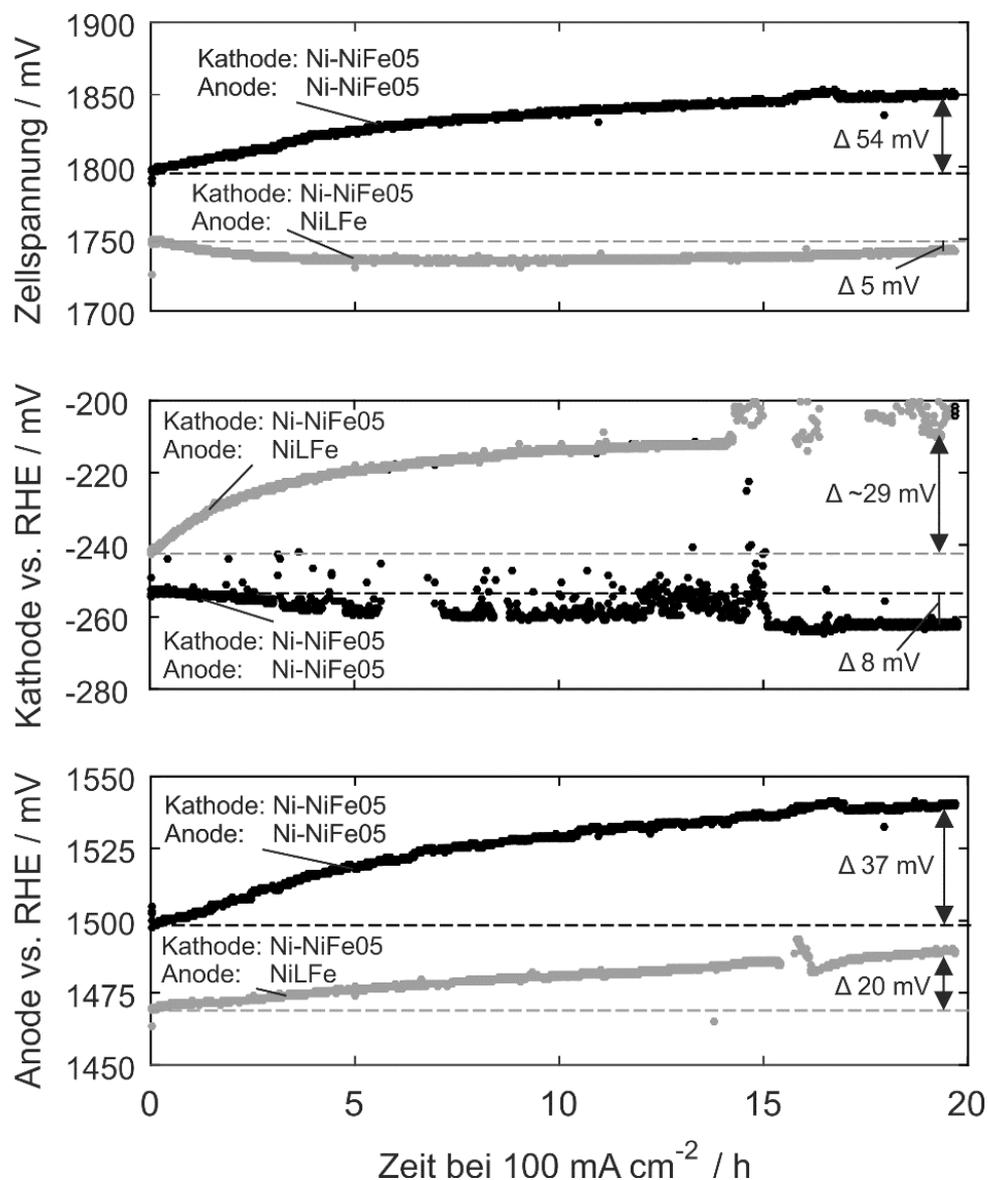


Abbildung 6.17: Vergleich der Langzeitversuche der Elektrodenkonfigurationen mit Ni-NiFe05-Anode und NiLFe-Anode. Betriebsbedingungen: Elektrolytdurchfluss von 0,45 L min<sup>-1</sup>, Anpressdruck von 0,6 kg cm<sup>-2</sup>, 80 °C und 32,5 Gew.-% KOH



## 6.4 Gasdiffusionselektroden mit strukturiertem Porensystem

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Herstellung und Untersuchung von GDE vorgestellt. Die nachfolgenden Ergebnisse und die Diskussion wurden in der Publikation Koj *et al.* [6] mit dem Titel „Novel alkaline water electrolysis with nickel-iron gas diffusion electrode for oxygen evolution“ im *International Journal of Hydrogen and Energy* veröffentlicht.

Für den Einsatz der GDE als Anode in der AEL wird ein neuartiges Elektrolyseurkonzept, genannt Hybrid-AEL und eine modifizierte Elektrolysezelle entwickelt. Der Vergleich des klassischen Elektrolyseurkonzeptes und des Hybrid-AEL-Verfahrens ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Durch die Verwendung einer GDE als Anode wird der Elektrolyt nur durch den Kathodenraum rezirkuliert, was den Prozess vereinfacht. Das Herstellungsverfahren für die GDE basiert auf einem für die Chloralkali-Elektrolyse entwickelten Sprühverfahren für Sauerstoffverzehrkathoden und wird für die AEL entsprechend modifiziert. Neben dem dreidimensionalen Porensystem und der Katalysatorzusammensetzung der GDE wird der Einfluss von Prozessparametern wie Anpressdruck und Differenzdruck auf die Zellperformance untersucht. Der Vergleich des neuartigen Elektrolyseverfahrens (Hybrid-AEL) und der klassischen AEL erfolgt im Labor-Elektrolyseur unter technisch relevanten Bedingungen (32,5 Gew.-% KOH und 80 °C) bei Stromdichten bis 1000 mA cm<sup>-2</sup>.

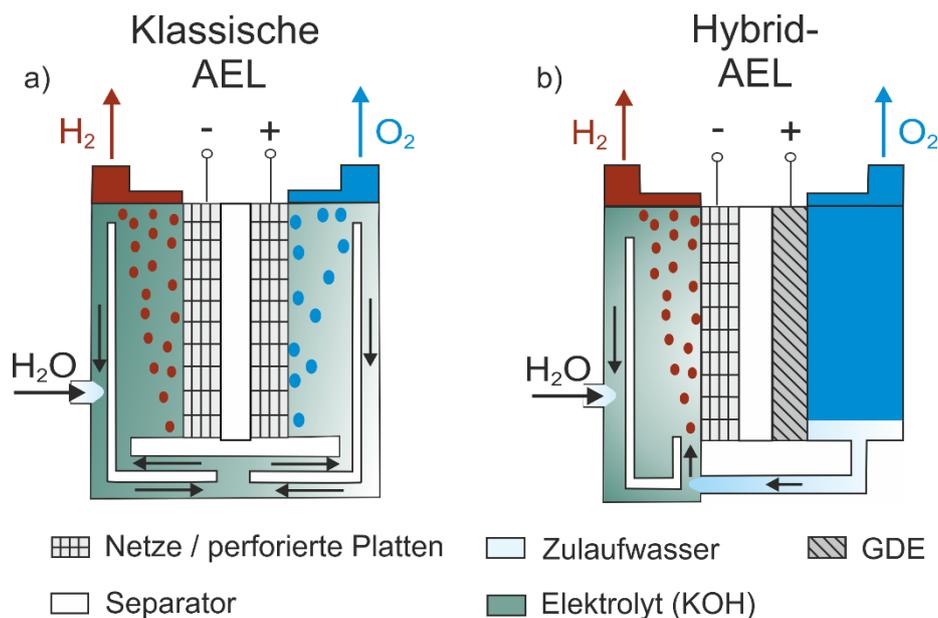


Abbildung 6.18: Verfahrenskonzepte von AEL-Elektrolyseuren (a) klassischer Aufbau mit porösen eingetauchten Elektroden und (b) Hybrid-AEL mit poröser eingetauchter Kathode und GDE als Anode [6]

## 6.4.1 Physikalische Charakterisierung des Porensystems

### Oberflächenmorphologie

Die Oberflächenstruktur der hergestellten GDE wird mittels REM-Mikroskopaufnahmen untersucht. Die Aufnahmen mit geringer Vergrößerung in Abbildung 6.19a,b zeigen die poröse Elektrodenoberfläche, die typisch für die GDE ist [103]. Durch Hinzugabe von größeren Mengen des Porenbildners Fe(II)-acetat wie im Falle der NiFeGDE2-Probe (6 Gew.-%) werden während des Sinterschrittes mehr Poren gebildet, wie der Vergleich zur Oberflächenstruktur der NiGDE-Probe (0 Gew.-% Fe(II)-acetat) zeigt. Bei einer 5000-fachen Vergrößerung sind quadratische und runde Partikel mit einem Durchmesser von 2  $\mu\text{m}$  – 8  $\mu\text{m}$  und eine raue Oberflächenstruktur der Partikel zu erkennen (vgl. Abbildung 6.19c,d). Neben der Funktion als Porenbildner wird durch den Zusatz von Fe(II)-acetat eine dünne Eisenoxidschicht auf die Partikel aufgetragen, um die elektrochemische Aktivität zu verbessern. Die Partikeloberflächenstruktur der NiFeGDE2-Probe wirkt glatter und weniger scharfkantig als die Partikel der NiGDE-Probe, was ein Hinweis auf die abgeschiedene Eisenschicht sein könnte. Die REM-Aufnahmen der für den Vergleich in der elektrochemischen Charakterisierung verwendeten NiFeSchaum-Elektrode sind in Abbildung H. 1 dargestellt und sollen einen Eindruck der porösen Oberflächenstruktur der Schaumoberfläche vermitteln.

### Elementzusammensetzung

Die Ni/Fe-Zusammensetzung der Proben wird über die Zugabe des Fe(II)-acetates eingestellt und beträgt theoretisch 99(Ni)/1(Fe) Gew.-% für die NiFeGDE1-Probe und 98(Ni)/2(Fe) Gew.-% für die NiFeGDE2-Probe. Mittels EDS-Analyse werden Anteile von 97,5(Ni)/2,5(Fe) Gew.-% für die NiFeGDE1-Probe und 95,4(Ni)/4,6(Fe) Gew.-% für die NiFeGDE2-Probe gemessen. Dieser Unterschied kann auf Ungenauigkeiten bei der EDS-Messung zurückzuführen sein, die durch die inhomogene und raue Oberfläche der Elektroden verursacht werden. Aufgrund der Eindringtiefe der verwendeten Analyseverfahren ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) wird sowohl der dünne Eisenfilm als auch die darunterliegende Nickelphase erfasst und somit hängen die Ergebnisse vermutlich von der Eisenfilmdicke, der Partikelgröße und der Form der Partikel ab. Jedoch zeigen die

Ergebnisse, dass Eisen mit dieser simplen Methode erfolgreich in die GDE eingebracht werden kann und der Eisengehalt mit höheren Anteilen an Fe(II)-acetat zunimmt.

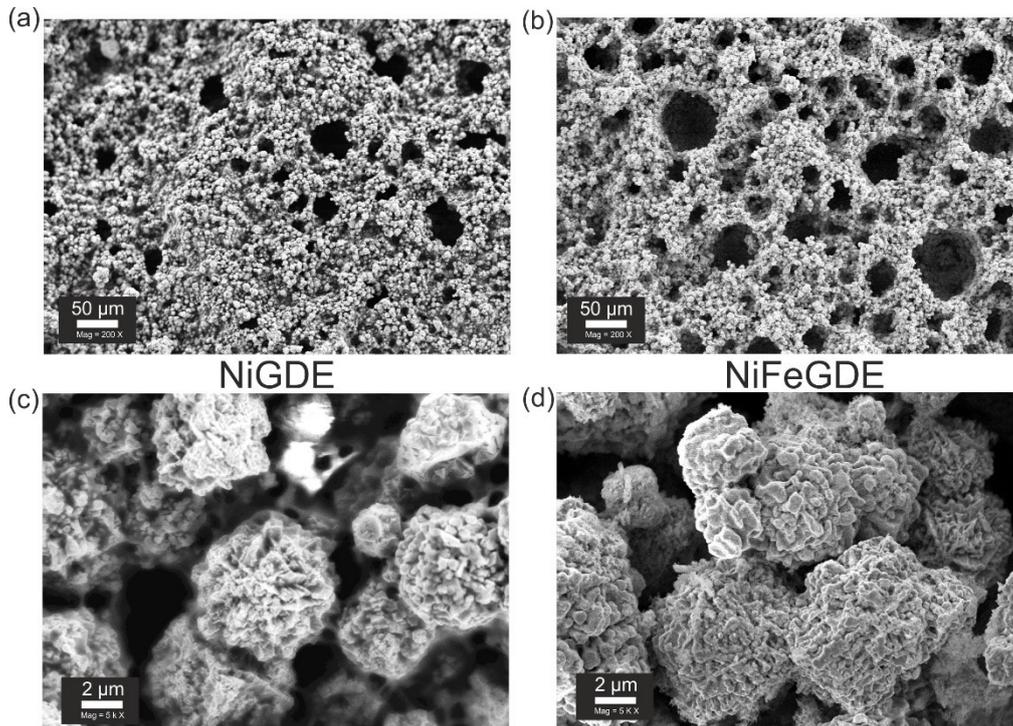


Abbildung 6.19: REM-Aufnahmen von der NiGDE- und NiFeGDE2-Probe (a,b) poröse Oberfläche und (c,d) submikrometerstrukturierte Partikeloberfläche [6]

### Porensystems

Die Untersuchung der porösen Strukturen der GDE wird mit der Hg- porosimetrie und der Kapillarflussporometrie durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.20 dargestellt und in Tabelle 6.8 zusammengefasst. Die Porengrößenverteilungen der Hg- porosimetrie zeigen ein ähnliches Porenspektrum der untersuchten Proben mit einem Hauptpeak bei 1 μm – 10 μm und einem relativ breiten Porenspektrum im Bereich von 10 μm – 100 μm. Die Beimischung von Fe(II)-acetat erzeugt Poren im Nanometerbereich (4 nm – 20 nm) und erhöht den mittleren Porendurchmesser. Die Porosität der untersuchten Proben liegt zwischen 55 % und 58 %. Das intrudierte Quecksilbervolumen nimmt mit der Zugabe des porenbildenden Additivs (Fe(II)-acetat) ab. Diese Beobachtung könnte darauf hindeuten, dass das Makroporensystem während der Quecksilberintrusion kollabiert. Weiterhin wird die Messung der NiFeGDE2-Probe durch das Gerät im Niederdruckbereich vorzeitig beendet. Die erhaltenen Ergebnisse geben daher nur einen qualitativen Eindruck von der Porengrößenverteilung dieser Probe.

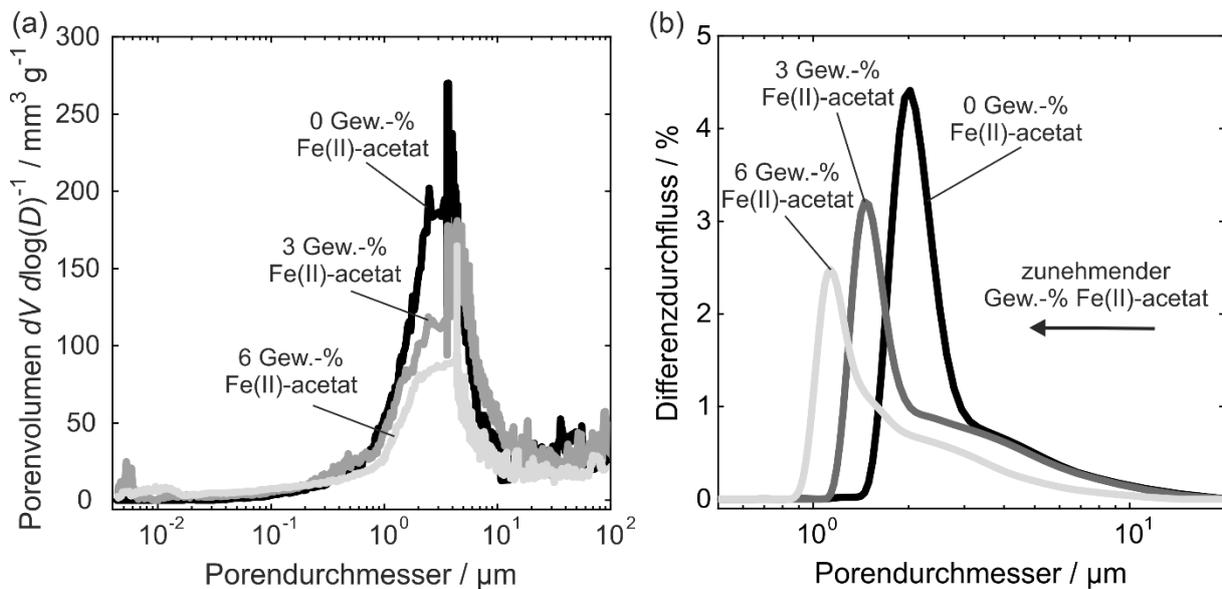


Abbildung 6.20: Einfluss von Fe(II)-acetat auf (a) die Porengrößenverteilung der GDE durch Hg-Porosimetrie und (b) Größenverteilung der Durchflusporen der GDE [6]

Im Gegensatz zur gemessenen Porengrößenverteilung mittels Hg-Porosimetrie zeigen die Messungen der Kapillarflussporometrie einen deutlichen Trend zu kleineren Durchflusporen mit steigendem Fe(II)-acetat-Anteil. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte sein, dass das nach der Zersetzung von Fe(II)-acetat verbleibende Eisenoxid die Durchflusporen verengt.

Die Größenverteilung, insbesondere die der Durchflusporen, ist höchstwahrscheinlich der Schlüsselfaktor zur Optimierung der Elektrodenperformance der GDE. Einerseits können kleinere Durchflusporen zu einer Blockade der Elektrolytwege und einem erhöhten Transportwiderstand für das produzierte Gas innerhalb der GDE führen. Andererseits würden größere Durchflusporen zu einer Überflutung des Porensystems führen, was in einem unerwünschten Elektrolytdurchbruch durch die Elektrode resultieren würde. Zur Modifikation des Porensystems sind verschiedene Methoden denkbar, wie z.B. die weitere Zugabe von Porenbildnern oder die Variation des PTFE-Gehalts sowie die Veränderung der Größe und Form der Ni-Partikel. In diesem Zusammenhang zeigten Franzen *et al.* [103], dass die Optimierung der Porengrößenverteilung durch Anpassung des PTFE-Gehalts zu einer signifikanten Verbesserung der Leistung von GDE führen kann.

Tabelle 6.8: Poreneigenschaften der GDE-Proben mit unterschiedlichen Anteilen an Fe(II)-acetat [6]

Probe	Fe(II)- acetat / Gew.-%	Porensystem		Durchflusporen	
		Poren- volumen / mm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Poren- durchmesser / µm	Poren- durchmesser / µm	Bubble- point / bar
NiGDE	0	166,2	3,22	1,95	0,14
NiFeGDE1	3	152,8	3,81	1,54	0,16
NiFeGDE2	6	120,6	3,78	1,16	0,22

### Oberflächenvergrößerung

Die Oberflächenvergrößerung durch das dreidimensionale Porensystem der GDE wird mittels BET-Messungen bewertet. Die spezifische BET-Oberfläche ( $s_{\text{BET}}$ ) eignet sich zum Vergleich der GDE mit den gleichen Beladungen. Um jedoch verschiedene Arten von Elektroden, wie bereits in den vorherigen Kapiteln erwähnt, zu vergleichen, können die erhaltenen Werte von  $s_{\text{BET}}$  aufgrund der unterschiedlichen Dichten der untersuchten Elektroden in Bezug auf die geometrische Oberfläche zu einer Fehlinterpretation führen. Daher erfolgt der Vergleich der unterschiedlichen Elektrodenarten über den Flächenfaktor ( $A_{\text{f,geo.}}$ ), der das Verhältnis der gemessenen BET-Oberfläche zur geometrischen Oberfläche beschreibt. Die Berechnung von  $A_{\text{f,geo.}}$  erfolgt mit Hilfe der Gleichungen (5.2) und (5.3). Die Ergebnisse sowie die benötigten Werte für die Berechnung sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst.

Tabelle 6.9: Bestimmung der Oberflächenvergrößerung von GDE mittels BET [6]

Probe	$m_s$ / g	$S_{\text{A,geo.}}$ / cm <sup>2</sup>	$s_{\text{BET}}$ / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$S_{\text{BET,total}}$ / m <sup>2</sup>	$A_{\text{f,geo.}}$ / m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> <sub>geo</sub>
Ni-Pulver	0,44	-	0,426	0,189	-
NiGDE	1,72	14,1	0,172	0,296	209
NiFeGDE1	1,93	16,4	0,755	1,459	890
NiFeGDE2	1,84	15,8	2,078	3,819	2413
Ni-NiFeSchaum	0,76	16,1	0,366	0,279	173

Die Ergebnisse zeigen, dass die spezifische Oberfläche ( $s_{\text{BET}}$ ) durch die Verarbeitung der Nickelpartikel zur NiGDE-Probe in etwa halbiert wird. Die Zugabe von 3 Gew.-% und 6 Gew.-% Eisen(II)-acetat erhöht die spezifische Oberfläche signifikant um den Faktor vier (NiFeGDE1-Probe) und zwölf (NiFeGDE2-Probe) mit resultierenden

Flächenfaktoren von 890 und mehr als 2400. Zum Vergleich beträgt der Flächenfaktor der Ni-NiFeSchaum-Probe etwa 170. Der Vergleich zu einem unbeschichteten Nickelnetz ( $A_{f,geo.} \sim 3$ , vgl. Tabelle 6.4) zeigt, dass die dreidimensionale poröse Struktur der GDE und des Nickelschaums die Probenoberfläche drastisch vergrößert. Die Oberflächenvergrößerung durch Zugabe von Eisen(II)-acetat ist dabei wahrscheinlich auf die beobachteten Nanometerporen und die bei der Zersetzung gebildeten Nanostrukturen zurückzuführen.

### 6.4.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die hergestellten GDE werden elektrochemisch in einer modifizierten Halbzelle (vgl. Kapitel 5.2.1) charakterisiert. Anschließend wird die Elektrode mit der höchsten Aktivität im Hybrid-AEL-Verfahrenskonzept (vgl. Kapitel 5.2.2) unter industriellen Betriebsbedingungen bei 80 °C, 32,5 Gew.-% KOH und Stromdichten bis 1000 mA cm<sup>-2</sup> getestet und mit den Ergebnissen des klassischen AEL-Verfahrenskonzeptes verglichen. Neben der Aufnahme von *U<sub>j</sub>*-Kennlinien wird der Einfluss von Verfahrensparametern wie dem Anpressdruck und dem Differenzdruck auf die Zellperformance untersucht.

#### Elektrochemische Charakterisierung in der Halbzelle

Bei den Halbzellenmessungen weisen alle GDE zunächst eine höhere Überspannung und ohmschen Widerstand auf. Nach drei Durchläufen der Messsequenz (siehe Tabelle D. 2) sind die erhaltenen Ergebnisse nahezu konstant. Dieses beobachtete Einlaufverhalten ist möglicherweise auf eine verbesserte Benetzung von GDE und Separator mit dem Elektrolyten zurückzuführen. Daher sind die Ergebnisse der LSV-Experimente aus dem dritten Durchlauf der Messsequenz in Abbildung 6.21 dargestellt. Weitere charakteristische Werte wie Tafel-Steigung, Austauschstromdichte und Überspannung sind in Tabelle 6.10 angegeben. Die Beimischung von 3 Gew.-% Fe(II)-acetat bei der NiFeGDE1-Elektrode führt zu einer signifikanten Reduzierung der Überspannung um ca. 90 mV auf 260 mV bei 10 mA cm<sup>-2</sup> und einer stark reduzierten Tafel-Steigung von 57 mV dec<sup>-1</sup>. Die verbesserte elektrochemische Aktivität könnte dadurch erklärt werden, dass während der Polarisation eine Kombination aus Nickel- und Eisenoxyhydroxiden gebildet wird, die hochaktive Katalysatoren für die OER sind [22,102,94,92,101], während reines Nickeloxyhydroxid [93] oder Eisenoxyhydroxid [48] eine deutlich geringere Aktivität für die OER besitzt. Eine weitere Erhöhung des Fe(II)-acetat-Gehaltes auf 6 Gew.-% (NiFeGDE2-Elektrode) vergrößert den nutzbaren Stromdichtebereich und führt zu einer weiteren Reduzierung der Überspannung auf 233 mV bei 10 mA cm<sup>-2</sup>. Marini *et al.* [12] haben zum Vergleich eine Überspannung von ~290 mV bei 10 mA cm<sup>-2</sup> mit einer GDE auf Nickel/Eisen-Basis (90 Gew.-% Raney-Ni/Fe, 10 Gew.-% PTFE) in 28 Gew.-% KOH bei 25 °C gemessen. Diese Abweichung kann auf unterschiedliche Elektroden-eigenschaften und Messbedingungen zurückzuführen sein. Die verbesserte Performance der NiFeGDE2-Elektrode im Vergleich zur NiFeGDE1-Elektrode könnte

durch die Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche verursacht werden, aber auch die Porengrößenverteilung könnte einen Einfluss auf die Elektroden-eigenschaften haben. Für eine genaue Beurteilung und Interpretation des Einflusses dieser Parameter sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich.

