

|         |         |                                                                                                             |
|---------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Autoren | HI ERN  | Prof. Simon Thiele, Dr. Serhiy Cherevko, Moritz Geuß,<br>Anna T.S. Freiberg, Lukas Löttert, Markus Bierling |
|         | IfES    | Prof. Richard Hanke-Rauschenbach, Dr. Boris Bensmann, Lena Bühre                                            |
|         | Umicore | Dr. Daniel Herein, Dr. Viktor Wolf                                                                          |
|         | 3M      | Dr. Mark Muggli                                                                                             |

Erlangen, 31.05.2024

# Schlussbericht

## Verbundvorhaben HoKaWe – Hochleistungskatalysatoren und verbesserte Herstellungsverfahren für die nächste Generation von Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyseuren

| Zuwendungsempfänger                                                          | FKZ       |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Forschungszentrum Jülich GmbH, IEK-11, HI ERN (Koordinator)                  | 03EI3029A |
| Leibniz Universität Hannover, Institut für Elektrische Energiesysteme (IfES) | 03EI3029B |
| Umicore AG & Co. KG, PMC – FC                                                | 03EI3029D |
| Dyneon GmbH, 3M Advanced Material Division                                   | 03EI3029C |

Projektlaufzeit: 01.12.2020 - 30.11.2023

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

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

## A. Kurzdarstellung

### 1. Aufgabenstellung

Das Verbundvorhaben HoKaWe verfolgte das Ziel durch neue Hochleistungskatalysatoren und Polymere in Kombination mit optimierten Elektrodendesigns höhere Konversionseffizienzen bei geringeren Investitions- und Betriebskosten und höheren Lebensdauer zu ermöglichen. Die HoKaWe zugrundeliegenden Ziele lassen sich schwerpunktmäßig in die Forschungsförderung im 7. Energieforschungsprogramm, vor allem in den Bereich 3.13 Sektorkopplung und Wasserstofftechnologien, eingruppieren.

Neue Katalysatormaterialien der Firma Umicore, speziell für die Sauerstoffentwicklungsreaktion in der Anode der Protonenaustauschmembran-Wasserelektrolyse wurden hierbei mit neuen Protonenaustauschpolymeren der Firma 3M auf ihre mögliche Verarbeitbarkeit für die großskalige Anwendung untersucht. Die Materialcharakterisierung im Verbund erfolgte von der reinen Aktivitäts- und Stabilitätsuntersuchung der Katalysatoren (HI ERN / Cherevko) und deren Struktur, sowie Schwellungs- und Leitfähigkeitsuntersuchung der Polymere (HI ERN / Freiberg) über die Verarbeitbarkeit der bereitgestellten Materialien in Elektroden und Membranelektrodeneinheiten (HI ERN / Freiberg) bis hin zu Vollzelluntersuchungen zur Lebensdauerabschätzung (IfES / Bensmann).

### 2. Voraussetzungen

Die Wasserelektrolyse ist in der Lage fluktuierende erneuerbare Energiequellen großtechnisch zu nutzen, da die elektrische Energie aus Solar- oder Windenergie als chemische Energie in Form von Wasserstoffgas gespeichert werden kann. Diese Speichermöglichkeit ist aufgrund ihrer Transportmöglichkeit in Form von Druckwasserstoff insbesondere für die lokale Entkoppelung von Energieerzeugung und –bedarf interessant, sodass Staaten mit einem Netto-Energieimportbedarf wie Deutschland eine vollumfängliche CO<sub>2</sub>-Neutralität erreichen können.

Aufgrund der Betriebsflexibilität spielt insbesondere die Protonenaustauschmembran-Wasserelektrolyse (PEMWE) eine besondere Rolle für die Dekarbonisierung des Energiesektors. Durch die derzeit alternativlosen Iridium-basierten Katalysatoren auf der Sauerstoffentwicklungsseite sind jedoch die Investitionskosten für ein PEMWE-System signifikant und aufgrund der geringen jährlichen Schürfrate des Roh-Iridiums für den großskaligen Einsatz mittelfristig kritisch zu sehen. Um eine effiziente Wasserstoffentwicklung über eine ausreichende Lebensdauer sicherzustellen ist der Stand-der-Technik eine flächenspezifische Iridiumbeladung von ca. 2mg<sub>Ir</sub>/cm<sup>2</sup>. Diverse Studien haben den Einfluss der nötigen Beladung auf die Investkosten des Systems unter verschiedenen Einsatzfällen inklusive nötiger Recyclingstrategien für eine flächendeckende Nutzung der PEMWE untersucht.<sup>1-3</sup> Auch wenn die exakten Zahlenwerte stark vom gewählten Fall abhängen, so ist der Konsens, dass eine signifikante Reduktion des Edelmetallbedarfes nötig ist um mit den geringen jährlichen Schürfraten einen signifikanten Beitrag zur Energiewende mittels dieser Technologie leisten zu können.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeitspakete inklusive der Meilensteine im Projektplan sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

*Tabelle A 1: Übersicht der Arbeitspakete sowie der sich darin befindenden Meilensteine im HoKaWe Verbundprojekt.*

| Arbeitspaket           |     | Titel                                                         | Meilenstein | Fällig in | Beschreibung                                                                                           |
|------------------------|-----|---------------------------------------------------------------|-------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AP 2 Umicore           | 2.1 | Anodenkatalysatorherstellung                                  | 2.1.1       | J1/Q2     | Erste Nb- oder Ta-Oxidträger stehen zur Verfügung                                                      |
|                        |     |                                                               | 2.1.2       | J1/Q4     | Erste IrOxid/Träger Anodenkatalysatoren stehen zur Verfügung                                           |
|                        |     |                                                               | 2.1.3       | J2/Q4     | Down-Selektion von optimalen IrOxid/Träger Anodenkatalysatoren abgeschlossen                           |
|                        | 2.2 | Kathodenkatalysatorherstellung                                | 2.2.1       | J1/Q2     | Benchmarking mit kommerziellen Pt-Rußkatalysatoren abgeschlossen                                       |
|                        |     |                                                               | 2.2.2       | J2/Q4     | Down-Selektion von optimalen Pt-Ruß Kathodenkatalysatoren abgeschlossen                                |
|                        | 2.3 | Physikalisch-chemische Evaluation                             |             |           |                                                                                                        |
| AP 3 HI ERN / Cherevko | 3.1 | Evaluation der Aktivität und Stabilität der Katalysatorpulver | 3.1.1       | J1/Q3     | Testprotokoll wird entwickelt                                                                          |
|                        | 3.2 | Halbzellenevaluation der Katalysatorschichten                 | 3.2.1       | J1/Q4     | Halbzellenteststand zum Test von Katalysatoren bei relevanten Bedingungen wird entwickelt              |
|                        |     |                                                               | 3.2.2       | J2/Q3     | Erster erfolgreicher Test des Benchmarkmaterials mit dem entwickelten Protokoll und Teststand          |
|                        | 3.3 | TEM Untersuchungen von Alterungseffekten                      | 3.3.1       | J2/Q4     | Entwicklung eines Teststandes für IL-TEM bei relevanten Bedingungen                                    |
| AP 4 3M                | 4.1 | Variation des Äquivalentsgewichts                             | 4.1.1       | J1/Q2     | Bereitstellung von Ionomeren mit EW unter 700 bis 1000EW                                               |
|                        | 4.2 | Nachfluorierung der Polymere zur Erhöhung der Stabilität      | 4.2.1       | J1/Q4     | Nicht nachfluorierte Ionomere mit EW 725 und EW 800 herstellen                                         |
|                        | 4.3 | Modifikation des Molekulargewichts                            | 4.3.1       | J2/Q2     | Ionomere mit unterschiedlichen MFI Werten von 10 bis 100 auf Basis von EW 725 und EW 800               |
|                        | 4.4 | Physikalisch-chemische Evaluation                             |             |           |                                                                                                        |
| AP 5 HI ERN / Freiberg | 5.1 | Stabilität und Prozessierbarkeit der Katalysatortinten        | 5.1.1       | J2/Q1     | Evaluation Tinteneigenschaften neue Materialien begonnen                                               |
|                        | 5.2 | Entwicklung fortschrittlicher Katalysatorschichten            | 5.2.1       | J1/Q4     | Katalysatorschichtdesign neue Materialien begonnen                                                     |
|                        |     |                                                               | 5.2.2       | J3/Q4     | Katalysatorschichtdesign neue Materialien abgeschlossen                                                |
|                        | 5.3 | Strukturanalyse                                               | 5.3.1       | J3/Q4     | Untersuchung Alterungseffekte abgeschlossen                                                            |
| AP 6 IfES              | 6.1 | Zelllevel Charakterisierung                                   | 6.1.1       | J1/Q2     | Referenzmaterialien und -system stehen zur Verfügung                                                   |
|                        | 6.2 | Degradationsexperimente                                       | 6.2.1       | J2/Q2     | Alterungsprotokolle sind anhand von Referenzmaterial validiert und stehen zur Verfügung                |
|                        |     |                                                               | 6.3.1       | J1/Q3     | Adaptiertes phänomenologisches Modell steht zur Verfügung                                              |
|                        | 6.3 | Ortsaufgelöstes Katalysatorschichtmodell                      | 6.3.2       | J3/Q4     | Experimentelle Untersuchung und modelltheoretische Beschreibung sind für neue Materialien durchgeführt |
|                        | 6.4 | Techno-ökonomische Analyse                                    | 6.4.1       | J3/Q4     | Techno-ökonomische Analyse ist abgeschlossen                                                           |

Alle Verbundpartner waren über den vollen Zeitraum des Projektes an der fortlaufenden Optimierung der Materialien beteiligt.

### 4. Stand der Technik

Eine wichtige Herausforderung zur Marktdurchdringung von PEMWE-Systemen in den GW-Maßstab ist eine Kostensenkung der Investitions- und Betriebskosten. Für beide spielt die Kernkomponente Stack (eine Serienschaltung von etlichen bis hunderten von Zellen) eine entscheidende Rolle.

Die Stack-Investitionskosten konnten in den letzten Jahren um gut 55 % gesenkt werden, was überwiegend auf eine Optimierung der Herstellungsverfahren und Materialien für die Separatoren und Bipolarplatten zurückzuführen ist. Daher rückt die Membranelektrodeneneinheit (MEA) mit einem jetzt verbliebenen Kostenanteil von ca. 40 % an den gesamten Stack-Kostenverstärkt in den Fokus.<sup>4</sup> Bezogen auf die Betriebskosten ist die MEA die entscheidende Komponente, da hier die Hauptverluste entstehen, welche sich auf die Umwandlungseffizienz auswirken. Diese Verluste verursachen in der Regel Kosten in Höhe von ca. 50 % des Wasserstoffgestehungspreises.<sup>5-6</sup> Innerhalb der MEA dominieren meist die kinetischen und Massentransport-Verluste, welche direkt mit den eingesetzten Katalysatoren und Polymeren innerhalb der Katalysatorschichten verknüpft sind. Die Katalysatorschicht ist daher die zentrale Schlüsselkomponente, an der auch das HoKaWe-Konsortium ansetzte.

Die bisherigen Lösungsstrategien sind generell auf eine Reduktion des Edelmetallgehalts, einer Erhöhung der Katalysatoraktivität und –stabilität, einer Verbesserung der

ionischen und elektrischen Leitfähigkeit sowie der Verbesserung der Massentransporteigenschaften zurückzuführen.

Im Einzelnen werden an der Anode typischerweise Ir- bzw. IrO<sub>2</sub>-basierte Katalysatoren eingesetzt, welche einen guten Kompromiss zwischen Aktivität und Stabilität bei den relativ harschen Bedingungen mit Überspannungen >1,4 V und einem sauren Milieu bieten.<sup>7</sup> Zur Reduktion der Katalysatorbeladung werden typischerweise Trägermaterialien genutzt, die die Aktivität des Katalysators nicht signifikant beeinflussen.<sup>7</sup> Diese bestehen in der Regel aus Titanoxid, wie z.B. das bereits kommerziell erhältliche Katalysator-Pulver des Projektpartners Umicore. In kürzlich erschienenen Publikationen verdichten sich die Indizien zudem, dass ein Metalloxid-Mix, wie z.B. TiO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>, den Oxidationszustand des IrO<sub>2</sub> verringert und so für eine erhöhte Stabilität sorgt.<sup>8</sup> Alternativ werden auch Antimon-dotierte Zinnoxide als Trägermaterialien verwendet (z.B. im Kopernikus-Projekt Power-to-X). Allerdings erfüllen diese nicht die Anforderungen einer dynamischen PEMWE an die Stabilität, insbesondere bei Einsatz im Energiesektor und gekoppelt an eine fluktuierende Stromquelle.<sup>9</sup> Neben dem Katalysator wird als ionischer Leiter üblicherweise ein Polymer (Ionomer) auf Basis von Perfluorsulfonsäure eingesetzt. Auch dieses Material ist eher als ein Kompromiss zu sehen, da es in erster Linie für Brennstoffzellen-Anwendungen entwickelt wurde. Der Ionomer-Anteil in der Katalysatorschicht wurde auf einen Kompromiss zwischen den elektrochemischen Überspannungen und Gas-Übergangs-Verlusten hin optimiert, wobei sich ein Gehalt von 10-15 wt% meist als Optimum erweist.<sup>10-11</sup>

Stand der Technik sind Katalysatorbeladungen an der Anode von  $\geq 2 \text{ mg}_{\text{Ir}}/\text{cm}^2$  und an der Kathode von  $\geq 1 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ . Diese sind noch deutlich überdimensioniert, da während der Markteintrittsphase zunächst die Verlässlichkeit und Robustheit eines Systems als wichtiger im Vergleich zur Leistung und zu den Kosten eingestuft werden.<sup>6</sup> Hier sind in den nächsten Jahren Reduzierungen um bis zu einer Größenordnung zu erwarten, ähnlich den Entwicklungen der geschätzt 15-20 Jahre weiter entwickelten PEM Brennstoffzellen-MEAs.<sup>12</sup>

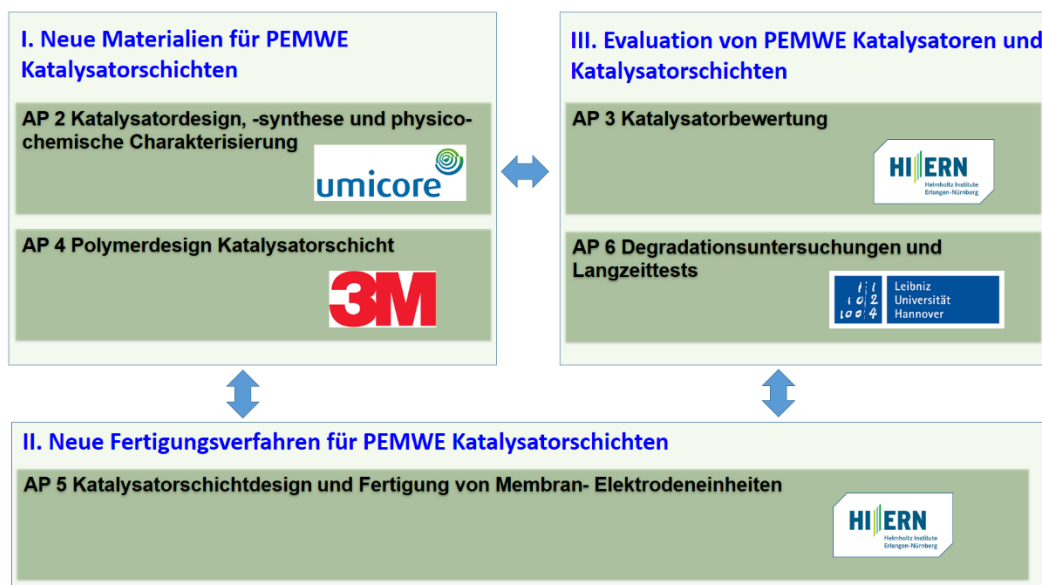
Mit Blick auf die Herstellungsprozesse sind Rolle-zu-Rolle Prozesse, in denen eine Katalysatorpaste auf eine Membran oder zunächst auf ein Trägermaterial aufgetragen werden, der derzeitige Stand der Technik.<sup>13</sup> Alternative Beschichtungstechniken wie z.B. reaktive Sprühbeschichtungstechniken erzielen zumindest auf Labormaßstab beachtliche Erfolge zur weiteren Reduktion der Katalysatorbeladung bei gleichzeitiger Erhaltung oder sogar Verbesserung der Aktivität.<sup>14</sup> Allerdings steht ein Nachweis sowohl über die Langzeitstabilität als auch über die Hochskalierbarkeit der neuen Technologien bisher aus.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Bewertung der Materialien ist deren Langzeitstabilität bzw. deren Degradationsverhalten. Obwohl IrO<sub>2</sub> als relativ stabiler Katalysator gilt, agglomeriert und aggregiert dieser bei relativ hohen oder sehr niedrigen Elektrodenpotenzialen, löst sich auf, und kann sogar in die Membran diffundieren und dort mit dem H<sub>2</sub>-Übergang zu metallischem Iridium reduziert werden.<sup>15</sup> Dies kann sowohl zu einer verringerten katalytischen Aktivität als auch zu einem erhöhten ionischen Widerstand führen.<sup>8, 16</sup> Ähnlich wie bei PEM Brennstoffzellen kann es an der Kathode der PEMWE zu einer Agglomeration des Pt in Form von Ostwald-Reifung, Nachfällung und

Koaleszenz kommen, die die mittlere Partikelgröße vergrößert und damit die katalytische Aktivität herabsetzt.<sup>8, 16</sup>

## 5. Zusammenarbeit im Projekt und mit anderen Stellen

Die in AP 2 von Umicore synthetisierten und vorcharakterisierten neuen Katalysatoren wurden an HI ERN / Cherevko zur Stabilitäts- und Aktivitätsuntersuchung (AP 3) sowie an HI ERN / Freiberg zur Katalysatortintenherstellung (AP5) übergeben. Die in AP 4 von 3M hergestellten und vorcharakterisierten neuen Ionomere wurden ebenfalls dem AP 5 zur Verfügung gestellt. Stabile MEAs aus ausgewählten Materialkombinationen und -zusammensetzungen wurden IfES zur weitergehenden elektrochemischen Charakterisierung, insbesondere für die Langzeitstabilitätsexperimente zur Verfügung gestellt.



