



Verbundprojekt **AEMready**

Alkalische Elektrolyse mit Membran: Hocheffiziente edelmetallfreie Katalysatoren, stabile Binder-Ionomere und effektives Elektrodendesign

Teilprojekt der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg – Technische Fakultät
– IMTEK

FKZ: 03SF0613A

Projektleiter: Severin Vierrath
Projektbearbeiter: Susanne Koch
Lukas Metzler
Mohamed Elshamy
Luis Hagner

Schlussbericht

01.03.2021 bis 31.08.2024

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Lehrstuhl für Anwendungsentwicklung,
Georges-Koehler-Allee 103, 79110 Freiburg

Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

I.	Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen	3
I.1.	Aufgabenstellung des Projekts	3
I.2.	Voraussetzung	3
I.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
I.4.	Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens	4
I.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	4
II.	Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung	5
II.1.	Erzielte Ergebnisse	5
II.1.1.	Arbeitspaket 3.1 – Referenz-Elektroden	5
II.1.2.	Arbeitspaket 3.2 – Edelmetallfreie Anoden und Kathoden	9
II.1.3.	Arbeitspaket 3.3 – Elektroden mit neuen Binder-Ionomeren	13
II.1.1.	Arbeitspaket 4.1 – MEA-Fabrikation.....	18
II.1.1.	Arbeitspaket 4.2 – Zelltests auf 5 cm ²	22
II.1.1.	Arbeitspaket 4.3 – Alterungsuntersuchungen.....	23
II.1.1.	Arbeitspaket 5.1 – <i>Validierung in Großformatzellen</i>	25
II.2.	Verwertbarkeit der Ergebnisse	26
II.2.1.	Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung	26
II.2.2.	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende	26
II.2.3.	Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten	26
II.2.4.	Qualifizierung von Mitarbeitern.....	27
II.3.	Fortschritte bei anderen Gruppen.....	27
II.4.	Veröffentlichungen aus dem Projekt.....	28
III.	References	Fehler! Textmarke nicht definiert.
III.1.1.	Präsentationen auf Fachtagungen ..	Fehler! Textmarke nicht definiert.
IV.	Glossar	31

I. Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen

I.1. Aufgabenstellung des Projekts

Gesamtziel des Projekts war die Effizienz und Lebensdauer der AEM-Elektroden durch Materialentwicklungen zu steigern, damit die Kostenvorteile der AEM-Elektrolyse zum Tragen kommen. Dafür entwickelte die TU Berlin Katalysatoren und die TU Chemnitz Binderpolymere. Die Uni Freiburg und Siemens Energy sollten auf Basis dieser Materialien Membran-Elektroden-Einheiten (engl. Membrane electrode assembly, MEAs) herstellen und diese charakterisieren. Siemens Energy sollte weitere Charakterisierung auf großer Zellfläche durchführen und die Skalierbarkeit auf industrielles Niveau evaluieren.

Daraus wurden drei wissenschaftlich-technische Ziele abgeleitet:

#	Ziel	Methodik
1	Effiziente edelmetallfreie AEM-Elektrolyse 2.0 V bei 1 A/cm ² (85% der PEM-Effizienz)	Entwicklung hochaktiver NiFe-Katalysatoren
2	Verbesserte Elektroden-Lebensdauer Effizienzverlust < 5% bei 200h	Entwicklung stabiler Polymerbinder
3	AEM-Elektrolyse ohne Flüssigelektrolyt (< 0.1M KOH)	Optimierung der Elektrodenstruktur

I.2. Voraussetzung

Die Gruppe „Elektrochemische Energiesysteme“ am Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK) der Uni Freiburg wurde als Projektpartner ausgewählt, weil die Gruppe bereits über langjährige Erfahrung von Entwicklung und Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für Brennstoffzellen, Elektrolyseure und Redox-Flow-Batterien. Dabei konnte auf Erfahrung aus vorausgegangenen Projekten zurückgegriffen werden. Insbesondere zu nennen sind hierbei die BMBF-geförderten Projekte „NeutroSense“ und „PowerMEE“, sowie das durch die Vector-Stiftung geförderte „AlkaCell“.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Aufgaben des IMTEK betrafen das AP 3, 4 und 5 sowie die Verbundkoordination.

Tabelle 1 Gantt-Chart des AP3. Blaue Monate entsprechen nicht notwendigerweise vollen Personenmonaten (PM). Meilensteine sind orange markiert.

AP		Quartal	Monat												Σ PM		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
3	Entwicklung von AEM-Elektroden	Lead: IMTEK															40
3.1	Referenz Elektroden	IMTEK	1														6
3.2	Edelmetallfreie Anoden und Kathoden	IMTEK, TUB															18
3.3	Elektroden mit neuen Binder-Ionomeren	IMTEK, TUC															16
4	MEA-Fabrikation und Testung	Lead: IMTEK															58
4.1	MEA-Fabrikation	IMTEK, SIE					3										22
4.2	Zelltests (5 cm ²)	IMTEK, SIE, TUB							5								16
4.3	Alterungsuntersuchungen	IMTEK, SIE													7		20
5	Validierung im Industriekontext	Lead: SIE															9
5.1	Validierung in Großformatzellen	IMTEK							5								6
5.2	Evaluierung der Skalierbarkeit auf industrielles Niveau in Richtung M	SIE															3

Tabelle 2 Auflistung der Meilensteine

#	MONAT	AP	MEILENSTEIN	PARTNER
1	6	3	Referenz-Elektrode nach dem Stand der Technik	IMTEK
3	24	4	Membran, Transportschicht und MEA-Aufbau gewählt (CCS/CCM)	IMTEK
5	24	3	1 A/cm ² mit edelmetallfreien Elektroden erreicht	IMTEK
7	36	4	Elektrodenlebensdauerziel erreicht	IMTEK, SIE

I.4. Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens

Zu Beginn des Vorhabens war das IMTEK in der Lage CCMs auf Basis von kommerziell erhältlichen Materialien zu entwickeln und herzustellen. Dabei wurden die edelmetall-basierten und teuren Standardmaterialien Iridiumoxid und kohlenstoffgeträgertes Platin verwendet. Als Ionomere wurden ausschließlich kommerzielle AEM-Polymere, hauptsächlich Aemion+ (AP2) von Ionomr Inc. verwendet. CCM-Entwicklung wurde bereits durchgeführt, hauptsächlich mittels Ultraschall-Sprühbeschichtung mit sehr niedrigen Depositionsraten. Ein „rapid prototyping“, d.h. schnelle Verbesserung der Performance mit neuen Materialien gab es so noch nicht. Bei allen drei Bereichen konnten innerhalb des Projekts substantielle Fortschritte erzielt werden.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die in Abschnitt II.1.1 besprochenen Neutronenmessungen wurden gemeinsam mit den Partnern des BMBF-geförderten Projekts „NeutroSense“, sowie Kollegen am ILL in Grenoble durchgeführt. Außerdem wurde im Laufe des Projekts mit Hahn-Schickard und den Kollegen auf dem BMBF-geförderten Projekt „H2Meer“ zusammengearbeitet, wodurch die in Abschnitt II.1.1.1 erwähnte Publikation entstand.

II. Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung

II.1. Erzielte Ergebnisse

II.1.1. Arbeitspaket 3.1 – Referenz-Elektroden

In diesem AP wurden Referenzelektroden mit Pt/Ir-Katalysatoren und (Aemion+)-Binder entwickelt. Der Katalysator- und Ionomeergehalt in den Schichten wurde optimiert, um eine hohe Leistungsfähigkeit zu erreichen.

- Entwicklung eines skalierbaren Herstellungsverfahrens für Direktbeschichtung von AEM-Membranen (vgl. Abbildung 1)
- Leicht bessere Performance von direktbeschichteter CCM ggü. Sprühbeschichtung bei hohen Stromdichten
- Erreichen von Strom/Spannung auf dem Stand der Technik durch Übertragung der zuvor erarbeiteten optimierten Ionomer/Katalysatorverhältnisse
- Weitere Ergebnisse sind der Publikation (Koch, Metzler et al., 2022) zu entnehmen.

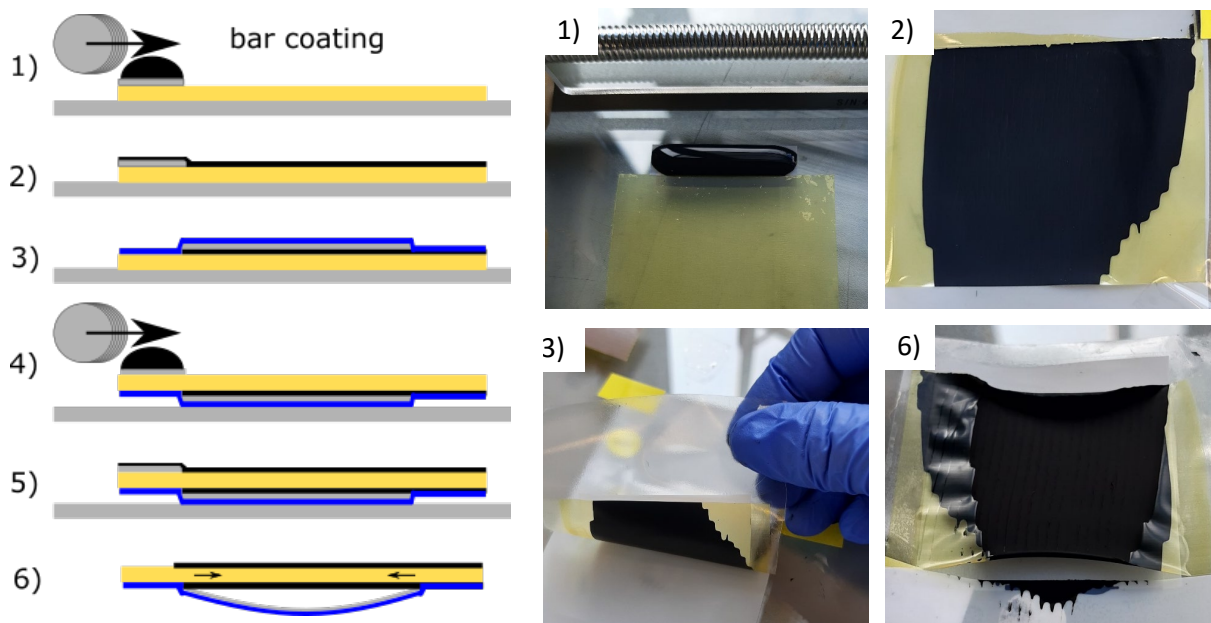


Abbildung 1 Prozessschritte einer Direktbeschichtung mittels Mayer-Rod im Labormaßstab. 1&2) Aufbringen der ersten Katalysatorschicht. Um Verformungen der Membran zu minimieren wurde sie auf einer Glasplatte fixiert. 3) Aufbringen einer schützenden PTFE-Schicht (grau) mit einer überlappenden Klebefolie (blau). 4&5) Aufbringen der zweiten Katalysatorschicht mittels Mayer-Rod. 6) Die PTFE-Schicht erzeugt beim Trocknen/schrumpfen der Katalysatorschicht eine leichte Spannung, die eine Faltenbildung verhindert.

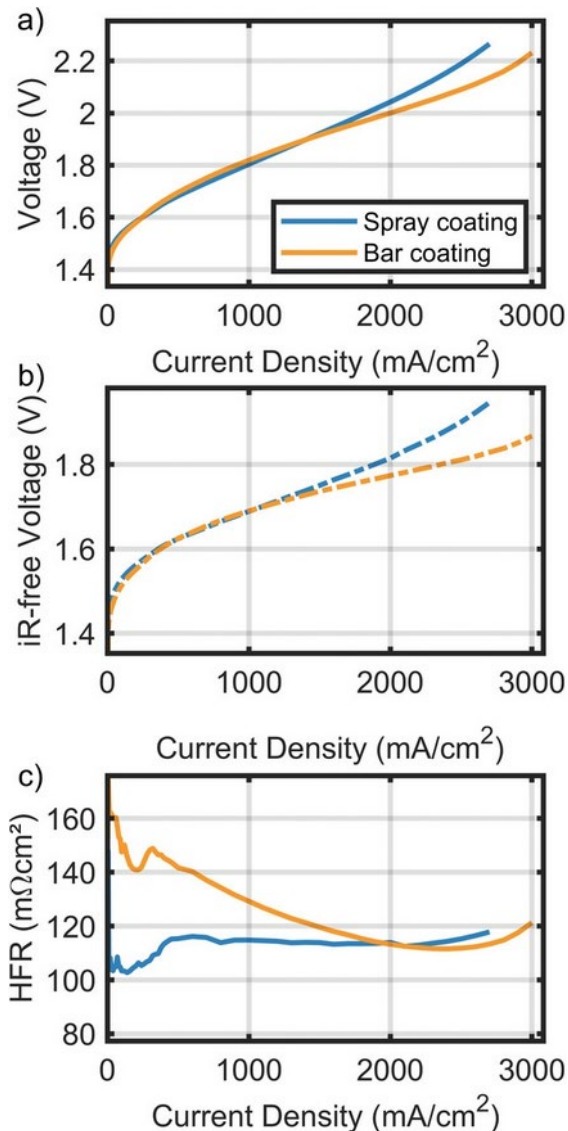


Abbildung 2 Vergleich der Polarisationskurven und des Hochfrequenzwiderstands von AEMWE-Zellen auf der Basis von Iridiumoxid (Anode) und Platin auf Kohlenstoff (Kathode), hergestellt mit der neu entwickelten Direktbeschichtung mittels Mayer-Rod bzw. Sprühbeschichtung. 1 M KOH, 60 °C, Anode: 200 µm Ni felt + IrOx Premion ca. 1.5 mg/cm² mit 7 wt% Aemion+ HNN6. AF2-HLE7-25-X Membran, Pt/C Kathode.