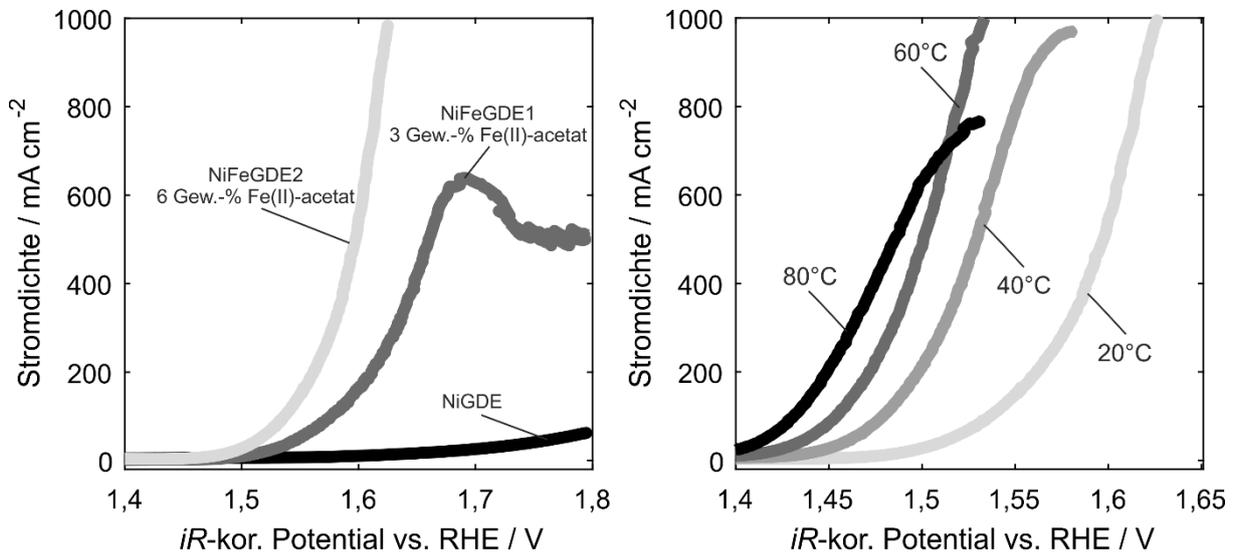


Abbildung 6.21: Vergleich der  $jU$ -Kennlinien der GDE a) Einfluss des Fe(II)-acetates als Additiv auf die Elektrodenperformance bei 20 °C und b) Einfluss der Temperatur auf die Elektrodenperformance von NiFeGDE2. Halbzellenmessungen: Potentialvorschubrate  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , Anpressdruck  $0 \text{ kg cm}^{-2}$  und 32 Gew.-% KOH [6]

Tabelle 6.10: Kinetische Parameter der GDE für die OER bei 20 °C und 80 °C in 32 Gew.-% KOH [6]

Elektrode	Tafel-	Austausch-	Überspannung	Tafel-	Austausch-	Überspannung
	Steigung	stromdichte	(10/100 $\text{mA cm}^{-2}$ )	Steigung	stromdichte	(10/100 $\text{mA cm}^{-2}$ )
	20 °C /	20 °C /	20 °C /	80 °C /	80 °C	80 °C /
	$\text{mV dek}^{-1}$	$\text{A cm}^{-2}$	$\text{mV}$	$\text{mV dek}^{-1}$	$\text{A cm}^{-2}$	$\text{mV}$
NiGDE	253	$4,0 \cdot 10^{-4}$	351/ -	-	-	-
NiFeGDE1	57	$2,6 \cdot 10^{-7}$	260/335	-	-	-
NiFeGDE2	57	$7,8 \cdot 10^{-7}$	233/294	48	$2,9 \cdot 10^{-6}$	175/224

Hinweis:  $j_0$  und  $\eta$  sind bezogen auf  $U_{\text{rev}}(20 \text{ °C}, 32 \text{ Gew.-%}) = 1241 \text{ mV vs. RHE}$  und  $U_{\text{rev}}(80 \text{ °C}, 32 \text{ Gew.-%}) = 1211 \text{ mV vs. RHE}$

Die Leitfähigkeit der GDE und des Separators ist hauptsächlich abhängig von den Elektrolyteigenschaften, dessen Leitfähigkeit wiederum stark von der Temperatur und Konzentration abhängt [75]. Daher wird die Elektrodenperformance der NiFeGDE2-Elektrode bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wie in Abbildung 6.21b dargestellt. Der ohmsche Widerstand der NiFeGDE2-Elektrode und des Separators wird mittels EIS-Messungen vor den jeweiligen LSV-Messungen bestimmt. Bei 20 °C wird ein Widerstand von  $\sim 1,38 \Omega \text{ cm}^2$  gemessen. Durch eine Temperaturerhöhung auf

80 °C reduziert sich der Widerstand auf  $\sim 0,66 \Omega \text{ cm}^2$ , während die Überspannung im Temperaturbereich von 20 °C auf 80 °C bei  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  von 233 mV auf 175 mV sinkt. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass bei den Experimenten bei 80 °C eine Grenzstromdichte bei etwa  $700 \text{ mA cm}^{-2}$  erreicht wird. Bei Experimenten, die am Tag-II bei 20 °C durchgeführt werden, um den Einfluss des Anpressdruckes auf die Elektrodenperformance der NiFeGDE2-Elektrode zu untersuchen, konnte ebenfalls eine Grenzstromdichte bei  $600 \text{ mA cm}^{-2}$  bei einem Anpressdruck von  $0 \text{ kg cm}^{-2}$  beobachtet werden. Durch Erhöhung des Anpressdruckes von 0 auf  $3,8 \text{ kg cm}^{-2}$  wird eine Verbesserung der Grenzstromdichte auf  $800 \text{ mA cm}^{-2}$  erzielt. Diese Beobachtungen können auf die Bildung von Gaspolstern zwischen GDE und Separator zurückzuführen sein, die das Eindringen des Elektrolyten in die GDE erschweren. Andererseits ist der Einfluss des Anpressdruckes auf die Elektrodenperformance in der Halbzellenanordnung deutlich geringer als bei den Versuchen in der Vollzelle. Im Halbzellenaufbau wird der Separator und die GDE in den Randbereichen durch eine Silikondichtung zusammengepresst, daher entspricht der Anpressdruck in den Randbereichen der GDE nicht dem eingestellten Anpressdruck. Um den Einfluss des Anpressdruckes genauer zu untersuchen, werden in der Vollzelle zusätzliche Messungen durchgeführt, bei denen die GDE unabhängig vom Separator und der Dichtung positioniert werden kann.

### Einfluss der Prozessparameter in der Vollzelle

Die Ergebnisse der Untersuchung zum Einfluss des Differenzdruckes und des Anpressdruckes auf die Zellperformance in der Vollzelle sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Der Einfluss des Differenzdruckes ( $\Delta p_{\text{diff}}$ ) wird in einem Bereich von 50 mbar (Überdruck auf der Anodenseite) bis -25 mbar (Überdruck auf der Kathodenseite) untersucht. Bei höheren Stromdichten führt ein Überdruck auf der Anodenseite zu einem deutlichen Anstieg der Zellspannung. Die höheren Zellspannungen sind ein Resultat des steigenden Zellwiderstandes, wie in Abbildung 6.22a (unten) dargestellt. Ein steigender Überdruck auf der Kathodenseite hingegen führt zu einer Reduzierung des Zellpotentials und erhöht den nutzbaren Stromdichtebereich. Jedoch ist anodenseitig ein Überdruck von ca. 50 mbar erforderlich, um einen Durchbruch des Elektrolyten durch die GDE im stromlosen oder niedrigen Stromdichtebereich bis  $400 \text{ mA cm}^{-2}$  zu vermeiden. Demgegenüber konnte bei höheren Stromdichten, auch

bei  $\Delta p_{\text{diff}} = -25$  mbar kein Elektrolytdurchbruch beobachtet werden. Ein Elektrolytdurchbruch durch die GDE sollte vermieden werden, da der Elektrolyt zurückgeführt werden müsste, was die Komplexität des Systems erhöhen würde. Darüber hinaus wird während des Elektrolytdurchbruches ein Verlust geringer Mengen an aktivem Material beobachtet, was ein Hinweis auf eine unzureichende mechanische Stabilität der GDE ist. Bis zu einer Stromdichte von  $400 \text{ mA cm}^{-2}$  hat der Differenzdruck jedoch keinen Einfluss auf die Zellspannung und den Zellwiderstand. Marini *et al.* [30] haben ebenfalls den positiven Einfluss des Überdruckes auf die Elektrodenpotentiale der GDE beobachtet und diesen auf die verbesserte Verdrängung von Gasblasen zurückgeführt, die sich zwischen dem Separator und der aktiven Schicht bilden können. Die beobachteten Zusammenhänge in dieser Arbeit deuten jedoch darauf hin, dass der Differenzdruck die Eindringtiefe des Elektrolyten und damit die Elektrolyt-/Gasverteilung innerhalb der porösen Struktur der GDE maßgeblich beeinflusst.

Der Einfluss des Anpressdruckes auf die Zellperformance und die Ergebnisse des Zellwiderstandes sind in Abbildung 6.22b dargestellt. Für den Betrieb der GDE bei höheren Stromdichten ist eine Anpresskraft von  $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$  erforderlich. Durch höhere Anpressdrücke ist keine wesentliche Verbesserung der Zellperformance zu beobachten. Jedoch steigt höchstwahrscheinlich die mechanische Belastung der GDE, was zur Beschädigung der porösen Struktur führen könnte. Niedrigere Anpressdrücke hingegen führen zu einem Anstieg der Zellspannung und des Zellwiderstandes. Wie bereits erwähnt, wird der Kontakt zwischen GDE und Separator nur durch die Anpresskraft hergestellt und ein unzureichender Anpressdruck könnte zu einem Gaspolster zwischen GDE und Separator führen, was höchstwahrscheinlich der Grund für den beobachteten höheren Zellwiderstand ist.

## Auswertung und Diskussion

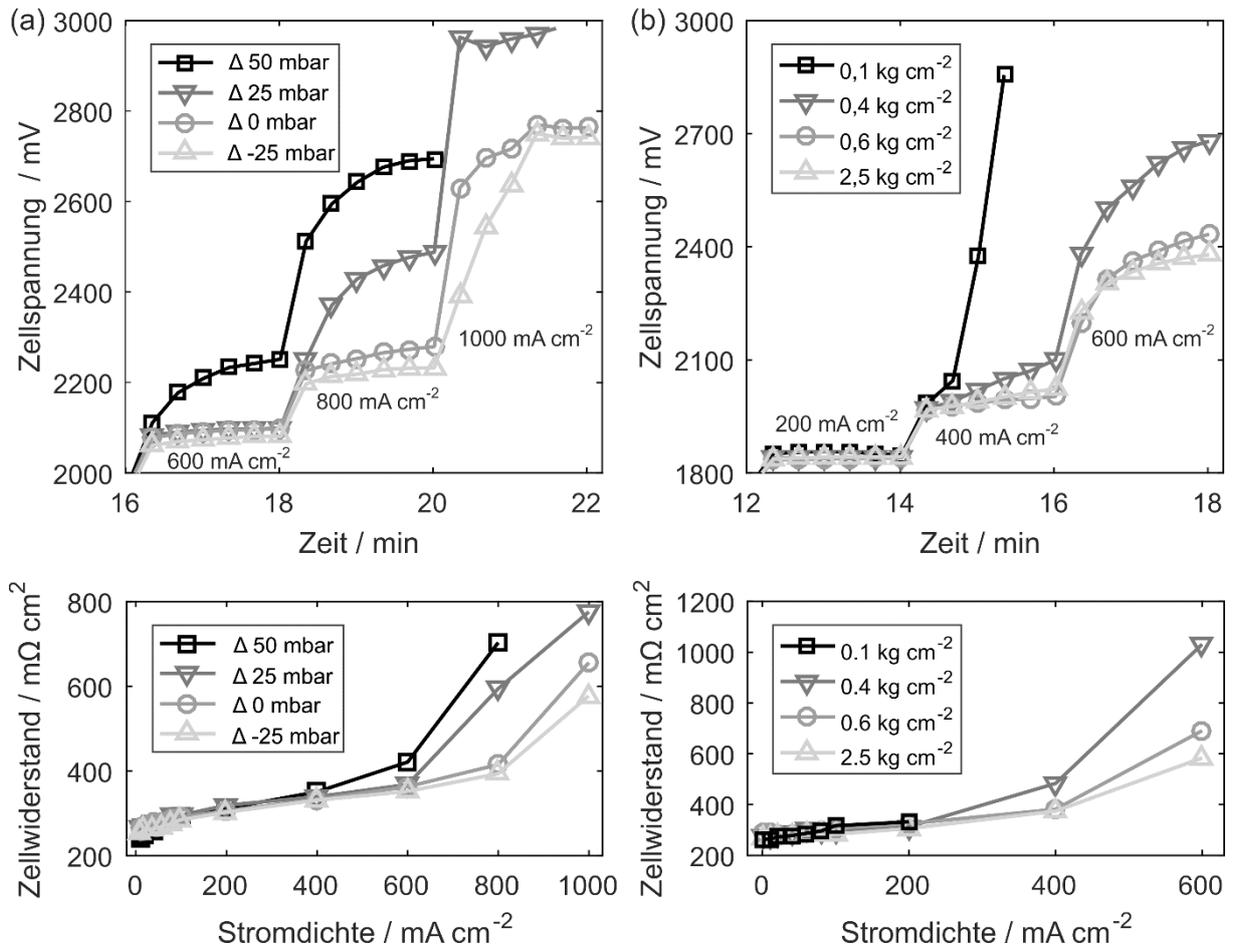


Abbildung 6.22: Einfluss der Prozessparameter auf die Zellspannung und den Zellwiderstand der NiFeGDE2-Elektrode a) Differenzdruck bei einem Anpressdruck von  $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$  b) Anpressdruck bei einem Differenzdruck von  $50 \text{ mbar}$ . Betriebsbedingungen: Elektrolytdurchfluss von  $0,45 \text{ L min}^{-1}$ ,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $32,5 \text{ Gew.-% KOH}$  [6]

### Vergleich des Hybrid-AEL-Verfahrenskonzeptes

Der Vergleich zwischen der klassischen AEL mit einer Nickel/Eisen-Schaum-Anode und der Hybrid-AEL mit einer NiFeGDE-Anode ist in Abbildung 6.23a dargestellt. Die einzelnen Elektrodenpotentiale vs. RHE werden während der Messungen durch die direkt hinter den Elektroden positionierte Kapillare erfasst. Die gemessenen Kathodenpotentiale vs. RHE sind während der Messung mit dem klassischen AEL- und dem Hybrid-AEL-Verfahren mit einer maximalen Abweichung von  $24 \text{ mV}$  vergleichbar. Bis zu einer Stromdichte von  $400 \text{ mA cm}^{-2}$  zeigen die beiden Konzepte einen nahezu identischen Verlauf der Zellspannungen. Bei höheren Stromdichten führt der steigende Zellwiderstand im Hybrid-AEL-Konzept zu einer deutlich höheren Zellspannung, wie der Vergleich der  $iR$ -korrigierten und der unkorrigierten  $jU$ -Kurven zeigt. Die einzelnen Widerstände werden mit EIS-Messungen bestimmt und sind im Anhang in Abbildung H. 2 und Abbildung H. 3 dargestellt. Im Vergleich zu dem in

Kapitel 2.2 vorgestellten GDE-AEL-Verfahrenskonzept von Marini *et al.* [30] weist das in dieser Arbeit entwickelte Hybrid-AEL-Konzept eine deutlich niedrigere Zellspannung auf. Bei Stromdichten von  $400 \text{ mA cm}^{-2}$  wird eine Zellspannung von  $1,966 \text{ V}$  mit dem Hybrid-AEL-Verfahren gemessen im Vergleich zum GDE-AEL-Verfahren mit  $2,2 \text{ V}$ . Die niedrigere Zellspannung ist vermutlich insbesondere auf den verwendeten Nullzellspaltaufbau im Hybrid-AEL-Verfahren zurückzuführen. Eine weitere Reduzierung der Zellspannung im Hybrid-AEL-Verfahren ist zudem durch die Verwendung einer effizienteren Kathode zu erwarten. Das als Kathode verwendete Nickel/Eisen-Streckmetall weist eine Überspannung bei einer Stromdichte von  $400 \text{ mA cm}^{-2}$  von  $\sim 300 \text{ mV vs. RHE}$  auf. Durch die Verwendung einer Raney-Nickel-Elektrode mit Molybdän als zusätzlichen Katalysator ließe sich die Zellspannung vermutlich um weitere  $250 \text{ mV}$  senken [54].

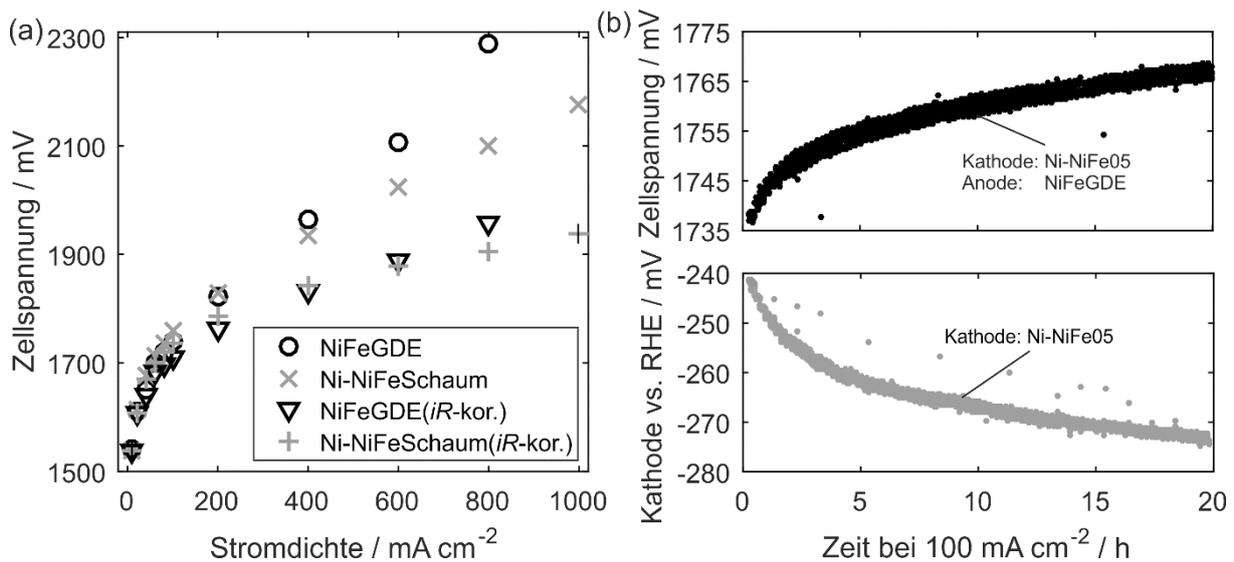


Abbildung 6.23: Vergleich von (a)  $U_j$ -Kennlinien Hybrid-AEL mit der NiFeGDE2 als Anode und dem klassischen Aufbau mit einem Ni-NiFeSchaum als Anode und (b) Langzeittest der Hybrid-AEL bei  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Betriebsbedingungen: Elektrolytdurchfluss von  $0,45 \text{ L min}^{-1}$ , Differenzdruck von  $0 \text{ mbar}$  für (a) und  $50 \text{ mbar}$  für (b), Anpressdruck von  $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$ ,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $32,5 \text{ Gew.-% KOH}$  [6]

Die Ergebnisse des 20-stündigen Langzeitversuches für die Hybrid-AEL bei  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  sind in Abbildung 6.23b dargestellt. Die Zellspannung degradiert um ca.  $30 \text{ mV}$  über die Versuchsdauer von 20 Stunden. Die Degradation wird hauptsächlich durch die verwendete Nickel/Eisen-Netzkathode verursacht (vgl. Kathodenpotential vs. RHE). Wie bereits erwähnt, weist der Nickel/Eisen-Katalysator eine deutlich geringere Aktivität und Stabilität für die HER in der AEL auf als bspw. eine

Beschichtung aus Nickel-Molybdän [17]. Um jedoch Verunreinigungen der Elektrodenoberflächen oder des Elektrolyten durch weitere Elemente zu vermeiden, werden sowohl anoden- als auch kathodenseitig Nickel/Eisenkatalysatoren verwendet. Eine direkte Messung des Anodenpotentials vs. RHE der GDE ist, bedingt durch das Verfahrenskonzept und der damit verbundenen elektrolytfreien Anodenhalbzelle, nicht möglich. Während des Langzeitversuches wird durch einen anodenseitigen Überdruck von 50 mbar ein Durchbruch des Elektrolyten verhindert. Weiterhin verlässt das anodenseitig entstehende Wasser (siehe Halbzellenreaktionsgleichung (2.2)) die Zelle in dampfförmigem Zustand und ermöglicht so einen kontinuierlichen Betrieb. Insgesamt zeigt der Langzeittest, dass ein längerer Betrieb mit dem neuen Hybrid-AEL-Verfahrenskonzept unter Verwendung einer GDE als Anode möglich ist.



### 6.5 Vergleich der unterschiedlichen Strukturierungsarten

Im Nachfolgenden werden die zuvor untersuchten Elektrodenarten miteinander verglichen und Vor- und Nachteile sowie weitere Optimierungsmöglichkeiten der jeweiligen Elektrodenart diskutiert. Für den Vergleich werden die Elektroden mit der jeweils besten Performance verwendet, und zwar aus den Untersuchungen der Makrostrukturierung mittels Maschenweitenvariation, der Herstellung von Mikro- und Nanostrukturierungen mittels Laserablation und der strukturierten Porensysteme der GDE.

#### Vergleich der Elektrodenperformance in der Vollzelle

Die  $U_j$ -Kennlinien der untersuchten Elektrodenkonfigurationen für die Zellspannung, die  $iR$ -korrigierte Zellspannung sowie Anoden- und Kathodenspannung vs. RHE sind in Abbildung 6.24 dargestellt. Das Kathodenpotential vs. RHE der verwendeten Ni-NiFe05-Elektrode verhält sich in den jeweiligen Versuchen nahezu konstant, mit Ausnahme des Versuches mit der NiFeGDE (Abweichung von  $\Delta 24$  mV). Dementsprechend ist die beobachtete Reduktion der  $iR$ -korrigierten Zellspannung das Resultat der reduzierten Anodenpotentiale vs. RHE der untersuchten Elektrodenarten. Die Spannungsdifferenz der Anodenpotentiale vs. RHE bei  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  zwischen der Ni-NiFeSchaum-Elektrode, die das geringste Anodenpotential vs. RHE aufweist und der Ni-NiFe008-Netz-Elektrode mit den höchsten gemessenen Potentialen, beträgt lediglich  $\Delta 25$  mV.

Das Anodenpotential vs. RHE der NiFeGDE kann, wie bereits in Kapitel 6.4.2 beschrieben, nicht direkt gemessen werden, jedoch aus der Differenz der gemessenen  $iR$ -korrigierten Zellspannung und Kathodenspannung vs. RHE abgeschätzt werden und würde auf einem ähnlichen Niveau liegen wie die Ni-NiFeSchaum-Elektrode vs. RHE. Der Vergleich der nicht  $iR$ -korrigierten Zellspannung zeigt, dass das Hybrid-AEL-Verfahrenskonzept mit der NiFeGDE als Anode durch die Optimierung der Betriebsparameter ähnliche Resultate bei niedrigen Stromdichten bis  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  erzielt wie das klassische AEL-Verfahrenskonzept mit den optimierten laserstrukturierten NiFe-Elektroden oder elektrochemisch beschichteten NiFeSchaum-Elektroden. Bei höheren Stromdichten steigt die Zellspannung deutlich an, bedingt durch den größeren ohmschen Widerstand, wie bereits ausführlich in Kapitel 6.4.2 beschrieben.

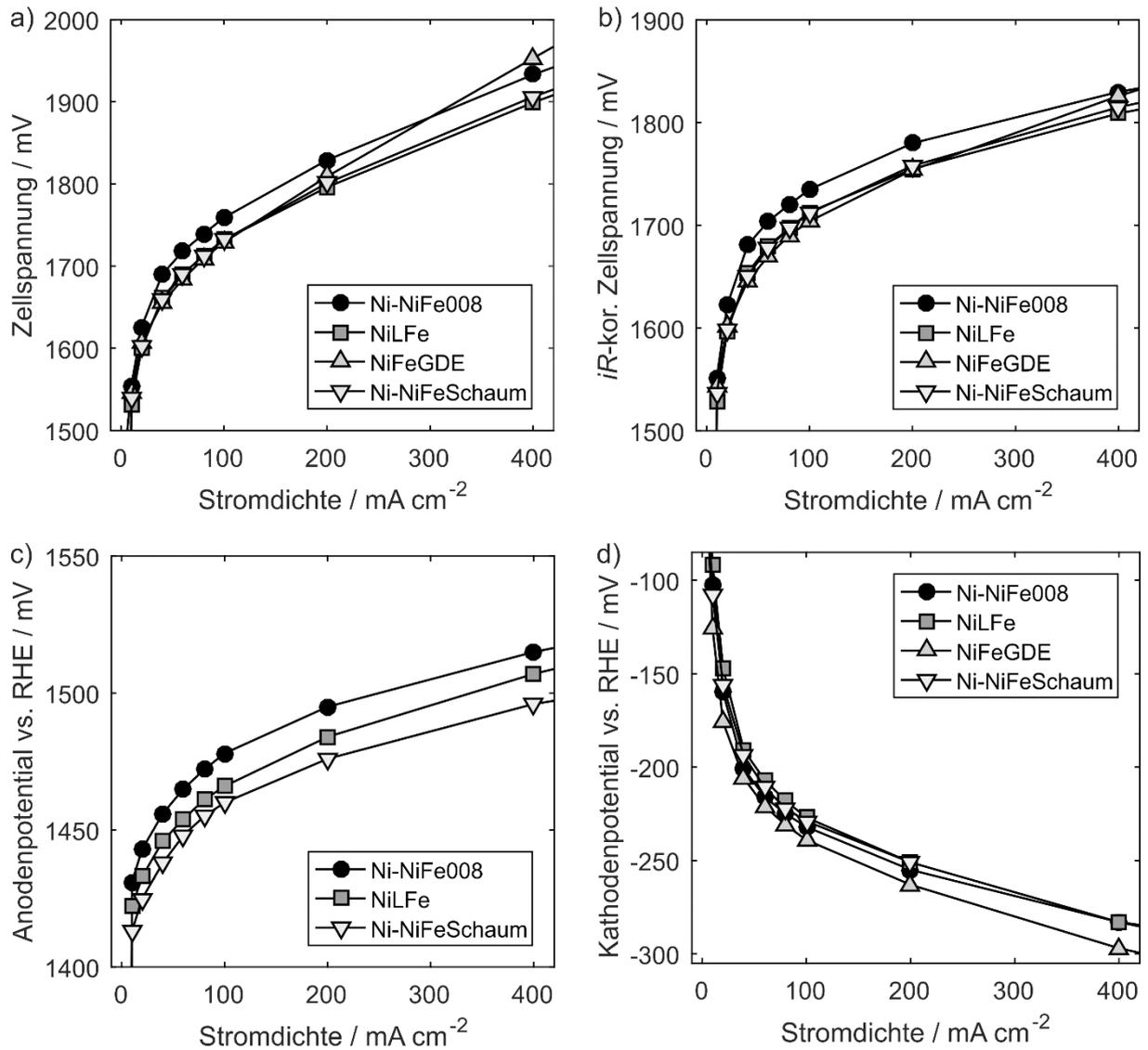


Abbildung 6.24: *Uj*-Kennlinien der strukturierten Elektroden a) *iR*-kor. Zellspannung, b) Anodenpotential vs. RHE, c) Kathodenpotential vs. RHE. Betriebsbedingungen: Elektrolytdurchfluss von 0,45 L min<sup>-1</sup>, Differenzdruck von 0 mbar, Anpressdruck von 0,6 g cm<sup>-2</sup>, 80 °C und 32,5 Gew.-% KOH

Weiterhin zeigt der Vergleich, dass mit den optimierten planaren Netz-Elektroden (Verringerung der Maschenweite und Laserstrukturierung der Oberfläche) ähnliche Anodenpotentiale vs. RHE erreicht werden können, wie mit der untersuchten dreidimensionalen porösen Schaum-Elektrode und der NiFeGDE.

### Vergleich des gasblaseninduzierten Widerstandes in der Vollzelle

Neben der Reduzierung der Überspannung durch die unterschiedlichen Herstellungsverfahren wird der Einfluss der Strukturierung auf den gasblaseninduzierten Widerstand untersucht. Der Vergleich des gasblaseninduzierten Widerstandes in Abhängigkeit von der jeweiligen untersuchten Elektroden ist in Abbildung 6.25 dargestellt. Der geringste Anstieg des gasblaseninduzierten Widerstandes ist bei der gelaserten Elektrode (NiLFe) zu beobachten, wobei die Unterschiede zu der Ni-NiFeSchaum-Elektrode und der feinmaschigen Ni-NiFe-Elektrode gering sind. Hingegen weist die partikelbasierte NiFeGDE einen deutlichen Anstieg des gasblaseninduzierten Widerstandes schon bei niedrigen Stromdichten auf. Wie bereits in Kapitel 6.4.2 diskutiert, kann dieser Widerstand in gewissem Maße durch den Differenzdruck oder Anpressdruck beeinflusst werden. Jedoch ist auch bei den optimierten Betriebsbedingungen der gasblaseninduzierte Widerstand der untersuchten NiFeGDE deutlich größer als bei den anderen untersuchten Elektrodenarten. Dementsprechend ist eine Reduktion des gasblaseninduzierten Widerstandes bei den NiFeGDE vermutlich nur durch eine weitere Optimierung des Porensystems möglich.