Des Weiteren wurde der in AP 5 erstellte Teststand zur Permeationsuntersuchung in Kollaboration mit dem Projekt PowerMem (Bundesministerium für Bildung und Forschung, 03EW0012A) für die Untersuchung einer möglichen Reduktion der Membrangaspermeabilität durch Graphen verwendet, woraus eine gemeinschaftliche Publikation entstanden ist.<sup>17</sup>

Die in AP 6 designte Referenzelektrode konnte in Zusammenarbeit mit dem Projekt Rainbow (Bundesministerium für Bildung und Forschung, 01DG20009), weiter verbessert werden. Die Referenzelektrode konnte in Zusammenarbeit mit der University of British Columbia, mit anderen Konzepten verglichen werden.

Die in AP 6 durchgeführte Techno-Ökonomische Analyse wurde in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Christine Minke, TU Clausthal, mit Life-cycle-analysen unterstützt. Zudem ergab sich eine Kooperation mit Prof. Fadi Aldakheel, LUH.

## B. Eingehende Darstellung

|     |                                                                                |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.  | Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse .....                         | 5  |
| 1.1 | Personalaufwand .....                                                          | 5  |
| 1.2 | Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse – AP 2 (Umicore) .....       | 6  |
| 1.3 | Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse – AP 3 (HI ERN / Cherevko) . | 9  |
| 1.4 | Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse – AP 4 (3M).....             | 19 |
| 1.5 | Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse – AP 5 (HI ERN / Freiberg) . | 30 |
| 1.6 | Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse – AP 6 (IfES).....           | 51 |
| 1.7 | Meilensteinabgleich und erreichte Verbesserung.....                            | 67 |
| 2.  | Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....                       | 69 |
| 3.  | Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....                   | 70 |
| 4.  | Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses.....               | 70 |
| 5.  | Fortschritt während des Vorhabens bei anderen Stellen .....                    | 71 |
| 6.  | Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse .....                  | 71 |

### 1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

#### 1.1 Personalaufwand

Der Personalaufwand in Personenmonaten der jeweiligen Projektpartner ist über die gesamte Laufzeit des Förderprojektes in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

*Tabelle B 1: Übersicht der für das Projekt aufgewandten Personenmonate aufgeteilt nach Arbeitspaketen.*

| Arbeitspaket           |     | Titel                                                         | Personenmonate |
|------------------------|-----|---------------------------------------------------------------|----------------|
| AP 2 Umicore           | 2.1 | Anodenkatalysatorherstellung                                  | 54             |
|                        | 2.2 | Kathodenkatalysatorherstellung                                | 18             |
|                        | 2.3 | Physikalisch-chemische Evaluation                             | 36             |
| AP 3 HI ERN / Cherevko | 3.1 | Evaluation der Aktivität und Stabilität der Katalysatorpulver | 14             |
|                        | 3.2 | Halbzellenevaluation der Katalysatorschichten                 | 14             |
|                        | 3.3 | TEM Untersuchungen von Alterungseffekten                      | 8              |
| AP 4 3M                | 4.1 | Variation des Äquivalentsgewichts                             | 6              |
|                        | 4.2 | Nachfluorierung der Polymere zur Erhöhung der Stabilität      | 6              |
|                        | 4.3 | Modifikation des Molekulargewichts                            | 8              |
|                        | 4.4 | Physikalisch-chemische Evaluation                             | 4              |
| AP 5 HI ERN / Freiberg | 5.1 | Stabilität und Prozessierbarkeit der Katalysatorintinen       | 24             |
|                        | 5.2 | Entwicklung fortschrittlicher Katalysatorschichten            | 36             |
|                        | 5.3 | Strukturanalyse                                               | 12             |
| AP 6 IfES              | 6.1 | Zelllevel Charakterisierung                                   | 4              |
|                        | 6.2 | Degradationsexperimente                                       | 32             |
|                        | 6.3 | Ortsaufgelöstes Katalysatorschichtmodell                      | 32             |
|                        | 6.4 | Techno-ökonomische Analyse                                    | 4              |

## 1.2 Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse – AP 2 (Umicore)

An dieser Stelle wird eine gekürzte Version der Ergebnisse aus AP 2 vorgelegt zum Schutz der IP des Projektpartners Umicore. Eine umfängliche Darstellung liegt dem Projektträger als vertraulicher Teilbericht vor.

Im Laufe des Projektes wurden neben Referenzmaterialien auch viele Trägeroxide sowie Katalysatorpulver im Labormaßstab synthetisiert und eingehend charakterisiert. Hierbei wurden im Wesentlichen das Trägermaterial (Nb- und Ta-Oxid sowie Nb-Ta-Mischoxid), dessen Synthesemethode und die Ir-Beladung der finalen Katalysatoren variiert und evaluiert. Ausgehend von den internen Charakterisierungsdaten der Referenzkatalysatoren und den Ergebnissen aus elektrochemischen Tests (HI ERN & IfES) wurde ein neues Träger- und Katalysatorkonzept entwickelt, welches sich für OER-Katalysatoren mit geringen Ir-Beladungen eignet.

### AP 2.1: Anodenkatalysatorherstellung

Als Ausgangspunkt für die Entwicklung neuer Materialien bzw. deren Konzepte waren die beiden kommerziell erhältlichen Umicore Referenzmaterialien Elyst Ir75 0480 und Elyst Ir 75 0520 beide mit einem Ir-Gehalt von ca. 75 wt.-%. Die erste Proben- bzw. Katalysatormatrix beinhaltete neben den Trägeroxiden NbOx, TaOx, NbTaOx und TiO<sub>2</sub> (ohne Ir) auch die mit Ir-beladenen Materialien. Die Proben wurden mit Ir-Beladungen von 75 wt.-% und 25 wt.-% hergestellt. Wie in Abbildung 1.2.1 dargestellt, wiesen nur die Proben mit einer Beladung von 75 wt.-% eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit auf. Die Proben mit 25wt% Beladung waren nicht elektrisch leitend ( $< 0,01$  S/cm). Weiterführende Untersuchungen und Charakterisierungen mittels N<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen und SEM dieser Proben zeigte, dass eine Ir-Beladung von 25 wt.-% nicht ausreicht, um die hochoberflächigen und porösen Trägeroxide mit einer leitfähigen IrO<sub>2</sub>-Schicht zu bedecken. Am HI ERN durchgeführte FIB-SEM-Aufnahmen konnten diesen Sachverhalt bestätigen (AP5) und zudem wurde aufgezeigt, wie homogen die aktive Phase IrO<sub>2</sub> auf dem jeweiligen Träger aufgebracht bzw. verteilt ist.

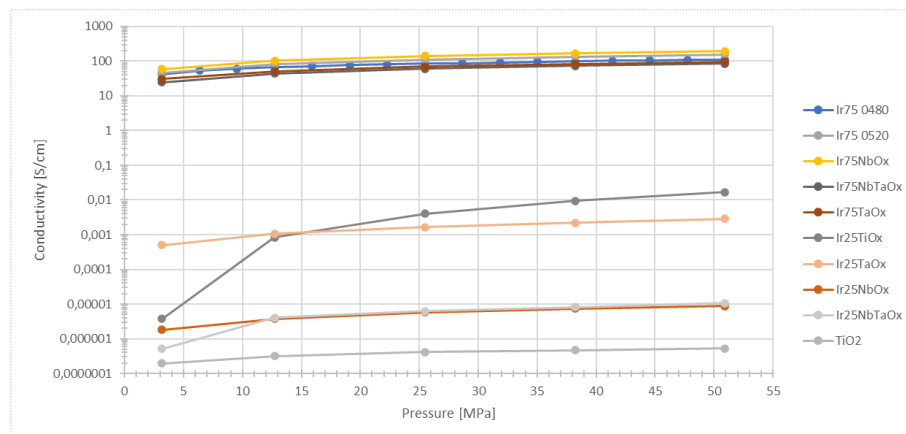


Abbildung 1.2.1 Elektrische Leitfähigkeit (logarithmische Auftragung) von unterschiedlichen Trägeroxiden (NbOx, TaOx, NbTaOx, TiO<sub>2</sub>) mit 2 Ir-Beladungen (25 wt.-% und 75 wt.-%). Referenzen für leitfähige Katalysatoren: Elyst Ir75 0480 und Elyst Ir75 0520. TiO<sub>2</sub> dient stellvertretend als Referenz für nicht leitende Träger.

Die Kombination IrO<sub>2</sub> geträgert auf NbOx wies von den zu untersuchenden Systemen die höchste Homogenität auf. Ähnlich verhielt sich auch die Kombination IrO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>, da diese aber nicht im Fokus der Entwicklung lag, dienten diese Proben lediglich als Referenzen. Die homogene Verteilung ließ darauf schließen, dass sich diese Proben

gut zu Katalysator-tinten bzw. Katalysatorschichten / Elektroden verarbeiten lassen. Aus diesen Gründen wurde der Fokus der weiteren Entwicklung auf das NbOx gelegt.

Die Ergebnisse zeigen zudem auf, dass dieses Trägerdesign, welches in aktuellen Produkten Anwendung findet, nicht für geringe Ir-Beladungen geeignet ist. In Abbildung 1.2.2 ist exemplarisch dargestellt, wie sich die elektrische Leitfähigkeit eines Materials in Abhängigkeit der Ir-Beladung auf einem hochoberflächen-Trägeroxids verändert. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die elektrische Leitfähigkeit signifikant mit abnehmender Ir-Beladung abfällt, im gezeigten Beispiel liegt die Grenze bei ca. 55 wt.-% Iridium.

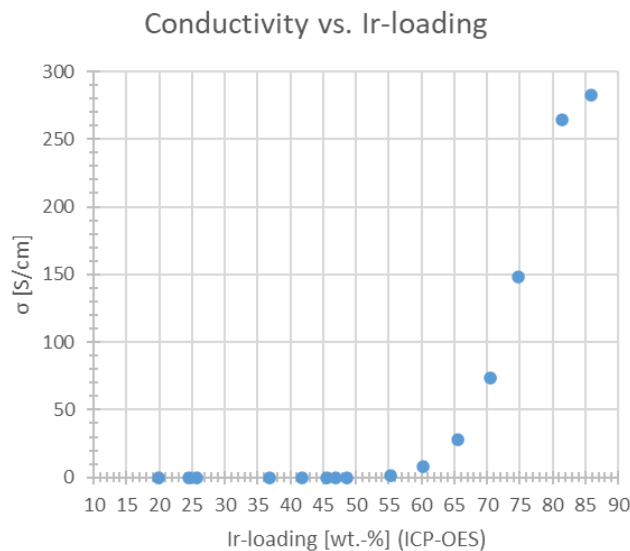


*Abbildung 1.2.2 Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Ir-Beladung auf einem NbOx-Träger mit hoher spezifischer Oberfläche. Messwerte aufgenommen bei einem Druck von 51 MPa.*

Da eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit zwingend notwendig für OER-Katalysatoren ist, ist eine Herabsetzung der Ir-Beladung auf Trägern, die dem aktuellen Stand der Technik der Umicore entsprechen, stark eingeschränkt. Basierend auf diesen Erkenntnissen, muss das Design von Katalysator bzw. Träger überarbeitet werden. Um die benötigte Leitfähigkeit gewährleisten zu können, gibt es theoretisch mehrere Ansätze. Einerseits ist die Verwendung eines leitfähigen Trägers denkbar. Wird jedoch ein nicht leitfähiges bzw. elektrisch isolierendes Trägermaterial verwendet, muss die Gesamtleitfähigkeit über das Aktivmaterial IrO<sub>2</sub> eingebracht werden.

Aufgrund der Expertise von Umicore in der Synthese von nicht leitfähigem NbOx, lag der Fokus auf dem zweiten Ansatz. Grundvoraussetzung für die Leitfähigkeit ist eine geschlossene IrO<sub>2</sub>-Schicht auf dem Trägeroxid. Dies bedingt jedoch sehr definierte Eigenschaften des Trägers (z. B. Partikelgröße, Morphologie oder spezifische Oberfläche) und um diese zu erreichen, ist die Entwicklung einer neuen Synthesemethode notwendig.

Noch während der Projektlaufzeit konnte ein Material über alternative nasschemische Synthesemethoden hergestellt werden, welches bei einer nominellen Beladung von 25 wt.-% Iridium eine ausreichende Leitfähigkeit von > 1 S/cm aufweist (vgl. Abb. 1.2.3).

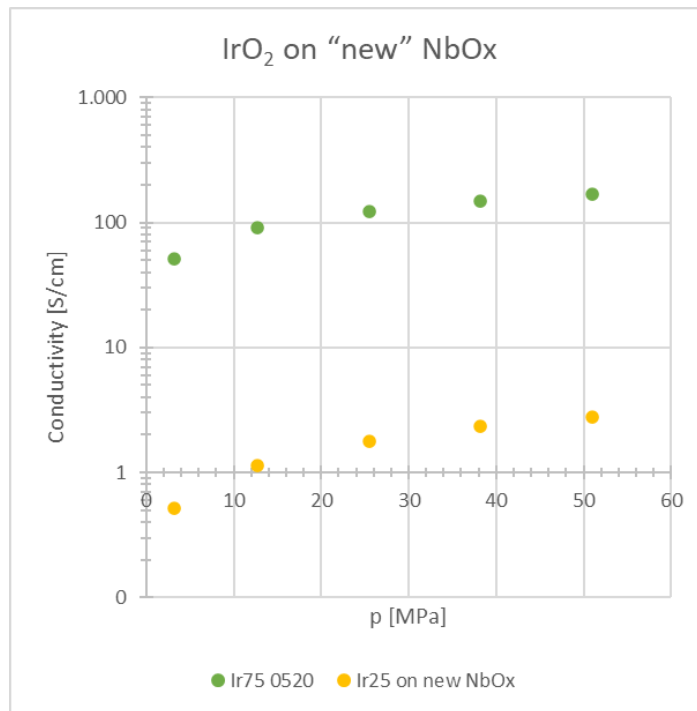


Abbildung 1.2.3 Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom angelegten Druck. Gezeigt ist die Referenz Elyst Ir75 0520 und ein neu entwickeltes Material mit einer Ir-Beladung von 25 wt.-%.

Diese Leitfähigkeitsmessung dient als „proof of concept“ und zeigt, dass es grundsätzlich möglich ist, Katalysatoren mit geringen Beladungen und gleichzeitig ausreichender Leitfähigkeit herzustellen.

#### AP 2.2: Kathodenkatalysatorherstellung

Wie in AP 6 ermittelt wurde, spielt die Kathodenbeladung in den im Laufe des Projektes ermittelten Alterungsprotokollen eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der Ergebnisse in AP 5 wurde die Optimierung des Kathodenkatalysators nicht weiterverfolgt.