- Verstärkte 25 µm Membran zeigt hohen Hochfrequenzwiderstand bei hohen Stromdichten, was reproduzierbar beobachtet wurde und womöglich auf eine Delamination des Ionomers zurückzuführen war (Abbildung 2)
- Für Tests mit größerer aktiver Fläche wurde eine Membran mit gewobener Verstärkung (AF2-HWP-75-X) verwendet, die diesen Anstieg nicht zeigte.
- Im Rahmen der Publikation wurden zudem Unterschiede im Betrieb und insbesondere der Stabilität der Zelle bei unterschiedlicher Konzentration des Flüssigelektrolyts festgestellt
- In Absprache mit den Projektpartnern und den Herstellern der gewählten Membran (Aemion+) wurde das Quellverhalten der Membran und des Ionomers als Ursache dafür identifiziert:
- Abbildung 3 zeigt, dass der KOH-Gehalt maßgeblich die Quellung des Ionomers bedingt. Dieser Effekt tritt insbesondere bei erhöhten Temperaturen verstärkt auf. Da die AEMWE-Zelle bei 60-80°C betrieben wird, ist dies auch relevant für das Verhalten im Elektrolyseur.

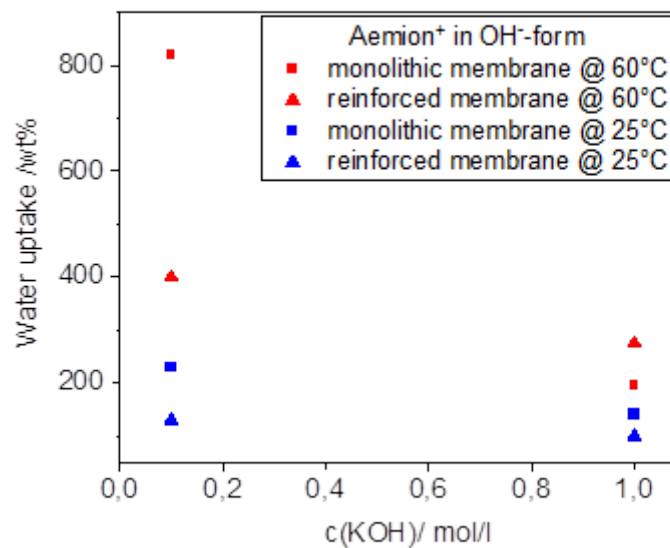


Abbildung 3 Wasseraufnahme der Aemion+ Membran bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen. Die Quellung der Membran wird durch eine erhöhte Konzentration stark verringert.

II.1.1.1. Referenz-Elektroden mit verschiedenen Anoden-Katalysatoren:

Im Rahmen dieses Projekts wurden verschiedene Anoden-Katalysatoren mit kommerziellen Membranen und Bindern verglichen. Dabei diente eine Aemion⁺-Membran mit gewobener Verstärkung (AF2-HWP8-75-X), welche von *Ionomr Innovations* als „Industriestandard“ vorgestellt wurde, als Basis-Membran.

IrO_x ist als Referenzmaterial zu sehen, das insbesondere in der AEMWE ersetzt wird. Die Polarisationskurven von CCMs mit NiFe-LDH (TU Berlin), kommerziellem Ni(OH)₂ und IrO_x bei 60 °C in 1 M KOH sind in Abbildung 4 dargestellt. Hierbei wurden Leistungsdaten erreicht, die für das Projekt fortan eine Orientierung für die Auswahl der Anoden-Katalysatoren dienen: NiFe-LDH ist der aktivste Katalysator, gefolgt von IrO_x und Ni(OH)₂. Auch in den Tafel-Plots (Abbildung 4b) sind die Unterschiede in der Aktivität in der Tafel-Steigung sichtbar.

Stromdichten bei 2.0 V:

- Ni(OH)₂: 1500 mA/cm²
- IrO₂: 1750 mA/cm²
- NiFe-LDH: 2000 mA/cm²

Steigung zwischen 10 und 100 mA/cm²:

- Ni(OH)₂: 91 ± 1 mV/dec
- IrO₂: 79 ± 2 mV/dec
- NiFe-LDH: 73 ± 2 mV/dec

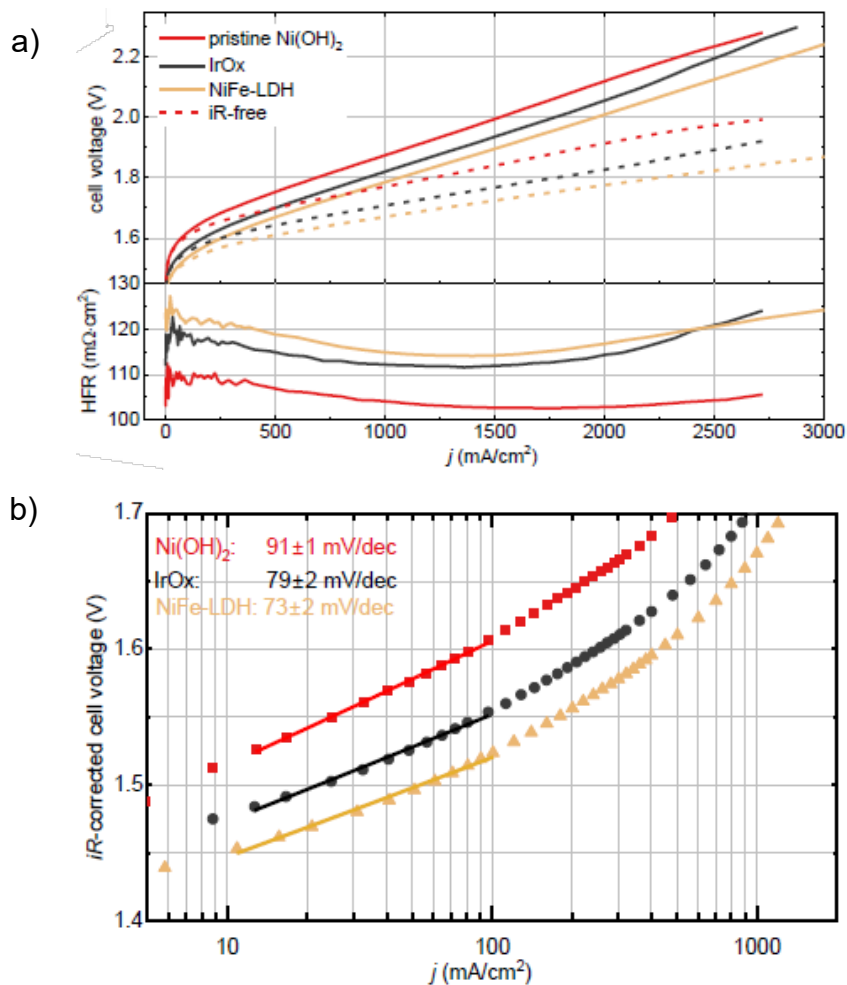


Abbildung 4 Polarisationskurven (a) und Tafel-Plots (b) mit Ni(OH)₂, NiFe-LDH und IrOx Anodenkatalysatoren bei 60 °C in 1 M KOH. Aemion⁺ Membran (AF2-HWP8-75-X) und AP2-HNN8 dienten als Binder, Pt/C als Kathoden Katalysator.

Ni(OH)₂ wurde unter anderem in der Publikation von Elshamy et al. 2024 detailliert untersucht, die gemeinsam mit Hahn-Schickard und dem BMBF-geförderten Projekt „H2Meer“ abgeschlossen wurde.

Fazit: Meilenstein 1: „Referenz-Elektrode nach dem Stand der Technik“ wurde erreicht. Hierbei wurde mit NiFe-LDH Katalysator bei einer Spannung von 2.0 V eine Aktivität von 2 A/cm² erreicht.

Diese Messungen unterstreichen die außergewöhnliche Aktivität von NiFe-LDH gegenüber dem PEM-Standard Iridiumoxid in alkalischer Umgebung. Ni(OH)₂ kann als OER-Katalysator mit akzeptabler Leistung verwendet werden, erreicht aber nicht die Leistung von teurem IrO₂ und hochaktivem NiFe-LDH. Insbesondere ist dies unter Berücksichtigung des Preises von Ni(OH)₂ (ca. 0,35 €/g) im Vergleich zu IrO₂ (ca. 700 €/g) der Fall. Für Experimente, bei denen viel Katalysatormaterial verwendet wird und nicht die höchste Leistung angestrebt wird, sind die niedrigen Kosten von Ni(OH)₂ ein Vorteil. Für Experimente, bei denen die maximale Leistung erreicht werden soll, bleibt NiFe-LDH derzeit die beste Wahl.

II.1.2. Arbeitspaket 3.2 – Edelmetalfreie Anoden und Kathoden

Ziel dieses Arbeitspakets ist die Herstellung von Elektroden ohne Edelmetalle mit möglichst vergleichbarer Performance gegenüber edelmetallhaltigen Katalysatoren.

Tintenformulierung und Optimierung des Katalysator- und Ionomergehalts:

Im Rahmen der Kooperation mit der TUB wurden zunächst Zellen mit NiFe-LDH als Anodenkatalysator hergestellt. Hierbei wurde die entwickelte direkte bar coating Beschichtung verwendet.

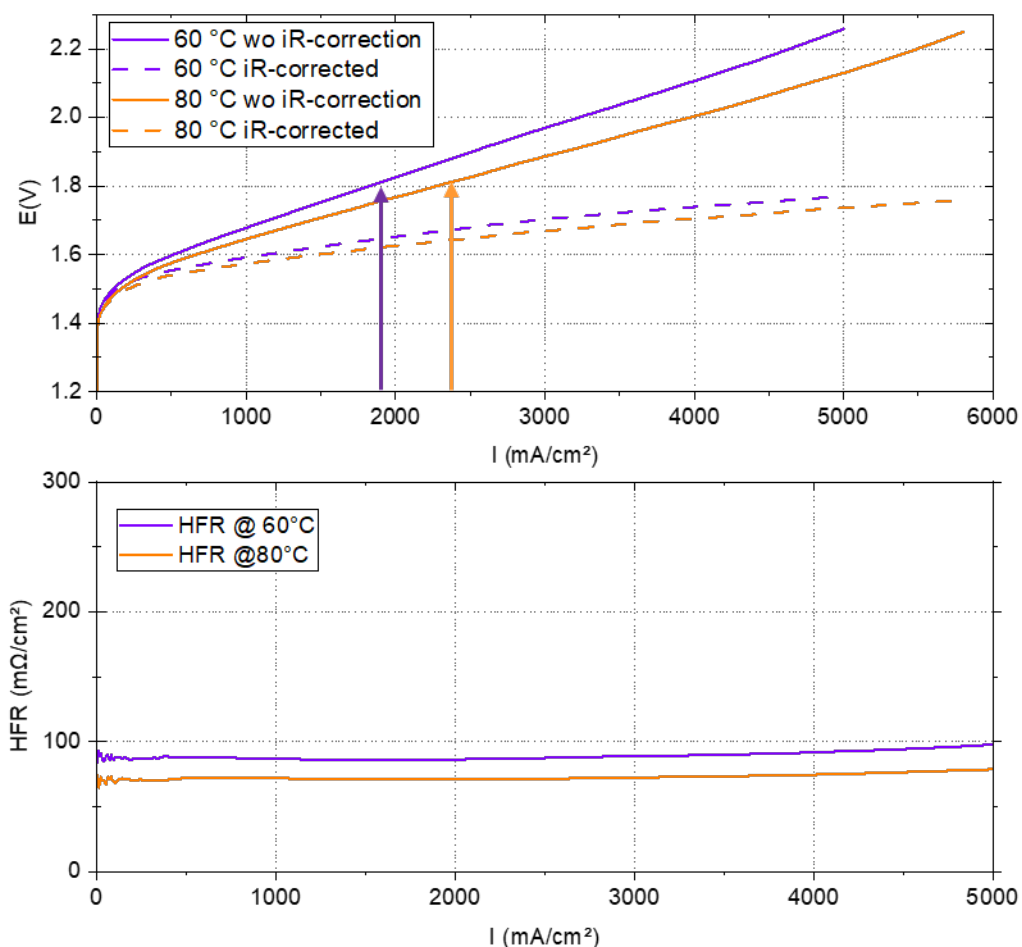


Abbildung 5 Polarisationskurven und Hochfrequenzwiderstand von CCMs mit NiFe-LDH als Anodenkatalysator bei 60°C und 80°C Betriebstemperatur (in 1 M KOH).

- 60 °C:
- 1.8 A/cm^2 @ 1.8 V
- 5 A/cm^2 @ < 2.3V
- 80 °C:
- 2.3 A/cm^2 @ 1.8 V
- 5.8 A/cm^2 @ < 2.3V

Die Zellen erreichten bei 60°C den Stand der Technik und übertrafen mit 1.8 A/cm^2 bei 1.8 V auch die bis dahin getesteten Referenzzellen mit IrOx (Abbildung 5). Ein Erhöhen der Betriebstemperatur auf 80°C führte zu einer weiteren Steigerung des erreichbaren Stroms auf 2.3 A bei 1.8V

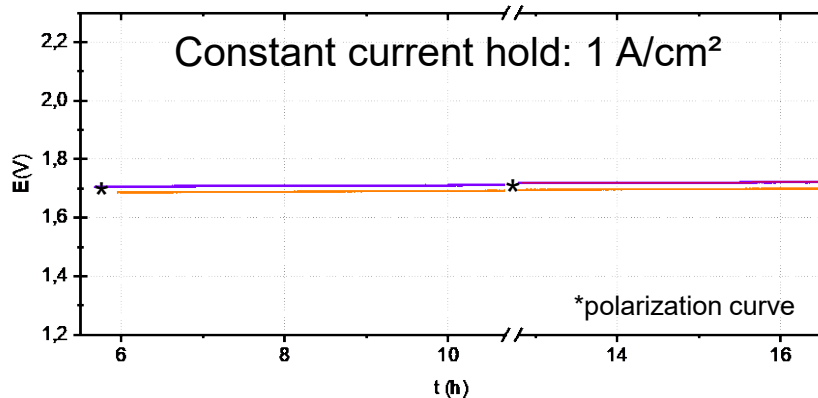


Abbildung 6 Zellpotential unter konstanter Stromdichte (1 A/cm²) bei 60°C (lila) und 80°C (orange).