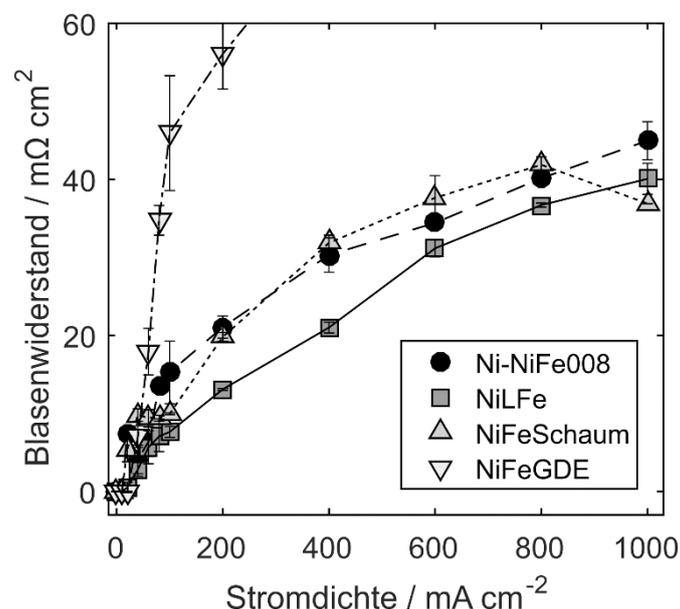


Abbildung 6.25: Vergleich des gasblaseninduzierten Widerstandes in Abhängigkeit von der Stromdichte von den strukturierten Elektroden. Betriebsbedingungen: Elektrolytdurchfluss von 0,45 L min<sup>-1</sup>, Differenzdruck von 0 mbar, Anpressdruck von 0,6 kg cm<sup>-2</sup>, 80 °C und 32,5 Gew.-% KOH und Differenzdruck -25 mbar (NiFeGDE)

## Vergleich der Langzeitstabilität in der Vollzelle

Der Vergleich der Langzeitstabilität und die gemessenen Zellspannungen sowie die Kathoden- und Anodenspannungen vs. RHE sind in Abbildung 6.26 dargestellt. Der für die unterschiedlichen Elektrodenarten verwendete NiFe-Katalysator weist zwar eine initial hohe elektrochemische Aktivität für die OER auf, jedoch ist bei fast allen Versuchsreihen mit fortschreitendem Versuchsverlauf ein Anstieg der Anodenpotentiale vs. RHE zu beobachten. Insbesondere in den ersten 5 Stunden der in Abbildung 6.26b gezeigten Spannungsverläufe der 20-stündigen Langzeitversuche bei einer Stromdichte von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  tritt eine deutliche Degradation auf. Im weiteren Verlauf der jeweiligen Langzeitversuche reduziert sich der Anstieg des Anodenpotentials vs. RHE, jedoch ist keine Stabilisierung zu erkennen. Die Ni-NiFe008-Elektrode weist die höchste Degradationsrate mit  $2,1 \text{ mV h}^{-1}$ . Geringere Degradationsraten sind bei der Ni-NiFeSchaum-Elektrode mit  $1,2 \text{ mV h}^{-1}$  und NiLFe-Elektrode mit  $1,0 \text{ mV h}^{-1}$  zu beobachten. Wie bereits zuvor erläutert, kann für die NiFeGDE das Anodenpotential vs. RHE nicht direkt gemessen und dementsprechend keine Degradationsrate bestimmt werden. Das Anodenpotential vs. RHE der NiFeGDE kann jedoch indirekt über die Differenz des gemessenen Kathodenpotentials vs. RHE und der gemessenen Zellspannung abgeschätzt werden. Da das Zellpotential um ca.  $31,2 \text{ mV}$  und das Kathodenpotential vs. RHE um  $32,6 \text{ mV}$  ansteigt, sollte das Anodenpotential vs. RHE theoretisch konstant sein über den Langzeitversuch.

Das niedrigste Zellpotential über den 20-stündigen Langzeitversuch wird mit der laserstrukturierten NiLFe-Elektrode als Anode gemessen. Hierfür jedoch ist die beobachtete Verringerung des Kathodenpotentials vs. RHE maßgeblich verantwortlich. Auch bei der Verwendung der beschichteten Ni-NiFe008-Elektrode als Anode trat ein ähnliches Phänomen auf. Wie schon in Kapitel 6.3.2 erwähnt, könnte die Verringerung des Kathodenpotentials vs. RHE auf eine Abscheidung von Eisen, welches sich von der Anode löst, zurückzuführen sein. Hingegen degradiert das Kathodenpotential vs. RHE in den Versuchen mit der Ni-NiFeSchaum-Elektrode und der NiFeGDE.

Die Hintergründe für die Degradation der NiFe-Katalysatoren in der AEL sowohl für die OER als auch die HER sind bisher noch nicht vollständig verstanden. Da die NiFeGDE theoretisch jedoch keine Degradation aufweist, können mehrere Ursachen infrage kommen. Zum einen wird bei der Nutzung der GDE als Anode kein Anolytkreislauf

verwendet, somit ist ein Eisenaustrag und damit Eintrag in den Katholytkreislauf und der Abscheidung auf der Kathode nicht möglich. Im Umkehrschluss hieße das, dass die NiFe-Beschichtungen der anderen Elektrodenarten nicht stabil sind und vermutlich Eisen austragen wird, was zumindest für den Fall der NiLFe-Elektrode und der Ni-NiFe008-Elektrode anhand der beobachteten Verläufe des Kathodenpotentials vs. RHE wahrscheinlich erscheint. Zum anderen hat die NiFeGDE durch das dreidimensionale Porensystem eine relativ große Oberfläche und somit ist die lokale Stromdichte vermutlich deutlich kleiner als die der anderen Elektrodenarten. Dementsprechend besteht bezüglich der Langzeitstabilität weiterer Forschungsbedarf. Möglicherweise ist durch die Einbringung weiterer katalytisch aktiver Materialien und Additive eine Stabilisierung der Kathoden- und Anodenpotentiale und damit der Zellspannung möglich.

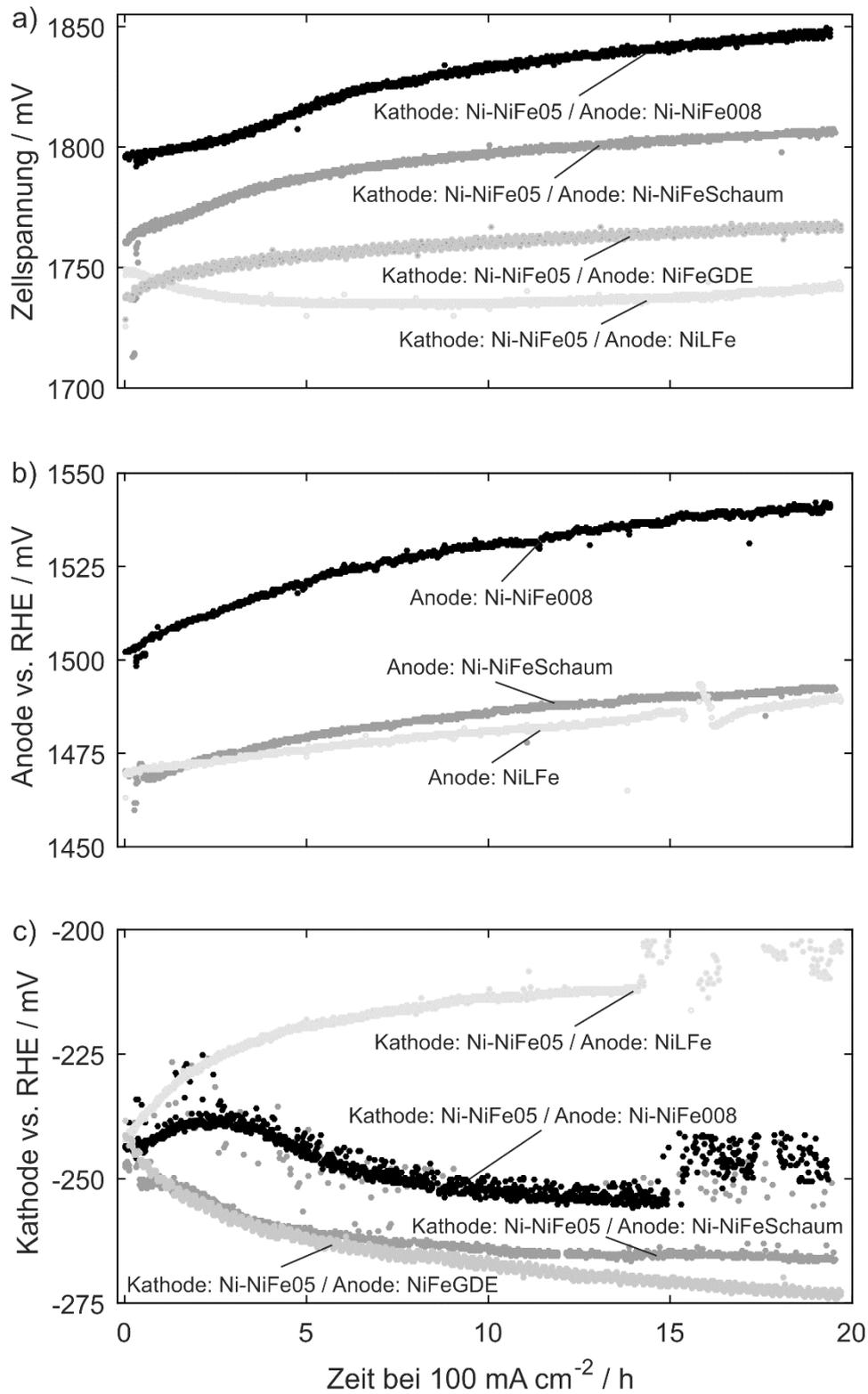


Abbildung 6.26: Langzeitversuch der strukturierten Elektroden a) Zellspannung, b) Anodenpotential vs. RHE, c) Kathodenpotential vs. RHE. Betriebsbedingungen: Elektrolytdurchfluss von 0,45 L min<sup>-1</sup>, Differenzdruck von 0 mbar (NiFeGDE 50 mbar), Anpressdruck von 0,6 kg cm<sup>-2</sup>, 80 °C und 32,5 Gew.-% KOH

### 7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Methoden zur Herstellung von strukturierten Elektrodenoberflächen entwickelt und deren Einflüsse auf die elektrochemischen Widerstände in der AEL untersucht. Die Untersuchung der Makrostrukturierung von Elektrodenoberflächen erfolgte durch Variation der Maschenweiten von beschichteten Netz-Elektroden, die Mikro- und Nanostrukturierung von Elektrodenoberflächen mittels Laserablation und die Makro-, Mikro- und Nanostrukturierung von Porensystemen unter Verwendung von GDE. Im Fokus der Entwicklung standen insbesondere die Untersuchung des An-/Abtransports des Elektrolyten und der Gasabfuhr sowie der Einfluss von Betriebsbedingungen und die Langzeitstabilität der Materialien für die sauerstoffentwickelnden Elektroden.

Die physikalischen Charakterisierungen der Elektroden erfolgten durch BET-Messungen zur Bestimmung der Oberflächenvergrößerung, REM-Analysen und Laser-Scanning-Mikroskopie (LSM) zur optischen Untersuchung der Elektrodenoberfläche, EDS-Analysen zur Untersuchung der Elektrodenoberflächenzusammensetzung und Hg-Porosimeter- und Porometer-Messungen zur Untersuchung der Porenverteilungen und Porengrößenbestimmung. Die elektrochemische Charakterisierung und Untersuchung der Einflüsse der unterschiedlichen Makro-, Mikro- und Nanostrukturierung der Elektroden und Porensysteme auf die elektrochemischen Widerstände erfolgte in einer entsprechend modifizierten Halbzelle. Die Untersuchung der Betriebsparameter und der Langzeitstabilität wurde in einer für diesen Zweck konzipierten und optimierten Vollzelle in einem vollautomatisierten Laborelektrolyseur durchgeführt. Durch die Optimierung der Vollzelle konnten die Halbzellenpotentiale der Anode und Kathode gemessen und der Anpressdruck der Elektroden stufenlos eingestellt und dessen Einfluss auf die Elektrodeneigenschaften untersucht werden.

Durch die Untersuchung und Variation der Maschenweiten von Nickel/Eisen beschichteten Netz-Elektroden konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung kleinerer Maschen das Anodenpotential vs. RHE und damit die Zellspannung reduziert werden kann. Im Endeffekt wird mit der Maschengröße der Netze das Verhältnis von An-/Abfuhrfläche der Edukte und Produkte zur elektrochemisch aktiven Oberfläche beeinflusst. Durch die Anpressung der Netz-Elektroden auf den Separator konnte ein

stabiler Betrieb auch bei der Verwendung von feinmaschigen Netz-Elektroden ( $m_w = 80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ ) realisiert und der gasblaseninduzierte Widerstand reduziert werden. Vorstellbar ist zudem die Nutzung kleinerer Maschenweiten  $m_w < 80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$  und die Verwendung von rautenförmigen oder rechteckigen Maschen zur weiteren Optimierung der Elektrodenträgerstruktur. Jedoch können die Maschenweiten nicht beliebig klein werden, da über die Maschenöffnung der An- und Abtransport der Edukte und Produkte erfolgen muss und somit der Vergrößerung der Elektrodenoberfläche durch diese Methode gewisse Grenzen gesetzt sind.

Eine Möglichkeit, die elektrochemisch aktive Elektrodenoberfläche des Katalysators zu vergrößern, ist die untersuchte Methode der Laserablation zur Erzeugung mikro- und nanostrukturierter Oberflächen. In einem zweistufigen Fabrikationsprozess wurde durch elektrochemische Abscheidung von Eisen auf eine Nickelnetzoberfläche und die anschließende Behandlung der Oberfläche mittels eines Ultrakurzpuls-Laserablationsverfahrens eine definierte Nickel/Eisen-Oberflächenlegierungszusammensetzung mit vergrößerter Oberfläche hergestellt. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Legierungszusammensetzung bzw. das Nickel/Eisen-Verhältnis über die Dicke der zuvor abgeschiedenen Eisenschicht einstellen lässt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die intrinsische Aktivität nicht durch die Laserstrukturierung beeinflusst wird und die verbesserte elektrochemische Aktivität der gelaserten Elektroden demzufolge auf die um den Faktor drei vergrößerte Oberfläche zurückzuführen ist. Jedoch ist die beobachtete Auflösung von Eisen und die Degradation der Anodenzellspannung vs. RHE im Langzeitbetrieb der AEL nicht tolerierbar und die Hintergründe bedürfen weiterer Untersuchungen. Eine weitere Reduzierung des Anodenpotentials vs. RHE wäre zudem durch die Verwendung von feinmaschigeren Netz-Elektroden als Elektrodenträgermaterialien ( $m_w = 80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ ) zu erwarten. Die entwickelte Herstellungsmethode und das Laserablationsverfahren sollte zudem auf andere Übergangsmetalle oder Additive übertragbar sein, die die intrinsische Aktivität (z.B. durch den Einsatz komplexerer Katalysatorformulierungen wie Ni/Fe/Co) weiter verbessern und die elektrochemische Stabilität der Elektroden positiv beeinflussen könnten.

Um eine weitere Steigerung der aktiven Elektrodenoberfläche zu realisieren, wurden GDE mit makro-, mikro- und nanostrukturierten Porensystemen entwickelt. Das für diesen Zweck entwickelte Hybrid-AEL-Verfahrenskonzept mit einer GDE als Anode,

einer konventionellen mit Nickel/Eisen beschichteten Netz-Elektrode als Kathode und einem Zirfon<sup>TM</sup>-Separator vereinfacht das klassische AEL-Verfahren, indem der Elektrolyt nur durch den Kathodenraum zirkuliert wird. Dadurch könnte eine Kostenreduzierung erreicht werden, da Gasabscheider, Pumpe, Heizung, Rohrleitungen und Messstellen des Anolytkreislaufes entfallen und das Elektrolytvolumen halbiert wird. Für das vorgestellte Konzept können konventionelle Netz-, Streckmetall- oder Schaumkathoden mit entsprechenden Katalysatoren für die Kathodenseite und Separatormaterialien verwendet werden. Weiterhin könnte der auf Nickelbasis erfolgte Herstellungsprozess der GDE für die AEL an bereits bestehende industrielle Herstellungsverfahren für silberbasierte Sauerstoffverzehrkatoden für die Chlor-Alkali-Elektrolyse angepasst werden. Durch die Zugabe von Fe(II)-acetat konnte die Oberfläche und die elektrochemische Aktivität der GDE signifikant gesteigert werden. Durch systematische elektrochemische Messungen wurden wichtige Prozessparameter (z.B. Anpressdruck zwischen GDE und Separator und Differenzdruck zwischen Gas- und Flüssigelektrolyt) identifiziert und deren Einfluss auf die Zellperformance untersucht. Der Vergleich von klassischer AEL und Hybrid-AEL zeigte, dass unter technisch relevanten Betriebsbedingungen (32,5 Gew.-% KOH und 80 °C) und optimierten Prozessparametern ähnliche Zellspannungen bis zu einer Stromdichte von 400 mA cm<sup>-2</sup> erreicht werden können. Darüber hinaus konnte keine signifikante elektrochemische Degradation der NiFeGDE während des Langzeitversuches über 20 Stunden beobachtet werden. Nachteilig stellt sich bei dem Hybridkonzept die Grenzstromdichte dar, welche vermutlich durch Massentransportlimitierung hervorgerufen wird. Um die GDE für die AEL weiter zu optimieren, müssen daher die Einflussfaktoren der Elektrolyt-/Gasverteilung während des Betriebs näher untersucht und verstanden werden. Vorstellbar ist zudem die Verwendung eines Nickelschaumes als Trägermaterial für die Nickel/Eisen-Partikel und das PTFE der GDE. Einerseits könnte dies einen positiven Einfluss auf die mechanische Stabilität der GDE haben und andererseits könnte der ohmsche Widerstand innerhalb der GDE reduziert werden, indem die Kontaktwiderstände der einzelnen Partikel aufgrund der vermutlich höheren Leitfähigkeit des Schaumsubstrates verringert würden.

Der Vergleich der jeweiligen untersuchten Elektrodenarten (Netzgeometrie, Laserstrukturierung von Elektroden und der GDE) untereinander zeigte, dass durch die Optimierungen der jeweiligen Elektrodenarten und der Betriebsbedingungen ähnliche Zellspannungsverläufe erreicht werden können. Die niedrigsten Zellpotentiale

wurden mit der verwendeten NiFeGDE- und NiFeSchaum-Elektrode als Anode erzielt. In den 20-stündigen Langzeitversuchen konnte gezeigt werden, dass mit Ausnahme der NiFeGDE alle hergestellten Elektroden mit der Zeit degradierten und dabei vermutlich einen Teil des in der Elektrodenoberfläche befindlichen Eisens in den Elektrolyten abgegeben wird. Das im Elektrolyten gelöste Eisen wiederum beeinflusste das gemessene Kathodenpotential vs. RHE. Dementsprechend sollten für zukünftige Messungen von Nickel/Eisen-Elektroden der Katholyt- und Anolytkreislauf voneinander getrennt werden und entsprechende Konzentrationsausgleichsstrategien erarbeitet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und optimierten Elektroden sowie das Hybrid-AEL-Verfahrenskonzept bilden die Basis für zukünftige Forschungsprojekte und liefern einen Beitrag, um regenerativ erzeugte elektrische Energie bedarfsgerecht zu speichern.

## Symbolverzeichnis

### Griechische Buchstaben

Formelzeichen	Einheit	Bezeichnung
$\alpha$	-	Symmetriefaktor (Butler-Volmer-Gleichung)
$\varepsilon$	-	Porosität
$\varepsilon_p$	-	Phasenanteil
$\eta$	mV	Überspannung
$\theta$	-	Kontaktwinkel (Benetzbarkeit)
$\kappa$	S m <sup>-1</sup>	Leitfähigkeit
$\nu$	-	stöchiometrischer Koeffizient
$\rho$	g·cm <sup>-3</sup>	Dichte
$\sigma$	N m <sup>-1</sup>	Oberflächenspannung
$\varphi$	V	Elektrodenpotential
$\varphi_I$	-	Phasenwinkel (Impedanz)
$\Omega$	$\Omega$	ohmscher Widerstand

### Lateinische Buchstaben

Formelzeichen	Einheit	Bezeichnung
$a$	-	Aktivität
$b$	mV dec <sup>-1</sup>	Tafel-Steigung
$C_{dl}$	F cm <sup>-2</sup>	Doppelschichtkapazität (CV-Methode)
$c$	mol·l <sup>-1</sup>	Konzentration
$d_a$	cm	Außendurchmesser
$d_i$	cm	Innendurchmesser
$d_E$	$\mu$ m	Elektrodendicke
$d_p$	$\mu$ m	Porendurchmesser
$F$	C·mol <sup>-1</sup>	Faraday-Konstante: 96485 C·mol <sup>-1</sup>
$G$	kJ·mol <sup>-1</sup>	Freie Reaktionsenthalpie
$H$	kJ·mol <sup>-1</sup>	Enthalpie
$i_c$	mA	Lade-/Entladestrom (CV-Methode)

## Literaturverzeichnis

---

<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bezeichnung</b>
$j$	$\text{mA cm}^{-2}$	Stromdichte
$j_0$	$\text{A cm}^{-2}$	Austauschstromdichte
$k$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante
$p$	Pa	Druck
$p_i$	Pa	Partialdruck
$R$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante: $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$S$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Entropie
$T$	$\text{K} / ^\circ\text{C}$	Temperatur
$U_{\text{rev}}^0$	V	Gleichgewichtsspannung
$U_{\text{th}}^0$	V	Thermoneutralspannung
$U_Z$	V	Zellspannung
$v$	$\text{mV s}^{-1}$	Vorschubgeschwindigkeit (CV/LSV)
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$z$	-	Anzahl der übertragenen Elektronen
$\underline{Z}$	$\Omega$	Impedanz
$ \underline{Z} $	$\Omega$	Realanteil Impedanz

### Indizes

<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bezeichnung</b>
An		Anode
aq		im Medium gelöst
diff		Differenzdruck
El		Elektrolyt
g		gasförmig
i		Komponente
Ka		Kathode
l		flüssig
S		Separator

## Abkürzungsverzeichnis

AE	<b>A</b> rbeits <b>e</b> lektrode
AEL	<b>A</b> lkalische Wassere <b>l</b> ektrolyse
AAM	<b>A</b> nionen- <b>A</b> ustauscher- <b>M</b> embran
BET	<b>B</b> rauner- <b>E</b> mmett- <b>T</b> eller Methode
CP	<b>C</b> hronop <b>o</b> tentiometrie
CV	<b>C</b> yclovoltamm <b>e</b> trie
ECSA	Elektrochemisch aktive Oberfläche (engl.: Electrochemically Active <b>S</b> urface <b>A</b> rea)
EDS	<b>E</b> nergied <b>i</b> spersive Röntgenspek <b>t</b> roskopie
EIS	<b>E</b> lektrochemische Impedanzspek <b>t</b> roskopie
FLS	<b>F</b> emtosekunden <b>l</b> aser
GDE	<b>G</b> asdiffusionse <b>l</b> ektrode
GE	<b>G</b> egene <b>l</b> ektrode
GFAAS	<b>G</b> raphit <b>r</b> oh <b>f</b> en- <b>A</b> tom <b>a</b> bsorptionsspek <b>t</b> roskopie
HTEL	<b>H</b> och <b>t</b> emperatur <b>E</b> lektrolyse
HZ	<b>H</b> alb <b>z</b> elle
KOH	<b>K</b> alium <b>h</b> ydroxid
LSM	Laserrastermikroskopie (engl. Laser <b>S</b> canning <b>M</b> icroscopy)
LSV	Engl.: Linear- <b>S</b> weep- <b>V</b> oltamm <b>e</b> try
OCP	Engl.: <b>O</b> pen <b>c</b> ircuit <b>p</b> otential (Leerlaufspannung)
PBI	<b>P</b> oly <b>b</b> enzimidazol
PGV	<b>P</b> oren <b>g</b> rößen <b>v</b> erteilung
PMMA	<b>P</b> oly <b>m</b> ethyl <b>m</b> ethacrylat
PP	<b>P</b> olypropylen
PEMEL	<b>P</b> rotonen <b>E</b> xchange <b>M</b> embran <b>E</b> lektrolyse
PTFE	<b>P</b> olytetrafluorethylen
RE	<b>R</b> eferenz <b>e</b> lektrode
REM	<b>R</b> asterelektronenmikroskopie
RHE	Reversible Wasserstoff Referenz Elektrode (Engl.: <b>R</b> eversible <b>H</b> ydrogen Reference <b>E</b> lectrode)
RK	<b>R</b> eferenzkapillare
VZ	<b>V</b> oll <b>z</b> elle

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Gandía, L. M., Oroz, R., Ursúa, A., Sanchis, P., Diéguez, P. M., Renewable hydrogen production: performance of an alkaline water electrolyzer working under emulated wind conditions, *Energy Fuels*, 2007;21(3): 1699–1706. <https://doi.org/10.1021/ef060491u>.
- [2] Schalenbach, M., A Perspective on low-temperature water electrolysis – challenges in alkaline and acidic technology, *Int J Electrochem Sci*, 2018;13(2): 1173–1226. <https://doi.org/10.20964/2018.02.26>.
- [3] Song, F., Bai, L., Moysiadou, A., Lee, S., Hu, C., Liardet, L., Hu, X., Transition metal oxides as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline solutions: an application-inspired renaissance, *J Am Chem Soc*, 2018;140(25): 7748–7759. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04546>.
- [4] Buttler, A., Spliethoff, H., Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review, *Renew Sust Energ Rev*, 2018;82: 2440–2454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003>.
- [5] Schalenbach, M., Tjarks, G., Carmo, M., Lueke, W., Mueller, M., Stolten, D., Acidic or alkaline? Towards a new perspective on the efficiency of water electrolysis, *J Electrochem Soc*, 2016;163(11): 3197-3208. <https://doi.org/10.1149/2.0271611jes>.
- [6] Koj, M., Qian, J., Turek, T., Novel alkaline water electrolysis with nickel-iron gas diffusion electrode for oxygen evolution, *Int J Hydrogen Energy*, 2019;44(57): 29862–29875. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.122>.
- [7] Schalenbach, M., Kasian, O., Mayrhofer, K. J.J., An alkaline water electrolyzer with nickel electrodes enables efficient high current density operation, *Int J Hydrogen Energy*, 2018;43(27): 11932–11938. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.219>.
- [8] Sapountzi, F. M., Gracia, J. M., Weststrate, C. J., Fredriksson, H. O.A., Niemantsverdriet, J. W., Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas, *Prog Energy Combust Sci*, 2017;58: 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.09.001>.

- [9] Haug, P., Koj, M., Turek, T., Influence of process conditions on gas purity in alkaline water electrolysis, *Int J Hydrogen Energy*, 2017;42(15): 9406–9418. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.111>.
- [10] Haug, P., Kreitz, B., Koj, M., Turek, T., Process modelling of an alkaline water electrolyzer, *Int J Hydrogen Energy*, 2017;42(24): 15689–15707. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.031>.
- [11] Zeng, K., Zhang, D., Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog Energy Combust Sci*, 2010;36(3): 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- [12] Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Kirov, Y., Oxygen evolution in alkali with gas diffusion electrodes, *Int J Hydrogen Energy*, 2013;38(26): 11496–11506. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.160>.
- [13] Gillespie, M. I., van der Merwe, F., Kriek, R. J., Performance evaluation of a membraneless divergent electrode-flow-through (DEFT) alkaline electrolyser based on optimisation of electrolytic flow and electrode gap, *J Power Sources*, 2015;293: 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.077>.
- [14] Trinke, P., Haug, P., Brauns, J., Bensmann, B., Hanke-Rauschenbach, R., Turek, T., Hydrogen crossover in PEM and alkaline water electrolysis: mechanisms, direct comparison and mitigation strategies, *J Electrochem Soc*, 2018;165(7): 502-513. <https://doi.org/10.1149/2.0541807jes>.
- [15] Pérez-Alonso, F. J., Adán, C., Rojas, S., Peña, M. A., Fierro, J.L.G., Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium, *Int J Hydrogen Energy*, 2014;39(10): 5204–5212. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.186>.
- [16] Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., Stolten, D., A comprehensive review on PEM water electrolysis, *Int J Hydrogen Energy*, 2013;38(12): 4901–4934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.
- [17] Arul Raj, I., Vasu, K. I., Transition metal-based hydrogen electrodes in alkaline solution; electrocatalysis on nickel based binary alloy coatings, *J Appl Electrochem*, 1990;20: 32–38.
- [18] Arul Raj, I., Vasu, K. I., Transition metal-based cathodes for hydrogen evolution in alkaline solution: Electrocatalysis on nickel-based ternary electrolytic codeposits, *J Appl Electrochem*, 1992;22: 471–477.