#### AP 2.3: Physikalisch-chemische Evaluation

Zur Sicherstellung der Verwendbarkeit der neuen Katalysatoren in PEMWE-Elektroden wurden noch vor Bereitstellung der Materialien diverse physikalisch-chemische Analysen durchgeführt. Neben der reinen chemischen Analyse zur Sicherstellung der Materialzusammensetzung (insbesondere des real erzielten Iridiumgehaltes und der Chloridverunreinigung), dienten die N<sub>2</sub>-Physisorptionsdaten als erste Abschätzung der Katalysatorstruktur. Hierbei zeigte sich jedoch, dass hochporöse Strukturen, wie für die auf Tantal- bzw. Niob-Tantal-Mischoxiden synthetisierten Katalysatoren, Werte erzielen, welche fälschlicherweise als nanopartikuläre Strukturen interpretiert werden können (siehe AP 5.3).

### 1.3 Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse – AP 3 (HI ERN / Cherevko)

Während des Projekts wurden Katalysatorpulver des Projektpartners Umicore zunächst in einer etablierten Rasterflusszelle (SFC) untersucht. Gleichzeitig wurde ein Halbzellenteststand zur Evaluation von Katalysatorschichten entwickelt und Benchmark-Tests bezüglich der Aktivitäts- und Stabilitätsbestimmung im Vergleich zu etablierten Messsystemen durchgeführt. Abschließend wurden Katalysatoren des Projektpartners Umicore im entwickelten Teststand auf Aktivität und Stabilität unter anwendungsnahen Bedingungen getestet.

#### AP 3.1: Evaluation der Aktivität und Stabilität der Katalysatorpulver

Die initiale Evaluation der Aktivität und Stabilität der geträgerten Iridiumoxid Katalysatorpulver wurde in einer bereits etablierten Rasterflusszelle (SFC) durchgeführt, die on-line an ein Massenspektrometer (ICP-MS) gekoppelt war (SFC-ICP-MS).<sup>18</sup> Beispielhaft sind die erhaltenen Messdaten in Abbildung 1.3.1 dargestellt.

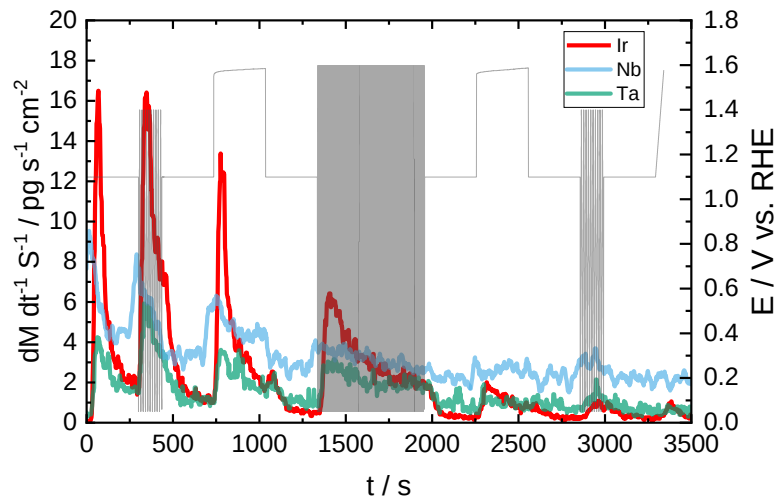


Abbildung 1.3.1: Untersuchung des Auflösungsverhaltens der Katalysatoren mithilfe des gekoppelten SFC-ICP-MS Versuchsaufbaus. Die rechte Achse zeigt das an der Arbeitselektrode angelegte Potential (grau), die linke Achse zeigt die zeitgleich detektierten Mengen an Ir, Ta und Nb (Ti wird aufgrund eines hohen Hintergrundsignals nicht gezeigt, das Ir-Signal ist für eine Probe  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  gezeigt). Untersucht wurden die  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$ ,  $\text{IrO}_2/\text{TaO}_x$  Katalysatoren mit einem Iridiumgehalt von 75 wt.%. Die S-Nummer wurde während der beiden potentiometrischen Sequenzen bei  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  und der potentiodynamischen Rampe am Ende des Messprotokolls bestimmt. Die Elektroden wurden mit einer Beladung von  $50 \mu\text{g}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  präpariert, die Messungen in  $0.1 \text{ M HClO}_4$  bei Raumtemperatur durchgeführt.

Sowohl Iridium (Ir), als auch die Trägermaterialien Titan (Ti), Tantal (Ta) und Niob (Nb) konnten während des Messprotokolls, v.a. während der Sauerstoffevolutionsreaktion (OER) in erhöhten Konzentrationen im Elektrolyt nachgewiesen werden. Somit degradieren die Elektroden während der kurzen Protokolllaufzeit fortschreitend, auch wenn die abnehmende Signalhöhe im Verlauf der Messung eine Stabilisierung der Elektroden mit fortschreitender Messdauer andeutet. Aus dem Auflösungssignal und den gemessenen Strömen während der OER kann die S-Nummer bestimmt werden, ein Messwert der Aktivität und Stabilität in Relation setzt:

$$S - number = \frac{n_{O_2}}{n_{Ir}} \bigg|_{OER} \quad (1)$$

Die S-Nummer für die verschiedenen geträgerten Katalysatoren ist in Abbildung 1.3.2A dargestellt. Während die  $TiO_2$  und  $TaO_x$  geträgerten Katalysatoren ähnliche S-Nummern aufwiesen, war die S-Nummer für den  $NbO_x$  geträgerten Katalysator etwas höher. Die erhöhten S-Nummern nach dem kurzen beschleunigten Degradationszyklus (AST, bestehend aus 100 CVs zwischen 0.05 und 1.6 V vs. RHE) weisen auf eine Stabilisierung der Katalysatoren während des Messprotokolls hin. Die Aktivität der Katalysatoren, bestimmt bei 1.53 V vs. RHE während der abschließenden potentiodynamischen Rampe zeigt einen umgekehrten Trend zur Stabilität der Katalysatoren. Sowohl bei einer Normalisierung auf die Katalysatorbeladung (Abbildung 1.3.2B), als auch bei der Normalisierung durch die gemessene pseudokapazitive Ladung<sup>19</sup> (Abbildung 1.3.2C) zeigt der  $NbO_x$  geträgerte Katalysator die niedrigste Aktivität.

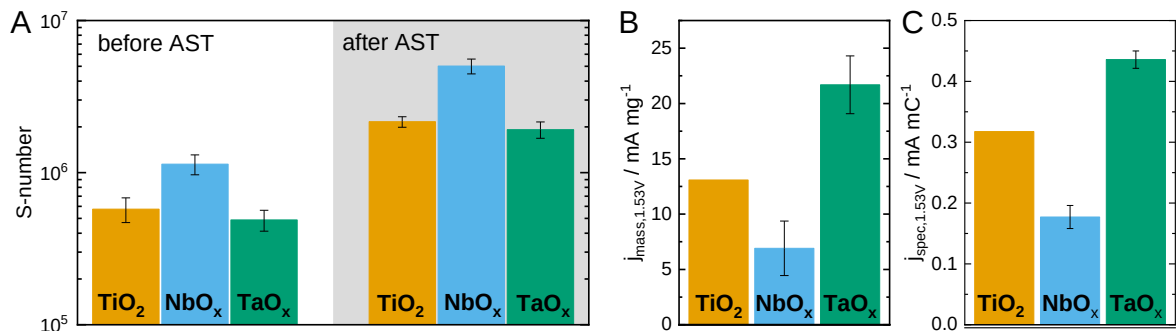


Abbildung 1.3.2: (A) S-Nummer für die  $IrO_2/TiO_2$ ,  $IrO_2/NbO_x$ ,  $IrO_2/TaO_x$  Katalysatoren mit einem Iridiumgehalt von 75 gew.%, bestimmt für die potentiometrischen Sequenzen vor und nach dem AST. Die Aktivität der Katalysatoren wurde während der potentiodynamischen Rampe am Ende des Messprotokolls bestimmt und ist auf die Beladung der Elektroden (B) und auf die Ladung der CVs zwischen 0.4 und 1.3 V vs. RHE (C) normalisiert dargestellt.

Da die Auflösungssignale für die Trägermaterialien Ti, Ta, Nb nicht eindeutig vom Hintergrundsignal unterschieden werden konnten (Abbildung 1.3.1, v.a. nach dem AST), wurde auf eine Bestimmung der S-Nummern für die Trägermaterialien verzichtet. Mit erhöhtem Trägermaterialgehalt in den Katalysatorpulvern ist es wahrscheinlich, dass aber auch eine S-Nummer für die Träger bestimmt werden könnte. Die Ergebnisse aus dem SFC-ICP-MS System weisen auf einen inversen Zusammenhang zwischen Aktivität und Stabilität, sowie eine fortschreitende Stabilisierung der Katalysatormaterialien hin.

### AP 3.2: Halbzellenevaluation der Katalysatorschichten

Im Laufe des Projekts wurde ein Halbzellenteststand zum Test der entwickelten Katalysatoren bei relevanten Bedingungen auf Basis eines Gasdiffusionselektroden(GDE)-Teststands entwickelt, Abbildung 1.3.3A. Messergebnisse aus dem entwickelten Teststand wurden 2023 in der *Journal of The Electrochemical Society* veröffentlicht.<sup>20</sup> Die Katalysatorschichten werden im Halbzellenteststand als poröse Transporelektroden (PTEs)<sup>21</sup> untersucht, bei denen die Katalysatorentinte mittels Sprühbeschichtung auf eine poröse Transportschicht (PTL)

bestehend aus Titan aufgetragen werden. Anschließend wird eine Nafion™ NR 212 Membran direkt auf die Katalysatorschicht im Heißpressverfahren aufgepresst. Zur Messung wird die PTE-Kompositmembran zwischen einem vergoldeten Serpentin-Flussfeld und dem Elektrolytbehälter eingespannt. Flüssiges, deionisiertes Wasser (DI-Wasser) und befeuchtete Gase können über das Flussfeld als Edukt zugeführt werden, während die Membran in Kontakt mit dem flüssigen Elektrolyten steht. Dadurch wurde die ionische Leitfähigkeit zwischen Arbeitselektrode (die PTE), Gegenelektrode und Referenzelektrode hergestellt (siehe Abbildung 1.3.3B). Somit sind Messungen von anwendungsnahe Elektrodengeometrien im Drei-Elektroden Betrieb möglich.

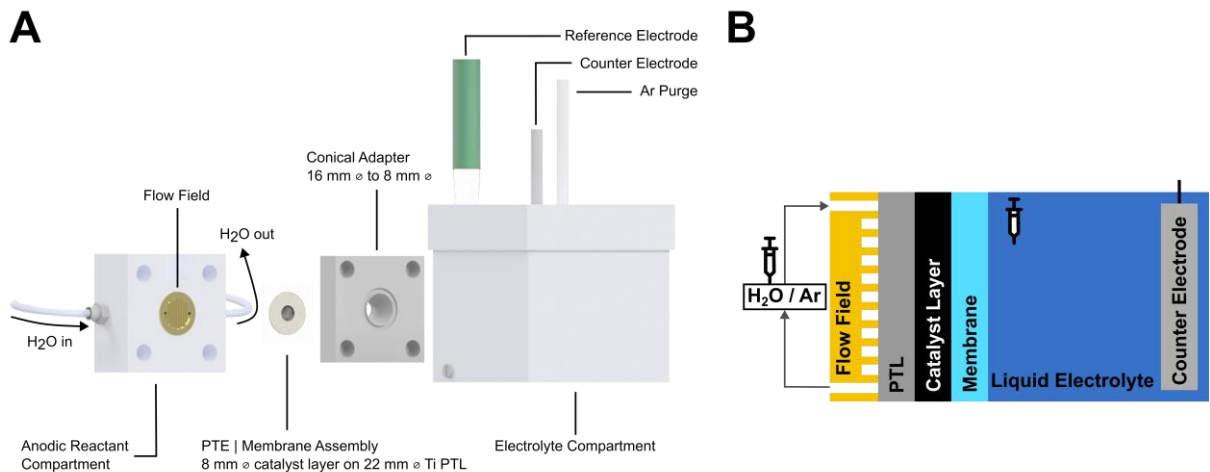


Abbildung 1.3.3: (A) Gerendertes Bild des entwickelten Halbzellenteststands. Die Größe der Katalysatorschicht wurde auf 8 mm verkleinert, um höhere Stromdichten bei verringerter Gasbildung erreichen zu können. (B) Schematische Darstellung des Halbzellenteststands mit Indikation der möglichen Probenahmestellen durch Spritzen.

Zunächst wurde der Teststand durch eine Variation der Eduktversorgung (befeuchtetes Argon oder flüssiges Wasser) und verschiedene PTLs (Kohlenstoff-basierte Gasdiffusionsschicht (C-GDL) oder Ti-PTL) auf das Massentransportverhalten untersucht, Abbildung 1.3.4. Nur mit einer Ti-PTL und flüssigem Wasser wurden höhere Stromdichten ohne offensichtliche Massentransportlimitierungen erreicht. Dies zeigte, dass (I) die Eduktversorgung mit H<sub>2</sub>O durch die hydrophoben C-GDLs bei Raumtemperatur im Versuchszeitraum inhibiert wurde. Zudem reichte (II) befeuchtetes Gas nicht aus, um die Versorgung der aktiven Zentren mit ausreichend H<sub>2</sub>O bei hohen Stromdichten zu gewährleisten.

Da im Projektzeitraum keine Literatur zur Einschätzung der gemessenen Katalysatoraktivität des entwickelten Teststands vorhanden war, wurde eine Vergleichsstudie zwischen dem Halbzellenteststand und den etablierten Systemen rotierende Scheibenelektrode (RDE) und Vollzelle (Membran-Elektroden-Einheit, MEA) durchgeführt, Abbildung 1.3.5.

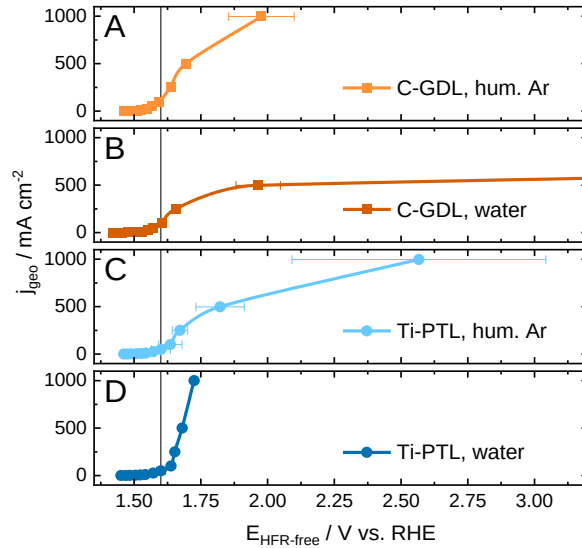


Abbildung 1.3.4: Variation der Eduktversorgung und der genutzten Transportschichten, auf die der Katalysator aufgebracht wurde. Die Polarisationskurven wurden bei Raumtemperatur aufgenommen, unter der Verwendung von Kohlenstoff-basierten GDLs und befeuchtetem Argon (A) sowie flüssigem Wasser (B), oder unter der Verwendung von Ti-PTLs und befeuchtetem Argon (C) sowie flüssigem Wasser (D).