In einem 16 h Belastungstests (Abbildung 6) bei 1 A/cm² zeigten die Zellen eine niedrige Degradationsrate von 0.9 mV/h bei 60°C und 1.3 mV/h bei 80°C.

Edelmetallfreier Katalysator auch auf der Kathode:

Wie bereits berichtet, stellt NiFe-LDH eine sehr gute Alternative zum seltenen IrOx als Anoden-Katalysator dar. Auf der Kathodenseite werden noch immer deutlich höhere Überpotentiale bei der Wasserstoffgenerierung im Vergleich zu etablierten Pt-Katalysatoren beobachtet. Von der TU Berlin wurden vielversprechende NiMo-Katalysatoren geträgert auf Kohlenstoff zur Verfügung gestellt. Mit diesen wurden komplett Edelmetall-freie CCMs auf einer Aemion⁺-monolytischen Membran hergestellt und charakterisiert (Abbildung 7). Im Vergleich zu einer analog hergestellten CCM mit Pt/C-Katalysator zeigte sich ein etwa 300 mV höheres Überpotential, das auf die geringere Katalysator-Aktivität zurückzuführen ist. Der Hochfrequenzwiderstand ist nur geringfügig höher.

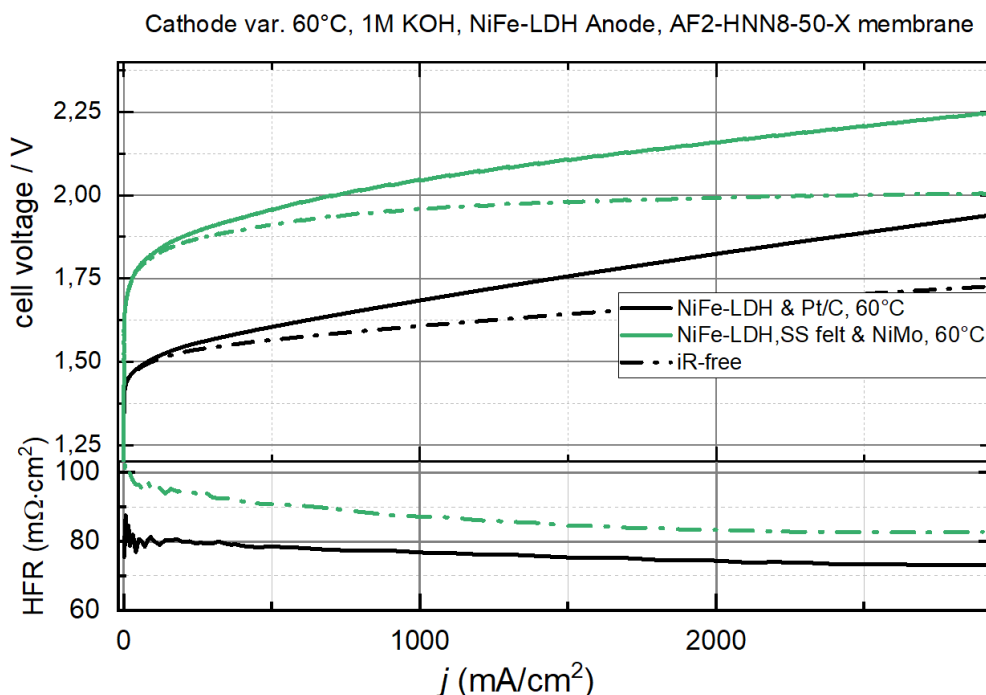


Abbildung 7 Polarisationskurven einer Edelmetall-freien CCM (grün) verglichen mit einer CCM mit Pt/C Kathode (schwarz).

Bei einem konstanten Betrieb von 1 A/cm^2 wurde mit dieser Edelmetall-freien Zelle unter Verwendung einer porösen Transportschicht aus Edelstahl (auf der Anodenseite) ein konstanter Betrieb bei 2.0 V erreicht (Abbildung 8). **Damit wurde das Projektziel 1 erreicht.** (Effiziente edelmetallfreie AEM-Elektrolyse: 2.0 V bei 1 A/cm^2 (85% der PEM-Effizienz)). Gleichzeitig wird deutlich wie hoch das Verbesserungspotential durch Kathoden-Katalysatoren mit geringerem Überpotential ist. Eine bessere Zellspannung könnte z.B. durch eine höhere Katalysatorbeladung der Kathode erreicht werden.

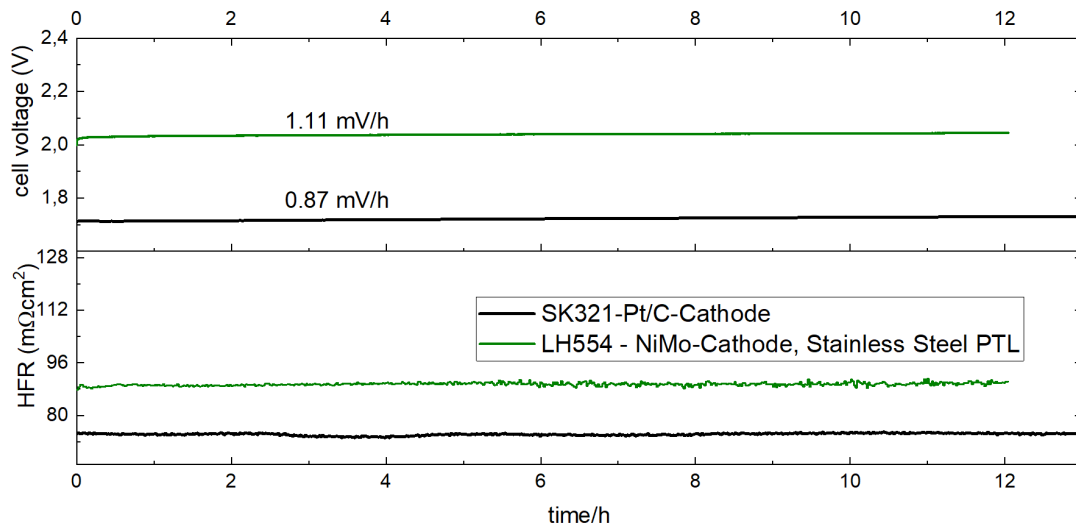


Abbildung 8 AEMWE-Messung einer Edelmetall-freien CCM (grün) verglichen mit einer CCM mit Pt/C Kathode bei konstanter Stromdichte (1 A/cm^2).

Projektziel 1 (Effiziente edelmetallfreie AEM-Elektrolyse: 2.0 V bei 1 A/cm^2 (85% der PEM-Effizienz) wurde erreicht. Die Arbeit wurde von der TUB veröffentlicht.(1)

In einer weiteren Veröffentlichung mit der TU Berlin wurden AEM-Zellen mit hoher Aktivität hergestellt, und bei 60°C sowie bei 80°C gemessen (Abbildung 9). Die Leistungsdaten erreichen dabei die Nähe der PEM-Elektrolyse. Die Degradation dieser Zellen war in Langzeit-Tests ca. $600 \mu\text{V/h}$. Die Arbeit wurde in Nature Catalysis veröffentlicht.(2)

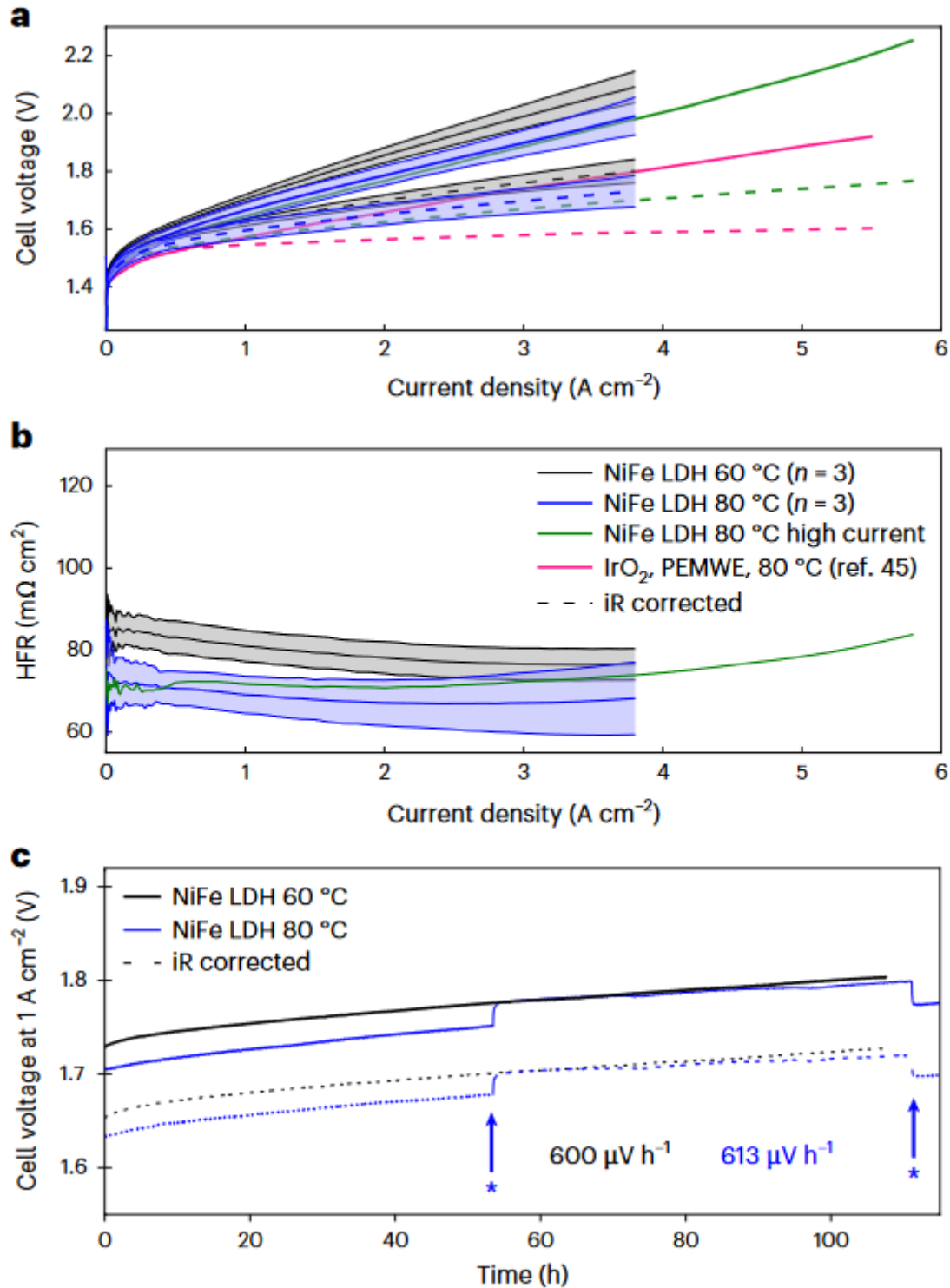


Abbildung 9 AEMWE Zellmessungen bei 60 °C (schwarz), 80 °C (blau) auch bis zu 5.5 A/cm^2 (olive). Vergleich mit PEMWE Polarisationskurve auf dem Stand der Technik (magenta), entnommen aus (3)

Fazit: Tinten-Rezepturen wurden für einzelne Katalysatoren angepasst, um ein gleichmäßiges Beschichtungsverhalten und vergleichbare Katalysatorbeladungen zu erhalten. Mit den im Projekt von der TUB hergestellten Edelmetallfreien Anoden und Kathoden wurden Einzelzellen mit sehr guter Performance (2.3 A/cm^2 bei 1.8 V) und einer durchschnittlichen Degradation hergestellt. Für die einzelnen Katalysatoren wurden die Tintenrezepte angepasst. Mit NiMo/C wurde auch auf der Kathode ein

edelmetallfreier Katalysator verwendet, mit vergleichbarer Stabilität aber höherer Überspannung wie mit konventionellem Pt/C.

II.1.3. Arbeitspaket 3.3 – Elektroden mit neuen Binder-Ionomeren

Die Projektpartner aus Chemnitz lieferten Polymere auf Basis von Polyarylenpiperidinium (PAP). Diese wurden in AEMWE-Tests als Binder-Ionomer für die Anoden-Schichten auf Basis des Katalysators der TUB angewandt.

Im Rahmen des Projekts wurde eine Vielzahl von Binderpolymeren hergestellt, die sich zum Teil erheblich in ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln unterschieden. Dies war insbesondere auf das Design des Polymerrückgrats, der Ionenaustauschkapazität und deren Molmasse der Polymere zurückzuführen. Um somit aus einer Gruppe von unterschiedlich löslichen Polymeren Elektroden herzustellen, mussten die Tintenrezepte individuell angepasst werden. Für die Binder war dabei die Löslichkeit des am schlechtesten löslichen Polymers innerhalb der Gruppe maßgeblich.