- [19] Wu, L., He, Y., Lei, T., Nan, B., Xu, N., Zou, J., Huang, B., Liu, C. T., The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of porous Ni<sub>3</sub>Al–Mo electrode in alkaline solution during long-term electrolysis, *Energy*, 2014;67: 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.02.033>.
- [20] Diaz-Morales, O., Ledezma-Yanez, I., Koper, M. T. M., Calle-Vallejo, F., Guidelines for the rational design of Ni-based double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *ACS Catal*, 2015;5(9): 5380–5387. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01638>.
- [21] Li, X., Walsh, F. C., Pletcher, D., Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolyzers, *Phys Chem Chem Phys*, 2011;13(3): 1162–1167. <https://doi.org/10.1039/c0cp00993h>.
- [22] Koj, M., Gimpel, T., Schade, W., Turek, T., Laser structured nickel-iron electrodes for oxygen evolution in alkaline water electrolysis, *Int J Hydrogen Energy*, 2019;44(25): 12671–12684. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.030>.
- [23] Gong, M., Dai, H., A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts, *Nano Res*, 2015;8(1): 23–39. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0591-z>.
- [24] Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.-J., Chen, H. M., Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives, *Chem Soc Rev*, 2017;46(2): 337–365. <https://doi.org/10.1039/c6cs00328a>.
- [25] Kuleshov, V. N., Kuleshov, N. V., Grigoriev, S. A., Udris, E. Y., Millet, P., Grigoriev, A. S., Development and characterization of new nickel coatings for application in alkaline water electrolysis, *Int J Hydrogen Energy*, 2016;41(1): 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.141>.
- [26] Pérez-Alonso, F. J., Adán, C., Rojas, S., Peña, M. A., Fierro, J.L.G., Ni–Co electrodes prepared by electroless-plating deposition. A study of their electrocatalytic activity for the hydrogen and oxygen evolution reactions, *Int J Hydrogen Energy*, 2015;40(1): 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.015>.
- [27] Rauscher, T., Müller, C. I., Gabler, A., Gimpel, T., Köhring, M., Kieback, B., Schade, W., Röntzsch, L., Femtosecond-laser structuring of Ni electrodes for highly active hydrogen evolution, *Electrochim Acta*, 2017;247: 1130–1139. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.074>.

- [28] Neale, A. R., Jin, Y., Ouyang, J., Hughes, S., Hesp, D., Dhanak, V., Dearden, G., Edwardson, S., Hardwick, L. J., Electrochemical performance of laser micro-structured nickel oxyhydroxide cathodes, *J Power Sources*, 2014;271: 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.167>.
- [29] Gabler, A., Müller, C. I., Rauscher, T., Gimpel, T., Hahn, R., Köhring, M., Kieback, B., Röntzsch, L., Schade, W., Ultrashort-pulse laser structured titanium surfaces with sputter-coated platinum catalyst as hydrogen evolution electrodes for alkaline water electrolysis, *Int J Hydrogen Energy*, 2018;43(15): 7216–7226. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.130>.
- [30] Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Berrettoni, M., Zangari, G., Kiros, Y., Advanced alkaline water electrolysis, *Electrochim Acta*, 2012;82: 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.011>.
- [31] Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Kiros, Y., Stable and inexpensive electrodes for the hydrogen evolution reaction, *Int J Hydrogen Energy*, 2013;38(26): 11484–11495. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.159>.
- [32] Schmidt, V. M., *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003. ISBN: 3-527-29958-0.
- [33] Wang, M., Wang, Z., Gong, X., Guo, Z., The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review, *Renew Sust Energ Rev*, 2014;29: 573–588. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.090>.
- [34] Vielstich, W. and Hamann, C. H., *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. ISBN: 9783527310685.
- [35] NEL ASA, <https://nelhydrogen.com/product/atmospheric-alkaline-electrolyser-a-series/> [abgerufen 8 März 2020].
- [36] Dieguez, P., Ursua, A., Sanchis, P., Sopena, C., Guelbenzu, E., Gandia, L., Thermal performance of a commercial alkaline water electrolyzer: Experimental study and mathematical modeling, *Int J Hydrogen Energy*, 2008;33(24): 7338–7354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.051>.
- [37] Kaczur, J. J., Yang, H., Liu, Z., Sajjad, S. D., Masel, R. I., Carbon Dioxide and Water Electrolysis Using New Alkaline Stable Anion Membranes, *Front Chem*, 2018;6(263): 1–16. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00263>.

- [38] Hagesteijn, K. F. L., Jiang, S., Ladewig, B. P., A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes, *J Mater Sci*, 2018;53(16): 11131–11150. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2409-y>.
- [39] Chanda, D., Hnát, J., Bystron, T., Paidar, M., Bouzek, K., Optimization of synthesis of the nickel-cobalt oxide based anode electrocatalyst and of the related membrane-electrode assembly for alkaline water electrolysis, *J Power Sources*, 2017;347: 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.057>.
- [40] Cho, M. K., Park, H.-Y., Lee, H. J., Kim, H.-J., Lim, A., Henkensmeier, D., Yoo, S. J., Kim, J. Y., Lee, S. Y., Park, H. S., Jang, J. H., Alkaline anion exchange membrane water electrolysis: Effects of electrolyte feed method and electrode binder content, *J Power Sources*, 2018;382: 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.025>.
- [41] Kraglund, M. R., Aili, D., Jankova, K., Christensen, E., Li, Q., Jensen, J. O., Zero-Gap Alkaline Water Electrolysis using Ion-Solvating Polymer Electrolyte Membranes at reduced KOH concentrations, *J Electrochem Soc*, 2016;163(11): 3125-3131. <https://doi.org/10.1149/2.0161611jes>.
- [42] Kraglund, M. R., Alkaline membrane water electrolysis with non-noble catalysts, : Dissertation, Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark, Kgs. Lyngby, 2017. ISBN: 978-87-92986-65-8.
- [43] Bulan, A., Gestermann, F., Pinter, H. D. et al. Method for production gas diffusion electrodes. United States Patent: US6838408B2, 2005.
- [44] RotoBoost AS, RotoLyzer, <https://rotoboost.com/rotolyzer/> [abgerufen 24 April 2019].
- [45] Skomsvold, Å. J. A device for production of hydrogen by electrolysis. European Patent: EP2002033B1, 2005.
- [46] Phillips, R., Edwards, A., Rome, B., Jones, D. R., Dunnill, C. W., Minimising the ohmic resistance of an alkaline electrolysis cell through effective cell design, *Int J Hydrogen Energy*, 2017;42(38): 23986–23994. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.184>.
- [47] Ullal, Y., Hegde, A. C., Electrodeposition and electro-catalytic study of nanocrystalline Ni–Fe alloy, *Int J Hydrogen Energy*, 2014;39(20): 10485–10492. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.016>.

- [48] Louie, M. W., Bell, A. T., An investigation of thin-film Ni-Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen, *J Am Chem Soc*, 2013;135(33): 12329–12337. <https://doi.org/10.1021/ja405351s>.
- [49] Gao, M. Y., Zeng, J. R., Zhang, Q. B., Yang, C., Li, X. T., Hua, Y. X., Xu, C. Y., Scalable one-step electrochemical deposition of nanoporous amorphous S-doped NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ Ni<sub>3</sub>Fe composite films as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution with ultrahigh stability, *J Mater Chem A*, 2018;6(4): 1551–1560. <https://doi.org/10.1039/C7TA08474A>.
- [50] Seetharaman, S., Balaji, R., Ramya, K., Dhathathreyan, K. S., Velan, M., Electrochemical behaviour of nickel-based electrodes for oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis, *Ionics*, 2014;20(5): 713–720. <https://doi.org/10.1007/s11581-013-1032-9>.
- [51] McCrory, C. C. L., Jung, S., Peters, J. C., Jaramillo, T. F., Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *J Am Chem Soc*, 2013;135(45): 16977–16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>.
- [52] Kubisztal, J., Budniok, A., Study of the oxygen evolution reaction on nickel-based composite coatings in alkaline media, *Int J Hydrogen Energy*, 2008;33(17): 4488–4494. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.023>.
- [53] Zangari, G., Electrodeposition of alloys and compounds in the era of microelectronics and energy conversion technology, *Coatings*, 2015;5(2): 195–218. <https://doi.org/10.3390/coatings5020195>.
- [54] Schiller, G., Henne, R., Borck, V., Vacuum plasma spraying of high-performance electrodes for alkaline water electrolysis, *J Therm Spray Technol*, 1995;4(2): 185–194. <https://doi.org/10.1007/BF02646111>.
- [55] Guenther, K.-M., Gimpel, T., Kontermann, S., Schade, W., Investigation of the sulfur doping profile in femtosecond-laser processed silicon, *Appl Phys Lett*, 2013;102(202104): 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.4807679>.
- [56] Sheehy, M. A., Tull, B. R., Friend, C. M., Mazur, E., Chalcogen doping of silicon via intense femtosecond-laser irradiation, *Mater Sci Eng B*, 2007;137: 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.10.002>.
- [57] Vermeiren, P., Moreels, J. P., Claes, A., Beckers, H., Electrode diaphragm electrode assembly for alkaline water electrolyzers, *Int J Hydrogen Energy*, 2009;34(23): 9305–9315. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.023>.

- [58] Smolinka, T., Ojong, E. T., Hydrogen Production from Renewable Energies— Electrolyzer Technologies in Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing, Moseley, P. T. and Garche, J., Hrsg. 103–128, Elsevier, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62616-5.00008-5>.
- [59] Bratsch, S. G., Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K, *J Phys Chem Ref Data*, 1989;18(1): 1–21. <https://doi.org/10.1063/1.555839>.
- [60] Balej, J., Water vapour partial pressures and water activities in potassium and sodium hydroxide solutions over wide concentration and temperature ranges, *Int J Hydrogen Energy*, 1985;10(4): 233–243. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(85\)90093-X](https://doi.org/10.1016/0360-3199(85)90093-X).
- [61] Balej, J., Activity coefficients of aqueous solutions of NaOH and KOH in wide concentration and temperature ranges, *Collect Czech Chem Commun*, 1996;61(11): 1549–1562. <https://doi.org/10.1135/cccc19961549>.
- [62] A. Godula-Jopek, Hrsg., Hydrogen production: By electrolysis, Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- [63] Bard, A. L., *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, New York, 2001. ISBN: 9780471043720.
- [64] Burke, M. S., Kast, M. G., Trotochaud, L., Smith, A. M., Boettcher, S. W., Cobalt-iron (oxy)hydroxide oxygen evolution electrocatalysts: the role of structure and composition on activity, stability, and mechanism, *J Am Chem Soc*, 2015;137(10): 3638–3648. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00281>.
- [65] Eigeldinger, J., Vogt, H., The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte, *Electrochim Acta*, 2000;45(27): 4449–4456. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00513-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00513-2).
- [66] Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003. ISBN: 9783527306732.
- [67] Sequeira, C. A. C., Santos, D. M. F., Šljukić, B., Amaral, L., Physics of Electrolytic Gas Evolution, *Braz J Phys*, 2013;43(3): 199–208. <https://doi.org/10.1007/s13538-013-0131-4>.
- [68] Balzer, R. J., Vogt, H., Effect of Electrolyte Flow on the Bubble Coverage of Vertical Gas-Evolving Electrodes, *J Electrochem Soc*, 2003;150(1): 11-16. <https://doi.org/10.1149/1.1524185>.

- [69] Mazloomi, S. K., Sulaiman, N., Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency, *Renew Sust Energy Rev*, 2012;16(6): 4257–4263.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.052>.
- [70] Venczel, J., Über den Gasblasen bei elektrochemischen Prozessen, *Electrochim Acta*, 1970;15(12): 1909–1920. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(70\)85028-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(70)85028-9).
- [71] Janssen, L.J.J., Sillen, C.W.M.P., Barendrecht, E., van Stralen, S.J.D., Bubble behaviour during oxygen and hydrogen evolution at transparent electrodes in KOH solution, *Electrochim Acta*, 1984;29(5): 633–642.  
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87122-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87122-4).
- [72] Vogt, H., Balzer, R. J., The bubble coverage of gas-evolving electrodes in stagnant electrolytes, *Electrochim Acta*, 2005;50(10): 2073–2079.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.09.025>.
- [73] Weijs, M. P. M. G., Janssen, L. J. J., Visser, G. J., Ohmic resistance of solution in a vertical gas-evolving cell, *J Appl Electrochem*, 1997;27(4): 371–378.  
<https://doi.org/10.1023/A:1018449301423>.
- [74] Kienzlen, V., Haaf, D., Schnurnberger, W., Location of hydrogen gas evolution on perforated plate electrodes in zero gap cells, *Int J Hydrogen Energy*, 1994;19(9): 729–732. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)90235-6](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)90235-6).
- [75] Gilliam, R., Graydon, J., Kirk, D., Thorpe, S., A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures, *Int J Hydrogen Energy*, 2007;32(3): 359–364.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.062>.
- [76] Gileadi, E., *Physical electrochemistry: Fundamentals, techniques and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2015. ISBN: 978-3527319701.
- [77] Hu, C.-C., Wu, Y.-R., Bipolar performance of the electroplated iron–nickel deposits for water electrolysis, *Mater Chem Phys*, 2003;82(3): 588–596.  
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00316-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00316-X).
- [78] Martin, J., *Entwicklung von Eisen-Nickel-Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklung in der alkalischen Wasserelektrolyse*. Bachelorarbeit, Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik, TU Clausthal, 2016.
- [79] Schlesinger, M. and Paunovic, M., *Modern electroplating*, Wiley, Hoboken NJ, 2010. ISBN: 9780470167786.

- [80] Gabler, A., Müller, C. I., Rauscher, T., Köhring, M., Kieback, B., Röntzsch, L., Schade, W., Ultrashort pulse laser-structured nickel surfaces as hydrogen evolution electrodes for alkaline water electrolysis, *Int J Hydrogen Energy*, 2017;42(16): 10826–10833. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.006>.
- [81] Moussallem, I., Pinnow, S., Wagner, N., Turek, T., Development of high-performance silver-based gas-diffusion electrodes for chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes, *Chem Eng Process*, 2012;52: 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.11.003>.
- [82] Moussallem, I., Development of Gas Diffusion Electrodes for a New Energy Saving Chlor-Alkali Electrolysis Process. Dissertation, Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik, TU Clausthal, 2011.
- [83] Zhou, W. and Wang, Z. L., Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications, Springer, New York, 2007. ISBN: 978-0-387-39620-0.
- [84] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J Am Chem Soc*, 1938;60(2): 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [85] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S.W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl Chem*, 2015;87(9-10): 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [86] Lowell, S., Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density, Springer, Dordrecht, 2006. ISBN: 978-1-4020-2303-3.
- [87] Kenvin, J., Jagiello, J., Mitchell, S., Pérez-Ramírez, J., Unified method for the total pore volume and pore size distribution of hierarchical zeolites from argon adsorption and mercury intrusion, *Langmuir*, 2015;31(4): 1242–1247. <https://doi.org/10.1021/la504575s>.
- [88] Janssen, H., Safety-related studies on hydrogen production in high-pressure electrolyzers, *Int J Hydrogen Energy*, 2004;29(7): 759–770. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.08.014>.
- [89] Trasatti, S., Petrii, O. A., Real surface area measurements in electrochemistry, *J Electroanal Chem*, 1992;327: 353–376. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W).

- [90] Medway, S. L., Lucas, C. A., Kowal, A., Nichols, R. J., Johnson, D., In situ studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution, *J Electroanal Chem*, 2006;587(1): 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.11.013>.
- [91] Orazem, M. E. and Tribollet, B., *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley Blackwell, Hoboken, 2017. ISBN: 978-1118527399.
- [92] Trotochaud, L., Young, S. L., Ranney, J. K., Boettcher, S. W., Nickel–iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: the role of intentional and incidental iron incorporation, *J Am Chem Soc*, 2014;136(18): 6744–6753. <https://doi.org/10.1021/ja502379c>.
- [93] Klaus, S., Cai, Y., Louie, M. W., Trotochaud, L., Bell, A. T., Effects of Fe electrolyte impurities on Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH structure and oxygen evolution activity, *J Phys Chem C*, 2015;119(13): 7243–7254. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00105>.
- [94] Corrigan, D. A., The catalysis of the oxygen evolution reaction by iron impurities in thin film nickel oxide electrodes, *J Electrochem Soc*, 1987;134(2): 377–384. <https://doi.org/10.1149/1.2100463>.
- [95] Görlin, M., Chernev, P., Ferreira de Araújo, J., Reier, T., Dresp, S., Paul, B., Krähnert, R., Dau, H., Strasser, P., Oxygen evolution reaction dynamics, faradaic charge efficiency, and the active metal redox states of Ni-Fe oxide water splitting electrocatalysts, *J Am Chem Soc*, 2016;138(17): 5603–5614. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00332>.
- [96] Deng, X., Öztürk, S., Weidenthaler, C., Tüysüz, H., Iron-induced activation of ordered mesoporous nickel cobalt oxide electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017;9(25): 21225–21233. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02571>.
- [97] Torabinejad, V., Aliofkhazraei, M., Assareh, S., Allahyarzadeh, M. H., Rouhaghdam, A. S., Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—a review, *J Alloys Compd*, 2017;691: 841–859. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.329>.
- [98] Smith, M. J., Lin, Y.-T., Sher, M.-J., Winkler, M. T., Mazur, E., Gradečak, S., Pressure-induced phase transformations during femtosecond-laser doping of silicon, *J Appl Phys*, 2011;110(053524): 1–8. <https://doi.org/10.1063/1.3633528>.
- [99] Gnilitzkiy, I., Derrien, T. J.-Y., Levy, Y., Bulgakova, N. M., Mocek, T., Orazi, L., High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic

- surface structures: physical origin of regularity, *Sci Rep*, 2017;7(8485): 1–11.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-08788-z>.
- [100] Bonse, J., Krüger, J., Höhm, S., Rosenfeld, A., Femtosecond laser-induced periodic surface structures, *J Laser Appl*, 2012;24(042006): 1–7.  
<https://doi.org/10.2351/1.4712658>.
- [101] Zou, S., Burke, M. S., Kast, M. G., Fan, J., Danilovic, N., Boettcher, S. W., Fe (oxy)hydroxide oxygen evolution reaction electrocatalysis: intrinsic activity and the roles of electrical conductivity, substrate, and dissolution, *Chem Mater*, 2015;27(23): 8011–8020. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03404>.
- [102] Fabbri, E., Habereder, A., Waltar, K., Kötz, R., Schmidt, T. J., Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction, *Catal Sci Technol*, 2014;4(11): 3800–3821.  
<https://doi.org/10.1039/C4CY00669K>.
- [103] Franzen, D., Ellendorff, B., Paulisch, M. C., Hilger, A., Osenberg, M., Manke, I., Turek, T., Influence of binder content in silver-based gas diffusion electrodes on pore system and electrochemical performance, *J Appl Electrochem*, 2019;26(2): 73–81. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01311-4>.
- [104] Qian, J., Entwicklung von Gasdiffusionselektroden für die Sauerstoffentwicklung in der alkalischen Wasserelektrolyse. Bachelorarbeit, Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik, TU Clausthal, 2018.

## A Theorie

Tabelle A. 1: Gleichgewichtsspannung ( $U_{\text{rev}}^0$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration nach Bratsch [59] und Balej [60,61]

Temperatur °C	$U_{\text{rev}}(T)$ V	$U_{\text{rev}}(T,c)$ vs. RHE 31 Gew.-% KOH V	$U_{\text{rev}}(T,c)$ vs. RHE 32 Gew.-% KOH V	$U_{\text{rev}}(T,c)$ vs. RHE 32,5 Gew.-% KOH V	$U_{\text{rev}}(T,c)$ vs. RHE 33 Gew.-% KOH V
20	1,2335	1,2409	1,2414	1,2417	1,2419
25	1,2291	1,2365	1,2370	1,2373	1,2375
30	1,2251	1,2324	1,2330	1,2332	1,2335
40	1,2181	1,2254	1,2260	1,2262	1,2265
50	1,2127	1,2199	1,2204	1,2207	1,2209
60	1,2087	1,2156	1,2162	1,2165	1,2167
70	1,2062	1,2127	1,2132	1,2135	1,2138
80	1,2053	1,2108	1,2114	1,2117	1,2120
90	1,2058	1,2097	1,2104	1,2108	1,2111

## B Herstellungsparameter der Elektroden

Tabelle B. 1: Elektroden Eigenschaften der Ni-NiFe-Beschichtungen

Elektrode	Maschenweite mm	Draht-Durchmesser mm	Dicke (kalandriert) mm	Reinheit Ni Gew.-%	Abscheidezeit min	Abgeschiedene Ni/Fe Masse mg cm <sup>-2</sup>	EDS Nickel-Anteil norm. Gew.-%	EDS Eisen-Anteil norm. Gew.-%
Verwendet in Kapitel 6.2.2, Makrostrukturierung von Elektroden mittels Maschenweitenvariation								
Ni-NiFe1	1,06	0,18	0,2	99,6	30	5,9	37	63
Ni-NiFe05	0,5	0,14	0,2	99,2	30	6,0	36	64
Ni-NiFe008	0,08	0,063	--	99,2	30	5,5	70	30
Ni-NiFe05*	0,5	0,14	0,2	99,2	30	6,1	59	41
Verwendet in Kapitel 6.3.2, Mikro- und Nanostrukturierung mittels Laserablation								
Ni-NiFe05	0,5	0,14	0,2	99,2	120	9,7	81	19
Ni-NiFe05*	0,5	0,14	0,2	99,2	30	5,5	-	-
Verwendet in Kapitel 6.4.2, GDE mit strukturiertem Porensystem								
Ni-NiFe05*	0,5	0,14	0,2	99,2	30	6,1	59	41
Hinweis: Die Nickelnetze wurden von der Firma Haver&Boecker bezogen. *Verwendung als Kathode in Vollzellenversu								
Elektrode	Poren-Durchmesser mm	Stegbreite mm	Dicke mm	Reinheit Ni Gew.-%	Abscheidezeit min	Abgeschiedene Ni/Fe Masse mg cm <sup>-2</sup>	EDS Nickel-Anteil norm. Gew.-%	EDS Eisen-Anteil norm. Gew.-%
Verwendet in Kapitel 6.4.2, GDE mit strukturiertem Porensystem								
Ni-NiFeSchaum	~0,06 – 0,300	0,05 – 0,1	0,32	99,5	30	1,8	87	13
Hinweis: Der Nickelschaum (RCM-Ni4753.003) wurde von der Firma Recemat BV bezogen.								

## Anhang

Tabelle B. 2: Elektrodeneigenschaften von Ni-NiFe- und NiLFe-Beschichtungen [22]

Elektrode	Abscheidezeit / min	Eisenmasse / $\text{mg cm}^{-2}$	Eisenschichtdicke / $\mu\text{m}$	Legierung nach Laserablation	
				Nickel-Anteil norm. Gew.-%	Eisen-Anteil norm. Gew.-%
NiLFe(99/01)	4	3,6	$2,2 \pm 0,7$	$99 \pm 2,6$	$1 \pm 0,2$
NiLFe(94/06)	14	8,9	$8,3 \pm 1,0$	$94 \pm 2,5$	$6 \pm 0,2$
NiLFe(84/16)	25	11,2	$16,6 \pm 1,5$	$84 \pm 2,2$	$16 \pm 0,5$
NiLFe(70/30)	35	16,8	$24,8 \pm 4,2$	$70 \pm 2,1$	$30 \pm 0,5$
NiLFe(61/39) <sup>(1)</sup>	45	22,0	$30,9 \pm 1,8$	$39 \pm 2,0$	$61 \pm 1,0$
Ni-NiFe(81/19)	120	$9,7^{(2)}$	$5,5 \pm 2,2$	$81 \pm 2,0$	$19 \pm 0,5$
NiLFe(79/21) <sup>(3)</sup>	25	12,4	$15,7 \pm 1,6$	$79 \pm 3,2$	$21 \pm 3,4$

<sup>(1)</sup>Probe wurde für Querschnittsaufnahmen verwendet. <sup>(2)</sup>Abgeschiedene Masse von Nickel und Eisen.

<sup>(3)</sup>Vollzellenversuch

Tabelle B. 3: Sinterprogramm für NiFeGDE-Herstellung [82]

Sinterprogramm	Zeit min	Temperatur °C	Aufheizrate $\text{C}^\circ\text{min}^{-1}$
T1	0 – 66 ( $\Delta 66$ )	20 – 200	2,7
T2	66 – 81 ( $\Delta 15$ )	200	0 (halten)
T3	81 – 98 ( $\Delta 17$ )	200 – 250	3,0
T4	98 – 113 ( $\Delta 15$ )	250	0 (halten)
T5	113 – 130 ( $\Delta 17$ )	300	3,0
T6	130 – 147 ( $\Delta 15$ )	300	0 (halten)
T7	147 – 157 ( $\Delta 10$ )	300 – 330	3,0
T8 (Halten)	157 – 172 ( $\Delta 15$ )	330	0
T9 (Abkühlen)	172 – 472 ( $\sim \Delta 300$ )	330 – 20	-

## Anhang

Tabelle B. 4: Elektrodeneigenschaften von NiFeGDE und NiGDE

Elektrode	Nickel*	Fe(II)- acetat	Ni/Fe Beladung	Elektroden- dicke	Verwendung
	Gew.-%	Gew.-%	mg cm <sup>-2</sup>	µm	
NiGDE#1	94	0	79,1	394	Halbzellenmessung
NiGDE#2	94	0	80,6	388	Analyse**
NiGDE#3	94	0	76,0	377	Analyse**
NiGDE#4	94	0	76,6	358	--
NiFeGDE1#1	91	3	82,3	373	Analyse**
NiFeGDE1#2	91	3	74,5	356	Halbzellenmessung
NiFeGDE1#3	91	3	73,7	358	Analyse**
NiFeGDE1#4	91	3	74,4	351	Halbzellenmessung
NiFeGDE2#1	88	6	75,1	349	Analyse**
NiFeGDE2#2	88	6	75,2	351	Halbzellenmessung
NiFeGDE2#3	88	6	75,5	338	Vollzellenmessung

\*Die GDE bestehen aus 3 Gew.-% PTFE und 3 Gew.-% Methylzellulose sowie einem variablen Anteil aus Nickel und Fe(II)-acetat. \*\*Die Analysen umfassen die Untersuchungsmethoden: REM-, EDS-, BET-, Porometer- und Hg-Porosimetrie-Messungen.