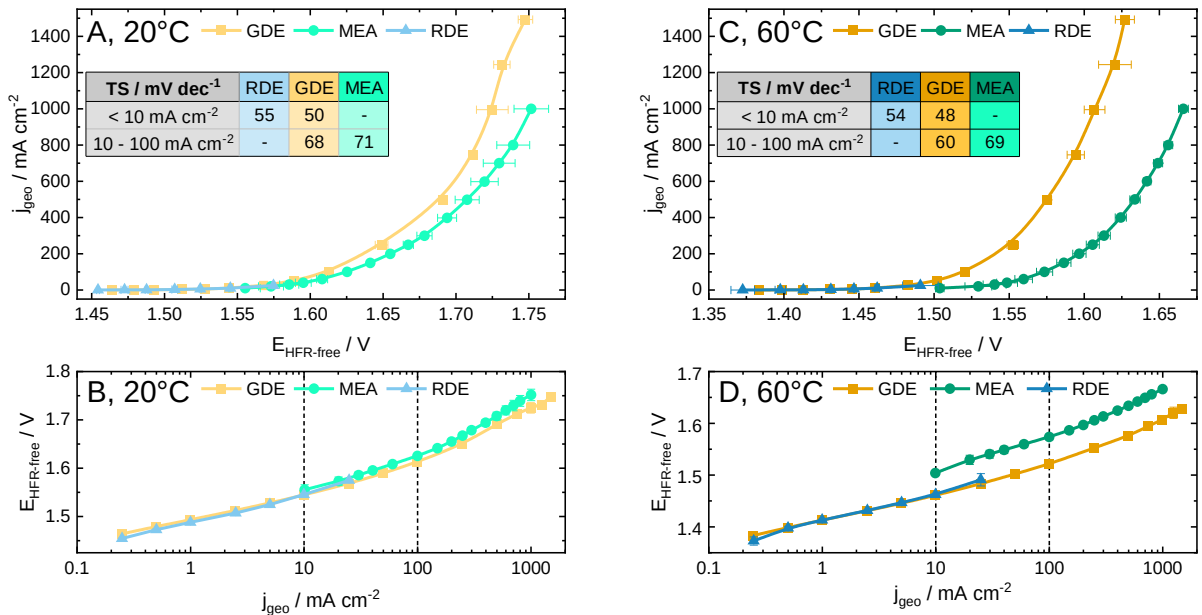


Abbildung 1.3.5: Polarisationen, aufgenommen mit dem  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  Katalysator (75 wt.% Ir, Beladung  $1,0 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ ) bei  $20^\circ\text{C}$  (A) und  $60^\circ\text{C}$  (C) und korrespondierende Tafel-Aufzeichnungen (B) und (D). Die Tafel-Steigungen (TS) zwischen den korrespondierenden Stromdichten (angedeutet durch gestrichelte Linien) sind in den eingesetzten Tabellen notiert. Die Potentiale sind in V vs. RHE für die Messungen im Halbzellenteststand (GDE) und die RDE-Messungen angegeben.

Die gemessenen Aktivitäten stimmen sehr gut für die Messungen in den GDE- und RDE-Testständen überein, während die gemessene Aktivität bei den Vollzellenmessungen v.a. bei  $60^\circ\text{C}$  niedriger war. Die erhaltenen Tafel-Steigungen unter  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  stimmen gut mit Literaturwerten für rutiles  $\text{IrO}_2$  überein.<sup>22-23</sup> Bei höheren angelegten Stromdichten steigt auch die Tafel-Steigung und erreicht Werte,

die für PTEs in Vollzellen-Testständen veröffentlicht wurden.<sup>24</sup> Die beobachteten Abweichungen zwischen GDE- und Vollzellen-Teststand könnten auf der Nutzung gesprühter PTEs in Verbindung mit der unterschiedlichen Membrankontaktierung und dem im GDE-Teststand genutzten flüssigen Elektrolyt beruhen. PTEs weisen je nach Beladung eine geringe Ausnutzung des Katalysators aufgrund der ionischen Isolation von Teilen der Katalysatorschicht auf.<sup>25</sup> Durch das direkte Aufpressen der Membran scheint diese in die PTE-Struktur einzudringen (Abbildung 1.3.6) und könnte somit ionisch isolierte Katalysatorenteile reaktivieren. Da im Vollzellen-Teststand kein direktes Aufpressen der Membran aufgrund von Kurzschlussbildung möglich war, könnte diese Reaktivierung ausbleiben und somit eine geringere Aktivität der PTEs gemessen werden. Zusätzlich wurde eine zunehmende Perchlorat-Konzentration im verwendeten Edukt Wasser bei gleichzeitig sinkendem pH festgestellt. Diese zunehmende Ionen-Konzentration erhöht die ionische Leitfähigkeit des Wassers und könnte somit ebenfalls zur Reaktivierung der inaktiven Katalysatorenteile beitragen.

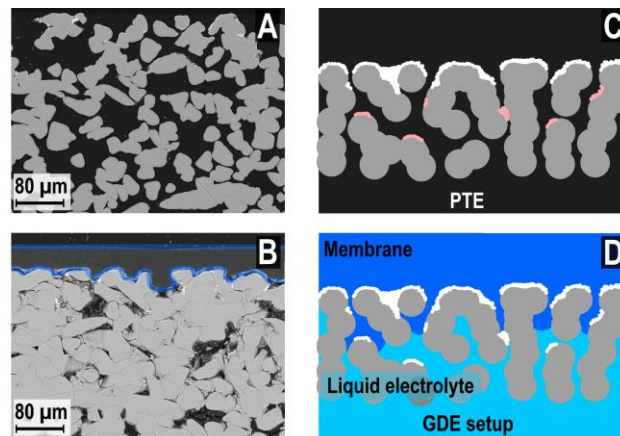


Abbildung 1.3.6: Rasterelektronenmikroskopie-Querschnittsaufnahmen der PTEs ohne (A) und mit (B) aufgedrückter Membran. Die Katalysatorschicht ist in silbergrau, die Membran in dunkelgrauer Farbe auf den Titanfasern des PTLs zu erkennen (blau hervorgehoben). Schematische Darstellung der präparierten PTEs (C), mit Titanfasern (grau), sprühbeschichtete Katalysatorschicht (weiß), und isolierten Katalysatorenteilen (rot). Schema der PTE im GDE-Teststand (D) mit eindringender Membran und Fluten mit flüssigem Elektrolyten und daraus resultierender Katalysator-Reaktivierung.

Da Nafion Membranen bei erhöhter Temperatur stärker schwellen<sup>26</sup> und bei erhöhter Temperatur höhere Perchlorat-Konzentrationen im Wasser festgestellt wurden, könnten beide Effekte bei erhöhter Temperatur zunehmen, was die größere Diskrepanz zwischen GDE- und Vollzellen-Teststand bei 60 °C erklären würde. Eine Zunahme der aktiven Katalysatormenge wird auch durch die beobachtete Zunahme der pseudokapazitiven Ladung (als Maß für die aktiven Zentren)<sup>19</sup> während der zyklischen Voltammetrie bei 60 °C im GDE-Teststand gestützt, Abbildung 1.3.7.

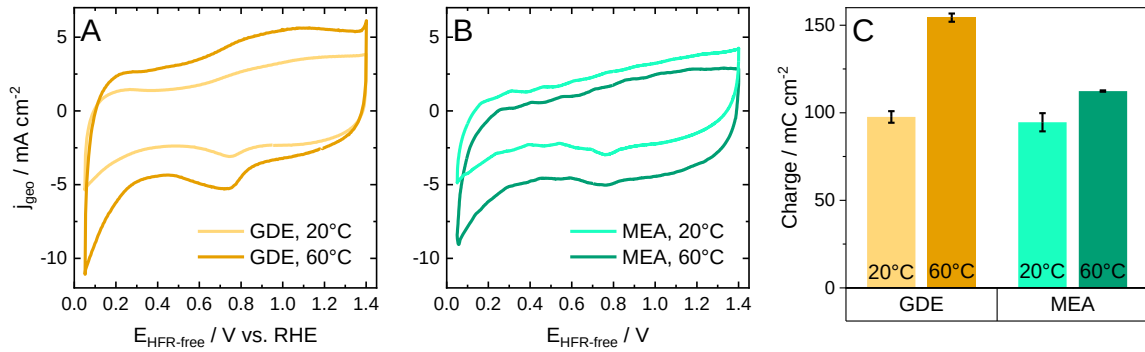


Abbildung 1.3.7: Cyclovoltammogramme für den  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  Katalysator (75 wt.% Ir, Beladung  $1,0 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ ), gemessen im GDE- (A) und im Vollzellen-Teststand (B). Pseudokapazitive Ladung (zwischen 0,4 und 1,3 V vs. RHE) bestimmt in beiden Testständen bei 20 °C und 60 °C.

Im Anschluss an die Vergleichsstudie als Benchmark-Test für den GDE-Teststand wurde das Auflösungsverhalten realistischer Elektrodengeometrien im GDE-Teststand untersucht. Durch die räumliche Trennung von Anode und Kathode durch den flüssigen Elektrolyten im GDE-Teststand (Abbildung 1.3.3B) können im Verlauf eines Messprotokolls Flüssigproben des anodischen Wassers und des flüssigen Elektrolyten genommen werden. Im Vergleich zu Vollzellenstudien, in denen die Auflösung bisher aufwendig durch Analysen von Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Querschnittsaufnahmen<sup>27</sup> quantifiziert wurde, kann der flüssige Elektrolyt im GDE-Teststand anschließend mittels ICP-MS auf den Metallgehalt untersucht werden. Die erhaltenen Ergebnisse wurden zur Veröffentlichung 2024 bei *ACS Catalysis* eingereicht.<sup>28</sup> Im Verlauf des Messprotokolls wurden zunächst zwei potentiometrische Sequenzen bei  $1 \text{ A cm}^{-2}$  oder  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  zur Konditionierung der Elektrode durchgeführt. Anschließend wurde ein AST durchgeführt, der den  $\text{H}_2$ -Crossover und die damit verbundene Reduktion von  $\text{IrO}_2$  simulieren soll (0V-AST), bzw. ein AST, der das Anlegen einer Schutzspannung bei fluktuierendem Elektrolysebetrieb simulieren soll (1.3V-AST). Die Ergebnisse der Konditionierungssequenzen zeigten, dass die Stabilität des Katalysators während der Konditionierung bei Raumtemperatur fast um eine Größenordnung zunimmt, Abbildung 1.3.8A. Bei 60°C war die anfängliche Stabilität bereits höher, pegelte sich aber nach der zweiten Sequenz auf einem ähnlichen Niveau wie bei Raumtemperatur ein. Dies deutet darauf hin, dass die Geschwindigkeit der Elektrodenkonditionierung temperaturabhängig ist, aber bei ausreichender Konditionierungszeit eine ähnliche Stabilität erreicht werden kann.

Die ASTs bei 0 V vs. RHE wiesen niedrigere S-Nummern auf, da  $\text{IrO}_2$  zyklisch reduziert und oxidiert wurde, wobei elektrochemische Auflösung<sup>29</sup> und ein Phasenübergang zu instabilerem, aber aktiverem amorphem  $\text{IrO}_x$  erfolgte.<sup>15</sup> Durch das Anlegen einer Schutzspannung (1,3 V vs. RHE) wurde dies vermieden und die Auflösungsstabilität der Katalysatoren nahm zu. Das Durchführen der ASTs mit einer Stromdichte von nur  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  (im Vgl. zu  $1 \text{ A cm}^{-2}$ ) führte zu ähnlichen Ergebnissen, allerdings fielen die S-Nummern bei 0 V vs. RHE etwa eine Größenordnung niedriger aus. Der Katalysator erfuhr dieselbe transiente Auflösung durch Reduktion und Oxidation, während 10-mal weniger  $\text{O}_2$  während der OER gebildet wurde, wodurch die S-Nummer absank. Dies deutete darauf hin, dass während des 0V-ASTs die transiente Auflösung einen großen Teil an der gesamten Auflösung einnahm. Zusätzlich schien die Temperatur einen Einfluss auf die Auflösung zu haben. Dies konnte allerdings im aktuellen Teststand

aufgrund eines erhöhten Perchlorat-Crossovers bei erhöhten Temperaturen nicht eindeutig festgestellt werden.

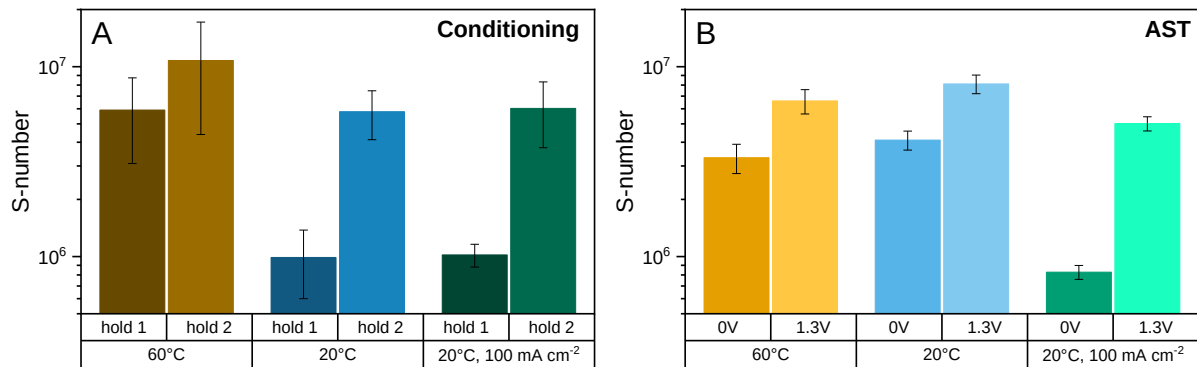


Abbildung 1.3.8: (A) S-Nummern für die erste (hold 1) und zweite (hold 2) Konditionierungssequenz. Die Sequenzen bestanden aus potentiometrischen Messungen bei  $1 \text{ A cm}^{-2}$  (bzw.  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ) für jeweils 30 Minuten. (B) S-Nummern für die durchgeführten ASTs, bestehend aus 6 Wiederholungen von jeweils 5 Minuten bei  $1 \text{ A cm}^{-2}$  (bzw.  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ) und 5 Minuten bei 0 V vs. RHE, oder 1.3 V vs. RHE. Die Messungen wurden im GDE-Teststand für den  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  Katalysator (75 wt.% Ir, Beladung  $1,0 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ ) durchgeführt.

Da im GDE-Teststand die Anode räumlich durch eine Membran (und den flüssigen Elektrolyten) von der Kathode getrennt ist, und somit eine Ähnlichkeit zur räumlichen Anordnung der Elektroden in angewandten Elektrolyseuren besteht, wurde die Verteilung aufgelösten Iridiums auch im GDE-Teststand untersucht, Abbildung 1.3.9A. Weniger als 5 % des gelösten Iridiums wurden im anodischen Wasserkreislauf quantifiziert. Der größte Teil abgelöstem Iridium wurde im flüssigen Elektrolyten, der Membran (Abbildung 1.3.9B und C) und auf der Gegenelektrode festgestellt. Der erhöhte Anteil an auflösungsresistentem Titanpartikeln in der Membran (Abbildung 1.3.1D) deutet darauf hin, dass aufgrund des direkten Aufpressens der Membran auf die PTE einige Katalysatorpartikel bereits vor dem elektrochemischen Protokoll in die Membran gelangten (Abbildung 1.3.9B). Eine eindeutige Quantifizierung des Iridiums, das während des elektrochemischen Protokolls in die Membran gelangt, konnte daher nicht durchgeführt werden. Unter Hinzunahme der Iridiumpartikel in der Membran würde die tatsächliche Iridiumverteilung noch weniger auf Seite des anodischen Wasserzyklus liegen.

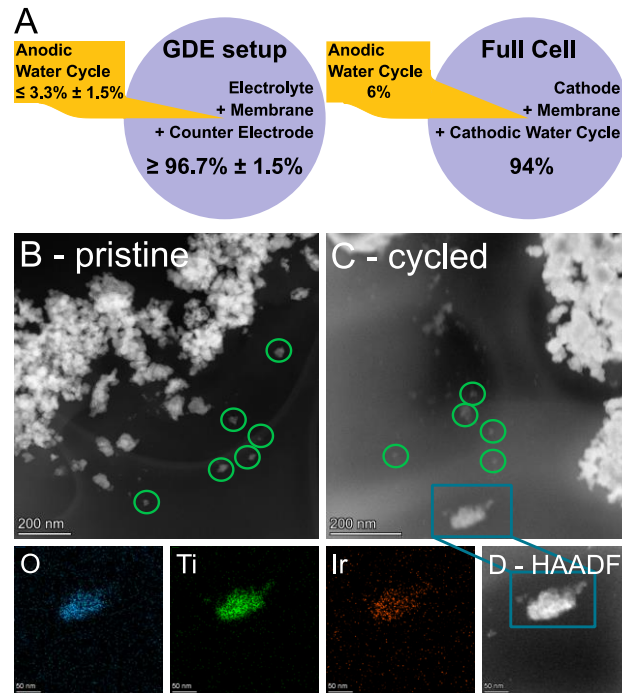


Abbildung 1.3.9: (A) Räumliche Verteilung des aufgelösten Iridiums im GDE-Teststand und Literaturdaten aus einer Vollzellenstudie.<sup>30</sup> TEM-Querschnittsaufnahmen des präparierten PTE-Membran Kompositen (B) und des getesteten Kompositen nach dem elektrochemischen Protokoll (C). (D) High-Angle Annular Dark Field (HAADF) Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) Spektren eines Partikels in der Membran .