Optimierung des Lösemittelsystems zur Elektrodenfabrikation per Direktapplikation

Die Eigenschaften von unterschiedlichen Ionomeren können stark variieren. Neben den typischen, mechanischen Eigenschaften, sind dabei insbesondere die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und ihr Verhalten im feuchten/gequollenen und trockenen Zustand relevant. Die Tintenzusammensetzungen müssen deshalb für die Binder-Ionomere der TUC neu etabliert werden. Das Ziel ist daher die Optimierung des Lösemittelsystems zur Elektrodenfabrikation per Direktapplikation.

PAP (Polyarylen-Piperidinium) ist in Lösungsmitteln wie DMSO, DMF, DMAc löslich. Diese haben mit 189, 153, 165 °C sehr hohe Siedepunkte. Die daraus resultierende langsame Trocknung der Katalysator-tinten ist ein Nachteil. Aus diesem Grund wurden die Polymere zunächst im ungiftigen DMSO (20-25 wt%) aufgelöst und anschließend in einer Mischung aus Isopropanol und Wasser dispergiert (2,5-5 wt%).

Diese Dispersionen wurden dann zu Katalysator-tinten verarbeitet. Die CCMs mit Anoden aus PAP und NiFe-LDH zeigten gute Leistungswerte, die mit den konventionellen Materialien (IrO_x und Aemion+) vergleichbar waren (Abbildung 9). In einigen Fällen stieg der HFR jedoch überraschend an, was auf eine mögliche Delamination der Membran hinwies, und durch die Verwendung anderer Membrantypen umgangen werden konnte.

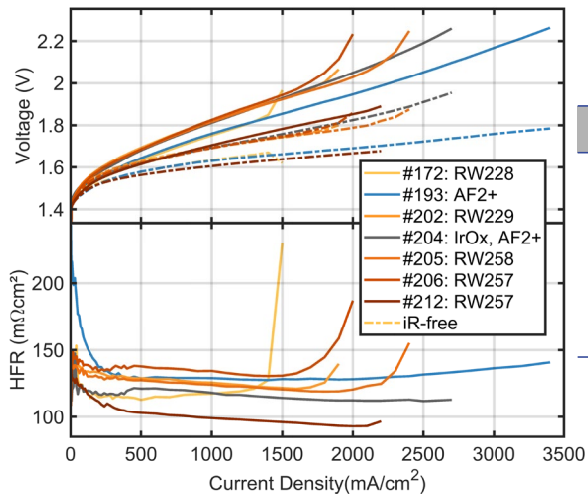


Abbildung 10 Vergleich zahlreicher Elektrolysezellen mit verstärkter Aemion+ 25 µm Membran, die mit unterschiedlichen Katalysatoren und Ionomeren hergestellt wurden. Bei höheren Stromdichten/Spannungen erweisen sich einige Zellen als instabil.

Bei der Stabilität der Elektroden war vor allem ein Auswaschen der Katalysatorpartikel zu beobachten, nicht das von Binderpolymeren. Fokus lag auf der Verwendung der Binder auf der Anodenseite und nicht auf der Kathode, da hier das größte Entwicklungspotential zu erwarten ist. Stabilitätsuntersuchungen zeigten vor allem ausgewaschene Anoden-Katalysatorpartikel.

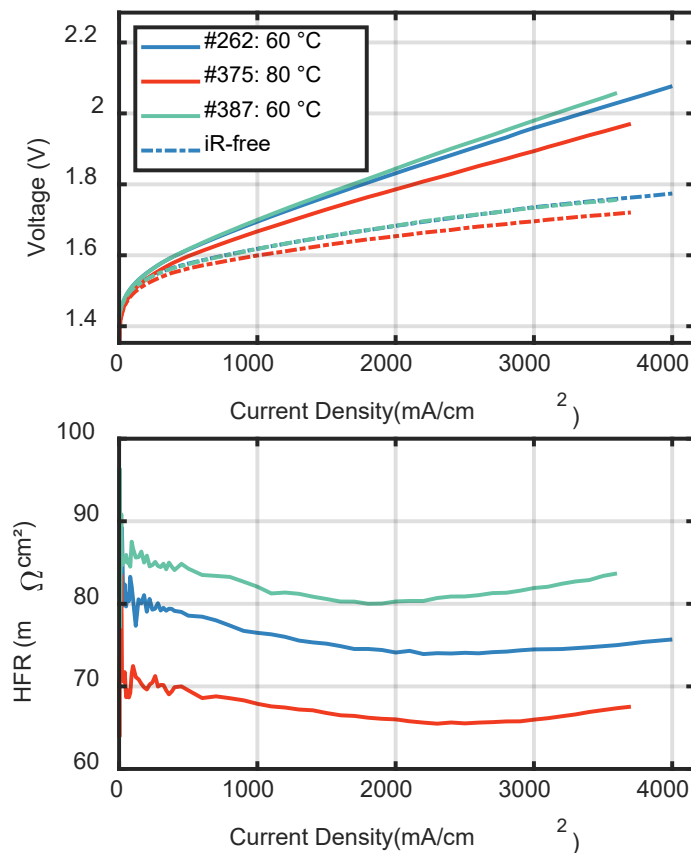


Abbildung 11 Polarisationskurven (oben) und dazugehörige Hochfrequenzwiderstände (unten) die mit Polymeren der TU Chemnitz (PAP85_p35_RW308) in Kombination mit NiFe-LDH (TUB) in den Anoden erhalten wurden.

- Abbildung 11 zeigt die Polarisationskurven von drei Zellen die mit PAP in der Anode hergestellt wurden. Auch hier war eine deutliche Verringerung der für die Stromdichten benötigten Spannung durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur auf 80°C möglich. Dadurch konnten bei 1.8 V mehr als 2 A/cm² erreicht werden.

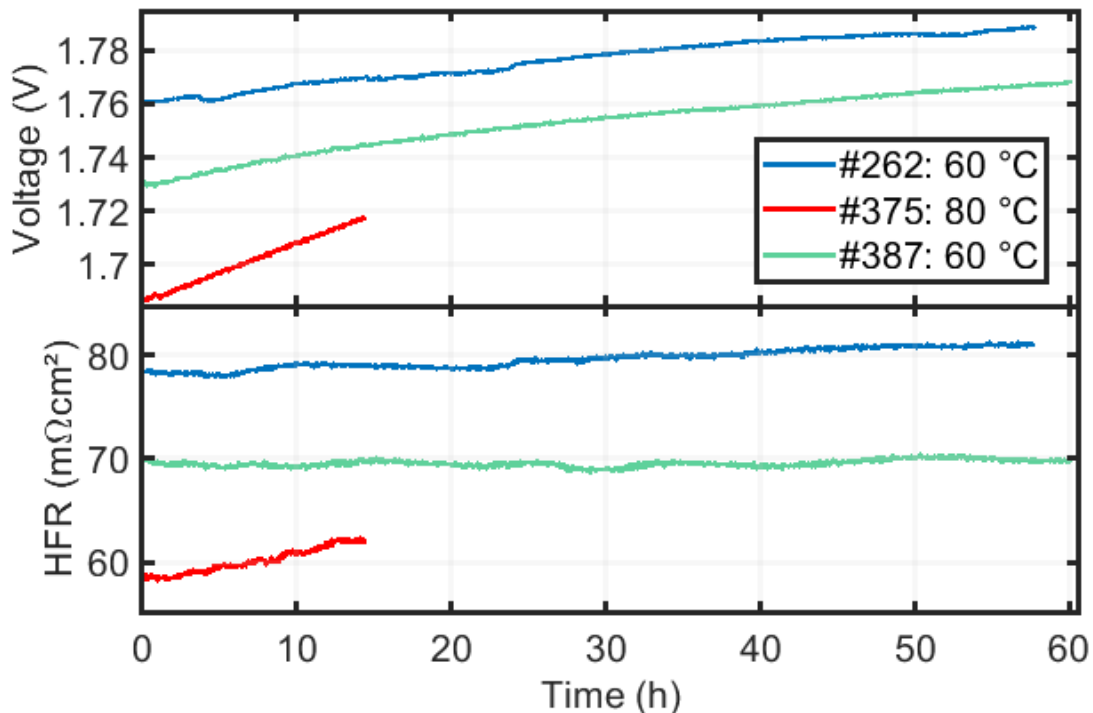


Abbildung 12 Degradationstest der oben dargestellten Zellen mit NiFe-LDH und PAP-Binder in der Anode. Der Spannungsverlauf bei angelegten 1 A/cm² zeigt eine höhere Degradationsrate bei 80 °C als bei den üblicherweise verwendeten 60 °C.

Bei 60°C wurde eine gute Reproduzierbarkeit zwischen Zellen festgestellt, die im Abstand von mehreren Monaten durch verschiedene Personen an einem bereits etablierten und dem im Rahmen von AEMready aufgebauten neuen Teststand durchgeführt wurden (Abbildung 12).

In einer gemeinsamen Studie mit der TU Chemnitz, TU Berlin und Uni Freiburg (IMTEK) wurde der Einfluss der Geometrie der Triphenyleinheit im Rückgrat eines Polyarylen-Piperidinium-Polymers (PAP) untersucht (Abbildung 13 a). Es zeigte sich, dass die meta-Verknüpfung sowohl zu höheren ionischen Leitfähigkeiten in ex-situ-Messungen führt, als auch die elektrochemischen Überpotentiale beeinflusst (Abbildung 13 b).

Diese Studie wurde im „Journal of Materials Chemistry A“ unter dem Titel „Meta-kinks are key to binder performance of poly(arylene piperidinium) ionomers for alkaline membrane water electrolysis using non-noble metal catalysts“ veröffentlicht.(4)

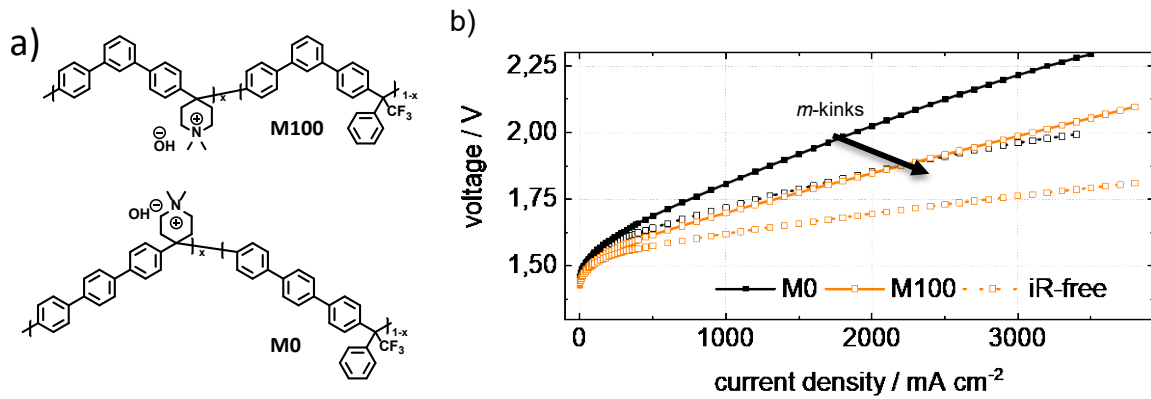


Abbildung 13 a) Strukturformel zweier Polyarylen-Piperidinium-Polymeren (PAP) mit meta- und para-Verknüpfungen in der Triphenyleinheit. b) Polarisationsskizzen mit den in a) genannten Ionomeren als Anoden-Binder.

Zusätzlich wurden im letzten Teil des Projekts weitere Binder-Polymeren der TU-Chemnitz mit NiFe-LDH zu hochaktiven Zellen verarbeitet. In der Studie wurden zwei Gruppen (statistisches Polymer „Stat_xx“ und Block-Copolymere „BCP_xx“) mit jeweils unterschiedlichem Anteil an hydrophilen Einheiten verglichen. Die so hergestellten Polymere unterschieden sich stark in der Wasseraufnahme. Wir konnten zeigen, dass eine geringe Wasseraufnahme zu einer deutlich höheren Aktivität in RDE-Messungen (0.1 M KOH) und in AEM-Zellen (1.0 M KOH) führen. Dieser Effekt könnte bei geringerer KOH-Konzentration noch drastischer sein, da sich die Wasseraufnahme verstärkt. So könnten die BCP_26 und stat_22 Polymere auch vielversprechend für eine Verwendung in verdünnter KOH-Lösung und DI-Wasser sein. Dass der HFR der Zellen sehr vergleichbar ist, zeigt auch, dass der ionische Widerstand innerhalb der Katalysatorschicht bei 1.0 M KOH keine Rolle spielt (die Abweichung von ± 3 mOhmcm² liegt im Rahmen der Streuung bisheriger Experimente).