## C Konstruktion und Aufbau Halb- und Vollzelle

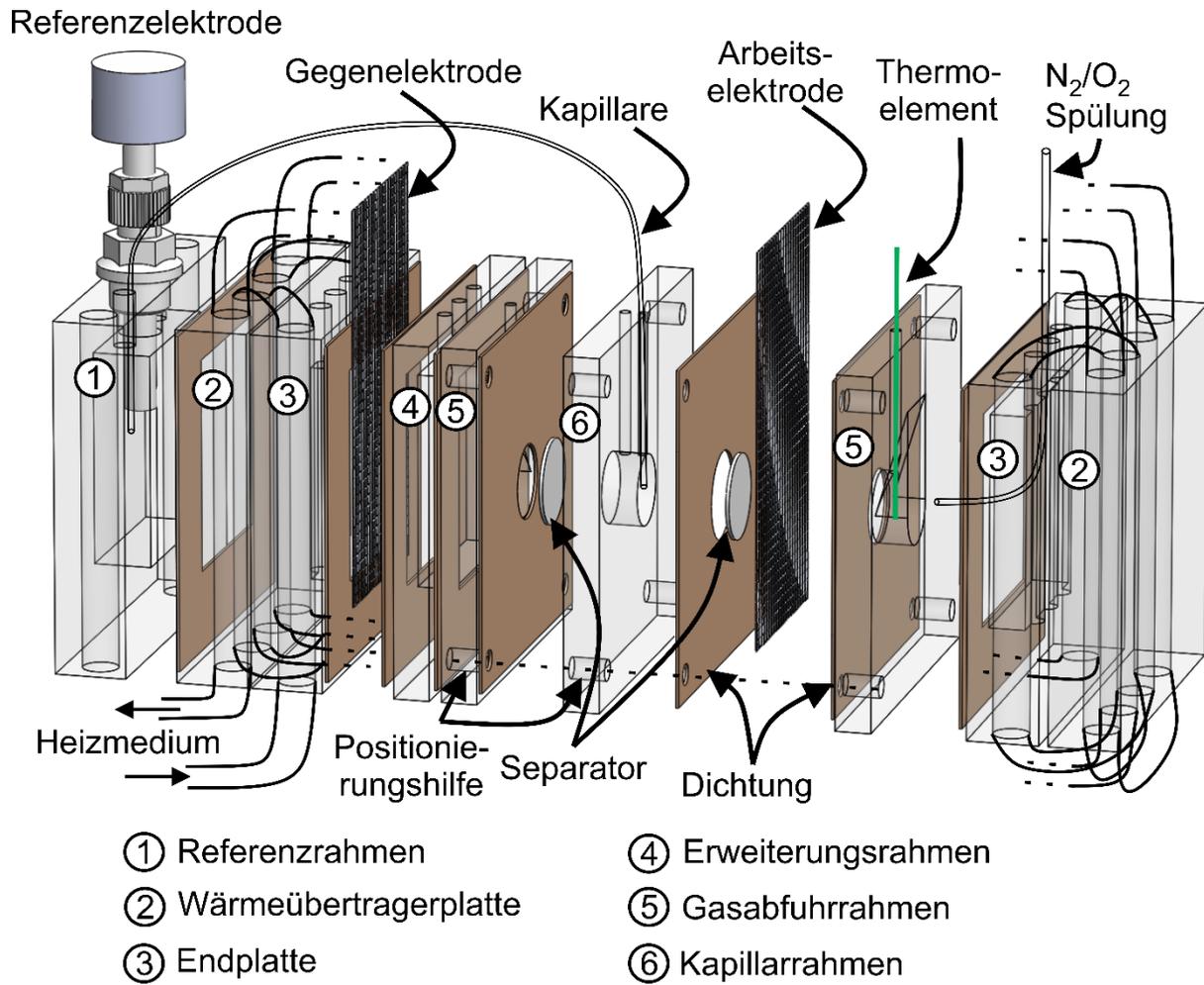


Abbildung C. 1: Explosionsdarstellung der Halbzelle

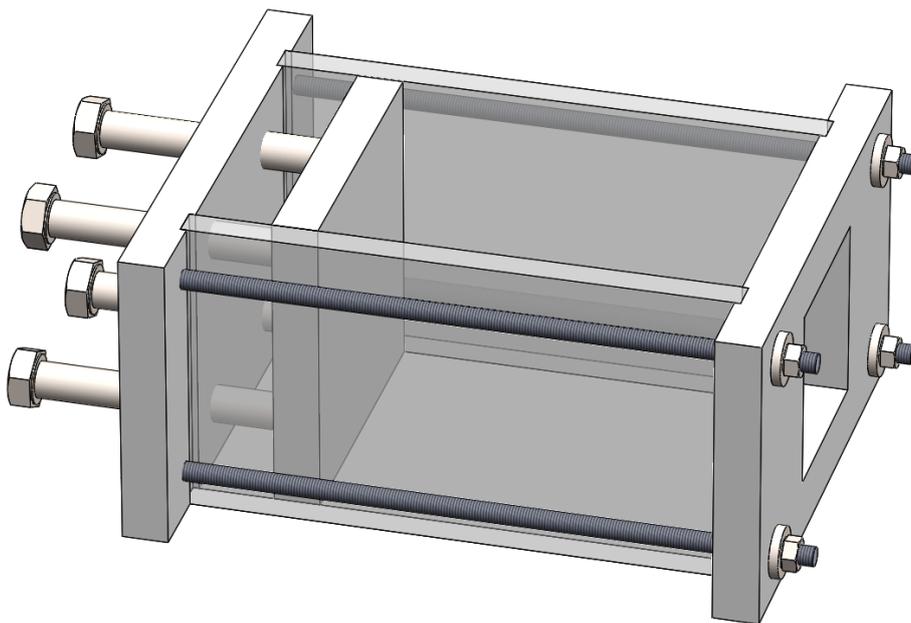


Abbildung C. 2: Explosionsdarstellung des Schraubstockes Halbzelle

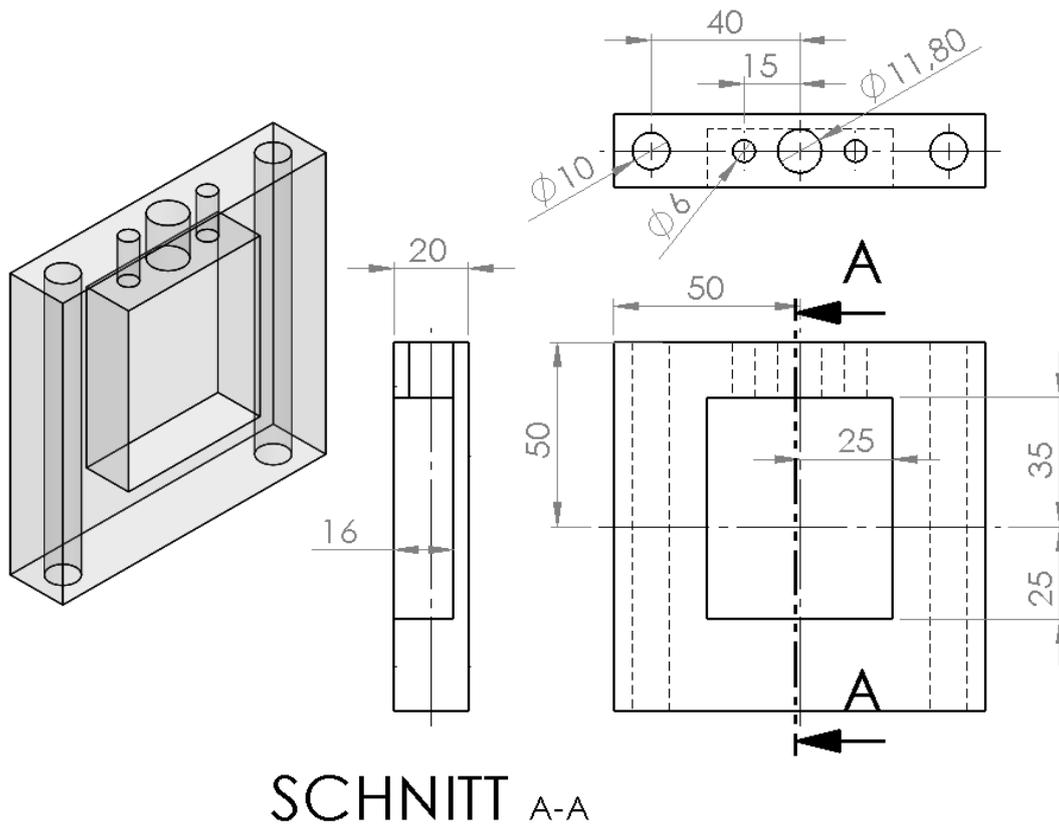


Abbildung C. 3: Technische Zeichnung des Referenzrahmens, Material: PMMA

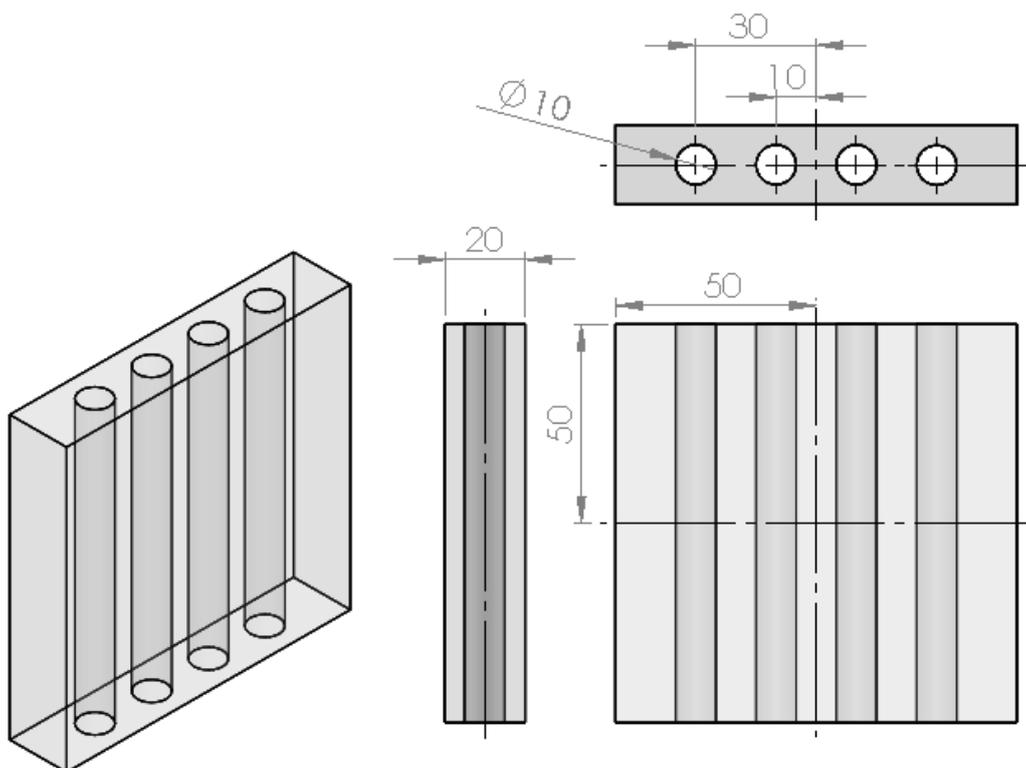


Abbildung C. 4: Technische Zeichnung der Wärmeüberträgerplatte, Material: PMMA

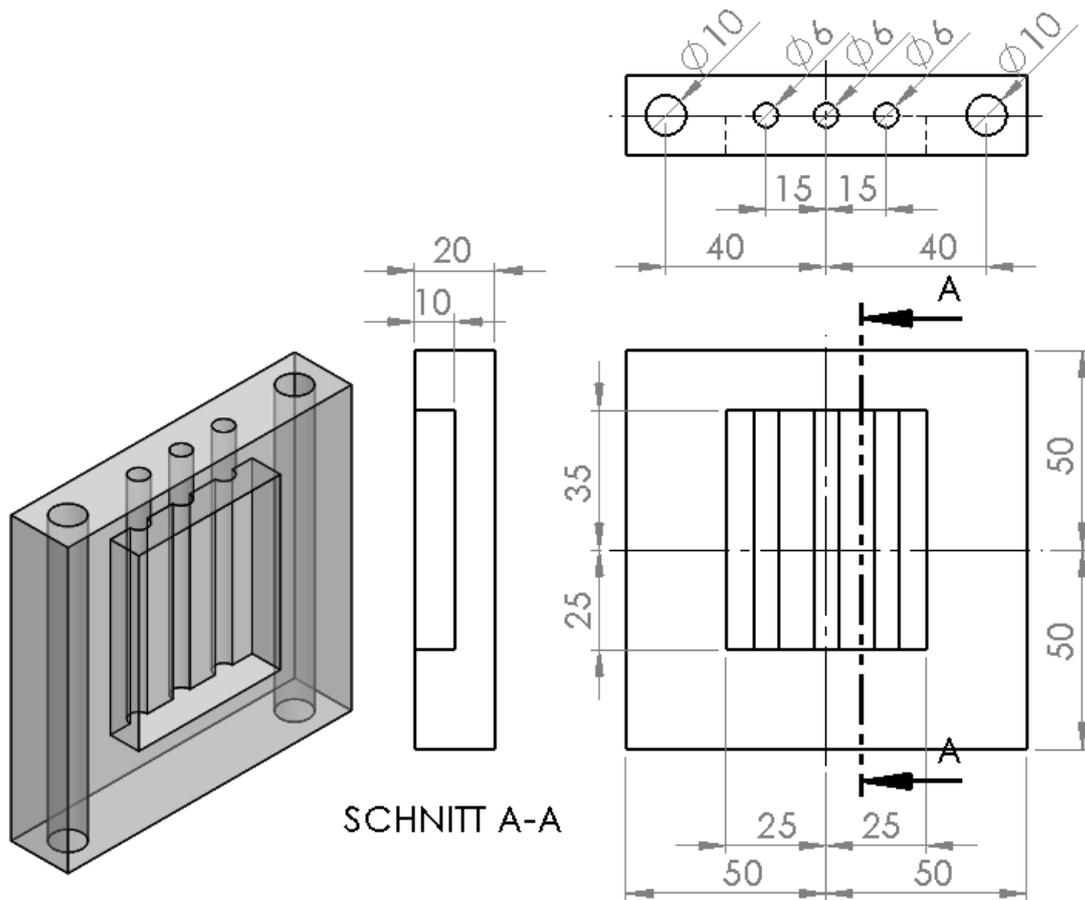


Abbildung C. 5: Technische Zeichnung der Endplatte, Material: PMMA

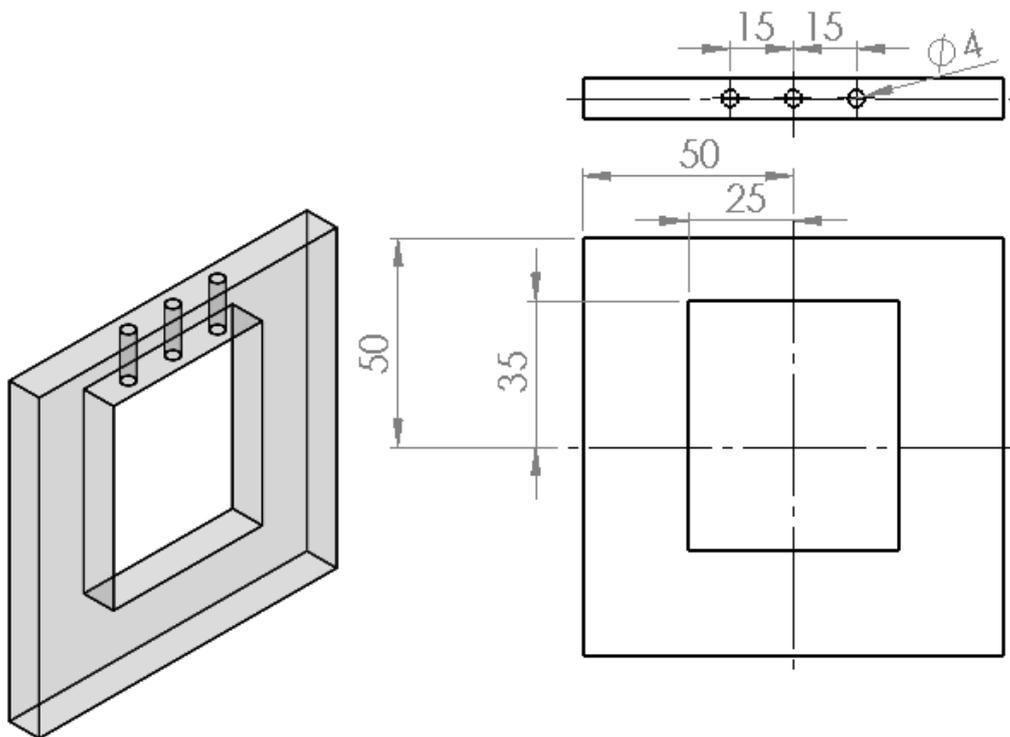


Abbildung C. 6: Technische Zeichnung des Elektrolytrahmens, Material: PMMA

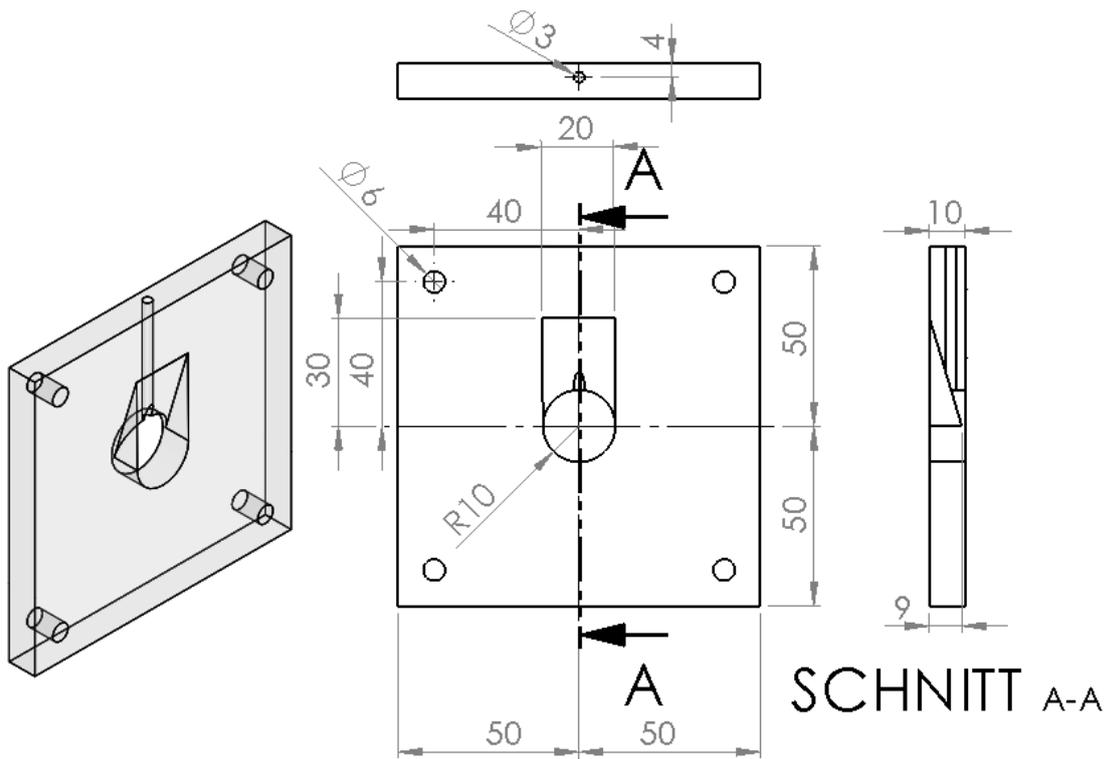


Abbildung C. 7: Technische Zeichnung des Gasabfuhrrahmens, Material: PMMA

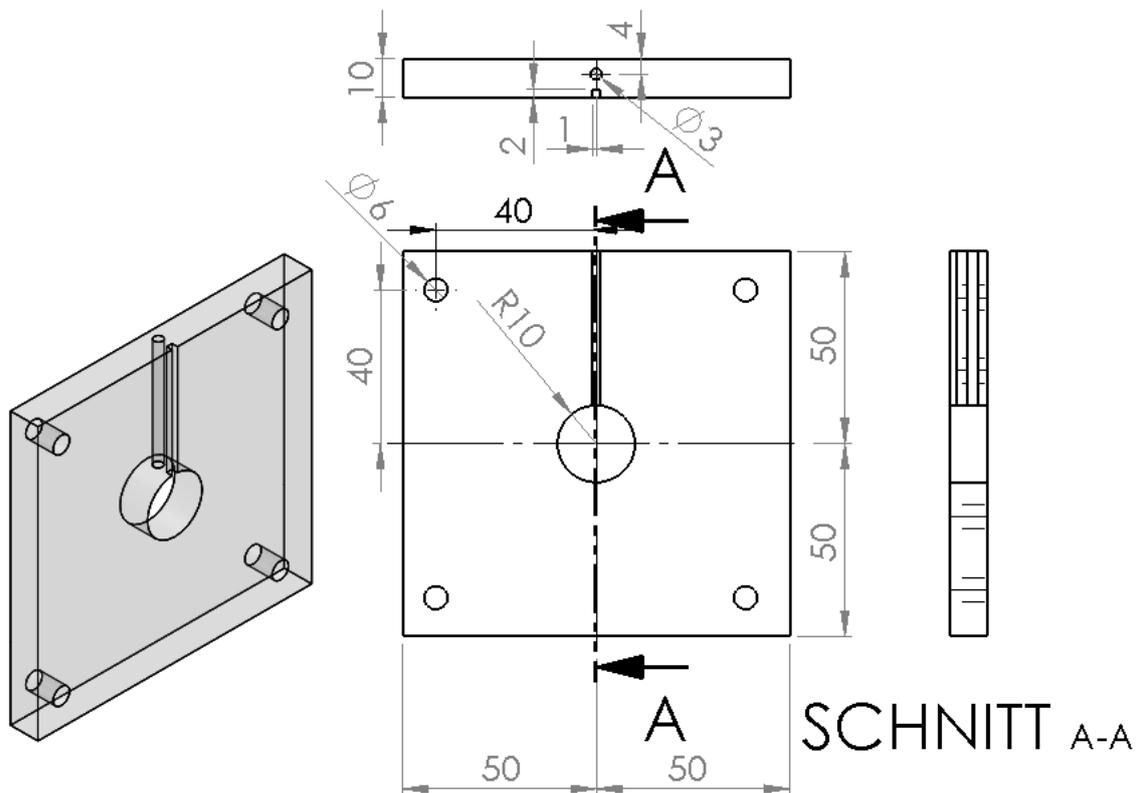


Abbildung C. 8: Technische Zeichnung des Kapillarrahmens, Material: PMMA

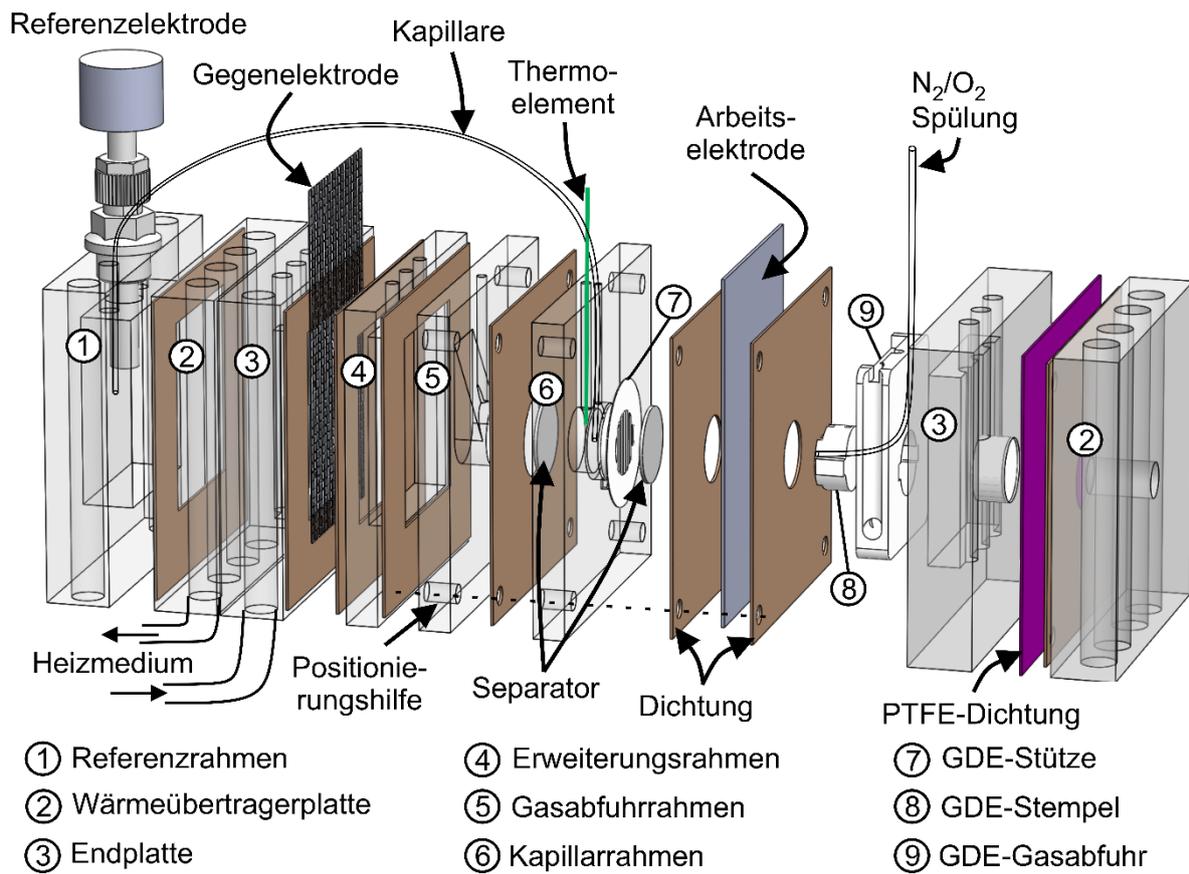


Abbildung C. 9: Explosionsdarstellung der GDE-Halbzelle

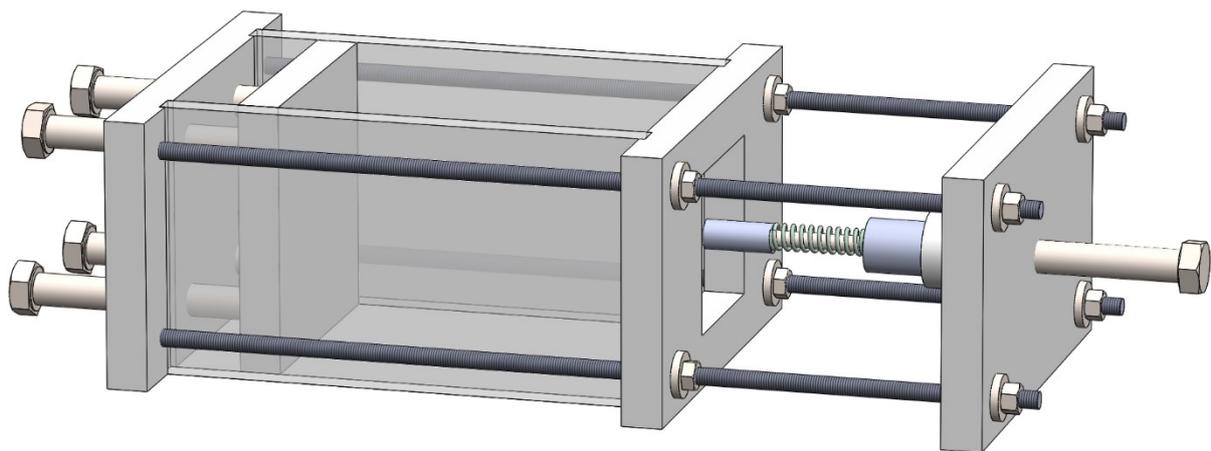


Abbildung C. 10: Explosionsdarstellung des Schraubstockes der GDE-Halbzelle

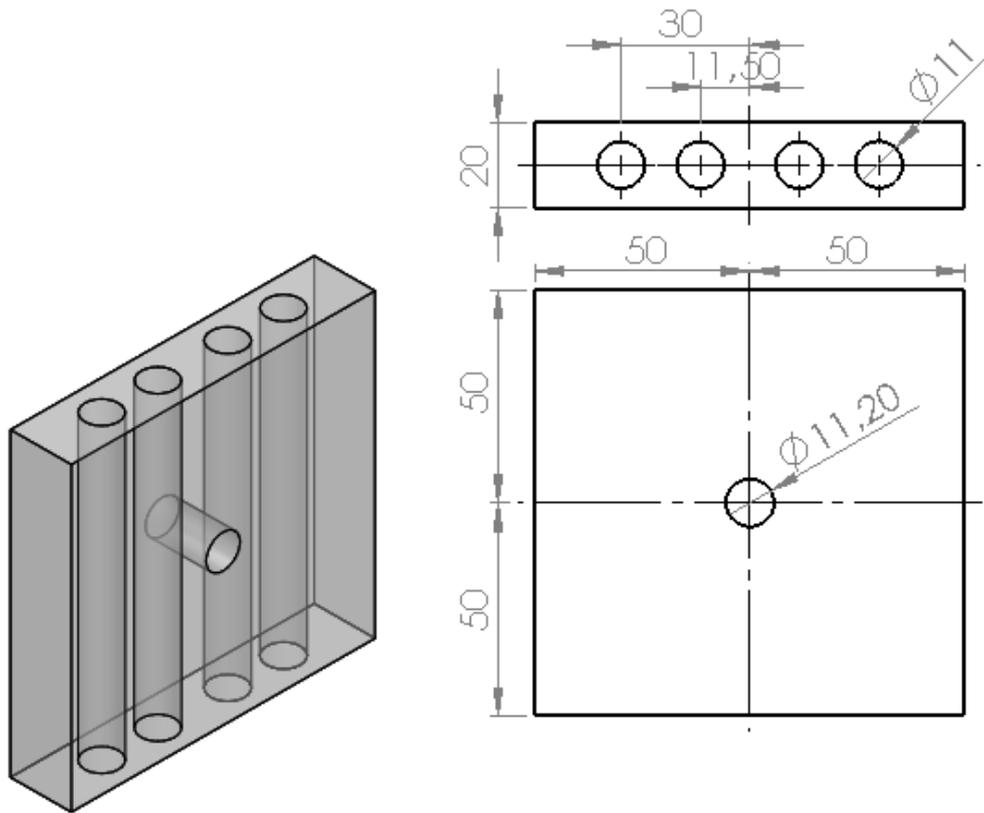


Abbildung C. 11: Technische Zeichnung der Wärmeübertragerplatte (GDE), Material: PMMA