Die im GDE-Teststand erhaltenen S-Nummern wurden mit S-Nummern aus wässrigen Modellsystemen (AMSS) und Vollzellen-Untersuchungen verglichen, Abbildung 1.3.10 A. Die S-Nummern für den im Projekt untersuchten geträgerten  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ -Katalysator (75 gew.% Ir) waren im AMS- und im GDE-Teststand höher als ein kommerziell erhältliches amorphes  $\text{IrO}_x$ . Damit konnte gezeigt werden, dass die  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ -Katalysatorschicht im Verlauf des Messprotokolls stabiler war. Die unterschiedlichen S-Nummern in den Testständen können auf verschiedene Faktoren zurückgeführt werden. Diese sind Unterschiede im lokalen pH, die lokale Konzentration an aufgelöstem Iridium in der Katalysatorschicht, die Messdauer sowie die Temperatur. Auf diese Punkte soll der Fokus zukünftiger Studien gelegt werden.

Für das amorphe  $\text{IrO}_x$  wurde das Verhältnis der S-Nummern zwischen dem Vollzell-Teststand und den anderen Testständen gebildet und auf den geträgerten  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ -Katalysator übertragen und mithilfe dieser Daten die Mindestbeladung für einen Elektrolyseur mit 10 Jahren Laufzeit abgeschätzt, Abbildung 1.3.10B.<sup>18</sup> Diese Abschätzung zeigt, dass die Zunahme der Katalysatorstabilität eine starke Verringerung der Mindestbeladung zur Folge hätte.

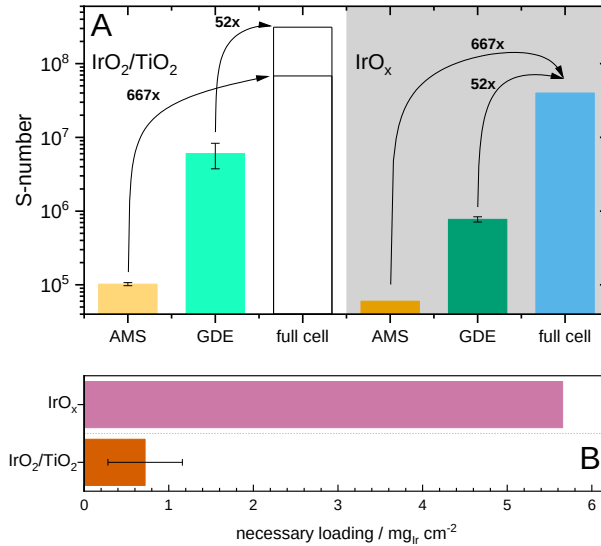


Abbildung 1.3.10: (A) S-Nummern, berechnet aus Messergebnissen aus dem GDE-Teststand für den  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  Katalysator (75 wt.% Ir, Beladung  $1,0 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ ) und für amorphes  $\text{IrO}_x$  (Alfa Aesar, Premion Iridium(IV)oxide, Beladung  $1,0 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ ) und Vergleich zu AMS- und Vollzellendaten.<sup>30-31</sup> (B) Notwendige Katalysator-Mindestbeladung für eine Elektrolyseurlaufzeit von 10 Jahren.

Im Anschluss an die Benchmark-Tests des GDE-Teststands bezüglich Aktivität und Stabilität wurden verschiedene geträgerte Katalysatoren ( $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$ ,  $\text{IrO}_2/\text{TaO}_x$  Katalysatoren mit einem Iridiumgehalt von 75 gew.%) im GDE-Teststand untersucht. Wie im SFC-ICP-MS Teststand beobachtet (Abbildung 1.3.2), folgte die Aktivität im GDE-Teststand dem Trend  $\text{IrO}_2/\text{TaO}_x > \text{IrO}_2/\text{TiO}_2 \gg \text{IrO}_2/\text{NbO}_x$ , wobei  $\text{IrO}_2/\text{TaO}_x$  die höchste pseudokapazitive Ladung aufwies, Abbildung 1.3.11. Bei hohen Stromdichten übertraf die Performance des  $\text{TiO}_2$ -geträgerten Katalysators allerdings die des  $\text{TaO}_x$ -geträgerten Katalysators. Dies ist möglicherweise auf die nicht-optimierte Tintenzusammensetzung der  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$  und  $\text{IrO}_2/\text{TaO}_x$  Katalysatoren zurückzuführen, die zu einem erhöhten Ionomergehalt in den präparierten PTEs führte (11, 15, und 22 gew.% für  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{TaO}_x$ -, und  $\text{NbO}_x$ -geträgerte Katalysatorschichten).

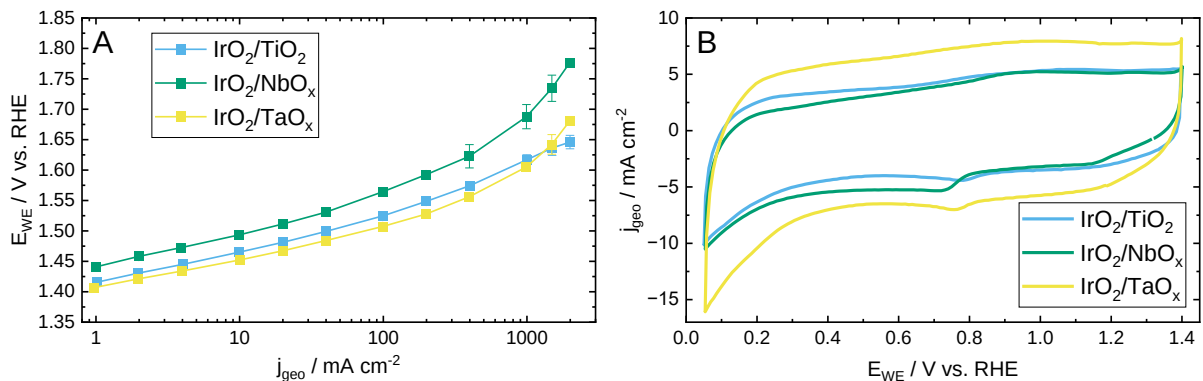


Abbildung 1.3.11: Polarisationskurven (A) und CVs (B) aufgezeichnet im GDE-Teststand bei  $60^\circ \text{C}$  für die  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$ ,  $\text{IrO}_2/\text{TaO}_x$  Katalysatoren mit einem Iridiumgehalt von 75 wt.%(Beladung  $1,0 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ ).

Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus dem SFC-ICP-MS Teststand weist der  $\text{NbO}_x$  geträgerte Katalysator im GDE-Teststand bei niedrigster Aktivität auch die niedrigste Stabilität auf, Abbildung 1.3.12, und bricht somit die inverse Relation zwischen Aktivität

und Stabilität. Für anwendungsnahe Elektroden scheint daher neben der intrinsischen Materialstabilität der Katalysatoren ein oder mehrere zusätzliche Faktoren, z.B. der Ionomergehalt, die Stabilität zu beeinflussen. Der Fokus zukünftiger Studien wird auf dem Einfluss einer optimierten Elektrodenpräparation auf die Stabilität und dem Einfluss der Messdauer auf die Stabilität liegen.

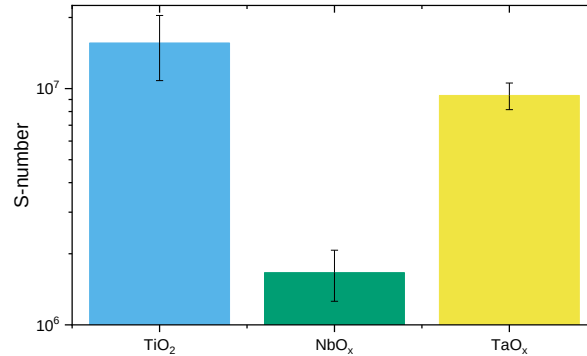


Abbildung 1.3.12: S-Nummern für die  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$ ,  $\text{IrO}_2/\text{TaO}_x$  Katalysatoren mit einem Iridiumgehalt von 75 gew.%(Beladung  $1,0 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ ), gemessen im GDE-Teststand bei  $60^\circ\text{C}$ .

### AP 3.3: TEM Untersuchungen von Alterungseffekten

Während der Projektlaufzeit wurde eine ausgiebige Literaturrecherche im Bereich sogenannter „Trockenzellen“ durchgeführt,<sup>32-33</sup> bei denen die Katalysatorschicht auf einem Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Gitter aufgebracht wird und im Kontakt zu einer befeuchteten Membran elektrochemische Untersuchungen durchgeführt werden. Erste Teststandsmodelle wurden entworfen, jedoch konnten zeitbedingt bis Ende der Projektlaufzeit keine Pilot-Versuche durchgeführt werden.

## 1.4 Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse – AP 4 (3M)

### AP 4.1: Variation des Äquivalentgewichts

Die chemische Struktur der Ionomere der Firma 3M ist in Abbildung 1.4.1 abgebildet.

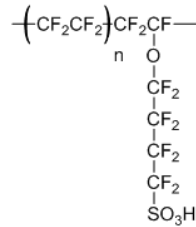


Abbildung 1.4.1: Strukturformel des 3M Ionomers.

Die drei Ionomere für das HoKaWe Verbundprojekt hatten Äquivalentgewichte von 737, 795 und 951. Es wurden jeweils 10-20 g von jedem Äquivalentgewicht hergestellt. Die Projektpartner wurden mit Materialien bemustert, deren Eigenschaften in Tabelle 1.4.1 zusammengefasst sind.

Tabelle 1.4.1: Physikalische und chemische Eigenschaften der Standardionomere mit unterschiedlichen Ziel-Äquivalentgewichten.

| Eigenschaft                                                                            | 725EW | 800EW | 950EW |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Äquivalentgewicht $\left[\frac{g}{mol_{SO_3^-}}\right]$                                | 737   | 795   | 951   |
| MFI (@265°C / 5 kg) $\left[\frac{g}{10 min}\right]$                                    | 14,5  | 8     | 3     |
| Restfeuchte [%wt]                                                                      | 5,2   | 4,6   | 4,8   |
| Viskosität (@ $D = \frac{1}{s}$ , 15% n-Propanol / Wasser [60/40 w/w]) $[mPa \cdot s]$ | 97    | 103   | 68    |
| Fe Verunreinigung $\left[\frac{\mu g}{g}\right]$                                       | <0,5  | <0,5  | 0,5   |
| Fe+Cr+Ni+Cu Verunreinigung $\left[\frac{\mu g}{g}\right]$                              | <1    | <0,6  | 0,8   |
| Li+Na+K Verunreinigung $\left[\frac{\mu g}{g}\right]$                                  | 12,6  | <2    | 4     |

Zunächst wurden die Filmbildungseigenschaften der unterschiedlichen Ionomere getestet. Hierfür wurden Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 25-30 %wt in einem 60/40 (wt/wt) Lösungsgemisch aus Ethanol und Wasser hergestellt. Diese Rezeptur sorgte für alle Ionomere für gute Beschichtungseigenschaften. Mittels eines einfachen Rakelprozesses auf einem 100 µm ETFE-Substrat und einer Spaltbreite von 500 µm konnten stabile Membranen hergestellt werden. Die Fläche bei allen Gießfolien betrug etwa 10 cm x 15 cm. Die Trocknungsbedingungen dieser Membranen waren 90°C für 15 Minuten (um den größten Teil des Lösemittels abzdampfen) und dann bei 180°C für 5 Minuten, um die beste Ionomerstruktur zu erreichen. Eine qualitative Beurteilung der Filmbildungseigenschaften ist in Abbildung 1.4.2 dargestellt. Die bräunliche Färbung der Membran des 950EW Ionomers resultierte aus Verunreinigungen während des Trocknungsprozesses. Die inhomogene Färbung erzeugt den Eindruck einer Rissbildung der Membran, welches jedoch eine rein optische Trugerscheinung ist.

Als Binder für die Elektroden ist es unausweichlich, dass das Ionomer eine gute Filmbildung aufweist, ansonsten wäre die Elektrode bei der Menge an Feststoff in der Elektrodenpaste zu rissig und mechanisch instabil.



Abbildung 1.4.2: Filmbildungseigenschaften der Gießfolien hergestellt aus den drei Ionomen mit unterschiedlichem Äquivalentgewicht (EW)

#### AP 4.2: Nachfluorierung der Polymere zur Erhöhung der Stabilität

Die Eigenschaften der drei nicht-passivierten Ionome sind in Tabelle 1.4.2 zusammengefasst. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** Im Vergleich zu den Eigenschaften der Standardionome gibt es nur minimale Unterschiede. Eine Auffälligkeit besteht in den leicht erhöhten Viskositäten der entsprechenden Dispersionen, was aufgrund der fehlenden Endgruppenfluorierung allerdings leicht erklärbar ist.

Tabelle 1.4.2: Physikalische und chemische Eigenschaften der nicht-passivierten Ionome mit unterschiedlichen Ziel-Äquivalentgewichten.

| Eigenschaft                                                                            | 725EW | 800EW | 950EW |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Äquivalentgewicht $\left[ \frac{g}{mol_{SO_3^-}} \right]$                              | 737   | 795   | 951   |
| MFI (@265°C / 5 kg) $\left[ \frac{g}{10 min} \right]$                                  | 12    | 8     | 4     |
| Restfeuchte [%wt]                                                                      | 4,4   | 3,7   | 3,4   |
| Viskosität (@ $D = \frac{1}{s}$ , 15% n-Propanol / Wasser [60/40 w/w]) $[mPa \cdot s]$ | 104   | 116   | 100   |
| Fe Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                                     | <0,5  | 0,3   | 0,5   |
| Fe+Cr+Ni+Cu Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                            | <1    | 1     | 0,8   |
| Li+Na+K Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                                | 2     | 2     | 4     |

Um die Verarbeitbarkeit der nicht passivierten Ionome einzuschätzen, wurden analog zu den Arbeiten in AP 4.1 Gießfolien hergestellt. Eine qualitative Beurteilung der Filmbildungseigenschaften des 800EW und 950EW Ionoms ohne Passivierung ist in Abbildung 1.4.3 dargestellt. Auch hier trägt die Färbung des 950EW Ionoms. Es konnten für die nicht-passivierten Ionome ebenfalls stabile Membranen hergestellt werden.

Das Rakeln, mit anschließender Trocknung und Temperierung, war ohne große Beanstandungen durchführbar. Von diesen drei Ionomen konnten wir 20 g für die Einarbeitung in Elektroden an HI-ERN zur Verfügung stellen.

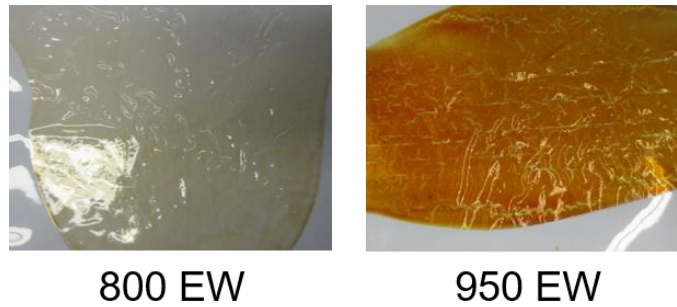


Abbildung 1.4.3: Filmbildungseigenschaften der Gießfolien hergestellt aus den nicht-passivierten 800EW und 950EW Ionomeren.

Das Passivierungsverfahren ist ein aufwendiger Prozess. Selbst wenn ein vollständiger Verzicht auf den Passivierungsschritt aufgrund einer möglichen Systemlebensdauerreduktion hierdurch nicht möglich ist, würde es sich lohnen, den Schritt zu optimieren. Deshalb wurden zwei weitere Versuche durchgeführt, um Optimierungsmöglichkeiten auszuloten, welche die Passivierungszeit minimieren können und somit die Prozesskosten reduzieren. Die genauen Prozessbedingungen für die Herstellung der Ionomere wird zu Wahrung des IP der Dyneon GmbH, 3M Advanced Material Division nicht dargestellt. Zwei 950EW Ionomere wurden im Pilotmaßstab mit alternativen Passivierungsverfahren als 100 g Chargen fertiggestellt. In Tabelle 1.4.3 sind die Eigenschaften von diesen Ionomeren zusammengefasst.