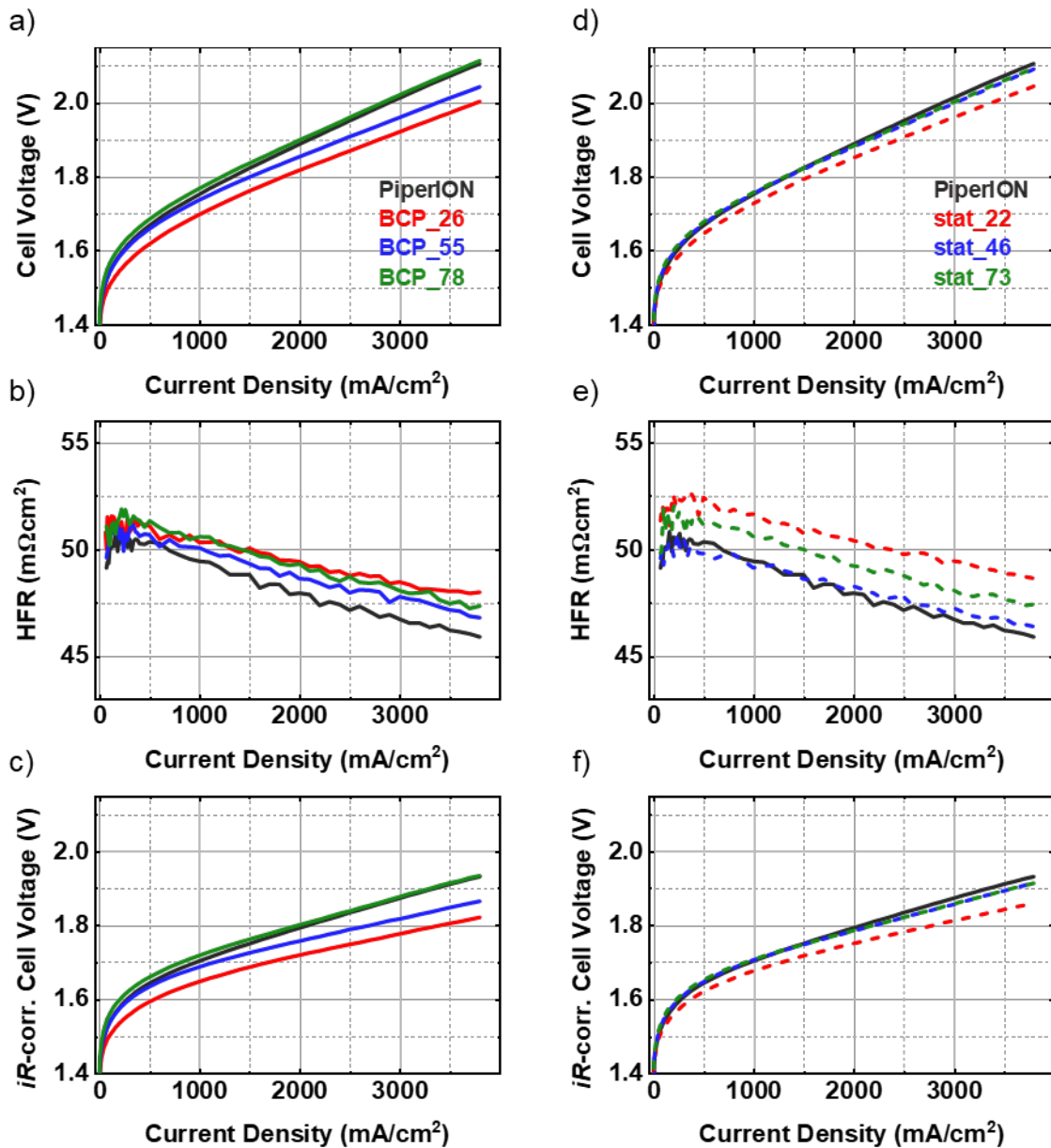


Abbildung 14 Zellmessungen der BCP_{xx} (a-c) und stat_{xx} Polymere (d-f). Während der Zellwiderstand vergleichbar bleibt, ist die intrinsische Aktivität von BCP₂₆ und stat₂₂ deutlich erhöht.

Fazit: TUC lieferte im Rahmen des Projekts eine Vielzahl von Binder-Ionomeren, von denen einige systematisch im Zellformat evaluiert wurden. Die hergestellten Binder konnten die Leistung der Zellen verbessern, und es wurden systematische Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Verknüpfungsart, Quellverhalten, Hydroxid-Leitfähigkeit) untersucht. Binder mit geringer Wasseraufnahme zeigen einen deutlich höheren Nutzungsgrad des Katalysators. Zusätzlich ist die Ionenleitfähigkeit der Binderpolymere in 1.0 M KOH für die Aktivität zweitrangig.

II.1.1. Arbeitspaket 4.1 – MEA-Fabrikation

Membran-Qualifizierung (z.B. Ionomr und Fumatech)

Die Membran ist zentraler Bestandteil der MEA. Mittlerweile gibt es zahlreiche kommerzielle Anbieter für AEM – jeweils in verschiedenen Dicken und mit und ohne Verstärkungsschicht. Diese können sich in ihren Eigenschaften und Stabilität deutlich unterscheiden.

Am IMTEK wurde in AEMready überwiegend mit Membranen der Firma *Ionomr* gearbeitet (AEM-Ionomer der zweiten Generation: Aemion+). Im Folgenden wird ein Vergleich von Zellen mit verschiedenen Membranen gezeigt. Die Polarisationskurven der Zellen unterscheiden sich dabei erheblich (Abbildung 15 (oben)). Dies ist auf den unterschiedlichen Membranwiderstand zurückzuführen. Dieser dominiert den Hochfrequenzwiderstand (*high-frequency resistance*, HFR), der in Abbildung 15 unten abgebildet ist. Beim Vergleich der verstärkten Membranen liegt die Korrelation mit der Membrandicke nahe. Je dünner die Membran, desto geringer ihr ionischer Widerstand. Die unverstärkte Membran hat jedoch trotz ihrer vergleichsweise hohe Dicke einen deutlich geringeren Membranwiderstand (orange). Nach Korrektur der Polarisationskurven um den Membranwiderstand liegen alle in einem ähnlichen Bereich (Abbildung 15 Mitte).

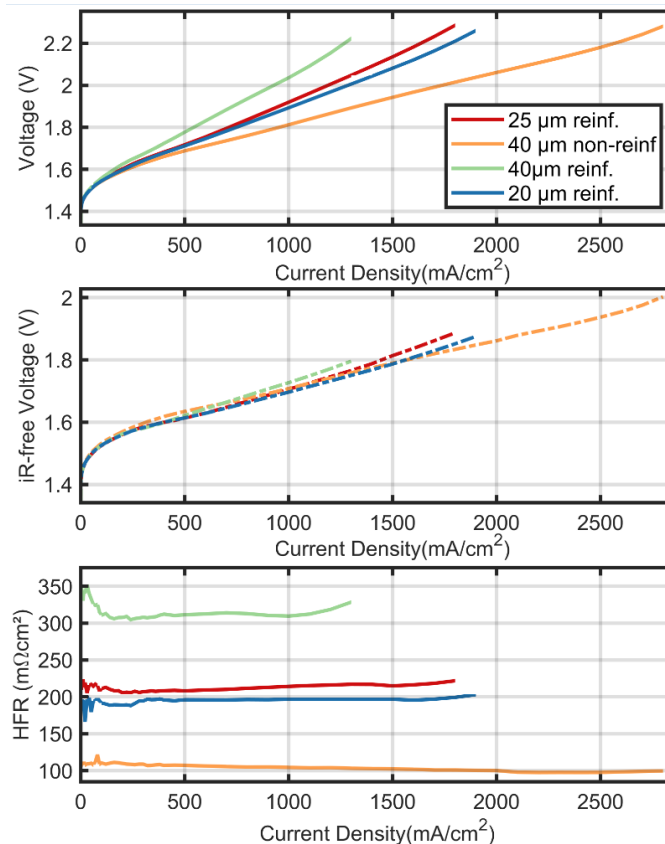


Abbildung 15 Vergleich von CCMs, die auf unterschiedlichen Membranen basieren. Die Leistungsfähigkeit und der HFR unterscheiden sich erheblich (oben und unten). Nach Korrektur durch den Hochfrequenzwiderstand liegen alle Polarisationskurven in einem ähnlichen Bereich

Auswahl geeignete Stromabnehmer und Transportschichten (Material, Mikrostruktur)

Die Transportschichten (Gasdiffusionsschicht GDL, Poröse Transportschicht PTL) haben die Aufgabe elektrische Ladung zur Katalysatorschicht zu leiten und die produzierten Gase möglichst gut von der Membran abzuleiten. Auch diese haben einen wesentlichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Zellen und müssen somit gezielt ausgewählt werden.

Abbildung 16 zeigt den Vergleich von CCMs, die auf der Anodenseite mit unterschiedlichen Vliesen als PTLs ausgestattet wurden. Die Zelle mit dem Titan-Vlies (blau) hat dabei den höchsten HFR, welcher neben dem Membranwiderstand auch durch die elektrische Leitfähigkeit der Komponenten bestimmt wird. Mit Nickel-Vliesen wurden deutlich geringere HFR und entsprechend bessere Leistungswerte erhalten. Der Einfluss der Dicke des Ni-Vlieses erscheint vernachlässigbar.

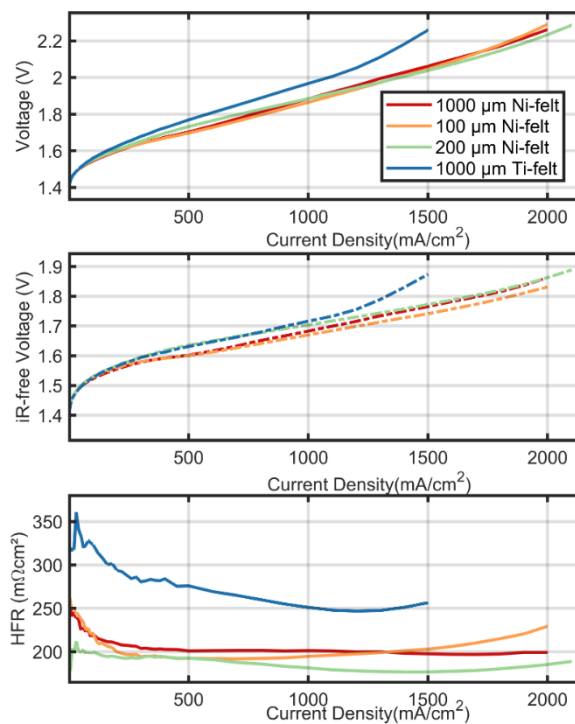


Abbildung 16 Vergleich von CCMs welche mit unterschiedlichen Transportschichten auf der Anode ausgestattet wurden. Der HFR ist mit den Ni-Vliesen deutlich geringer als mit dem Ti-Vlies.

Evaluierung CCM und CCS (catalyst coated membrane/substrate), Herstellung der MEAs

Im Rahmen der oben erwähnten Publikation wurde die Methode der direkten bar coating Herstellung von katalysatorbeschichteten Membranen entwickelt. Dieser Prozess ist wesentlich schneller als die bisher verwendete, Sprühbeschichtung. Darüber hinaus ist diese Technik sehr nahe an Beschichtungsmethoden, welche in großtechnischen Rolle zu Rolle verfahren verwendet werden (Abbildung 17).

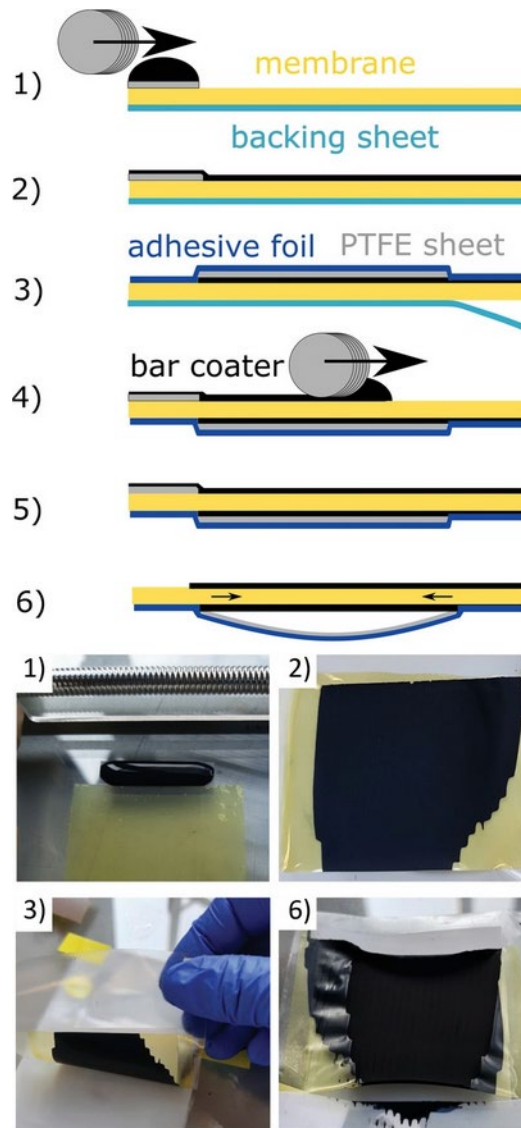


Abbildung 17 Prozessschritte des hier entwickelten Verfahrens zur beidseitigen Direktbeschichtung von Membranen.

Hier wird die Katalysatorfarbe mittels Mayer-rod direkt auf beide Seiten der Membran aufgebracht. Die Riefenstruktur des Mayer rod unterstützt hier, dass die Nassfilmdicke der Katalysatorbeschichtung auch bei leichten Unebenheiten in der Membran gegeben ist. Bei Aufbringung der zweiten Katalysatorschicht wird die Membran während der Applikation und Trocknung mit Hilfe einer Klebefolie unter leichter Spannung gehalten. Dies unterbindet übermäßige Deformation der CCM während der Trocknung und ermöglicht die Beschichtung von beiden Seiten.