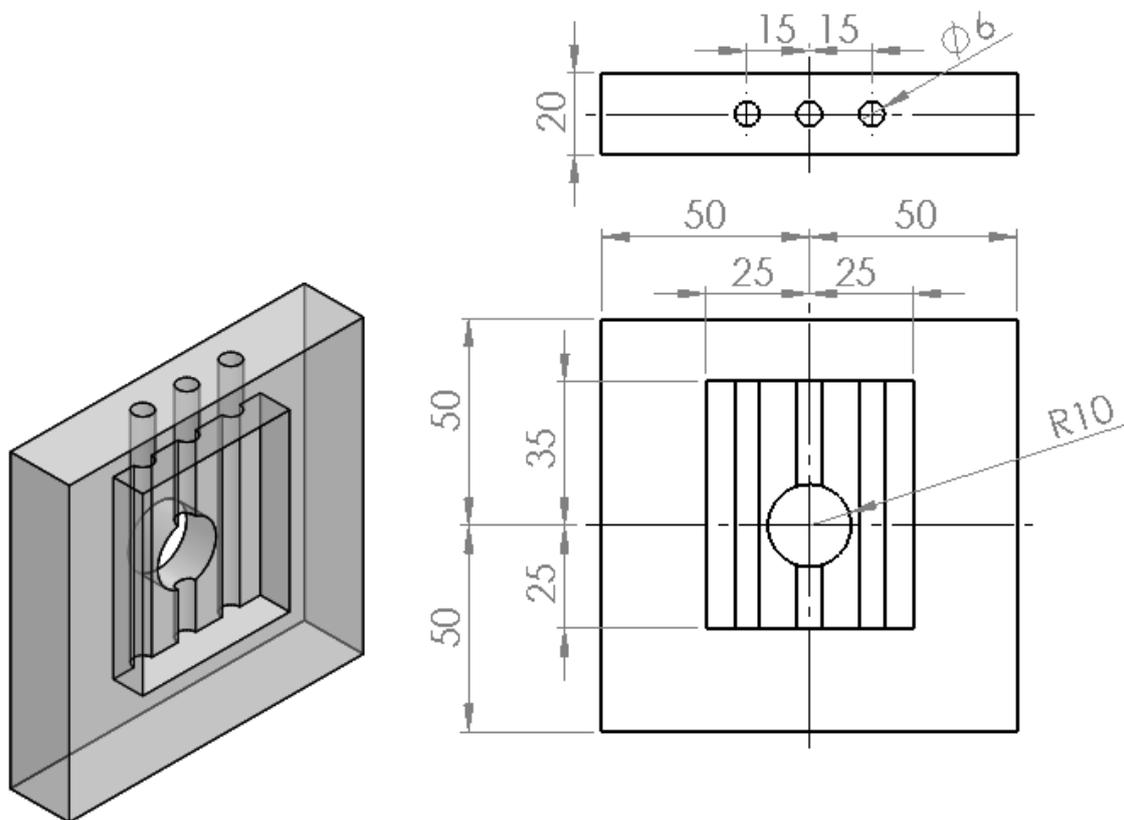


Abbildung C. 12: Technische Zeichnung der Endplatte (GDE), Material: PMMA

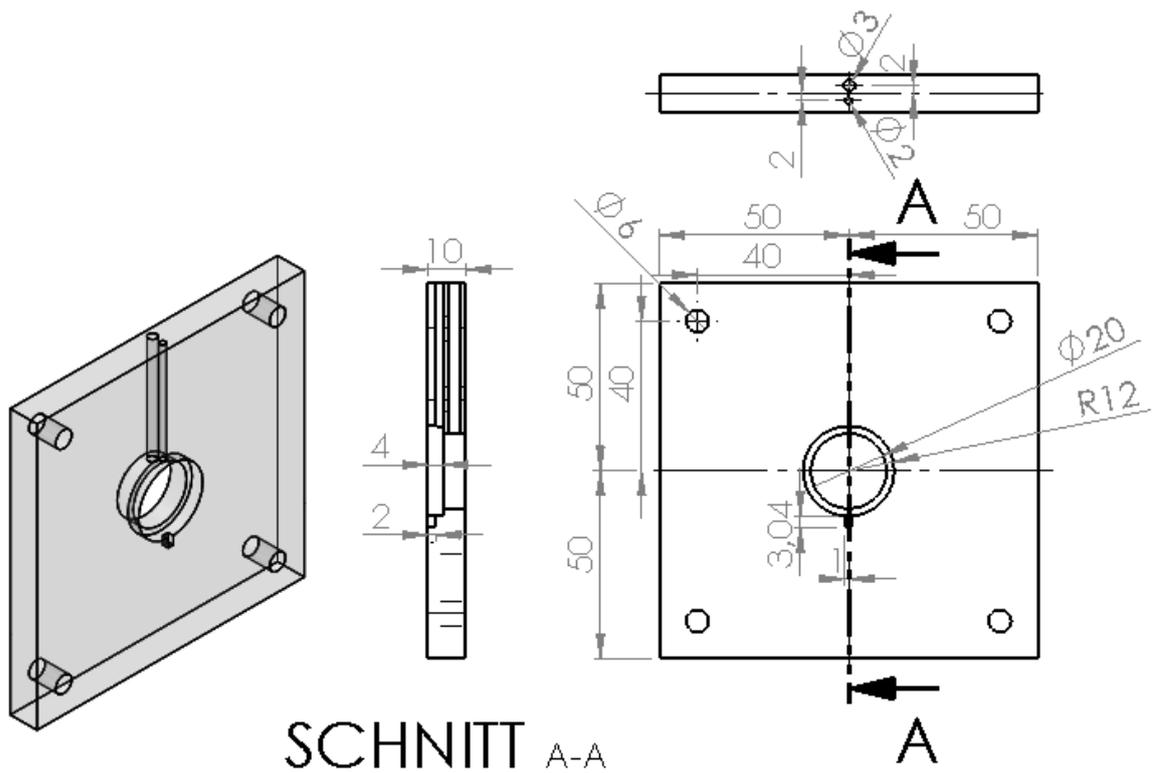


Abbildung C. 13: Technische Zeichnung des Kapillarrahmens (GDE), Material: PMMA

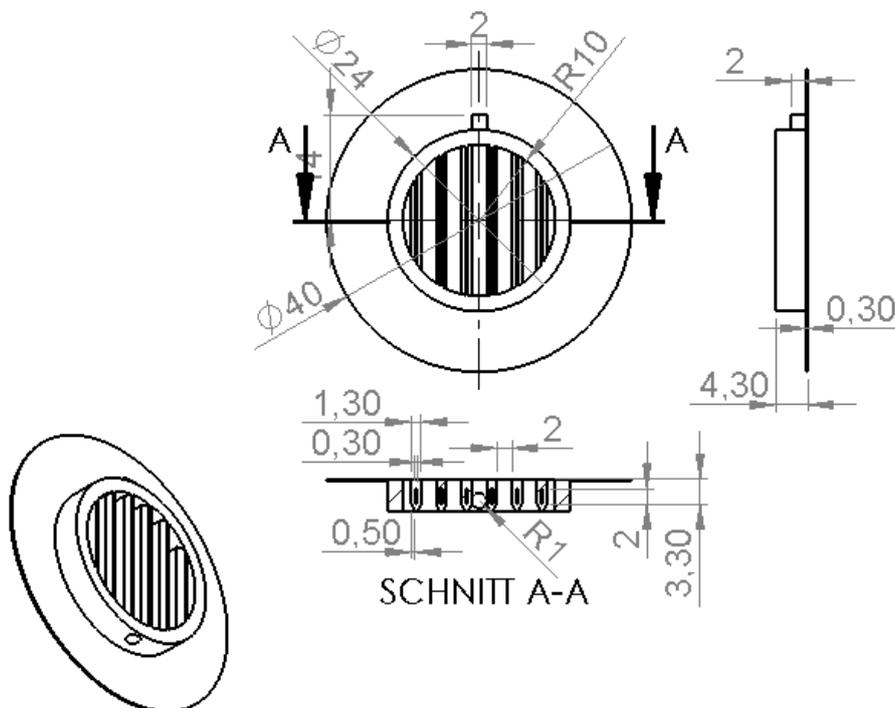


Abbildung C. 14: Technische Zeichnung der GDE-Halbzelle: Stütze [104], Herstellung mittels 3D-Druck, Material: Polypropylen (PP), Filament 55950, 1,75 mm, transparent, Verbatim

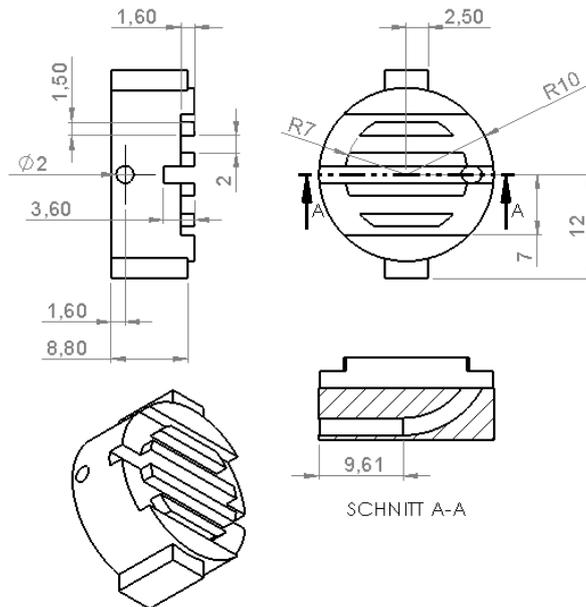


Abbildung C. 15: Technische Zeichnung GDE-Halbzelle: Stempel [104] , Herstellung mittels 3D-Druck, Material: Polypropylen (PP), Filament 55950, 1,75 mm, transparent, Verbatim

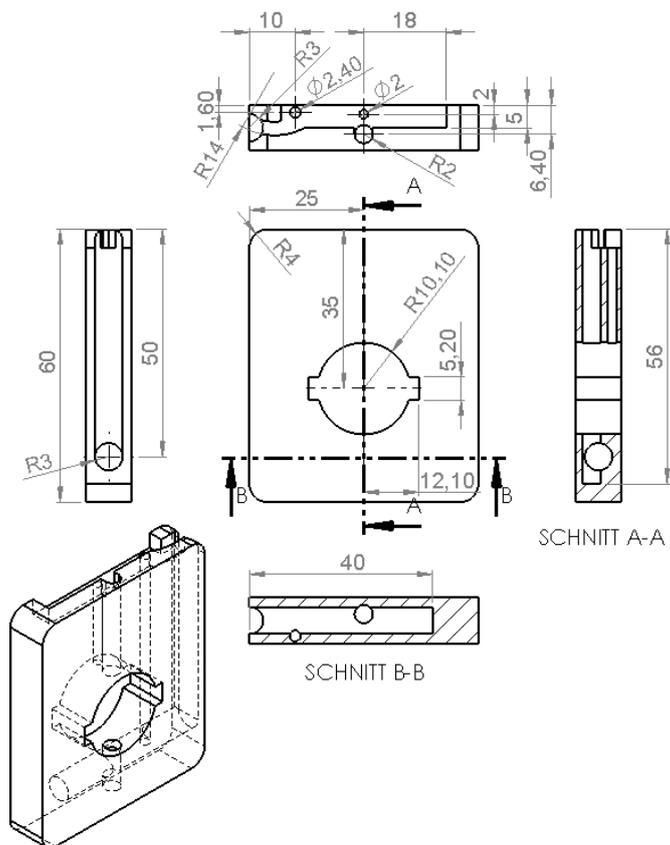


Abbildung C. 16: Technische Zeichnung GDE-Halbzelle: Gasabfuhrrahmen [104], Herstellung mittels 3D-Druck, Material: Polypropylen (PP), Filament 55950, 1,75 mm, transparent, Verbatim

## Anhang

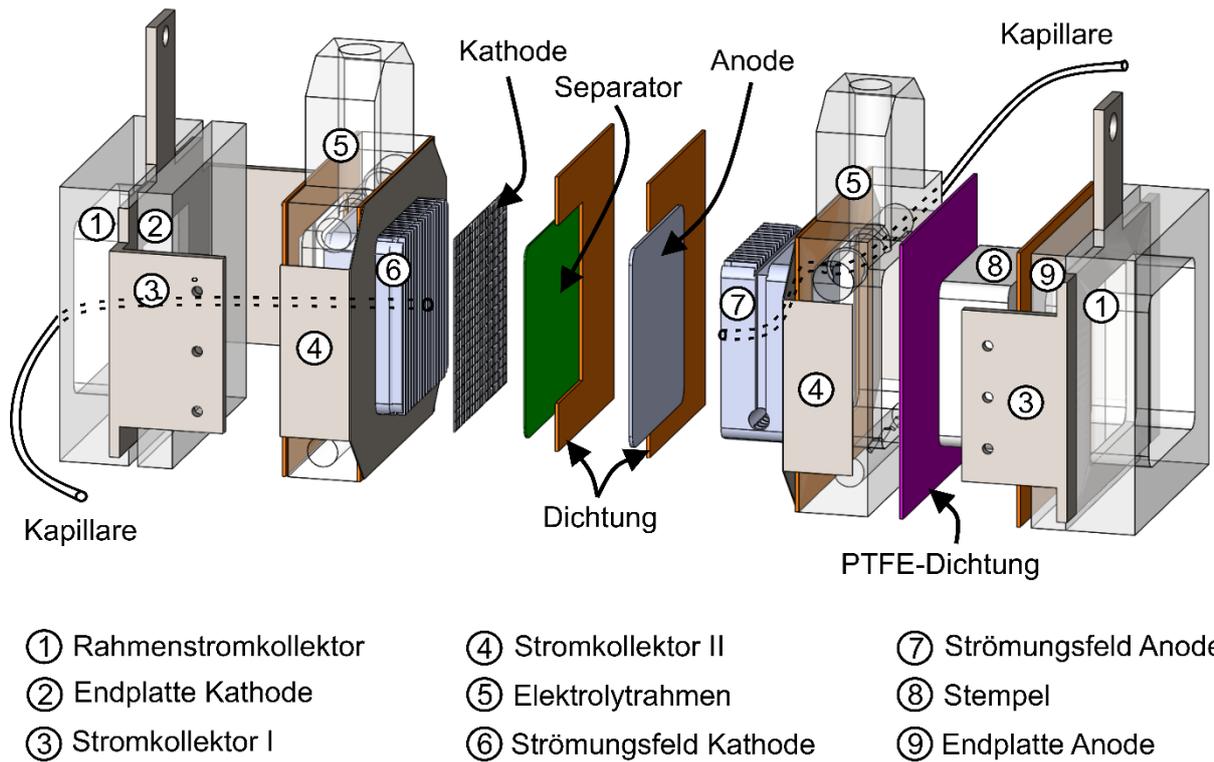


Abbildung C. 17: Explosionsdarstellung der Vollzelle / Vollzelle (GDE)

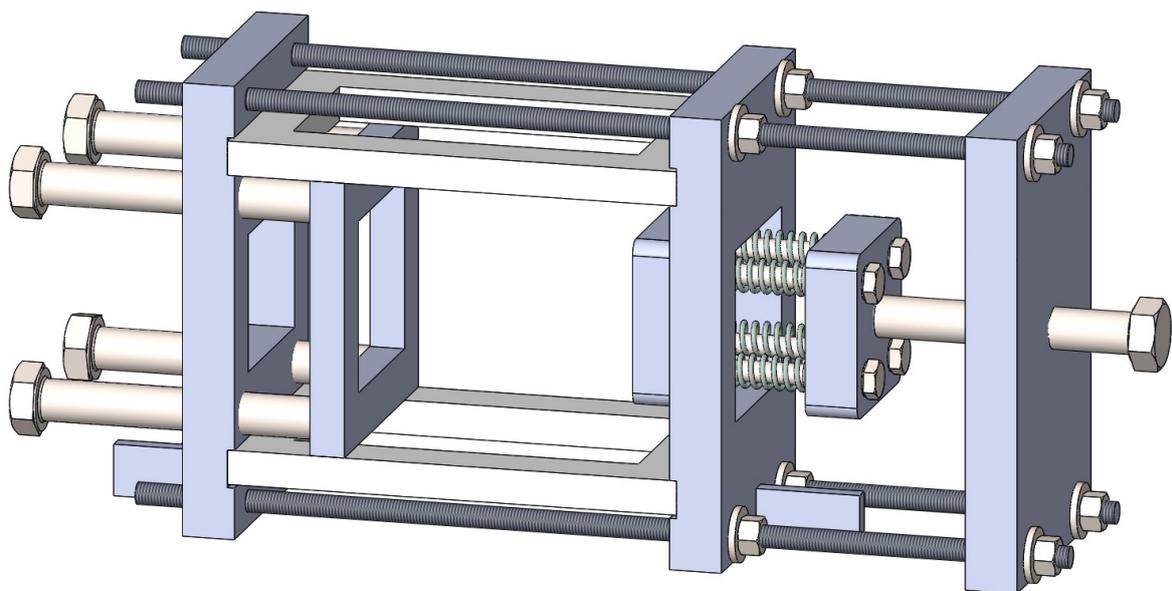


Abbildung C. 18: Explosionsdarstellung des Schraubstockes Vollzelle / Vollzelle (GDE)

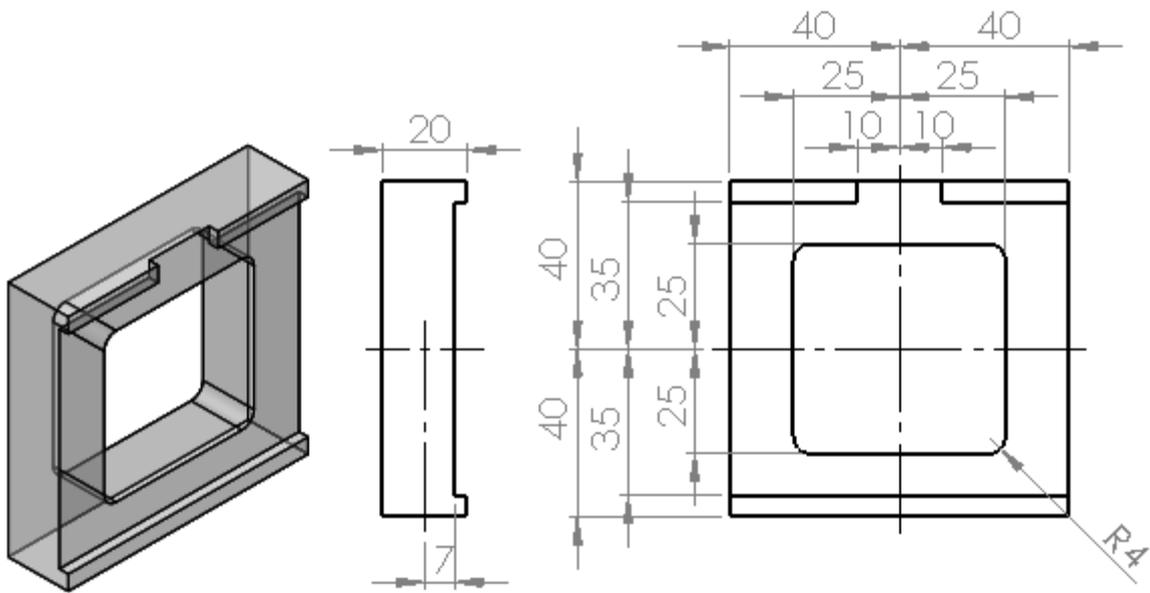


Abbildung C. 19: Technische Zeichnung des Stromkollektorrahmens, Material: PMMA

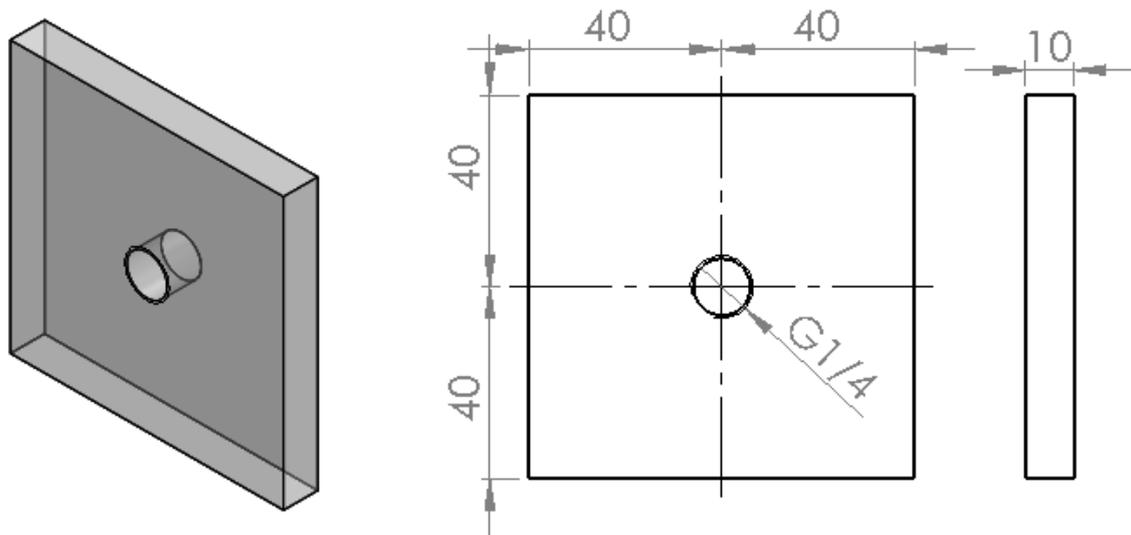


Abbildung C. 20: Technische Zeichnung des Endrahmens (Kathode), Material: PMMA

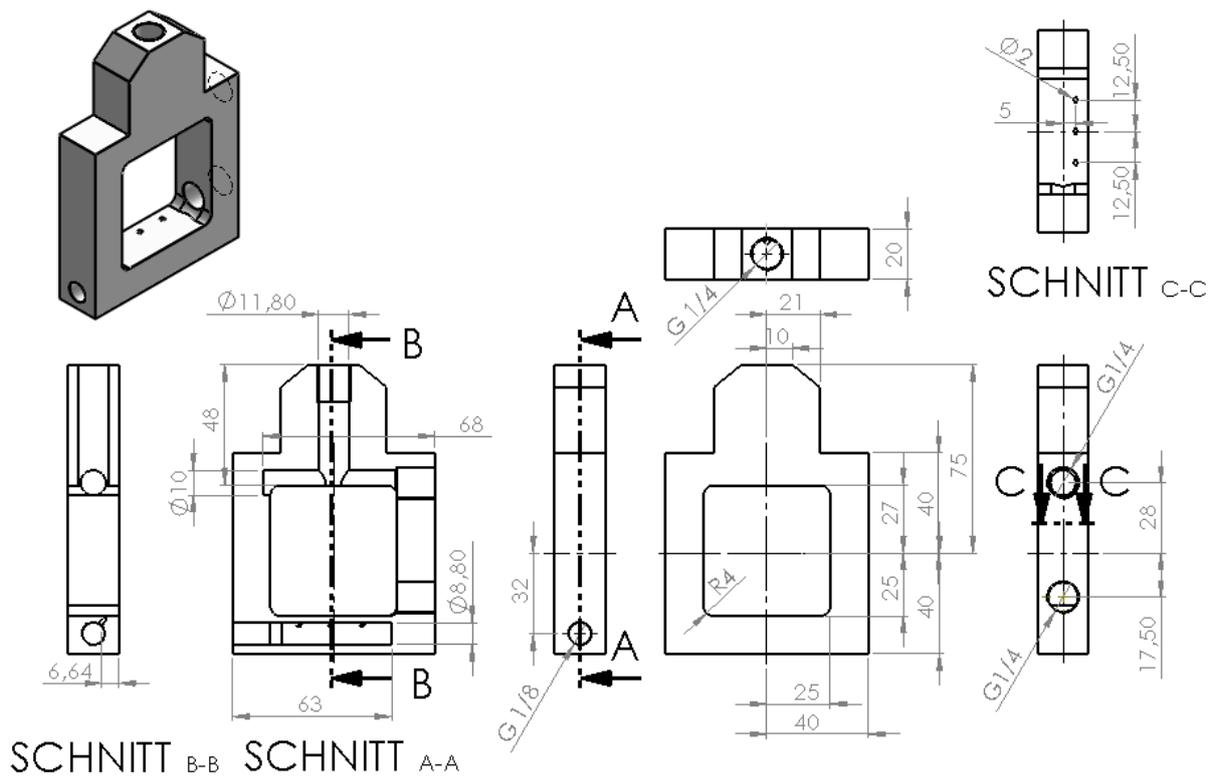


Abbildung C. 21: Technische Zeichnung des Zellrahmens, Material: PMMA

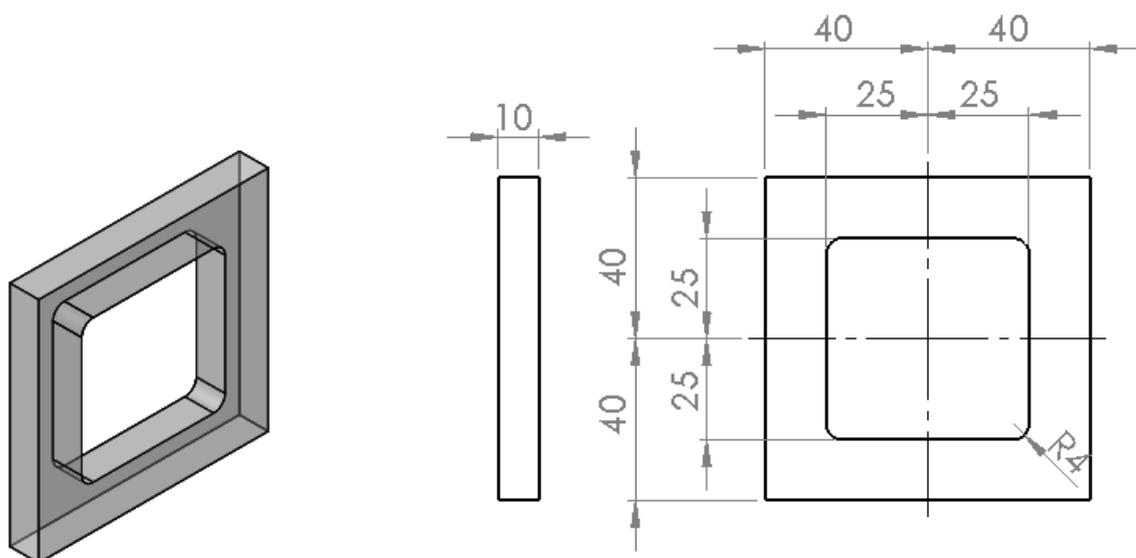


Abbildung C. 22: Technische Zeichnung des Endrahmens (Anode), Material: PMMA

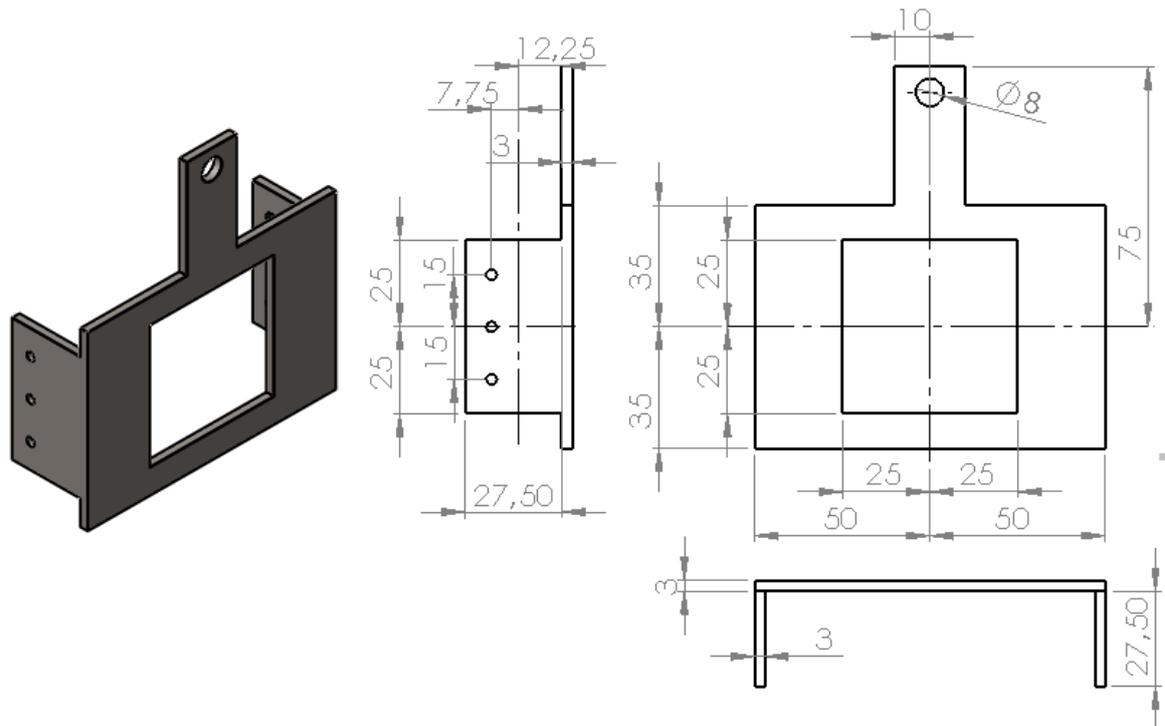


Abbildung C. 23: Technische Zeichnung des Stromkollektors (I), Material: 1.4301

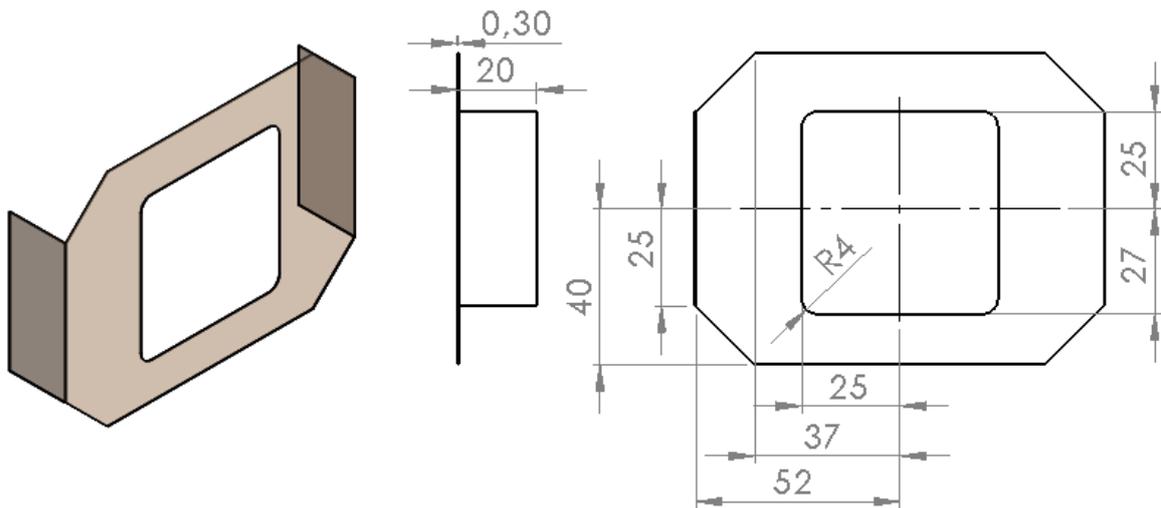


Abbildung C. 24: Technische Zeichnung des Stromkollektors (II), Material 0,3 mm Nickelblech