Tabelle 1.4.3: Physikalische und chemische Eigenschaften der alternativ passivierten Ionomere mit 950EW. Die Variante 950EW – P0 entspricht dem Standardionomer.

| Eigenschaft                                                                            | 950EW – P0 | 950EW – P1 | 950EW – P1 |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Äquivalentgewicht $\left[ \frac{g}{mol_{SO_3^-}} \right]$                              | 951        | 940        | 940        |
| MFI (@265°C / 5 kg) $\left[ \frac{g}{10 min} \right]$                                  | 3          | 2,6        | 2,6        |
| Restfeuchte [%wt]                                                                      | 4,8        | 5,5        | 5,5        |
| Viskosität (@ $D = \frac{1}{s}$ , 15% n-Propanol / Wasser [60/40 w/w]) $[mPa \cdot s]$ | 68         | 46         | 61         |
| Fe Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                                     | 0,5        | 0,8        | 2,5        |
| Fe+Cr+Ni+Cu Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                            | 0,8        | 2,2        | 10         |
| Li+Na+K Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                                | 4          | 6          | 20         |

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften haben sich durch die alternativen Passivierungsverfahren nur wenig geändert. Die mechanischen Eigenschaften wurden jedoch negativ beeinflusst: Das E-Modul war niedriger als beim herkömmlichen Verfahren (250, bzw. 230 MPa im Vergleich zu 320 MPa für 950EW – P0) und auch die Reißdehnung verringerte sich (35 %, bzw. 11 % MPa im Vergleich zu 70 % für 950EW). Aus diesem Grund wurden keine weiteren Aktivitäten mit dieser Ionomerreihe unternommen.

### AP 4.3: Modifikation des Molekulargewichts

Das Molekulargewicht von Polymeren ist eine wichtige Stellgröße zur Einstellung der physikalischen Eigenschaften. Analysetechnisch ist dieses besonders für Ionomere nur schwer exakt zu bestimmen und kann nur an Polymerdispersionen erfolgen (siehe AP 4.4). Daher wird für den quantitativen Vergleich der Polymerkettenlängen zunächst der Melt Flow Index (MFI) verwendet. Er verhält sich invers zum Molekulargewicht, so dass ein höherer MFI einem geringen Molekulargewicht des Polymers entspricht. Ziel dieses Arbeitspaketes ist die Herstellung von Ionomerserien, welche sich nur in ihrem MFI unterscheiden.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der 725EW-Ionomer Serie sind in Tabelle 1.4.4 zu finden. Bei geringeren EW, was eine größere Funktionalität bedeutet, ist das Erlangen eines hohen Molekulargewichtes erschwert. In diesem Projekt hätte das der Fall bei 725EW sein können. Trotz dieser Schwierigkeit konnten - mit Anpassungen der Polymerisation - niedrige und hohe Molekulargewichte erzielt werden. Das angegebene leicht höhere Äquivalentgewicht bei TS-NF-10 (752) im Vergleich zu den anderen Werten (725) würde voraussichtlich keine mindernde Leistung in der Anwendung verursachen; deshalb erachten wir alle Ionomere in dieser Tabelle - bis auf das Molekulargewicht - als ebenbürtig.

*Tabelle 1.4.4: Physikalische und chemische Eigenschaften der 725EW-Ionomer Serie mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Die Bezeichnung entspricht der Probennummer zur einfacheren Zuordnung der Ergebnisse.*

| Eigenschaft                                                                            | 4050156 | TS-NF-010 | 562714 |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------|--------|
| Äquivalentgewicht $\left[ \frac{g}{mol_{SO_3^-}} \right]$                              | 725     | 752       | 725    |
| MFI (@265°C / 5 kg) $\left[ \frac{g}{10 min} \right]$                                  | 6,9     | 10        | 64     |
| Restfeuchte [%wt]                                                                      | 7,1     | 6,9       | 5,0    |
| Viskosität (@ $D = \frac{1}{s}$ , 15% n-Propanol / Wasser [60/40 w/w]) $[mPa \cdot s]$ | 137     | 62        | 73     |
| Fe Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                                     | <0,5    | <0,5      | <0,5   |
| Fe+Cr+Ni+Cu Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                            | <2,0    | <2,0      | <2,0   |
| Li+Na+K Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                                | <1,5    | <4,0      | <1,5   |

Auch konnte eine 800EW-Ionomer-Serie, wie bei 725EW, abgebildet werden, um Vorteile, bzw. Nachteile für die Katalysatorschichten in einer PEMWE-Zelle zu erproben. Die Eigenschaften dieser Serie sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zusammengefasst. Einige Äquivalentgewichte der Serie sind unterhalb von 800EW ausgefallen, aber diese Spanne sollte nicht ausschlaggebend sein. Nach erfolgter Erprobung des Polymerisationsprozesses für die 800EW Reihe, wurden zwei Molekulargewichtsvariationen im Pilotmaßstab hergestellt, wobei das EW gleich gehalten werden konnte, um nur die Änderung im MFI zu betrachten. Die Ionomer-Kerndaten sind ebenfalls als grau hinterlegte Einträge in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt. Es gab zum Zeitpunkt der Entscheidung, welche Ionomere

im größeren Maßstab hergestellt werden sollten, keine Auswahl durch die Projektpartner. Deshalb wurde entschieden, die 200-g-Chargen mit einem Äquivalentgewicht von 800EW und einem noch niedrigerem MFI als Ziel zu setzen. Mit diesen zwei Ionomeren konnte dieses Ziel erreicht werden.

*Tabelle 1.4.5: Physikalische und chemische Eigenschaften der 800EW-Ionomer Serie mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Die Bezeichnung entspricht der Probennummer zur einfacheren Zuordnung der Ergebnisse. Einträge, die grau hinterlegt sind, entsprechen Ionomeren, welche im Pilotmaßstab hergestellt wurden.*

| Eigenschaft                                                                            | TS09-363-21 | TS09-250-19 | TS09-263-19 | TS09-259-19 | TS13-076 | TS-033 |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------|--------|
| Äquivalentgewicht $\left[ \frac{g}{mol_{SO_3^-}} \right]$                              | 803         | 783         | 772         | 770         | 804      | 804    |
| MFI (@265°C / 5 kg) $\left[ \frac{g}{10 min} \right]$                                  | 3,6         | 21          | 92          | 156         | 3,3      | 6,0    |
| Restfeuchte [%wt]                                                                      | 3,8         | 5           | 5           | 4           | 5,6      | 3,8    |
| Viskosität (@ $D = \frac{1}{s}$ , 15% n-Propanol / Wasser [60/40 w/w]) $[mPa \cdot s]$ | 97          | 116         | 72          | 67          | 92       | 103    |
| Fe Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                                     | <0,5        | 2,1         | 1,4         | 0,9         | 1,1      | 0,8    |
| Fe+Cr+Ni+Cu Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                            | <2,0        | 3           | 2           | 1           | 1,6      | 1,4    |
| Li+Na+K Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                                | <1,5        | 2           | 100         | 1           | 5        | 5      |

Obwohl ursprünglich im Antrag nicht vorgesehen, konnte eine 950EW MFI-Serie mit drei Ionomeren polymerisiert und aufgearbeitet werden. Diese 950EW-Ionomer-Serie wird in Tabelle 1.4.6 dargestellt.

*Tabelle 1.4.6: Physikalische und chemische Eigenschaften der 950EW-Ionomer Serie mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Die Bezeichnung entspricht der Probennummer zur einfacheren Zuordnung der Ergebnisse.*

| Eigenschaft                                                                            | 980EW (BV13) | TS09-244-19 | TS09-243-19 |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------|-------------|
| Äquivalentgewicht $\left[ \frac{g}{mol_{SO_3^-}} \right]$                              | 930          | 980         | 950         |
| MFI (@265°C / 5 kg) $\left[ \frac{g}{10 min} \right]$                                  | 0,2          | 4,8         | 26          |
| Restfeuchte [%wt]                                                                      | 8,2          | 4,2         | 4,6         |
| Viskosität (@ $D = \frac{1}{s}$ , 15% n-Propanol / Wasser [60/40 w/w]) $[mPa \cdot s]$ | 65           | 340         | 90          |
| Fe Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                                     | 0,5          | 3,0         | 1,5         |
| Fe+Cr+Ni+Cu Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                            | 2,2          | 4,3         | 2,3         |
| Li+Na+K Verunreinigung $\left[ \frac{\mu g}{g} \right]$                                | 3,8          | 3           | 2           |

Die Filmbildung war für alle Serien in Ordnung, wie aus Abbildung 1.4.4 und Abbildung 1.4.5 ersichtlich ist. Deshalb wurden diese Ionomere ebenfalls als geeignet für die Elektrodenherstellung eingestuft. Bis Projektabschluss konnte der Einfluss des Äquivalentgewichtes auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit in Elektrolysezellen leider

nicht ausreichend erprobt werden.

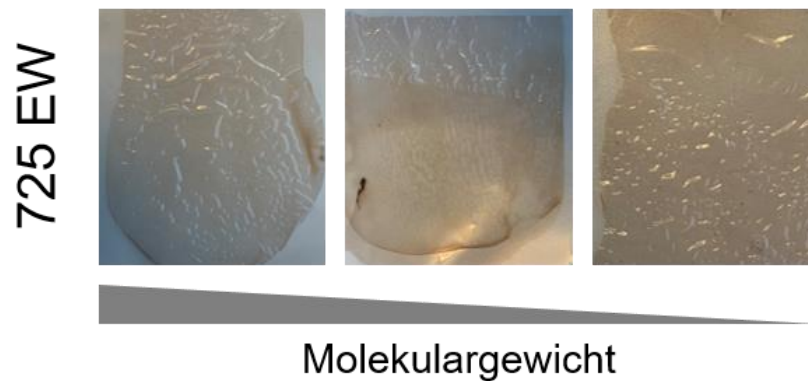


Abbildung 1.4.4: Filmbildungseigenschaften der Gießfolien hergestellt aus den Molekulargewichtsvariationen der 725EW-Ionomer-Serie; 4050156 (links), TS-NF-010 (Mitte) und 5652714 (rechts). Das MW sinkt von links nach rechts.



Abbildung 1.4.5: Filmbildungseigenschaften der Gießfolien aus der zweiten 800EW-Ionomer-Serie mit unterschiedlichen MW, welche im Pilotmaßstab hergestellt wurden; TS13-076 (links), TS-033 (rechts). Das MW sinkt von links nach rechts. In diesen zwei Fällen waren die Membranen 20 cm x 12 cm.

#### AP 4.4: Physikalisch-chemische Evaluation: Charakterisierung der Ionomere;

Zur Sicherstellung der Verwendbarkeit der Polymere in PEMWE-Elektroden und als PEMWE-Membranen wurden noch vor Bereitstellung der Materialien diverse physikalisch-chemische Analysen durchgeführt. Neben der reinen chemischen Analyse zur Sicherstellung der Materialreinheit (insbesondere kationischen Kontaminationen), dienten die Daten aus Zugversuchen an den Gießfolien als erste Abschätzung der Materialeignung für die PEMWE Anwendung. Auch das

##### Zugversuche an den Gießfolien

Die mechanischen Daten, wie Reißdehnung bzw. Zug E-Modul, wurden anhand eines Universaltestgerätes im Zug-Modus gemessen, wie in Abbildung 1.4.6 gezeigt ist. Typische Membrandicken waren 50 µm. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 100 mm/Min und eine Vorkraft von 0,4 MPa wurde angelegt. Abbildung 1.4.7 stellt typische Dehnungskurven von den Ionomer Membranen dar. Das erkennbare Abflachen mit darauffolgendem leichtem Anstieg der Kraft-Dehnungskurve bei der Streckspannung ist ein Hinweis auf eine stabile Struktur aufgrund vorhandener Verschlaufungen der Polymerketten. Wie bereits in AP 4.3 beschrieben, waren die Ionomere mit alternativen Passivierungsverfahren in ihren mechanischen Eigenschaften stark reduziert, sodass diese nicht weiter betrachtet wurden und auch hier nicht erneut explizit aufgeführt werden.



Abbildung 1.4.6: Klemmbacken des Universaltestgeräts im Zug-Modus. Der grüne Pfeil weist auf den Probekörper hin.

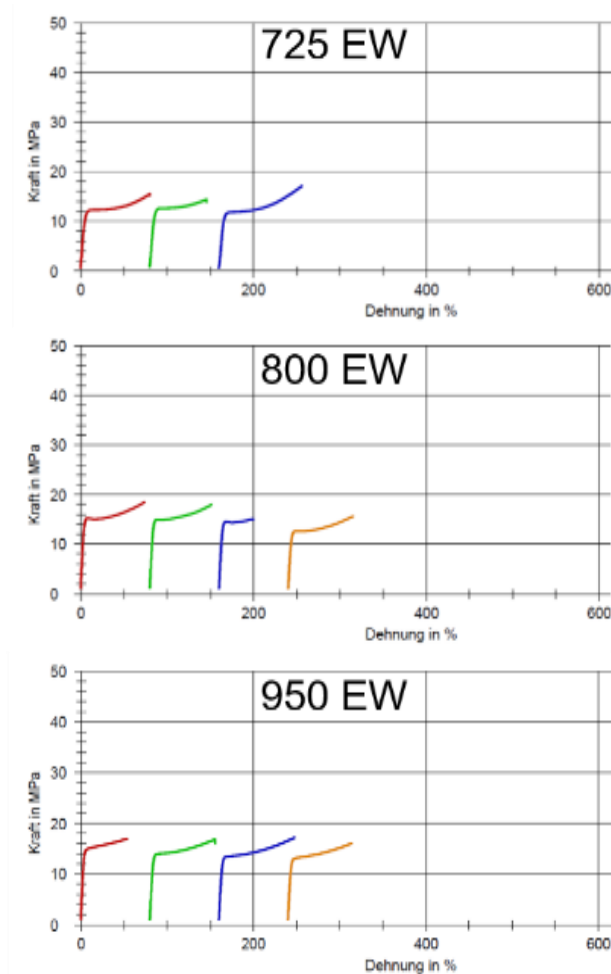


Abbildung 1.4.7: Typische Kraft-Dehnungskurven für Ionomere mit unterschiedlichen EWs. Wiederholungsmessungen sind farblich dargestellt, wobei zur besseren Sichtbarkeit ein Dehnungsoffset von 80% zwischen den Einzelmessungen gewählt wurde.

Die Kennzahlen der Zugversuche der unterschiedlichen Gießfolien ist in Tabelle 1.4.7 zusammengestellt. Die Reißdehnung aller Gießfolien hergestellt aus den diskutierten Ionomeren (inklusive der 725EW-Serie) war ausreichend hoch, um gute Membran- bzw. Elektrodeintegritäts-eigenschaften zu gewährleisten.

*Tabelle 1.4.7: Mechanische Kenndaten der Gießfolien hergestellt aus den Ionomer Serien mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Die Bezeichnung entspricht der Probennummer zur einfacheren Zuordnung der Ergebnisse. Einträge, die grau hinterlegt sind, entsprechen Ionomeren, welche im Pilotmaßstab hergestellt wurden.*

| Eigenschaft                                               | 405159 | TSNF-010 | 562714 | TS13-076 | TS-033 | 980EW<br>(BV13) | TS09-244-<br>19 | TS09-243-<br>19 |
|-----------------------------------------------------------|--------|----------|--------|----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Äquivalentgewicht $\left[ \frac{g}{mol_{SO_3^-}} \right]$ | 725    | 752      | 725    | 804      | 804    | 930             | 980             | 950             |
| MFI (@265°C / 5 kg) $\left[ \frac{g}{10 min.} \right]$    | 6,9    | 10       | 64     | 3,3      | 6,0    | 0,2             | 4,8             | 26              |
| Reißdehnung [%]                                           | 81     | 106      | 94     | 65       | 102    | 73              | 31              | 62              |
| E-Modul [MPa]                                             | 114    | 188      | 127    | 227      | 343    | 322             | 307             | 324             |
| Reißfestigkeit [MPa]                                      | 16     | 16       | 14     | 17       | 20     | 17              | 14              | 19              |

Aus den drei Ionomer-EW-Serien sieht man, dass mit steigenden Äquivalentgewichten höhere E-Module und generell niedrigere Reißdehnungen erreicht werden. Nichtsdestotrotz sind alle Iomere bei diesen mechanischen Werten für Katalysatorschichten in Ordnung.