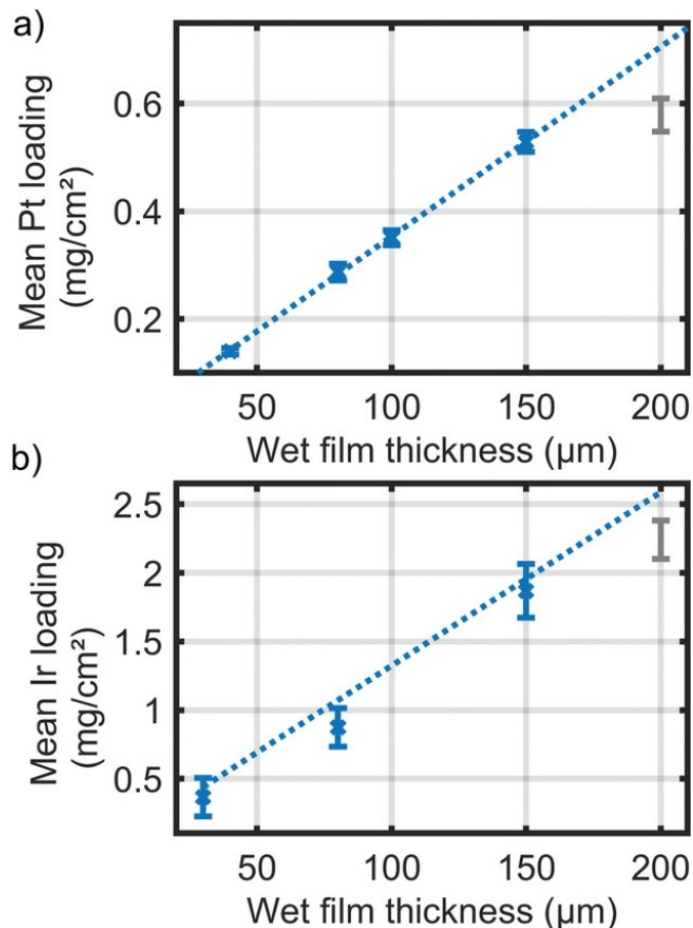


Abbildung 18 Die resultierenden Katalysatorbeladungen für a) Pt und b) Ir unter Angabe der jeweiligen nominellen Nassfilmdicke

Die Methode wurde im Rahmen der Publikation eingesetzt um IrOx und Pt Elektroden mit unterschiedlicher Beladung herzustellen. Dabei war es möglich die Beladung direkt zu skalieren (Abbildung 18). Bei hohen Nassfilmdicken ($> 150 \mu\text{m}$) wurde eine niedrigere Beladung erreicht als erwartet. Weitere Optimierungen der Tintenviskosität und Beschichtungsgeschwindigkeit könnten dabei helfen die Methode für noch höhere Beladungen zu erweitern. Im Rahmen von AEMready wurde die Methode wie oben beschrieben auf NiFe-LDH Katalysatoren und PAP-basierte Binder-Ionomere übertragen.

Meilenstein 3, „Membran, Transportschicht und MEA-Aufbau gewählt (CCS/CCM)“:

Fazit: Meilenstein 3, „Membran, Transportschicht und MEA-Aufbau gewählt (CCS/CCM)“ wurde wie folgt erreicht: Nach den aufgezeigten Ergebnissen wurden die besten Materialien an Membran und Transportschicht ($200 \mu\text{m}$ Ni Filz) gewählt. Für größere Zellflächen wurde die Gewebeverstärkte Membran AF2-HWP-75-X von Ionomer verwendet, für Labormaßstäbe konnte mit Membranen der zweiten und dritten Generation (AF2 und AF3 Material) von Ionomer, sowie von Piperlon gearbeitet werden. Für die Zellfabrikation stellte sich ein half-CCM Aufbau (Direktbeschichtung der Membran auf der Anodenseite, CCS auf der Kathodenseite) insbesondere für Aufbau und Fabrikation als am günstigsten heraus.

II.1.1. Arbeitspaket 4.2 – Zelltests auf 5 cm²

Elektrochemische Charakterisierung (Polarisationskurven, Impedanz, Cyclo-Voltammetrie)

In diesem Arbeitspaket wurde die Elektrochemische Charakterisierung optimiert, um die hergestellten Zellen mit verschiedenen Methoden zu testen. Da bis heute keine einheitlich verwendeten Messprotokolle existieren, wurde ein eigenes Protokoll anhand von EU-Leitlinien erstellt und im Laufe des Projekts weiterentwickelt. Die Dauer des Langzeit-Tests und –Stromdichte wurden dabei variabel an den jeweiligen Test angepasst. Das Protokoll umfasst die Charakterisierung mit Impedanzspektroskopie, Polarisationskurven, und Prüfung auf Kurzschlüsse vor und nach Test.

1. Performance & electrical short check
2. Impedance spectroscopy at different currents
3. Polarisation curve for break-in
4. Impedance spectroscopy to see changes by break-in
5. Polarisation curve
6. Longterm current hold
7. Polarisation curve
8. Impedance spectroscopy
9. Additional Tests (optional)

Eine detaillierte Beschreibung des Protokolls kann der Publikation von Koch et al. entnommen werden.(5)

Studie zu Betriebsbedingungen (Temperatur, KOH-Gehalt)

Die hergestellten Zellen wurden in der Regel bei 60 °C getestet. Eine höhere Temperatur von 80 °C verbessert die Effizienz des Systems, kann aber u.U. die Degradation erhöhen, da chemische Prozesse schneller ablaufen. Für den Betrieb bei 60 °C und 80 °C sei auf Abbildung 9 in Abschnitt II.1.2 verwiesen. Die Zellen wurden zu Beginn des Projekts in 0.1 M KOH und seit Anfang 2022 in 1 M KOH betrieben. Einige Ergebnisse zum Quellverhalten in verschiedenen Elektrolytkonzentrationen sind in Abschnitt II.1.1 zu finden.

Ein weiterer Betriebsparameter ist die Verwendung einer sogenannten „trockenen Kathode“, bei der nur die Anode mit Flüssigelektrolyt versorgt wird. Das auf der Kathode für die Reaktion benötigte Wasser muss hier durch die Membran von der Anodenseite aus zur Kathode gelangen. Das Wassermanagement bei Zelltests mit trockener Kathode wurde von Koch et al. (6) untersucht. Hierbei wurden Kathoden mit unterschiedlichem Ionomer-Gehalt getestet, die während dem Betrieb unterschiedliche Trocknung zeigen (Abbildung 21). Die Neutronenmikroskopie-Optik, die im Rahmen des Projekts „NeutroSense“ vom dortigen Partner TU München entwickelt wurde, ermöglicht eine Auswertung mit ca. 6 µm Pixelgröße und so eine detaillierte Darstellung des Wassergehalts in der laufenden Zelle. In Abbildung 21 a lässt sich beispielsweise deutlich erkennen, dass der Anodenkanal (jeweils rechts im

Bild) mit zunehmender Stromdichte deutlich trockener wird. Weitere Ergebnisse finden sich in der Publikation (6).

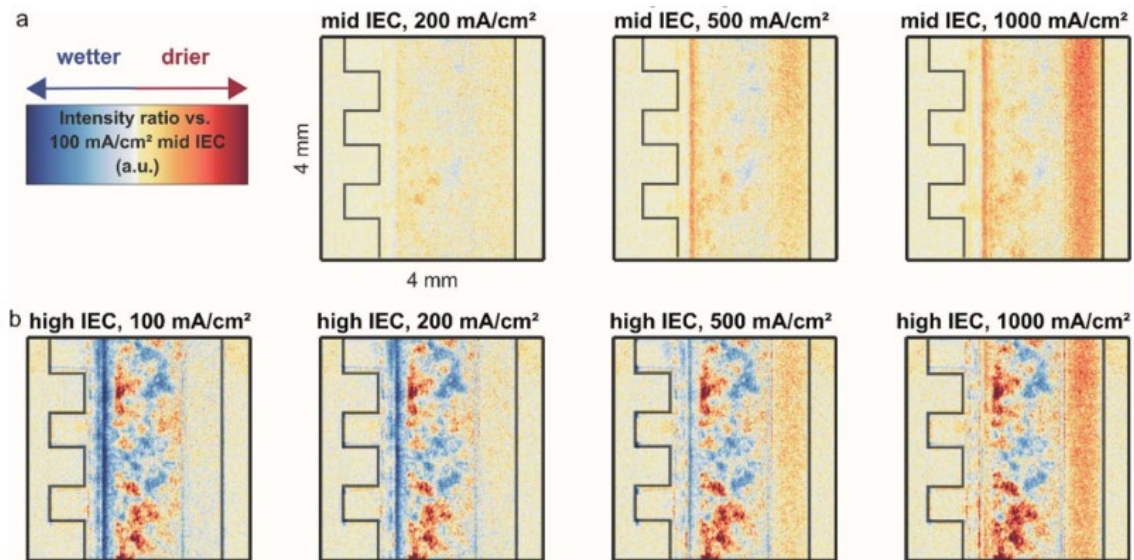


Abbildung 19 Hochauflösende Visualisierung von Wassermanagement bei trockener Kathode mittels Neutronen-Bildgebung. Der Gehalt an Ionomer in der Kathode bestimmt den Wasserhaushalt der Zelle.

Im Rahmen der 5 cm² Zelltests wurden edelmetallfreie Einzelzellen mit NiFe-LDH Anoden und NiMo/C Kathoden hergestellt, die bei einer Stromdichte von 1 A/cm² erfolgreich betrieben wurden. Siehe dazu Abschnitt II.1.2 .

Meilenstein 5, „1 A/cm² mit edelmetallfreien Elektroden erreicht.“ Wurde im 5 cm² Setup erreicht.

Fazit: Der Betrieb mit 1 M KOH Elektrolyt verspricht die beste Effizienz und Lebensdauer. Ein Betrieb bei niedrigeren Konzentrationen ist möglich, erhöht aber den Membranwiderstand des Systems. Eine geringere Betriebstemperatur von 60 °C führt in Langzeittests zu erhöhter Lebensdauer. Um die Performance des Systems zu maximieren, ist der Betrieb bei erhöhter Temperatur von 80 °C möglich. Meilenstein 5, „1 A/cm² mit edelmetallfreien Elektroden“ wurde im 5 cm² Setup erreicht.

II.1.1. Arbeitspaket 4.3 – Alterungsuntersuchungen

Ziel dieses Arbeitspakets ist die Bestimmung der Lebensdauer im Langzeitbetrieb über mehrere Hundert Stunden. In den meisten Zelltests wurden solche Tests über 10-20 h durchgeführt, und bei ausgewählten Zellen wurden Tests von mehr als 100 h bei einer Stromdichte von 1 A/cm² durchgeführt.

Dauerversuchsmessungen (> 100h)

Neben der initialen Zellperformance ist für die Anwendung die Stabilität der Zellmessung sehr relevant. In diesem Projekt wurde das Ziel gesetzt einen Effizienzverlust von weniger als 5% nach 200h Betrieb.

2021 veröffentlichte Siemens Energy ein „White Paper Efficiency Electrolysis“ (Lettenmeier 2021). Der Spannungswirkungsgrad ist darin definiert als der Quotient

aus der Thermoneutralspannung E_{th} und der gemessenen Zellspannung E_{cell} . Die Thermoneutralspannung umfasst die durch die Entropieänderung gebundene Wärmeenergie und beträgt unter Standardbedingungen 1,48 V.

Abbildung 20 zeigt eine AEMWE-Zellmessung bei 1 A/cm^2 zunächst über 200 h und anschließend weitere 50 h. Ausgehend von 1,76 V (Wirkungsgrad 84%) steigt die Zellspannung dabei annähernd linear mit etwa $450 \text{ } \mu\text{V/h}$ über 200 h an .

Bei Wiederaufnahme des konstanten Betriebs liegt die Zellspannung bei 1,84 V (Wirkungsgrad 80,4 %) und steigt im weiteren Verlauf mit $350 \text{ } \mu\text{V/h}$. Ausgehend von 1,76 V ist für einen Effizienzverlust von $< 5 \%$ eine Steigung von $< 550 \text{ } \mu\text{V/h}$ nötig.

Damit wurde Projektziel 2 „Verbesserte Elektroden-Lebensdauer“ erreicht. (Verbesserte Elektroden-Lebensdauer: Effizienzverlust $< 5\%$ bei 200 h)

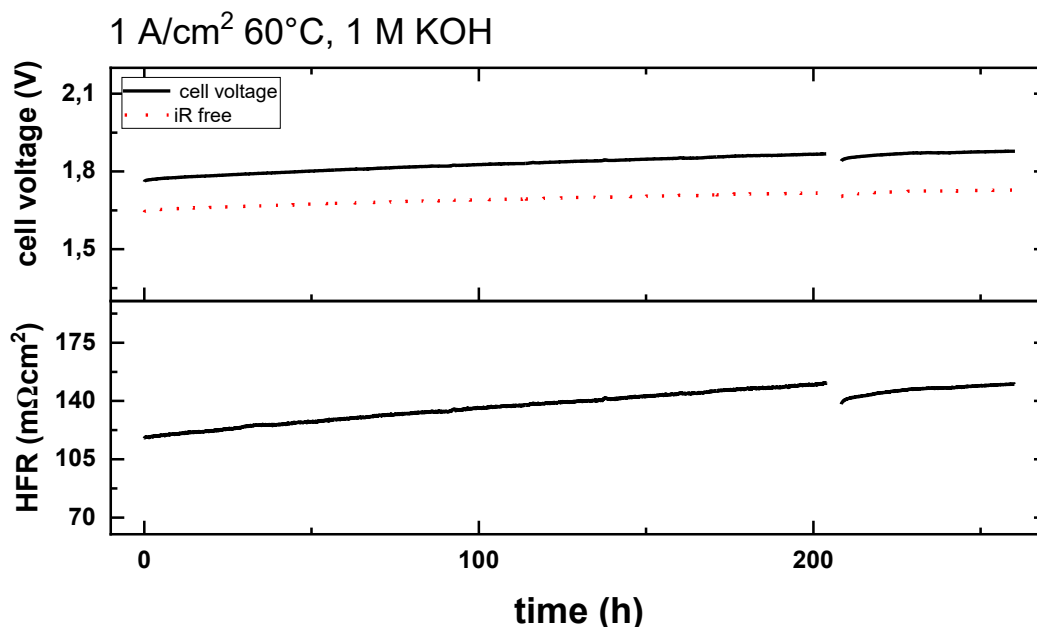


Abbildung 20 Langzeitmessung einer CCM bei konstanter Stromdichte (1 A/cm^2). AF3-HNN9-50 μm monolithisch, NiFe-LDH (0.9 mg/cm^2) & Pt/C (0.44 mg/cm^2).