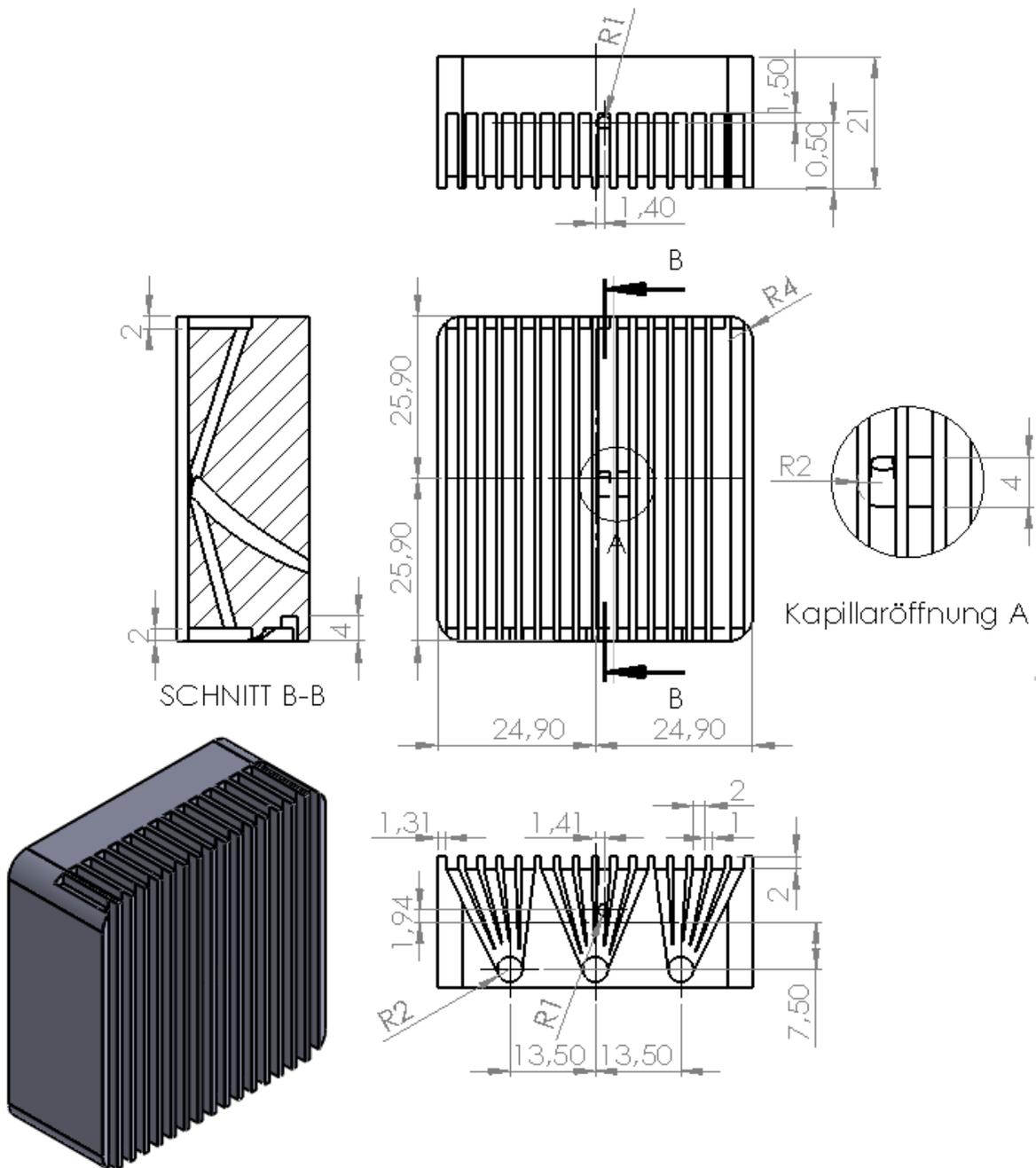


Abbildung C. 25: Technische Zeichnung des Strömungsfeldes (Kathode), Herstellung mittels 3D-Druck, Material: Polypropylen (PP), Filament 55950, 1,75 mm, transparent, Verbatim

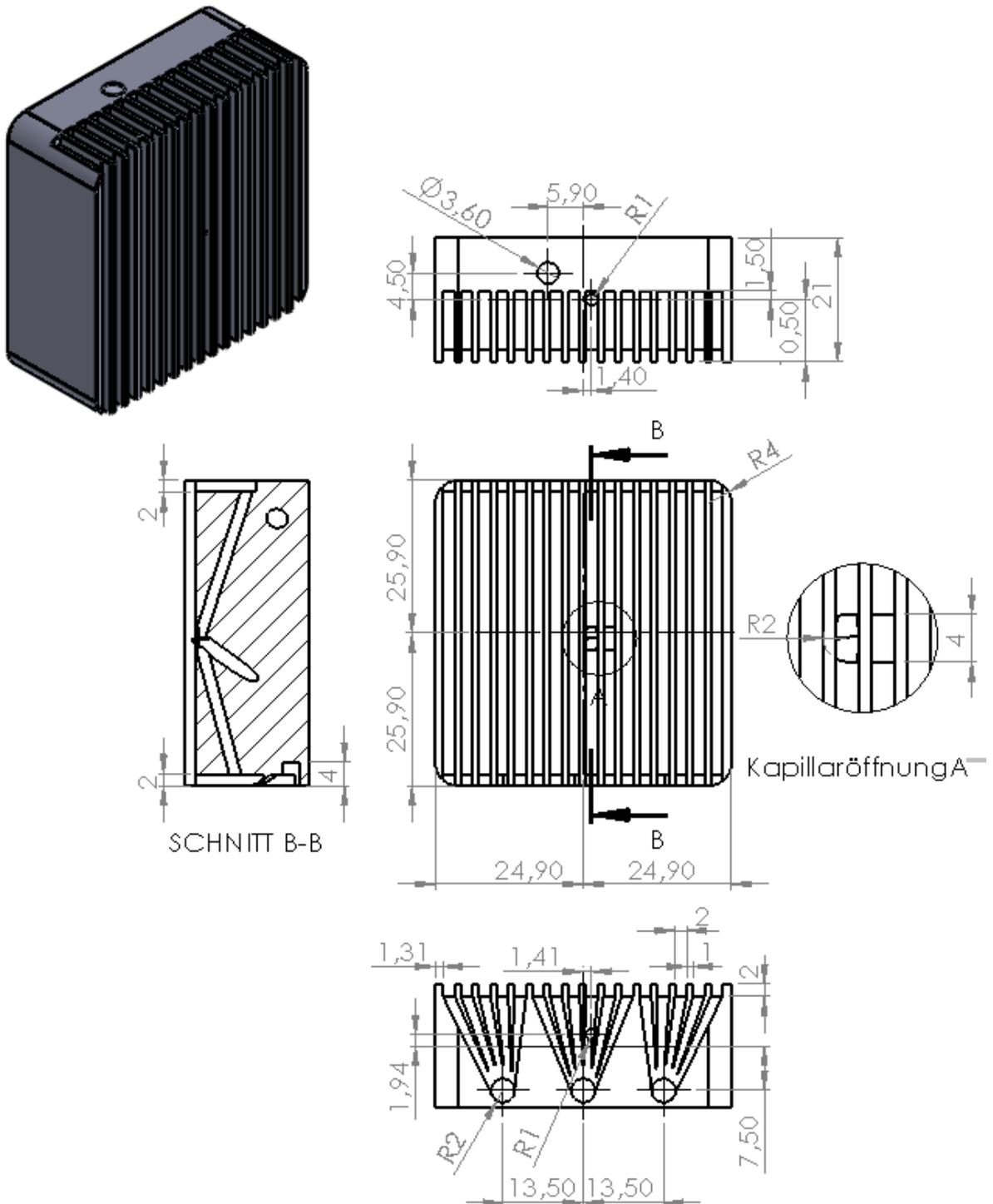


Abbildung C. 26: Technische Zeichnung des Strömungsfeldes (Anode), Herstellung mittels 3D-Druck, Material: Polypropylen (PP), Filament 55950, 1,75 mm, transparent, Verbatim

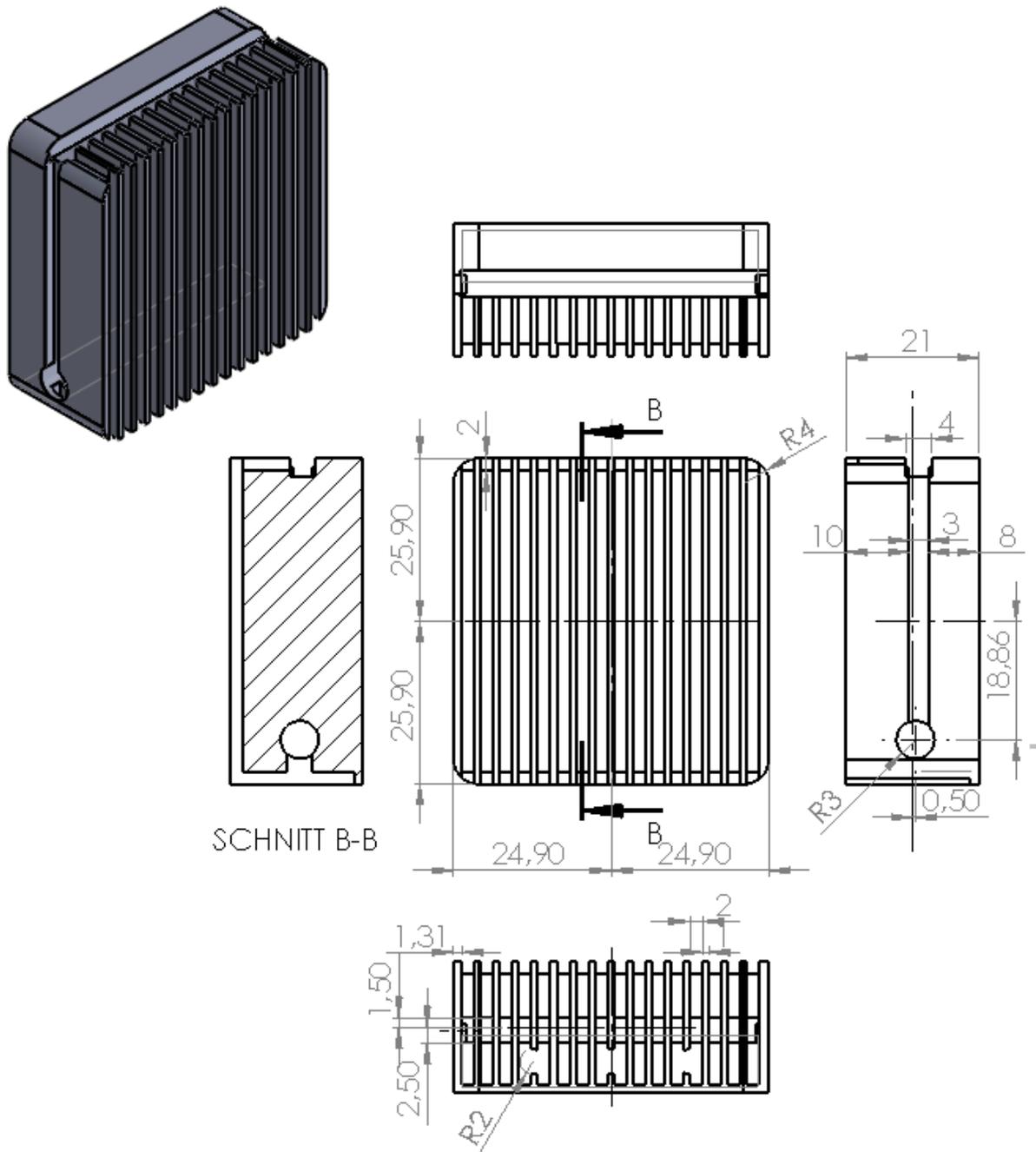
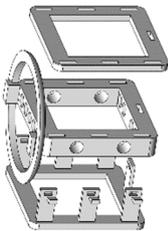
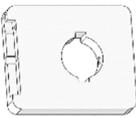
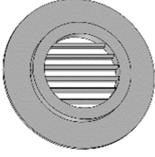


Abbildung C. 27: Technische Zeichnung des Strömungsfeldes (Anode, GDE), Herstellung mittels 3D-Druck, Material: Polypropylen (PP), Filament 55950, 1,75 mm, transparent, Verbatim

Tabelle C. 1: 3D-Druck-Parameter für Komponenten

Parameter	Abscheidevorrichtung	Vollzelle: Flowfields	Stempelhalter [104]	Stempel [104]	Stütze [104]
Abbildung					
Drucker	Ultimaker 3	Anycubic I3	Anycubic I3	Anycubic I3	Anycubic I3
Filament	PP, 3 mm, 55951, Verbatim	PP, 1,75 mm, 55950, Verbatim	PP, 1,75 mm, 55950, Verbatim	PP, 1,75 mm, 55950, Verbatim	PP, 1,75 mm, 55950, Verbatim
Parameter für 3D-Druck: Cura (Software)					
Profil	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
Schichtdicke (Layer Height) / mm	0,1	0,15	0,1	0,1	0,1
Wandstärke (Wall Thickness) / mm	1,14	1,14	0,4	0,4	0,4
Fülldicke (infill density) / %	15	100	100	100	100
Füllmuster (infill pattern) / -	Octet	Octet	Octet	Octet	Octet
Drucktemperatur (printing temp.) / °C	205 – 207	Material	210	210	210
Print temperature Initial Layer / °C	210 – 215	205	210	210	210
Build Plate Temperature / °C	100	100	70	70	70
Durchfluss (Flow)	95 %	95 %	100 %	100 %	100 %
Geschwindigkeit					
Druckgeschwindigkeit (Print Speed) / mm s <sup>-1</sup>	25	20	45	45	45
Build Plate Adhesion					
Build Plate Adhesion / Type	Brim	Brim	none	none	none
Brim Width / mm	20	20	-	-	-
Build Plate support/ Typ	Blue Tape	Blue Tape	PP-Boxtape	PP-Boxtape	PP-Boxtape

\*Für eine verbesserte Anhaftung des Druckmodells an der Druckplatte wird die Glasplatte mit Boxtape (Schuller Eh'klar GmbH) oder Blue Tape 2090 (3M) beklebt

## D Messesequenzen

Tabelle D. 1: Messesequenz Halbzelle: laserstrukturierte Elektroden

	Tag I	Tag II	Tag III
Betriebsbedingungen	25 °C	80 °C	25 °C
	32,5 Gew.-% KOH, gesättigt mit O <sub>2</sub>		
Bestimmung der Leerlaufspannung	<b>Open circuit potential (OCV)</b> Zeit: 300 s		
Bestimmung elektr. aktive Elektrodenoberfläche	<b>Cyclovoltammetrie (CV)</b> +/- 50 mV um OCP, Vorschub: 0,05 – 0,8 V s <sup>-1</sup> Wiederholung: 2x		
Bestimmung ohmscher Widerstand	<b>Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)</b> Potential vs. RHE / V: 0,9 – 0,95 (OCP) Frequenzbereich: 100 kHz – 1 Hz AC Amplitude: 5 mV		
Bestimmung katalytische Aktivität	<b>Linear-Sweep-Voltammetry (LSV)</b> Potentialvorschubrate: 1 mV s <sup>-1</sup> Potentialbereich: 1,0 V – 1,7 V vs. RHE Wiederholung: 3x		
Bestimmung katalytische Aktivität	<b>Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)</b> Stromdichten / mA cm <sup>-2</sup> : 10, 50, 100 Potential vs. RHE / V: 1,475 , 1,5 , 1,55 Frequenzbereich: 100 kHz – 0,1 Hz AC Amplitude: 5 mV		
Bestimmung katalytische Aktivität	<b>Chronopotentiometrie-Sequenz (mCP)</b> Stromdichte: 10 – 100 mA cm <sup>-2</sup> für 120 s Stromdichte: 100 – 800 mA cm <sup>-2</sup> für 60 s		
Bestimmung katalytische Aktivität / Stabilität	<b>Chronopotentiometrie-Sequenz (mCP)</b> Stromdichte: 10 mA cm <sup>-2</sup> , Haltedauer: 60 min Stromdichte: 100 mA cm <sup>-2</sup> , Haltedauer: 15 min		
Bestimmung katalytische Aktivität / Stabilität	<b>Linear-Sweep-Voltammetry (LSV)</b> Potentialvorschubrate: 1 mV s <sup>-1</sup> Potentialbereich: 1,0 V – 1,7 V vs. RHE		

## Anhang

Tabelle D. 2: Messsequenz Halbzelle-GDE

Betriebsbedingungen	<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px 10px;">20 °C</div> 32,5 Gew.-% KOH, gesättigt mit N <sub>2</sub> Anpressdruck: 0 kg cm <sup>-2</sup>
Bestimmung Leerlaufspannung	<b>Open circuit potential (OCV)</b> Zeit: 120 s
Bestimmung elektr. aktive Elektrodenoberfläche	<b>Cyclovoltammetrie (CV)</b> +/- 50 mV um OCP, Vorschub: 0,05 – 0,8 V s <sup>-1</sup>
Bestimmung ohmscher Widerstand	<b>Elektrochemische-Impedanzspektroskopie (EIS)</b> Potential vs. RHE / V: OCV Frequenzbereich: 150 kHz – 0,1 Hz AC Amplitude: 5 mV
Konditionierung	<b>Chronopotentiometrie (CP)</b> Stromdichte: 10 mA cm <sup>-2</sup> für 150 s
Katalytische Aktivität	<b>Linear-Sweep-Voltammetry (LSV)</b> Potentialvorschubrate: 1 mV s <sup>-1</sup> Potentialbereich: 1,0 – 1,7 V vs. RHE Wiederholung: 2x
Katalytische Aktivität	<b>Chronopotentiometrie-Sequenz (mCP)</b> Stromdichte: 10 – 100 mA cm <sup>-2</sup> für 60 s Stromdichte: 100 – 800 mA cm <sup>-2</sup> für 30 s
Stabilität/ Katalytische Aktivität	<b>Linear-Sweep-Voltammetry (LSV)</b> Potentialvorschubrate: 1 mV s <sup>-1</sup> Potentialbereich: 1,0 V – 1,7 V vs. RHE

# Anhang

Tabelle D. 3: Messsequenz Vollzelle

Betriebsbedingungen	<p>Temperatur: 80 °C          Elektrolyt: 32,5 Gew.-% KOH          Anpressdruck: 0,6 kg cm<sup>-2</sup>          Pumpenvolumenstrom: 0,45 L min<sup>-1</sup></p>
Aufheizphase Konditionierung	<p><b>Chronopotentiometrie (CP)</b>          Aufheizen von ~20 °C auf 80 °C          Stromdichte: 100 mA cm<sup>-2</sup> für 2 Stunden</p>
Bestimmung ohmscher Widerstand	<p><b>Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)</b>          Stromdichte / mA cm<sup>-2</sup>: 0, 10, 100          Frequenzbereich: 100 kHz – 1 Hz          AC Amplitude: 10 mV</p>
Bestimmung katalytische Aktivität	<p><b>Linear-Sweep-Voltammetry (LSV)</b>          Potentialvorschubrate: 1 mV s<sup>-1</sup>          Potentialbereich: 1,2 V – 1,7 V vs. RHE</p>
Bestimmung katalytische Aktivität	<p><b>Chronopotentiometrie- Sequenz (mCP)</b>          Stromdichte: 0 – 100 mA cm<sup>-2</sup> für 120 s          Stromdichte: 100 – 1000 mA cm<sup>-2</sup> für 120 s</p>
Beschleunigung Alterungsverhalten	<p><b>Chronopotentiometrie- Sequenz (mCP)</b>          Stromdichte: 0 – 100 mA cm<sup>-2</sup> für 30 s          Stromdichte: 100 – 1000 mA cm<sup>-2</sup> für 30 s          Wiederholung: 10x</p>
Bestimmung ohmscher Widerstand	<p><b>Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)</b>          Stromdichte / mA cm<sup>-2</sup>: 0, 10, 100          Frequenzbereich: 100 kHz – 1 Hz          AC Amplitude: 10 mV</p>
Langzeitversuch / Stabilität	<p><b>Chronopotentiometrie (CP)</b>          Stromdichte: 100 mA cm<sup>-2</sup> für 20 Stunden</p>
Bestimmung ohmscher Widerstand	<p><b>Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)</b>          Stromdichte / mA cm<sup>-2</sup>: 0, 10, 100          Frequenzbereich: 100 kHz – 1 Hz          AC Amplitude: 10 mV</p>

Wiederholung: 3x

## E Temperaturabhängigkeit Referenzelektrode (RHE)

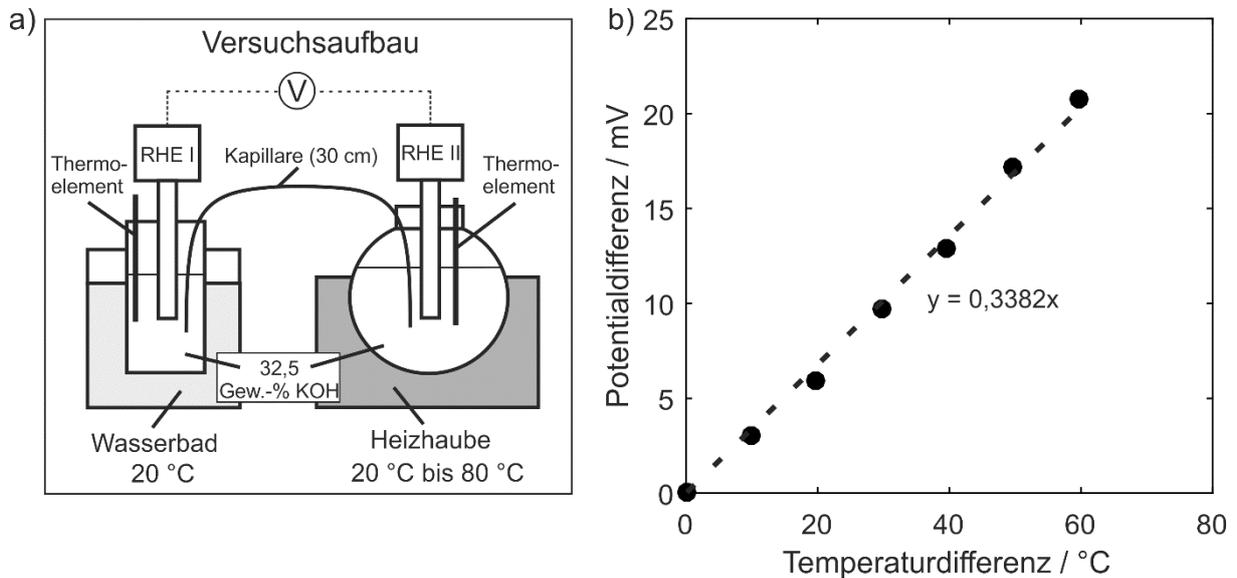


Abbildung E. 1: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Referenzelektrode (RHE), a) experimenteller Aufbau und b) resultierende Messergebnisse der Temperaturabhängigkeit der RHE in 32,5 Gew.-% KOH

Tabelle E. 1: Temperaturabhängigkeit Referenzelektrode (RHE)

$\Delta$ Temperatur RHE I / RHE II °C	$\Delta$ Potential RHE I / RHE II mV(T)	kor. Potential $U_{0,OER}$ vs. RHE mV(T,c)
0	0	1211,7*
30	6,8	1204,9
40	13,5	1198,2
50	16,9	1194,8
60	20,3	1191,4

\*Hinweis: Wert für  $U_0$  vs. RHE für OER bei 80 °C und 32,5 Gew.-% KOH

## F Makrostrukturierung: Maschenweitenvariationen

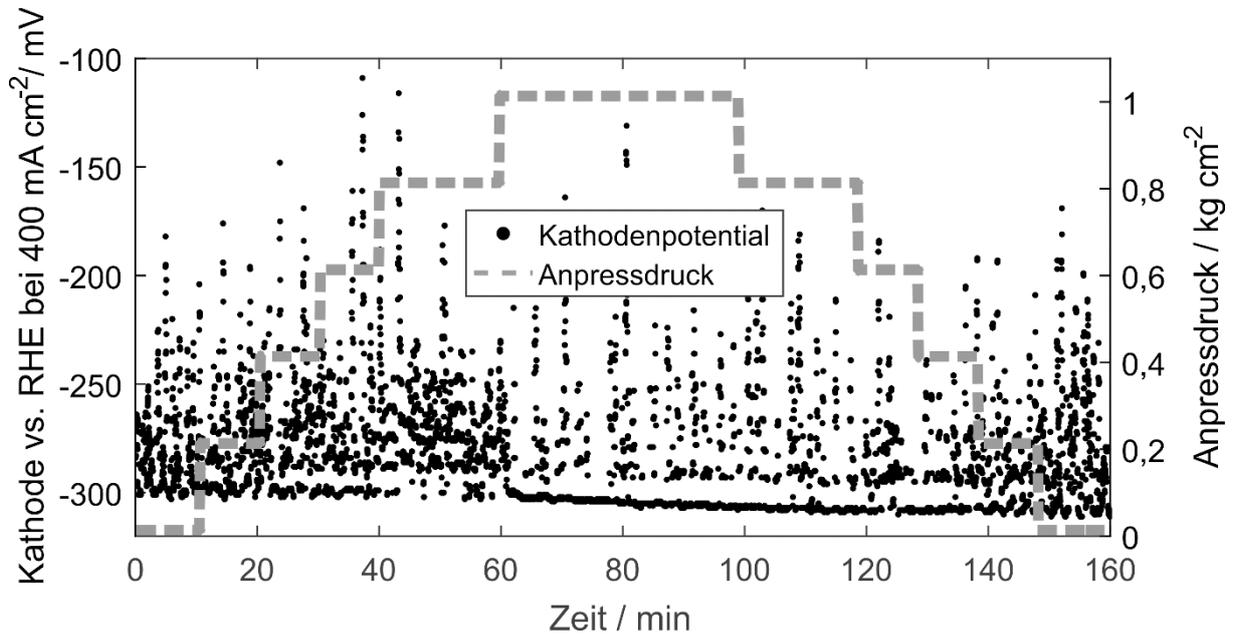


Abbildung F. 1: Einfluss des Anpressdruckes einer Netz-Elektrode ( $m_w = 0,08 \text{ mm}$ ) auf das Kathodenpotential vs. RHE. Zellkonfiguration: Ni-NiFe05 Kathode, Ni-NiFe008 Anode und Zirfon<sup>TM</sup>-Separator. Betriebsbedingungen: Stromdichte  $400 \text{ mA cm}^{-2}$ , 32,5 Gew.-% KOH,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,45 \text{ L min}^{-1}$  Volumenstrom