#### Polymerkettenlängenbestimmung

Die Kettenlängen der Iomere wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt. Die notwendige Apparatur für GPC ist in Abbildung 1.4.8 abgebildet. Ein wesentlicher Teil der Apparatur sind die Säulen, die für die Analyse eingesetzt werden. In den Säulen, wobei das Trennmittel aus porösen Divinylbenzyl-Polystyrol (DVB-PS) Partikeln besteht, kommt es zu gelöstem Polymerpartikel-Ausschluss anhand der Größe der Polymerkette. Je nach Größe der Poren (abhängig von der gewählten Säulenart) können nur gelöste Polymerketten eindringen, die kleiner als die Porengröße sind. Die Säulen für die Bestimmung des Molekulargewichtes der Iomere hatten Porengrößen von 100 Å und 10000 Å. Das Trennprinzip ist in Abbildung 1.4.8 rechts dargestellt. Die Elutionsreihenfolge der Polymerpartikel bei unterschiedlichen Partikelgrößen entspricht in dem Schema der Reihenfolge Blau, dann Grün und am Ende Rot. Damit werden die Polymerketten nach Länge (Molekulargewicht) aus der Säule eluiert.



*Abbildung 1.4.8: GPC Apparatur und Trennsäulen (links) und Schema zum Trennprinzip der Trennmittel in den Säulen zur Polymerkettenlängenbestimmung (rechts).*

Zur Auftragung als Molekulargewichtsverteilung wird über eine Kalibrationskurve das Elutionsvolumen in ein Molekulargewicht umgewandelt.

Die Molekulargewichtsverteilung der Ionomere mit einem Äquivalentgewicht von 725 mit und ohne Stabilisierung wurden durch GPC erfasst, wobei die Verteilungskurven in Abbildung 1.4.9 dargestellt sind. Anhand dieser Verteilung ist es offensichtlich, dass es sich bei diesen Ionomeren auch um polydisperse Polymere handelt.

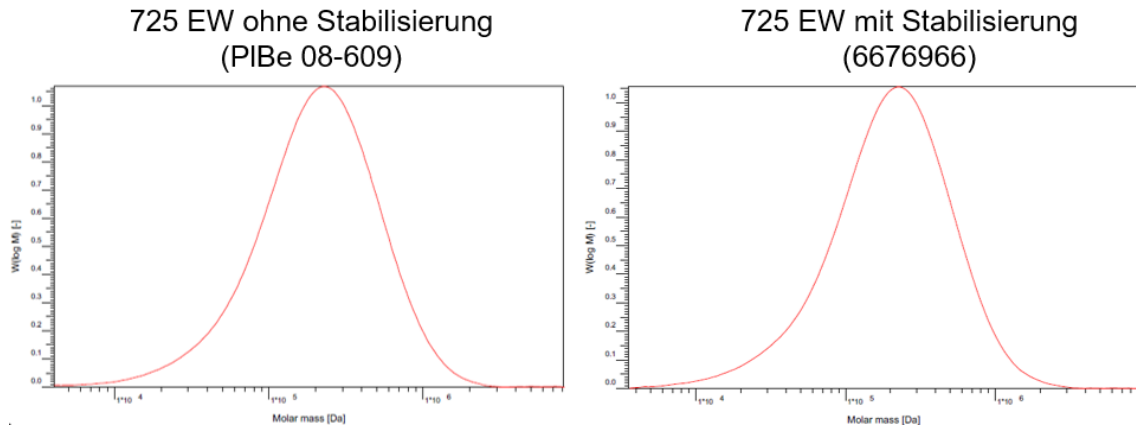


Abbildung 1.4.9: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen ermittelt über GPC für Ionomere mit 725EW ohne Stabilisierung (links) und mit Stabilisierung (rechts).

Anhand der sehr ähnlichen Molekulargewichtsverteilung lässt sich bereits erkennen, dass die Stabilisierung keinen Einfluss auf die Polymerkettenlänge hat, wie zu erwarten. Zur zahlenmäßigen Beschreibung der Molekulargewichtsverteilung werden die Kennzahlen des mittleren Molekulargewichts bezogen auf die Masse ( $M_w$ ), bezogen auf die Partikelzahl ( $M_n$ ) und das Molekulargewicht am Maximum der Verteilungskurven ( $M_p$ ) herangezogen und sind für die Ionomere mit 725EW in Tabelle 1.4.8 den anderen Äquivalentgewichten gegenübergestellt. Zusätzlich wird noch der Polydispersitätsindex ( $PDI = \frac{M_w}{M_n}$ ) verglichen, welcher für Ionomere üblicherweise um den Wert 2 liegt.

Vergleicht man die Kennzahlen in Tabelle 1.4.8 für die 725EW Ionomere mit denen für das 800EW Ionomer, so sind diese sehr ähnlich. Insbesondere weisen beide Ionomerarten einen  $PDI$  von knapp über 2 auf. Im Gegensatz hierzu sind die Ergebnisse für die 950EW Ionomere signifikant anders. Sowohl bei dem Standardionomer mit Stabilisierung als auch für das Ionomer ohne Stabilisierung weichen das massenbezogene Molekulargewicht und das anzahlbezogene Molekulargewicht stärker voneinander ab, wodurch sich signifikant höhere  $PDI$ s im Bereich von 4-5 ergeben. Innerhalb des 950EW Vergleichs zeigen sich wieder nur minimale Änderungen in den Molekulargewichtsdaten für Ionomere mit und ohne Stabilisierung.

Vergleicht man die Molekulargewichtsverteilungskurven für die 950EW Ionomere, so ist deutlich zu erkennen, dass sich der Verteilungsverlauf stark unterscheidet. Für die 950EW Ionomere ist in Abbildung 1.4.10 eine starke Schulterbildung bei hohen Molekulargewichten zu erkennen. Diese stark ausgeprägte Polydispersität war bereits anhand des  $PDI$  zu erkennen. Im Rahmen des Projekts konnten wir die Entstehung dieser Schulter nicht nachvollziehen. Da das Ionomer dennoch gute Filmbildungseigenschaften aufwies, scheint die erhöhte Polydispersität keinen offensichtlichen Einfluss auf die Anwendbarkeit in PEMWE Zellen zu haben.

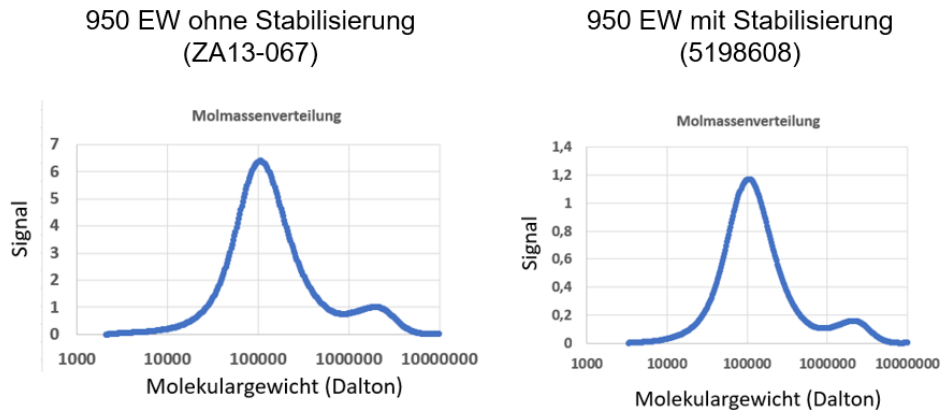


Abbildung 1.4.10: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen ermittelt über GPC für Ionomere mit 950EW ohne Stabilisierung (links) und mit Stabilisierung (rechts).

Tabelle 1.4.8: Kenndaten der Molekulargewichtbestimmung aus Ionomerdispersionen mittels GPC. Die Bezeichnung entspricht der Probennummer zur einfacheren Zuordnung der Ergebnisse. Einträge, die grau hinterlegt sind, entsprechen Ionomeren, welche nicht stabilisiert sind.

| Eigenschaft                                             | PIBe 08-609 | 6676966 | 5094549 | ZA13-067 | 5198608 |
|---------------------------------------------------------|-------------|---------|---------|----------|---------|
| Äquivalentgewicht $\left[\frac{g}{mol_{SO_3^-}}\right]$ | 737         | 737     | 795     | 951      | 951     |
| $M_n [Da]$                                              | 114000      | 122000  | 115000  | 77000    | 82000   |
| $M_w [Da]$                                              | 290000      | 295000  | 283000  | 378000   | 335000  |
| $PDI = \frac{M_w}{M_n}$                                 | 2,5         | 2,4     | 2,45    | 4,9      | 4,0     |
| $M_p [Da]$                                              | 220000      | 227000  | 160000  | 106000   | 103000  |

An das HI-ERN und die Universität Hannover konnten jeweils drei Membranen für Permeationsmessungen geliefert werden. Geliefert wurde je eine Membran produziert aus den Standardionomeren in einer Stärke von 50 µm mit einer Fläche entsprechend dem DIN A5 Format. Die Membranen wurden auf einem Kaptonsubstrat gezogen.

#### Fazit der Firma Dyneon GmbH, 3M Advanced Material Division

Die im Antrag vorgesehenen Ionomere konnten in ausreichender Menge hergestellt werden, sowohl eine Vielzahl im Labormaßstab (10 - 20 g) als auch ausgewählte Ionomere im Pilotmaßstab (100-200 g). Anhand ihrer Eigenschaften, wie Molekulargewicht, Äquivalentgewicht und mechanische Eigenschaften, lassen sie sich für die Herstellung der Katalysatorschichten gut einsetzen, beziehungsweise sind für die PEMWE Anwendung geeignet.

Membranen mit unterschiedlichen Molekulargewichten der 725EW, 800EW und 950EW Ionomer-Serien sind in ihren mechanischen Eigenschaften ebenfalls ebenbürtig mit ihren Referenzen und daher gut geeignet als Binder in Katalysatorschichten. Des Weiteren zeigten die Molekularverteilungen der meisten Ionomere die erwarteten Polydispersitäten auf. Die Ergebnisse aus den Schwellungsversuchen legen nahe, dass das veränderte Volumen in der Auslegung der Katalysatorschichten mit einzubeziehen ist. Der Projektpartner HI-ERN hatte sechs der angeführten Ionomere abgerufen, um ihre

Untersuchungen mit den Katalysatorschichten durchzuführen. Die von HI-ERN mitgeteilten Ergebnisse der Katalysatorschichten mit diesen Ionomeren waren in Ordnung und konnten mit Optimierungsversuchen verbessert werden. Experimente für ein tieferes Verständnis zum Einfluss des Äquivalentgewichtes auf die Gas-Crossover Problematik sowie eine Erprobung des Stabilisierungseinflusses der Ionomere in den Katalysatorschichten wird über das Projektende hinaus fortgeführt.

## 1.5 Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse – AP 5 (HI ERN / Freiberg)

Im Rahmen des Verbundvorhabens HoKaWe beschäftigt sich die Arbeitsgruppe von Prof. Thiele im AP 5 mit dem Katalysatorschichtdesign und der Fertigung von Membran-Elektrodeneinheiten. Dies beinhaltet sowohl die Untersuchung von Tintenherstellungsmethoden und die damit verbundene Erstellung eines Tintenstabilitätsprotokolls als auch die weiterführende Untersuchung zu Elektrodenherstellungsverfahren und Membran-Elektrodeneinheit-Fabrikation. Neben der allgemeinen Prozessierbarkeit der Katalysator- und Ionomermaterialien, welche von den Projektpartnern Umicore und 3M bereitgestellt werden, ist die Strukturanalyse der hergestellten Elektroden und Membran-Elektrodeneinheiten von besonderer Bedeutung zur Optimierung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit in einer Wasserelektrolysezelle.

### AP 5.1: Stabilität und Prozessierbarkeit der Katalysatortinten

Zur Evaluierung der neuen Iridium Oxid ( $\text{IrO}_2$ ) Katalysatoren von Umicore wurden die morphologischen Eigenschaften der Katalysatorpulver zuerst mittels Focused-Ion Beam Scanning Electron Microscopy (FIB-SEM) und  $\text{N}_2$ -Adsorption untersucht. Die daraus gewonnenen Informationen, wie Agglomerat- oder Aggregatbildung, waren notwendig, um über das weitere Prozedere der Tintenherstellung zu entscheiden (z.B. Einsatz einer Kugelmühle zum Aufbrechen der Katalysatorpulver). Im nächsten Schritt wurden aus den Katalysatorpulvern zusammen mit Ionomerdisperionen und einer geeigneten Lösungsmittelzusammensetzung Katalysatortinten hergestellt. Die Rezeptur der Tinten musste auf die gewählten Herstellungsfahren für Elektroden angepasst werden. Tinten für Sprühbeschichtungsprozesse müssen dabei niedrigviskos sein, also geringe Feststoffgehalte aufweisen, um prozessierbar zu sein. Üblicherweise werden für Sprühbeschichtungen Tinten mit 1-3 gew. % Feststoffgehalt hergestellt während Tinten für Rakel- oder Meyer-Rod Beschichtungen auch deutlich über 40 gew. % Feststoffgehalt verfügen.

Unabhängig von der gewählten Methode zur Applikation des Katalysators müssen homogene Elektrodenbeschichtungen hergestellt werden. Daher spielte die Tintenstabilität eine entscheidende Rolle. Deshalb sollte nach erfolgter Katalysatorcharakterisierung ein Standardprotokoll (SOP) zur Evaluierung der Tintenstabilität ausgearbeitet werden. Dazu wurden Tinten unterschiedlicher Zusammensetzungen hergestellt, für 20 Stunden auf einer Roller Mill dispergiert und anschließend vor der Beschichtung vollständig charakterisiert. Dafür wurden ein Formulaction Turbiscan, Malvern Panalytics Zetasizer Nano ZS (DLS und Zeta Potential) und Brookfield Ametek Viskosimeter verwendet. Das SOP zur Evaluierung der Tintenstabilität ist in Abbildung 1.5.1 dargestellt.

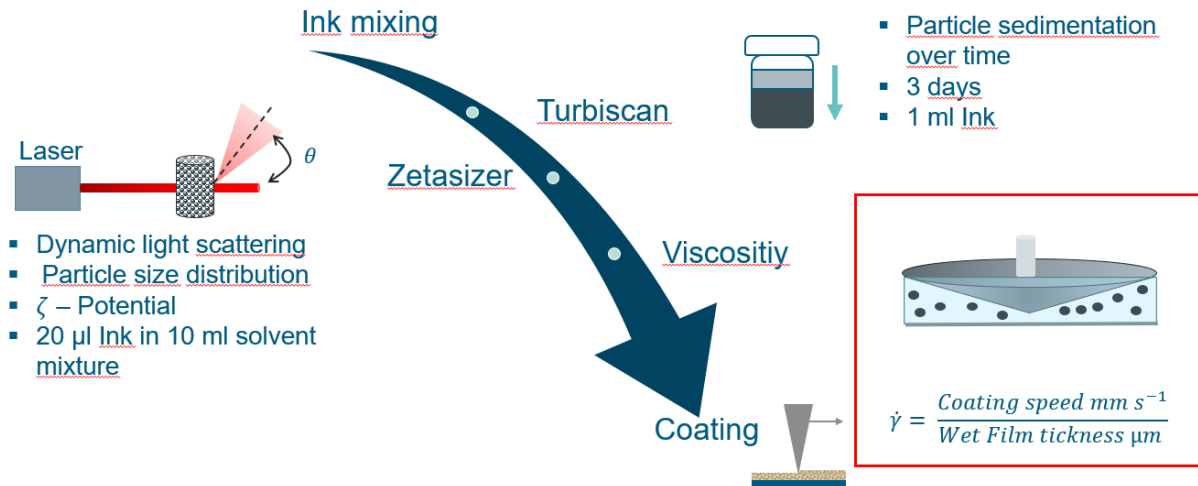


Abbildung 1.5.1: Schematische Darstellung des SOP zur Bewertung der Tintenstabilität und –eignung.

Nach 20 Stunden auf der Roller Mill wurde die Sedimentation bzw. Phasentrennung der Tinten über einen Zeitraum von 3 Tagen im Turbiscan aufgezeichnet. Die Partikelgrößenverteilung (PGV) wurde anschließend nach Verdünnung von 20  $\mu\text{l}$  der Tinten in 10 ml des korrespondierenden Lösungsmittelgemischs mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) gemessen. Parallel dazu wurde die Viskosität der Tinten vor dem Beschichten gemessen. Da die Viskosität der Tinten maßgeblich zur Nassfilmdicke und damit zum Katalysatorgehalt der Elektrode beiträgt, ist die Messung der Viskosität im Speziellen für großtechnische Beschichtungsmethoden wichtig. Weiterhin lassen sich aus der Viskosität Informationen hinsichtlich der Tintenhomogenität und Stabilität ablesen.