Ein stetiges Abflachen der Degradationsrate ist ein typisches Phänomen, welches bereits beschrieben wurde. Neben der Zellstabilität stellt das Durchführen von Langzeittests insbesondere in der AEM-Elektrolyse eine Herausforderung dar. Das Nachfüllen von Elektrolyt kann leicht zu Temperaturschwankungen oder signifikanten Konzentrationsänderungen, welche sich durch signifikante Schwankungen in der Zellspannung äußern können. Stetige Weiterentwicklungen unserer selbstgebauten Teststände ermöglichten hier eine Langzeitmessung ohne größere Schwankungen.

Schnellalterungstests (Hydroxid-Stabilität, dynamische Belastung, Start/Stop):

Auf Schnellalterungstests wurde in den Arbeiten verzichtet, da die Degradation der hergestellten Zellen bereits im normalen Betrieb bei 1 A/cm^2 relativ hoch war.

Post-Mortem-Analysen (TEM, SEM, EDX, Raman, NMR)

Siehe Publikationen von Koch et al. (7, 8, 5)

Meilenstein 7, „Elektrodenlebensdauerziel“ wurde erreicht.

Fazit: Mit NiFe-LDH als Anodenkatalysator wurde im Langzeitbetrieb bei einem 200 h-Test (1 A/cm², 60 °C, 1 M KOH) das **Projektziel 2** (Verbesserte Elektroden-Lebensdauer: Effizienzverlust < 5% bei 200 h) bzw. Meilenstein 7 erreicht.

II.1.1. Arbeitspaket 5.1 – Validierung in Großformatzellen

Ziel dieses Arbeitspakets war die Skalierung der erarbeiteten Beschichtungstechnik und Elektrodenstrukturen, um die Skalierbarkeit der AEM-Technologie zu demonstrieren. Hierbei ist es wichtig zu betonen, dass insbesondere auch die Zell-Hardware einen Einfluss auf die Performance (und evtl. auch Lebensdauer) der MEA haben kann, und somit mit der Validierung in größeren Zellformaten auch eine gewisse technische Hürde zu überwinden ist. Dies gilt auch für den sicheren Betrieb (Dichtheit der Zelle, H₂ Übertritt).

Elektrochemische Charakterisierung in Großformatzellen

Von den kleinen Zellformaten von 5 cm² wurde hier auf größere Formate ausgeweitet (25 cm² und dann 300 cm² bei Siemens Energy).

Dank des etablierten Barcoating-Prozesses ließen sich problemlos auch größere Flächen beschichten (Abbildung 21 a). Der obere Teil der Zelle wurde zur Evaluierung einer 25 cm² Zellmessung zum Projektpartner Siemens Energy geschickt. Der untere Teil wurde am IMTEK mit einer Zellfläche von 5 cm² charakterisiert. Bei einer Stromdichte von 1,0 A/cm² lag die Zellspannung bei 1,78 V mit der 25 cm² Zelle (rot gepunktet, gemessen in Erlangen). Durchgezogen in blau ist dabei die Messung mit der 5 cm² „Schwesterzelle am IMTEK geplottet. Die gute Übereinstimmung der beiden Messungen ist dabei nicht selbstverständlich und bestätigt die Vergleichbarkeit der Messungen an beiden Standorten.

NiFe-LDH aus Berlin diente als Anoden-Katalysator, PAP-Binder aus Chemnitz (mit 65 % meta-Verknüpfung) diente als Binder.

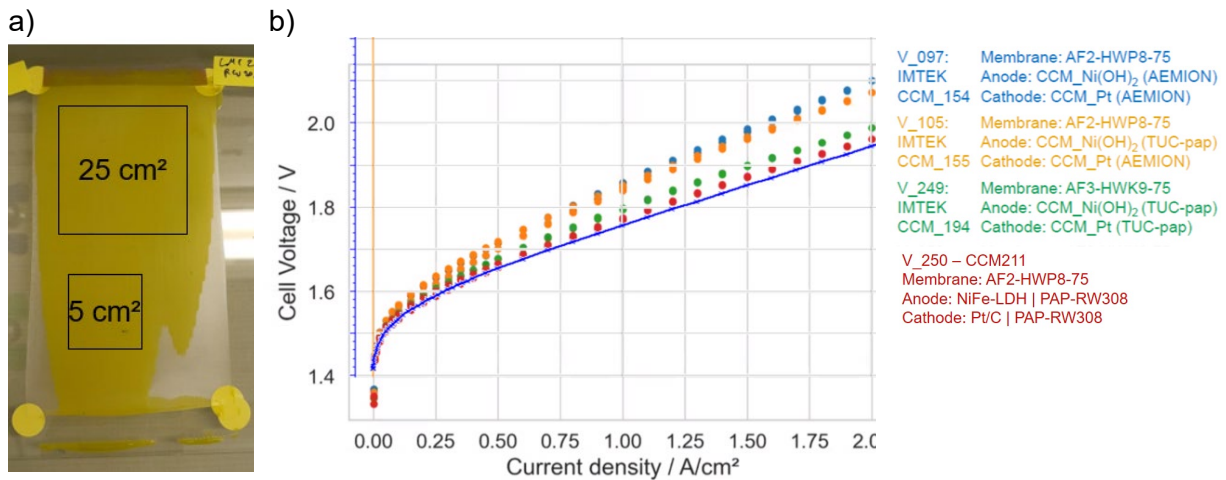


Abbildung 21 a) Aemion+-Membran, beschichtet mit einer NiFe-LDH-Elektrode. PAP-Binder aus Chemnitz diente als Elektroden-Binder. b) Polarisationskurve der 25 cm² Zelle (rot) im Vergleich mit weiteren Zellen auf vergleichbaren Membranen.

Elektrochemische Charakterisierung im kommerziellen AEM-Elektrolyseur:

War im zeitlichen Rahmen des Projekts wegen Lieferverzögerung seitens des Herstellers des Teststands nicht möglich.

Meilenstein 5, „1 A/cm² mit edelmetallfreien Elektroden.“ Wurde erfolgreich erreicht auch im Betrieb bei Zellen mit größeren Formaten.

Fazit: Durch das entwickelte Ba-coating war eine Vergrößerung der Zellfläche gut möglich. Größere Zellflächen wurden erfolgreich bei Siemens Energy validiert.

II.2. Verwertbarkeit der Ergebnisse

II.2.1. Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung

In AEMready wurde durch die Uni Freiburg keine Erfindung angemeldet.

II.2.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Darüber hinaus wurde und wird aus dem Projekt heraus die Verwertung über Ausgründungen betrieben. Die ionysis GmbH wurde aus der Universität Freiburg ausgegründet. Das Ziel der ionysis GmbH ist es, PFAS-freie CCMs für die Brennstoffzelle und Elektrolyse (auch AEM) zur Marktreife zu entwickeln und dann zu produzieren. Hier wird deutlich, dass die Arbeiten der Uni Freiburg zu CCMs eine direkte Verwertung gefunden haben.

Insgesamt wurden in diesem Projekt alle Möglichkeiten genutzt, die Forschungsergebnisse trotz ihres Grundlagencharakters (Arbeiten an neuartigen Katalysatoren und Binderpolymeren) zur wirtschaftlichen Verwertung zu treiben.

II.2.3. Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten

Wissenschaftlich und technisch kann mit den im Projekt entwickelten Katalysatoren, Binderpolymeren und Herstellungstechniken eine höhere Performance und

Lebensdauer erreicht werden. Die MEA-Entwicklung der Uni Freiburg wurde so weit vorangetrieben, dass in Zukunft „rapid MEA prototyping“ noch schneller möglich ist. Dies ist Grundvoraussetzung für Materialentwicklung, da die Materialien nur in MEA ihre eigentliche Performance und Lebensdauer zeigen (Vortests wie RDE wurden im Rahmen des Projektes verwendet und sind nur bedingt auf den Betrieb in der Vollzelle übertragbar). Potential, um dieses Rapid Prototyping noch zu verbessern ist in allen Bereichen von der Tintenmischung (kleinere Mengen, bessere Dispersion) bis zur Applikation (schneller, reproduzierbarer) und Testing (höhere Standardisierung, bessere Testplanung / Design of Experiment) vorhanden.

II.2.4. Qualifizierung von Mitarbeitern

Im Rahmen von AEMready wurde 1 Promotion (Dr. Susanne Koch), eine Bachelorarbeit und eine Masterarbeit (Luis Hagner) angefertigt.

II.3. Fortschritte bei anderen Gruppen

Wasserelektrolyseure auf Basis von AEM-Membranen sind in den vergangenen Jahren zunehmend in wissenschaftlichen Publikationen und Forschungsvorhaben Thema gewesen. Insbesondere haben Weiterentwicklungen im Bereich der Polymere und Membranen die Ergebnisse der Projektarbeit beeinflusst, beispielsweise durch den gezielten Einsatz von unterschiedlichen Generationen der AEM von Ionomer.

Anodenkatalysatoren auf der Basis von Ni und Fe sind gewissermaßen zu einem Standard geworden(9). Auch edelmetallfreie Kathoden sind von zunehmenden Interessen in der Forschung. Es herrscht eine Debatte, ob eisenhaltige Anodenkatalysatoren überhaupt dauerhaft stabil sind, oder nicht womöglich eine „intrinsische Instabilität“ aufweisen (10, 11). Diese Möglichkeit zeigt sich vor allem durch den Verlust von Fe aus dem Material (11, 12, 9). Generell zeigen die meisten Veröffentlichungen mit NiFe-basierten Anodenkatalysatoren eine hohe Degradationsrate, die nur nach langem Betrieb oder in Ausnahmefällen die geforderte Lebensdauer ermöglicht (9, 13). Somit sind die in diesem Projekt erhaltenen Degradationsraten zwar hoch, aber vergleichbar mit denen anderer Veröffentlichungen und entsprechen dem Stand der Technik.

Die Herstellung von CCMs mit Direktbeschichtung der Anode und Kathode ist immer noch ein Alleinstellungsmerkmal dieses Projekts. In den meisten Veröffentlichungen werden entweder komplett CCS-basierte oder hybride Systeme mit half-CCMs verwendet (9). So haben z.B. Edelstahl-Filze auf der Anode hohe Aktivität und Stabilität gezeigt (13).

Die Test-Protokolle in der AEMWE sind immer noch nicht vereinheitlicht und aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Katalysatoren und MEA-Designs ist eine Standardisierung in naher Zukunft eher unwahrscheinlich (14). Dies gilt für die Messung von Polarisationskurven, ECSA und Degradationstests. Auch das Thema von beschleunigten Alterungstests wurde für AMEWE noch nicht ausreichend bearbeitet, sehr wahrscheinlich ist dies der immer noch geringen Lebensdauer geschuldet. Eventuell könnten Ergebnisse oder Vorgehensweisen aus der PEM-Elektrolyse übertragen werden (15, 16) wobei jedoch evtl. Rücksicht auf AEM-spezifische Degradationseffekte (wie z.B. Ionomer-Degradation, Fe-Verlust, ...) genommen werden muss.

II.4. Veröffentlichungen aus dem Projekt

Heinius, L.; Klingenhof, M.; Weiser, G.; Schröer, P.; Metzler, L.; Koch, S.; Selve, S.; Vierrath, S.; Strasser, P. Design and Analysis of Carbon-Supported NiMo HER Catalysts and Electrodes for High Performance All PGM-Free AEM Electrolysers. *Electrochemical Science Adv.* 2025.

Klingenhof, M.; Trzesniowski, H.; Koch, S.; Zhu, J.; Zeng, Z.; Metzler, L.; Klinger, A.; Elshamy, M.; Lehmann, F.; Buchheister, P. W.; Weisser, A.; Schmid, G.; Vierrath, S.; Dionigi, F.; Strasser, P. High-performance anion-exchange membrane water electrolyzers using NiX (X = Fe,Co,Mn) catalyst-coated membranes with redox-active Ni–O ligands. *Nat. Catal.* 2024, 7 (11), 1213–1222.

Weber, R.; Klingenhof, M.; Koch, S.; Metzler, L.; Merzdorf, T.; Meier-Haack, J.; Strasser, P.; Vierrath, S.; Sommer, M. Meta-kinks are key to binder performance of poly(arylene piperidinium) ionomers for alkaline membrane water electrolysis using non-noble metal catalysts. *J. Mater. Chem. A* 2024, 12 (13), 7826–7836.

Koch, S.; Metzler, L.; Kilian, S. K.; Heizmann, P. A.; Lombeck, F.; Breitwieser, M.; Vierrath, S. Toward Scalable Production: Catalyst-Coated Membranes (CCMs) for Anion-Exchange Membrane Water Electrolysis via Direct Bar Coating. *Advanced Sustainable Systems* 2023, 7 (2).

Koch, S.; Disch, J.; Kilian, S. K.; Han, Y.; Metzler, L.; Tengattini, A.; Helfen, L.; Schulz, M.; Breitwieser, M.; Vierrath, S. Water management in anion-exchange membrane water electrolyzers under dry cathode operation. *RSC Advances* 2022, 12 (32), 20778–20784.

Koch, S.; Heizmann, P. A.; Kilian, S. K.; Britton, B.; Holdcroft, S.; Breitwieser, M.; Vierrath, S. The effect of ionomer content in catalyst layers in anion-exchange membrane water electrolyzers prepared with reinforced membranes (Aemion+™). *J. Mater. Chem. A* 2021, 9 (28), 15744–15754.

In Vorbereitung:

R. Weber, M. Klingenhof, O. Dolynchuk, L. Hagner, L. Metzler, S. Koch, M. Zerson, R. Magerle, P. Strasser, S. Vierrath, M. Sommer. Block copolymer binder with high hydroxide conductivity at low swelling enables high catalyst activity for AEM water electrolysis.