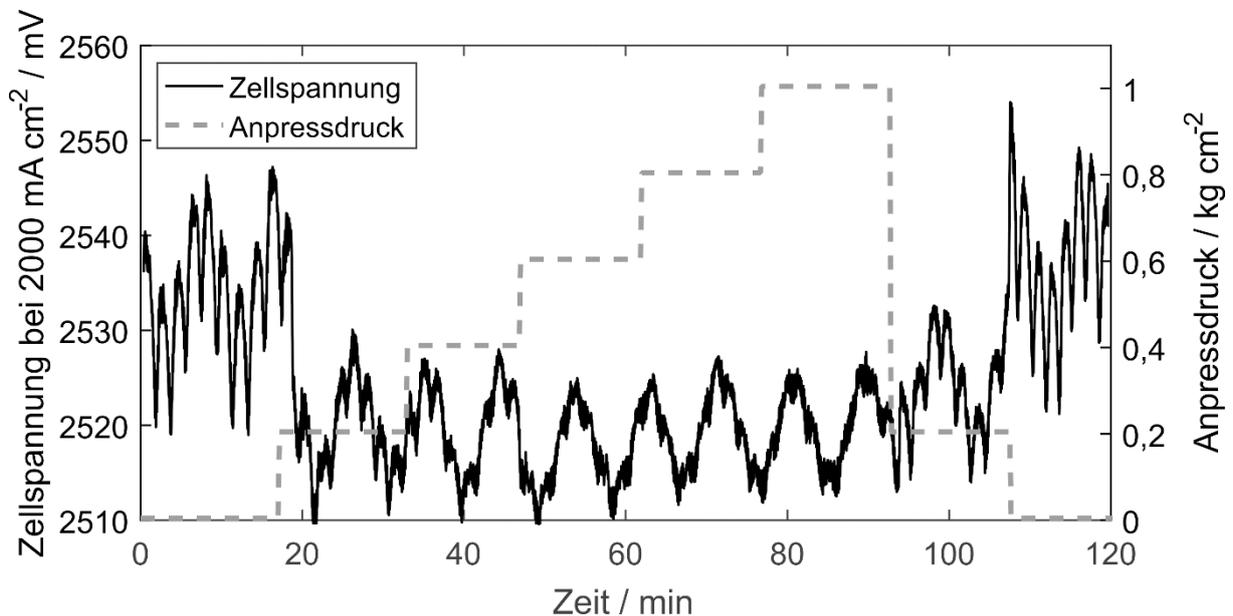


Abbildung F. 2: Einfluss des Anpressdruckes einer Netz-Elektrode ( $m_w = 0,5 \text{ mm}$ ) auf das a) Zellpotential und b) Anodenpotential vs. RHE. Zellkonfiguration: NiFe05 Kathode, Ni-NiFe05 Anode und Zirfon<sup>TM</sup>-Separator. Betriebsbedingungen: Stromdichte  $2000 \text{ mA cm}^{-2}$ , 32,5 Gew.-% KOH,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,45 \text{ L min}^{-1}$  Volumenstrom

## G Mikro- und Nanostrukturierung: Laserablation

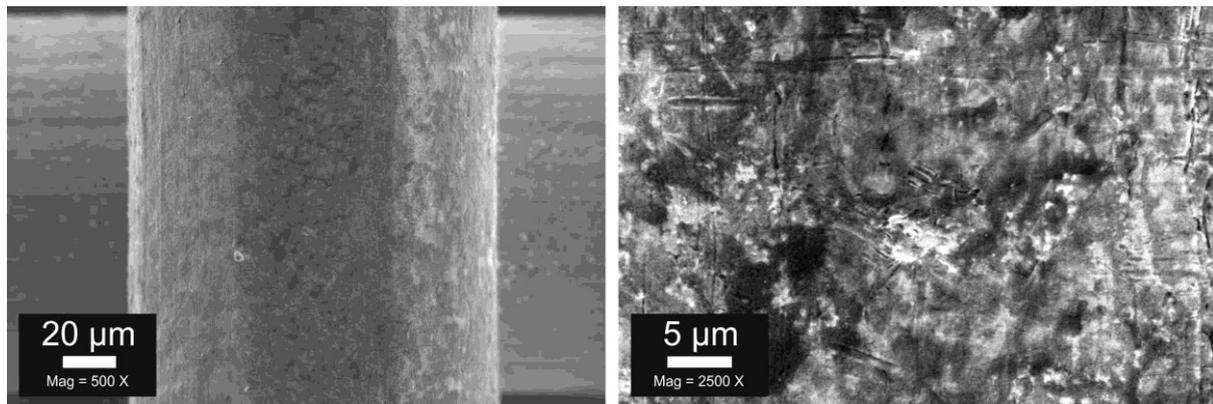
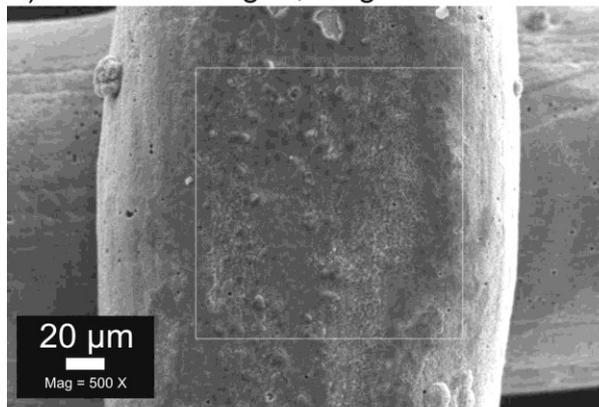
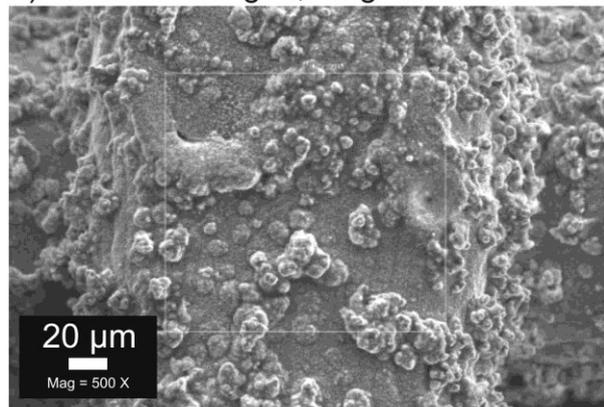


Abbildung G. 1: REM-Mikroskopaufnahmen im Mikro- und Submikrometerbereich vom unbehandelten und glatten Nickelnetz

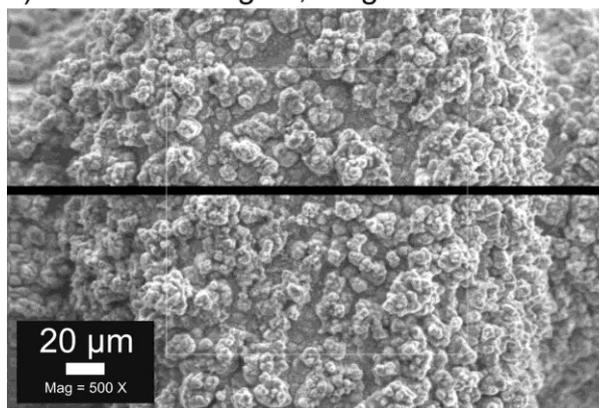
a) Eisenbeladung:  $3,6 \text{ mg cm}^{-2}$



b) Eisenbeladung:  $8,9 \text{ mg cm}^{-2}$



c) Eisenbeladung:  $11,2 \text{ mg cm}^{-2}$



d) Eisenbeladung:  $16,8 \text{ mg cm}^{-2}$

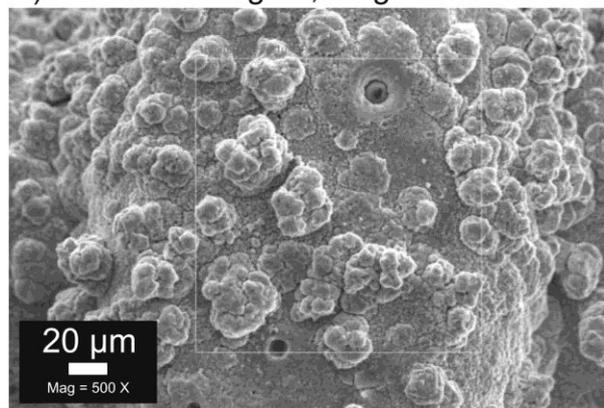
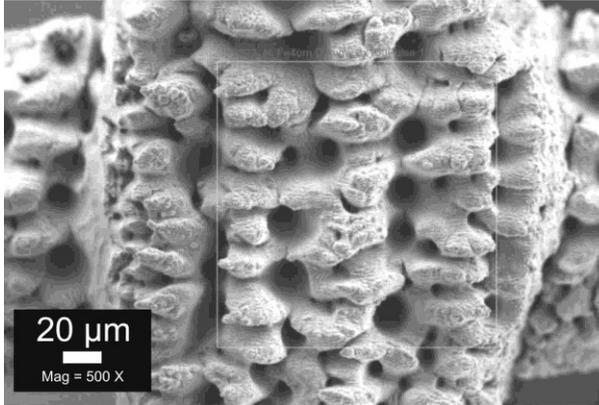


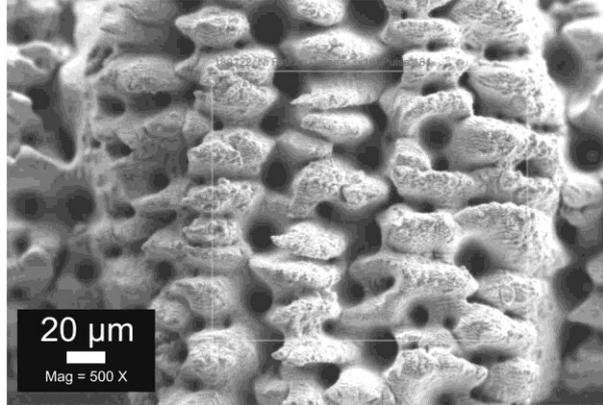
Abbildung G. 2: REM-Mikroskopaufnahmen der Eisenabscheidungen bei unterschiedlichen Eisenbeladungen

## Anhang

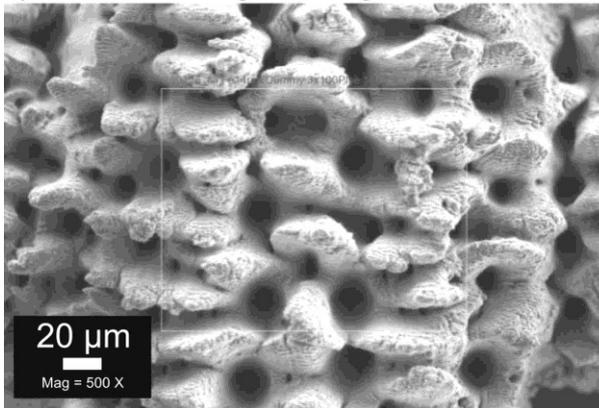
a) Eisenbeladung:  $3,6 \text{ mg cm}^{-2}$



b) Eisenbeladung:  $8,9 \text{ mg cm}^{-2}$



c) Eisenbeladung:  $11,2 \text{ mg cm}^{-2}$



d) Eisenbeladung:  $16,8 \text{ mg cm}^{-2}$

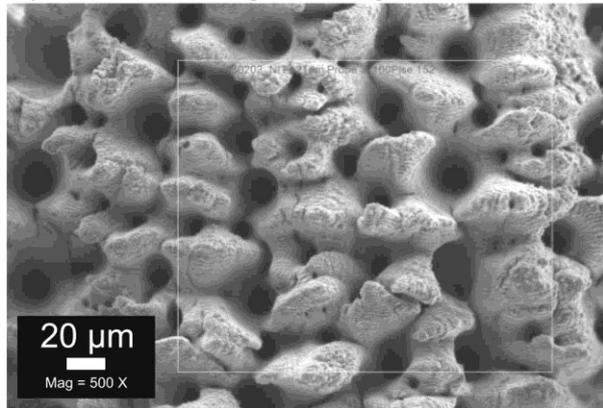
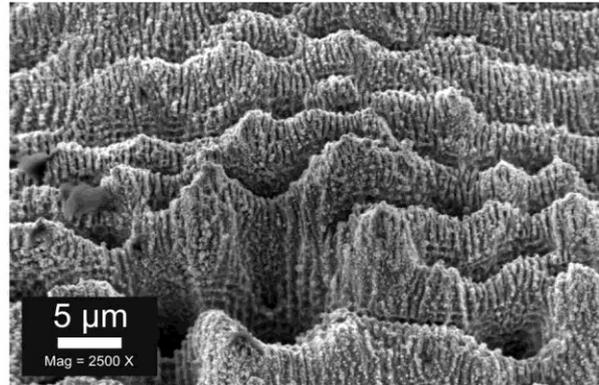
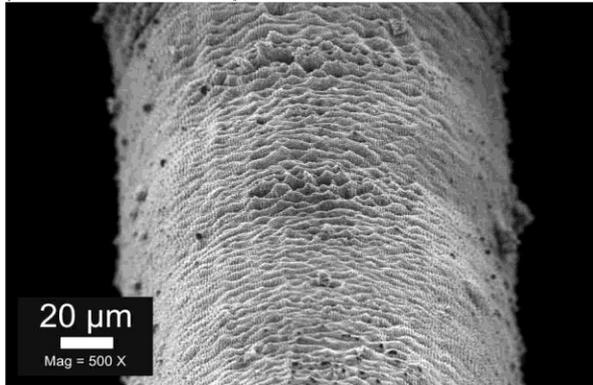
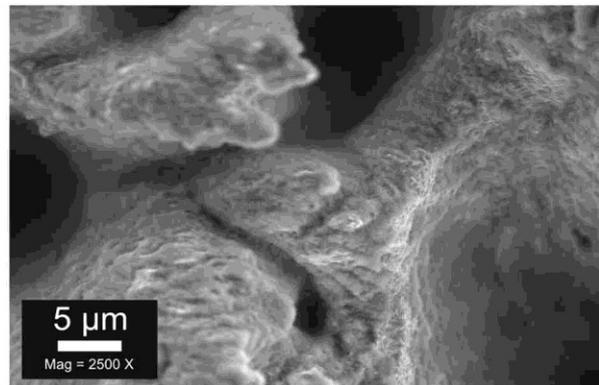
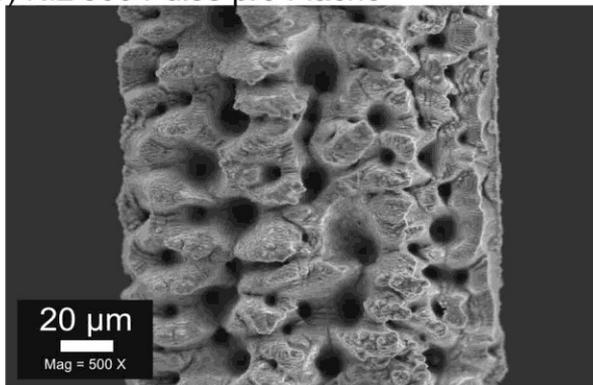


Abbildung G. 3: REM-Mikroskopaufnahmen der gelaserten Nickel/Eisen-Proben bei unterschiedlichen Eisenbeladungen

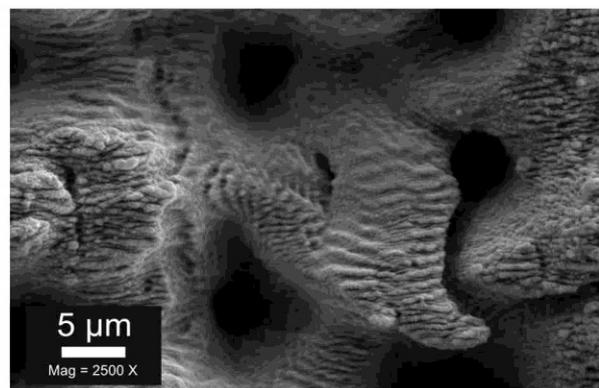
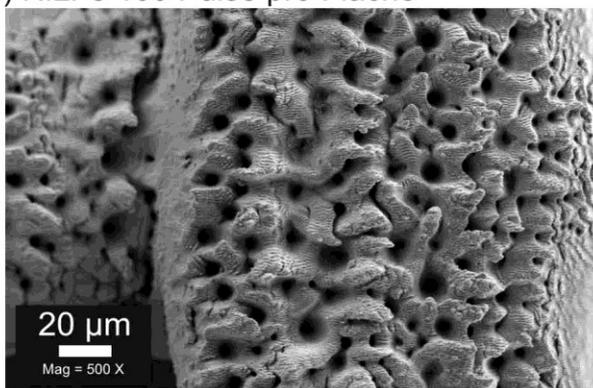
a) NiL 100 Pulse pro Fläche



b) NiL 300 Pulse pro Fläche



c) NiLFe 100 Pulse pro Fläche



d) NiLFe 300 Pulse pro Fläche

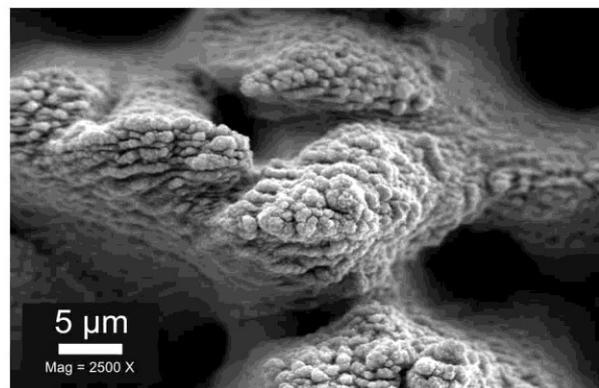
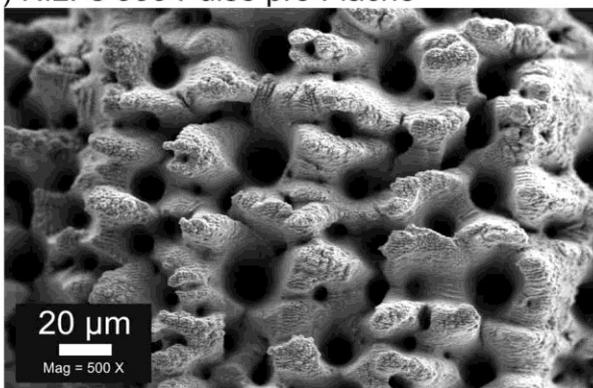


Abbildung G. 4: REM-Mikroskopaufnahmen im Mikro- und Submikrometerbereich der gelaserten Nickeloberflächen und mit Eisen beschichteten Nickeloberflächen bei 100 und 300 Pulsen pro Fläche

## Anhang

---

Tabelle G. 1: Elektrolyt-Eisenkonzentrationen nach den Halbzellenmessungen der Versuchsreihe (NiLFe) der einzelnen Versuche an den jeweiligen Messtagen und Elektrolyt-Eisenkonzentration des neu hergestellten Elektrolyten [22]

Proben	Tag-I-25°C $\mu\text{g}_{\text{Fe}} \text{L}^{-1}$	Tag-II-80°C $\mu\text{g}_{\text{Fe}} \text{L}^{-1}$	Tag-III-25°C $\mu\text{g}_{\text{Fe}} \text{L}^{-1}$	Neuer Elektrolyt $\mu\text{g}_{\text{Fe}} \text{L}^{-1}$
Ni Netz	$140 \pm 8,3$	$106 \pm 9,6$	$133 \pm 9,3$	$166 \pm 3,6$
Ni-NiFe(81/19)	$1077 \pm 114$	$1067 \pm 70$	$256 \pm 24$	$253 \pm 20$
NiLFe(70/30)	$4269 \pm 259$	$19030 \pm 582$	$3373 \pm 103$	$145 \pm 6,4$
NiLFe(84/16)	$4530 \pm 115$	$22103 \pm 1764$	$2891 \pm 8,3$	$214 \pm 31$

## H Gasdiffusionselektroden mit strukturierten Porensystemen

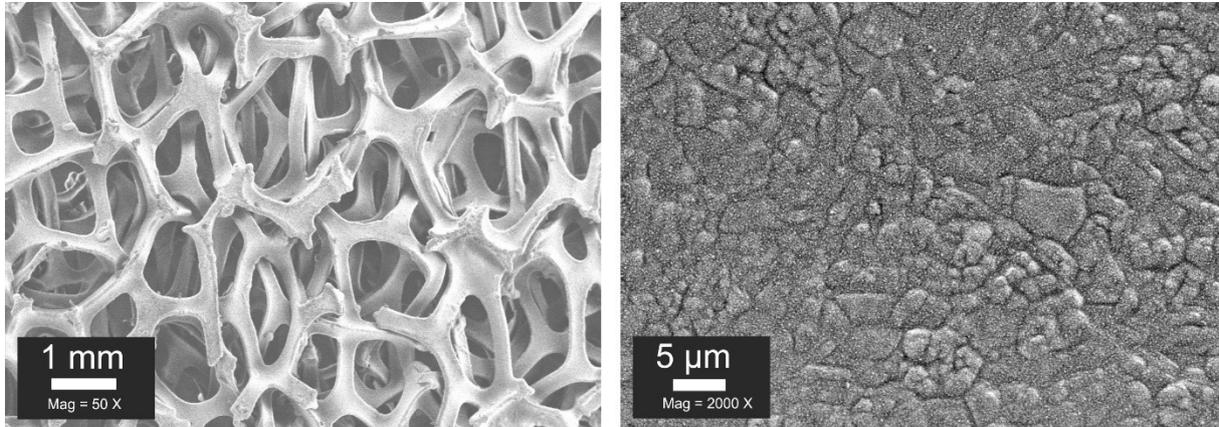


Abbildung H. 1: REM-Mikroskopaufnahmen im Mikro- und Submikrometerbereich der NiFeSchaum-Elektrode nach der elektrochemischen Charakterisierung

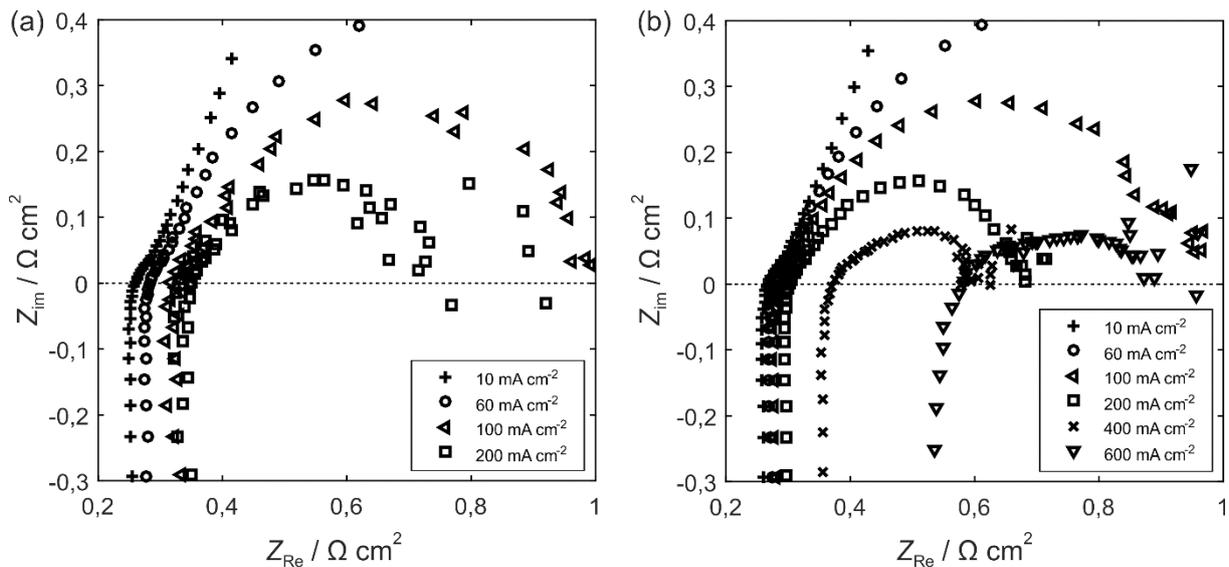


Abbildung H. 2: Nyquist Plot: Einfluss des Anpressdruckes bei einem Differenzdruck von 50 mbar als Funktion der Stromdichte von NiFeGDE2 (a) Anpressdruck bei 0,1 kg cm<sup>-2</sup> und (b) Anpressdruck bei 2,5 kg cm<sup>-2</sup>. Betriebsbedingungen: Elektrolytdurchfluss von 0,45 L min<sup>-1</sup>, 80 °C und 32,5 Gew.-% KOH [6]

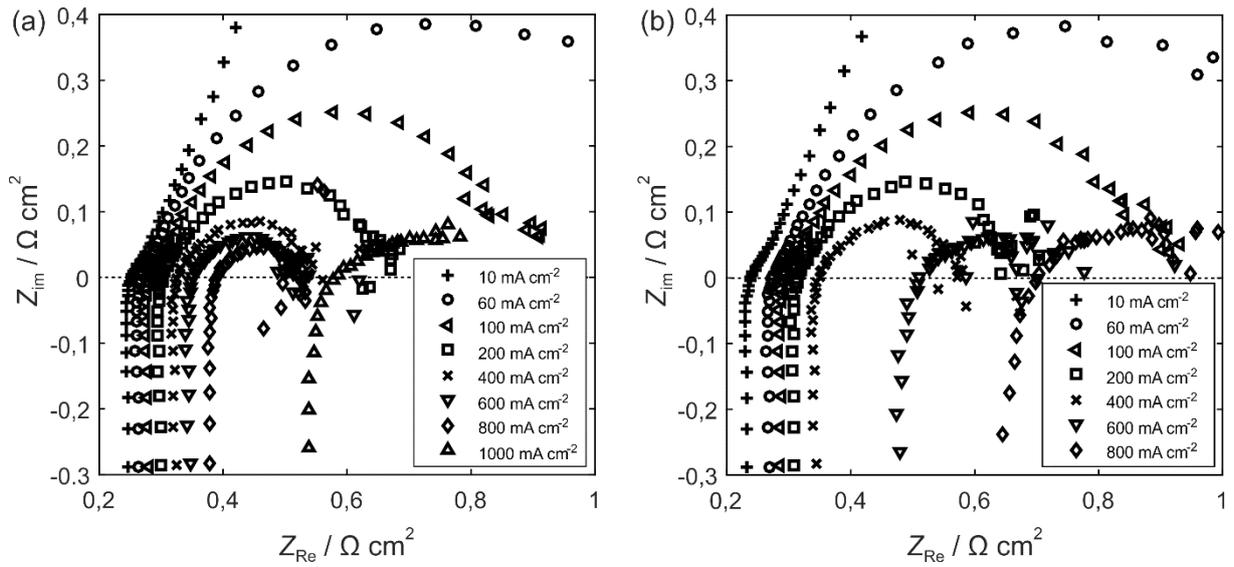


Abbildung H. 3: Nyquist Plot: Einfluss des Differenzdruckes bei einem Anpressdruck von  $0,6 \text{ kg cm}^{-2}$  als Funktion der Stromdichte von (a) Differenzdruck bei  $-25 \text{ mbar}$  und (b) Differenzdruck bei  $50 \text{ mbar}$ . Betriebsbedingungen: Elektrolytdurchfluss von  $0,45 \text{ L min}^{-1}$ ,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $32,5 \text{ Gew.}\% \text{ KOH}$  [6]