II.4.1. Präsentationen auf Fachtagungen

ECS 2024, AEM Water Electrolysis with Ni-Based Catalysts and Tailored Poly(arylene piperidinium) Materials for Improved Stability. Luis Hagner *et al* 2024 *Meet. Abstr.* **MA2024-01** 3097

ECS 2023, Water Transport and Salt Precipitation in Anion-Exchange Membrane Electrolyzers. Susanne Koch *et al* 2023 *Meet. Abstr.* **MA2023-02** 2068

EMEA 2022, Presentation by Lukas Metzler et al.: “Fully casted catalyst-coated membranes for anion-exchange membrane water electrolysis”

EMEA 2022, Poster by Mohamed Elshamy et al.: “Assessing the electronic and ionic conductivity of NiFe-LDH-based catalyst layers for AEMWEs

Saltus Workshop 2023, M. Elshamy, M. Klingenhof, L. Hagner, L. Metzler, S. Koch, S.K. Kilian, P. Strasser, S. Vierrath: Scalable fabrication of iridium-free catalyst-coated membranes for anion-exchange membrane water electrolysis.

EMEA 2023, S. Koch, S.K. Kilian, J. L. Disch, L. Metzler, P.A. Heizmann, Y. Han, M. Schulz, M. Breitwieser, S. Vierrath: Water management in anion-exchange membrane water electrolyzers under dry cathode operation

EMEA 2023, L. Metzler, S. Koch, M. Klingenhof, L. Hagner, M. Elshamy, L. Bohn, P. Strasser, S. Vierrath: Advances in AEM water electrolysis – Towards scalable production of iridium-free cells with high voltage efficiency

III. Literatur

1. Heinius, L.; Klingenhof, M.; Weiser, G.; Schröer, P.; Metzler, L.; Koch, S.; Selve, S.; Vierrath, S.; Strasser, P. Design and Analysis of Carbon-Supported NiMo HER Catalysts and Electrodes for High Performance All PGM-Free AEM Electrolysers. *Electrochemical Science Adv [Online]* **2025**.
2. Klingenhof, M.; Trzesniowski, H.; Koch, S.; Zhu, J.; Zeng, Z.; Metzler, L.; Klinger, A.; Elshamy, M.; Lehmann, F.; Buchheister, P. W.; Weisser, A.; Schmid, G.; Vierrath, S.; Dionigi, F.; Strasser, P. High-performance anion-exchange membrane water electrolyzers using NiX (X = Fe,Co,Mn) catalyst-coated membranes with redox-active Ni–O ligands. *Nat Catal [Online]* **2024**, *7* (11), 1213–1222.
3. Bernt, M.; Siebel, A.; Gasteiger, H. A. Analysis of Voltage Losses in PEM Water Electrolyzers with Low Platinum Group Metal Loadings. *J. Electrochem. Soc. [Online]* **2018**, *165* (5), F305-F314.
4. Weber, R.; Klingenhof, M.; Koch, S.; Metzler, L.; Merzdorf, T.; Meier-Haack, J.; Strasser, P.; Vierrath, S.; Sommer, M. Meta -kinks are key to binder performance of poly(arylene piperidinium) ionomers for alkaline membrane water electrolysis using non-noble metal catalysts. *J. Mater. Chem. A [Online]* **2024**, *12* (13), 7826–7836.
5. Koch, S.; Metzler, L.; Kilian, S. K.; Heizmann, P. A.; Lombeck, F.; Breitwieser, M.; Vierrath, S. Toward Scalable Production: Catalyst-Coated Membranes (CCMs) for Anion-Exchange Membrane Water Electrolysis via Direct Bar Coating. *Advanced Sustainable Systems* **2023**, *7* (2). DOI: 10.1002/adsu.202200332.
6. Koch, S.; Disch, J.; Kilian, S. K.; Han, Y.; Metzler, L.; Tengattini, A.; Helfen, L.; Schulz, M.; Breitwieser, M.; Vierrath, S. Water management in anion-exchange membrane water electrolyzers under dry cathode operation. *RSC advances [Online]* **2022**, *12* (32), 20778–20784.

7. Koch, S.; Disch, J.; Kilian, S. K.; Metzler, L.; Vierrath, S. Water Transport and Salt Precipitation in Anion-Exchange Membrane Electrolyzers. *Meet. Abstr. [Online]* **2023**, MA2023-02 (42), 2068.
8. Koch, S.; Heizmann, P. A.; Kilian, S. K.; Britton, B.; Holdcroft, S.; Breitwieser, M.; Vierrath, S. The effect of ionomer content in catalyst layers in anion-exchange membrane water electrolyzers prepared with reinforced membranes (Aemion+™). *J. Mater. Chem. A [Online]* **2021**, 9 (28), 15744–15754.
9. Galkina, I.; Faid, A. Y.; Jiang, W.; Scheepers, F.; Borowski, P.; Sunde, S.; Shviro, M.; Lehnert, W.; Mechler, A. K. Stability of Ni-Fe-Layered Double Hydroxide Under Long-Term Operation in AEM Water Electrolysis. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany) [Online]* **2024**, 20 (26), e2311047.
10. Tyndall, D.; Craig, M. J.; Gannon, L.; McGuinness, C.; McEvoy, N.; Roy, A.; García-Melchor, M.; Browne, M. P.; Nicolosi, V. Demonstrating the source of inherent instability in NiFe LDH-based OER electrocatalysts. *J. Mater. Chem. A [Online]* **2023**, 11 (8), 4067–4077.
11. Chung, D. Y.; Lopes, P. P.; Farinazzo Bergamo Dias Martins, P.; He, H.; Kawaguchi, T.; Zapol, P.; You, H.; Tripkovic, D.; Strmcnik, D.; Zhu, Y.; Seifert, S.; Lee, S.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M. Dynamic stability of active sites in hydr(oxy)oxides for the oxygen evolution reaction. *Nat Energy [Online]* **2020**, 5 (3), 222–230.
12. Ou, Y.; Twright, L. P.; Samanta, B.; Liu, L.; Biswas, S.; Fehrs, J. L.; Sagui, N. A.; Villalobos, J.; Morales-Santelices, J.; Antipin, D.; Risch, M.; Toroker, M. C.; Boettcher, S. W. Cooperative Fe sites on transition metal (oxy)hydroxides drive high oxygen evolution activity in base. *Nature communications [Online]* **2023**, 14 (1), 7688.
13. Tricker, A. W.; Ertugrul, T. Y.; Lee, J. K.; Shin, J. R.; Choi, W.; Kushner, D. I.; Wang, G.; Lang, J.; Zenyuk, I. V.; Weber, A. Z.; Peng, X. Pathways Toward Efficient and Durable Anion Exchange Membrane Water Electrolyzers Enabled By Electro-Active Porous Transport Layers. *Advanced Energy Materials* **2024**, 14 (9). DOI: 10.1002/aenm.202303629.
14. Titheridge, L. J.; Marshall, A. T. The Rationale for a Standardized Testing Protocol for Anion Exchange Membrane Water Electrolyzers. *ACS Energy Lett. [Online]* **2024**, 9 (3), 1288–1294.
15. Bender, G.; Carmo, M.; Smolinka, T.; Gago, A.; Danilovic, N.; Mueller, M.; Ganci, F.; Fallisch, A.; Lettenmeier, P.; Friedrich, K. A.; Ayers, K.; Pivovar, B.; Mergel, J.; Stolten, D. Initial approaches in benchmarking and round robin testing for proton exchange membrane water electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy [Online]* **2019**, 44 (18), 9174–9187.
16. Lickert, T.; Fischer, S.; Young, J. L.; Klose, S.; Franzetti, I.; Hahn, D.; Kang, Z.; Shviro, M.; Scheepers, F.; Carmo, M.; Smolinka, T.; Bender, G.; Metz, S. Advances in benchmarking and round robin testing for PEM water electrolysis: Reference protocol and hardware. *Applied Energy [Online]* **2023**, 352, 121898.

IV.

V.Glossar

AEM	Anion-exchange membrane, Anionentauschermembran
CCM	Catalyst Coated Membrane, katalysatorbeschichtete Membran
CL	Katalysatorschicht
ECSA	Electrochemical active surface area
HFR	High-frequency resistance
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
PEM	Protonenaustauschmembran
PFSA	Perfluorsulfonsäure



Verbundprojekt **AEMready**

Alkalische Elektrolyse mit Membran: Hocheffiziente edelmetallfreie Katalysatoren, stabile Binder-Ionomere und effektives Elektrodendesign

Teilprojekt der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg – Technische Fakultät
– IMTEK

FKZ: 03SF0613A

Projektleiter: Severin Vierrath
Projektbearbeiter: Susanne Koch
Lukas Metzler
Mohamed Elshamy
Luis Hagner

Kurzbericht

01.03.2021 bis 31.08.2024

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Lehrstuhl für Anwendungsentwicklung,
Georges-Koehler-Allee 103, 79110 Freiburg

Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

I. Aufgabenstellung und Stand der Technik

Im Projekt AEMready sollten Elektroden für die alkalische Elektrolyse mit Membran (AEM, anion exchange membrane) entwickelt und getestet werden. Gesamtziel des Projekts war die Effizienz und Lebensdauer der AEM-Elektroden durch Material- und Prozessentwicklungen zu steigern, damit die Kostenvorteile der AEM-Elektrolyse zum Tragen kommen. Die AEM-Elektrolyse kann einerseits auf günstige Materialien der klassischen alkalischen Elektrolyse zurückgreifen und bringt andererseits die hohe Gasqualität, Kompaktheit und das vorteilhafte Lastverhalten der PEM-Elektrolyse. Bisher konnte diese Technologie in Bezug auf Effizienz und Lebensdauer jedoch nicht mit den etablierten konkurrieren.

II. Ablauf des Vorhabens

Im Projekt AEMready wurden Elektroden für die alkalische Elektrolyse mit Membran entwickelt und getestet. Dabei wurden neuartige Katalysatoren (TU Berlin) und Binderpolymere (TU Chemnitz) eingesetzt und in stabile, effiziente Elektroden integriert (IMTEK) und auf 25 – 300 cm² skaliert (SE). Das IMTEK der Uni Freiburg entwickelte hier Katalysatorschichten einschließlich einer direkten Beschichtung von Membranen mittels bar coating. In halbjährlichen Projekttreffen sowie regelmäßigeren virtuelle Treffen wurden die Ergebnisse im Konsortium ausgetauscht. Materialien von TUB und TUC wurden mit den Partnern in Freiburg und Erlangen geteilt und direkt in Membran-Elektroden-Einheiten integriert. Durch diese Entwicklungen konnten mit dem Iridium-freien und hochaktiven NiFe-LDH-Katalysator und meta-verknüpften Binderpolymeren Effizienzen erreicht werden, die sich der etablierten PEM-Elektrolyse annähern.

III. Wesentliche Ergebnisse

Im Rahmen von AEMready wurden Ir-freie Elektroden entwickelt, die sich mit 2.3 A/cm² bei 1.8 V dem Stand der Technik der PEM-Elektrolyse annähern. Hier wurde auf der Anodenseite ein an der TUB entwickelter NiFe-basierter Katalysator verwendet und mit kommerzieller Membran (Aemion+, Ionomr Inc.) und Kathodenkatalysator (Pt/C, Umicore) kombiniert. Mit den neu entwickelten Binderpolymeren der TUC kombiniert konnten ähnlich gute Leistungen erreicht werden. Die eingesetzte bar coating Methode zur Herstellung von direktbeschichteten Membranen wird an der UFR weiter verwendet und bildet im Rahmen des „rapid MEA prototyping“ eine Grundlage für die Arbeit in weiteren Projekten. Die gemeinsamen Arbeiten wurden in verschiedenen renommierten Fachjournalen (Nature Catalysis, Advanced Sustainable Systems, Journal of Material Chemistry A, etc.) veröffentlicht und tragen so wesentlich zur Erweiterung des Stands der Technik bei. Im Rahmen der gemeinsamen Arbeit wurden insbesondere die Langzeitstabilität, die Arbeit an platin-freien Kathodenkatalysatoren und der Gasübertritt als zentrale künftige Forschungsfelder identifiziert.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Abschlussbericht des Projekts	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Vierrath, Severin Koch, Susanne Metzler, Lukas Elshamy, Mohamed Hagner, Luis	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.08.2024
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Department of Microsystems Engineering - IMTEK Albert-Ludwigs-Universität Freiburg Georges-Koehler-Allee 103 D-79110 Freiburg, Germany	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03SF0613A
	11. Seitenzahl
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben
	14. Tabellen
	15. Abbildungen
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Im Projekt AEMready wurden Elektroden für die alkalische Elektrolyse mit Membran entwickelt und getestet. Dabei wurden neuartige Katalysatoren (TU Berlin) und Binderpolymere (TU Chemnitz) eingesetzt und in stabile, effiziente Elektroden integriert (IMTEK) und auf 25 – 300 cm ² skaliert (SE). Das IMTEK der Uni Freiburg entwickelte hier Katalysatorschichten einschließlich einer direkten Beschichtung von Membranen mittels bar coating. Ex-situ sowie in-situ elektrochemische Charakterisierungen wurden kombiniert um hocheffiziente und stabilere Schichten herzustellen und zu analysieren. Durch diese Entwicklungen konnten mit dem Iridium-freien und hochaktiven NiFe-LDH-Katalysator und meta-verknüpften Binderpolymeren Effizienzen erreicht werden, die sich der etablierten PEM-Elektrolyse annähern.	
19. Schlagwörter Elektrolyse, AEM, alkalisch, Binderpolymere, Katalysatoren, Skalierung	
20. Verlag	21. Preis