Zur Evaluierung der Tinteneigenschaften sowie der späteren Performance wurden, die von Umicore und 3M bereitgestellten Materialien zunächst mit nahezu identischen Tintenzusammensetzung untersucht.

Für die Standardtinten wurde der rutile Umicore  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  Katalysator (Elyst Ir75 0480), Nafion® D2021 und ein 1-Propanol/Wasser Lösungsmittelgemisch ( $x_{\text{nPA}} = 0.88$ ) verwendet. Der Feststoffgehalt der Tinten betrug 47 gew. %, davon waren 36 gew. % Katalysator und 11.4 gew. % Ionomer. Diese Tinten wurden für Meyer-Rod Beschichtungen optimiert. Ausgehend von dieser Tintenzusammensetzung wurde eine Parameterstudie zur Evaluierung der Tintenstabilität durchgeführt. Dazu wurde der Feststoffgehalt der Tinten gesenkt, das Ionomer/Katalysator Verhältnis variiert, sowie das Alkohol/Wasser Verhältnis des Lösungsmittelgemischs. In Abbildung 1.5.2 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** sind exemplarische Ergebnisse der resultierenden PGVs und Viskositäten dargestellt. Darin zeigt sich, dass die Standarttinte zu einer engen monomodalen PGV und einer wenig ausgeprägten Scherr-Verdünnung neigt. Dahingegen zeigt sich, dass insbesondere bei einer um den Faktor 3 verdünnten Tinten (15 gew. % Feststoffgehalt) die PGV deutlich breiter ausfällt. Zudem wurden für diese Tinten das geringste Zeta Potential gemessen. Da das Zeta Potential mit repulsiven interpartikulären Kräften korreliert, ist davon auszugehen, dass verdünnte Tinten weniger stabil sind.

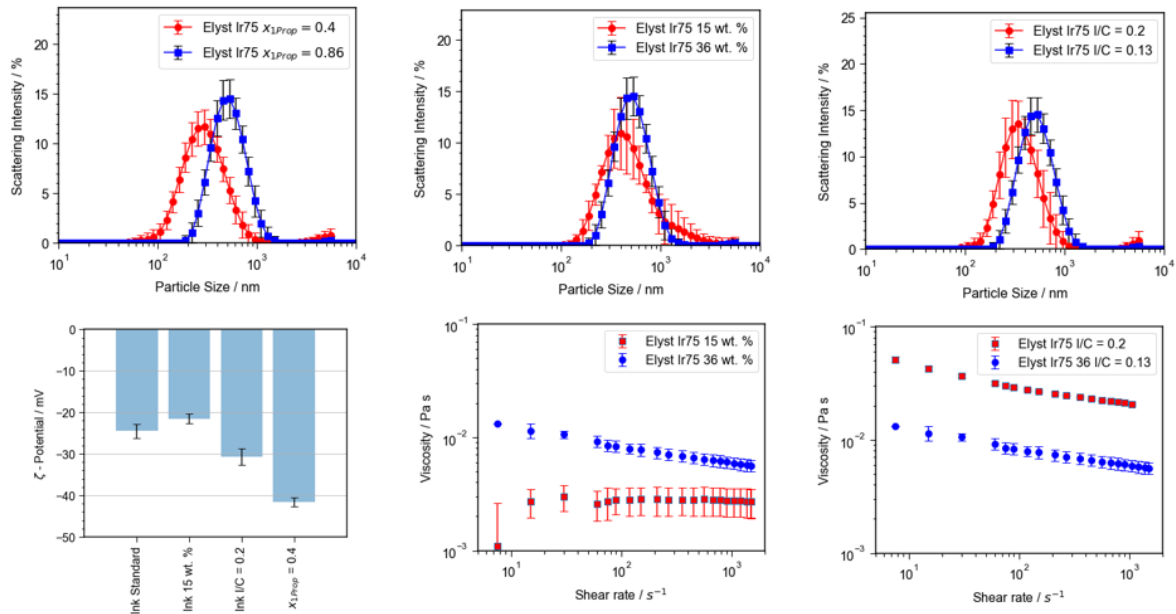


Abbildung 1.5.2: Gegenüberstellung der Partikelgrößenverteilung, des Zeta-Potentials und der Viskosität ausgewählter Tintenvariationen.

Für die Untersuchung der 3M Ionomere wurden diese zunächst zu Ionomerdispersionen verarbeitet. Dazu wurden analog zur Zusammensetzung von Nafion® Dispersionen mit 20 gew. % Ionomer in einem Lösungsmittelgemisch (57/43 1-Propanol/Wasser) über drei Tage auf einer Rührplatte gelöst. Anschließend wurde die Viskosität der Dispersionen gemessen.

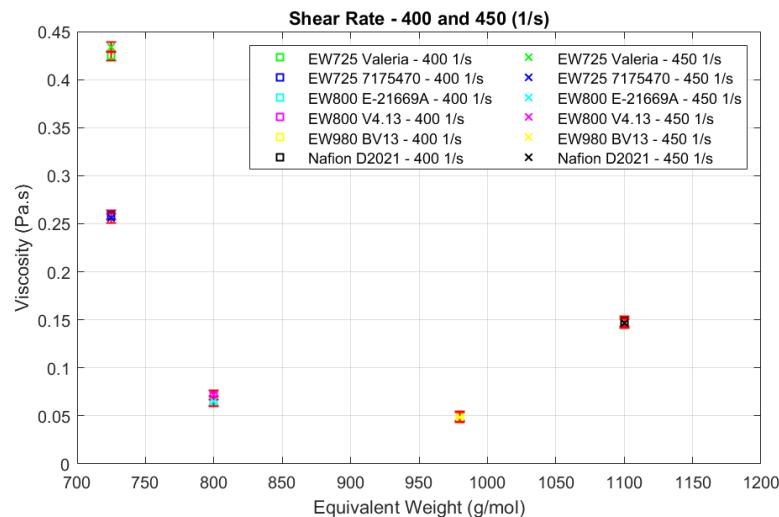


Abbildung 1.5.3: Gemessene Viskositäten bei 400 und 450  $s^{-1}$  der 3M Ionomer Dispersionen unterschiedlicher EWs mit Nafion D2021 als Referenz.

Anhand der Ergebnisse in Abbildung 1.5.3 zeigte sich, dass die gemessenen Viskositäten der Dispersionen und ihr EW direkt zusammenhängen. So wurden die höchsten Viskositäten bei niedrigen EW gemessen. Darin zeigte sich die höhere Wasseraufnahme der kurzkettigen 3M Ionomere. Einzig die Nafion® D2021 (EW 1100) Dispersion folgte dem Trend nicht und wies eine höhere Viskosität gegenüber der 980 EW-Dispersion von 3M auf, was auf die längere Seitenkette zurückzuführen ist. Diese Beobachtung der Ionomerdispersion folgt auch dem späteren Schwellverhalten der Membranen bei Immersion in DI-Wasser, wobei die Membranen aus der 3M Dispersion stärker schwellen als

die Nafion® Referenz und Membranen mit einem geringeren EW eine verstärkte Wasseraufnahme zeigen.

Anschließend wurden die 3M Dispersionen zu 50 µm dicken Membranen verarbeitet. Dies wurde erreicht, indem die Dispersionen in Abhängigkeit der gemessenen Viskositäten mit einem Rakel bei Spaltweiten von 1000-1500 µm und einer Vorschubgeschwindigkeit von  $10\text{ mm s}^{-1}$  zu Membranen gezogen wurden. Nach einer Trocknung bei 60 °C im Ofen wurden die Membranen bei 180 °C und 5 MPa für 10 min getempert. Durch die partielle Kristallisation des Ionomers wurde infolgedessen eine höhere Stabilität der Membranen erreicht. Zudem wurden weiterhin aus kommerziellen D2021 Nafion® Referenzmembranen hergestellt. Das Setup zur Membranherstellung ist in Abbildung 1.5.4 dargestellt.

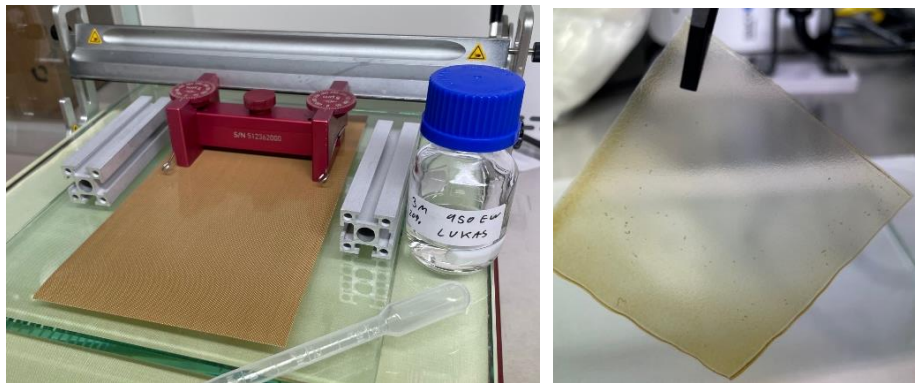


Abbildung 1.5.4: Setup zur Membranherstellung (links); 3M Membran (50 µm) nach dem Tempern (rechts).

Zum Abschluss der Vorcharakterisierung der Membranen wurde die Gaspermeation der Membranen an einem dem HoKaWe Teststand baugleichen Teststand gemessen. Dazu wurden die Membranen auf der O<sub>2</sub> Seite (Anode) mit einer PTL und auf der H<sub>2</sub> Seite (Kathode) mit einer GDL versehen. Anschließend konnte die Gas Permeation bei unterschiedlichen Drücken und Befeuchtungen bei 80 °C mittels des angeschlossenen Massenspektrometers (Thermo Fisher, UK) evaluiert werden (siehe Abbildung 1.5.5).

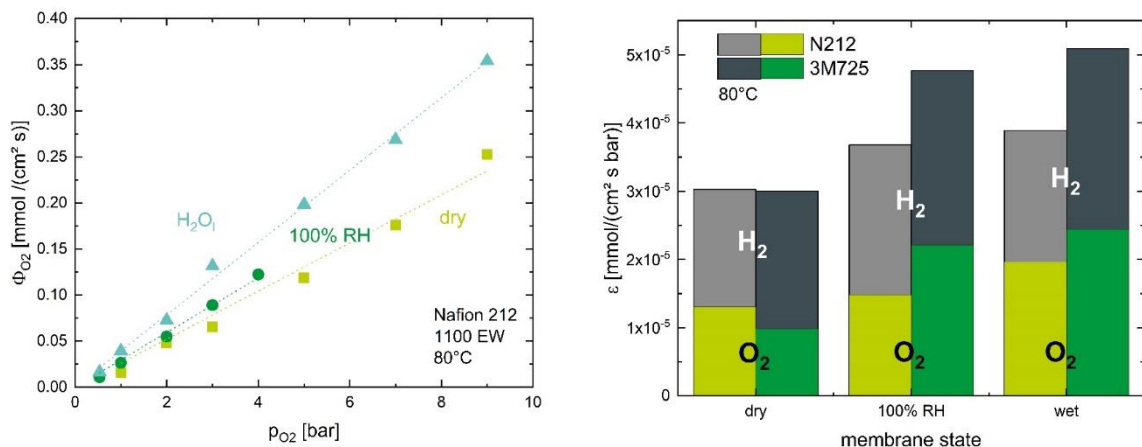


Abbildung 1.5.5: links: Messung der O<sub>2</sub> Permeationsrate einer Nafion® 212 in Abhängigkeit des Zelldrucks bei trocknen, 100% Befeuchtung und nassen Bedingungen; rechts: Gegenüberstellung der H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> Permeation einer Nafion 212 und einer selbstgezogenen 3M 725 EW Membran im trocknen, befeuchteten und nassem Zustand.

Im Zuge der Messungen zeigte sich, dass die Gas-Permeation bei hoher Befeuchtung bzw. nassem Betrieb gegenüber trockenen Bedingungen schneller verläuft.

Im Vergleich zwischen einer 3M 725 EW Membran mit einer Nafion® 212 zeigte sich bei trockenen Bedingungen eine höhere O<sub>2</sub> Permeation bei der Nafion® Membran. Wurde der Test hingegen bei hoher Befeuchtung und nassen Bedingungen durchgeführt, erfolgte die Permeation beider Gase bei der 3M Membran schneller. Der Einfluss der 3M Ionomere auf die Zellperformance sowie auf das Crossoververhalten im Betrieb wurde abschließend in Vollzelltests untersucht (siehe Abbildung 1.5.13).

## AP 5.2: Entwicklung fortschrittlicher Katalysatorschichten

### Katalysatorschichtherstellung – poröse Transportelektroden

Ziel des Arbeitspakets war die Untersuchung von Hochleistungskatalysatorschichten basierend auf den neuen Katalysatoren von Umicore für die Sauerstoffentwicklungsreaktion. Für die Herstellung der Elektroden standen im Labor ein Sonotek Exactacoat für Sprühbeschichtungen und Meyer-Rod Beschichtungstische sowie eine Heißpresse für das Decal Herstellungsverfahren zur Verfügung. In einer zum Projekt durchgeführten Studie zum besseren Verständnis von Katalysatorbeschichtungsprozessen mittels Sprühbeschichtungen auf die porösen Transportschichten (PTL) und der daraus resultierenden Katalysatorverteilung in porösen Transportelektroden konnte gezeigt werden, dass ein Großteil des Katalysators in tiefere Schichten der PTL penetriert und nicht zur Sauerstoffbildungsreaktion beiträgt (siehe Abbildung 1.5.6).<sup>25</sup> Durch eine zusätzliche mikroporöse Schicht auf der porösen Transportschicht könnte dieses Problem reduziert werden. Da jedoch während des Projektes keine gradierten porösen Transportschichten mit mikroporöser Schicht kommerziell zu erwerben waren, fiel die Entscheidung sämtliche elektrochemische Messungen an Proben durchzuführen, die mittels Decal-Transfer als katalysatorbeschichtete Membranen (CCM) hergestellt wurden.

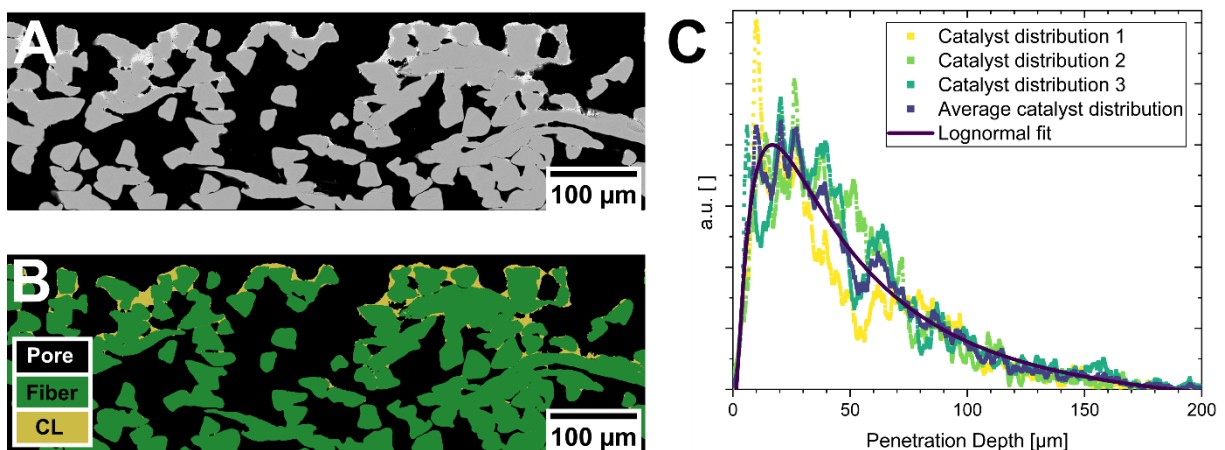


Abbildung 1.5.6:<sup>25</sup> Querschnitt einer porösen Transportelektrode. A) Aufnahme mittels Elektronenmikroskop; B) Segmentierung von Titanfaser, Katalysatorschicht und Porenraum. C) Analyse der Eindringtiefe des Katalysators und statistische Auswertung mehrerer Proben zeigen die Katalysatorverteilung. Der Katalysator dringt durch den Sprühbeschichtungsprozess und das poröse Titanfasersubstrat mehr als 100 µm tief ein.

### Katalysatorschichtherstellung – Pt/C Kathoden

Die Eignung der von Umicore produzierten Pt50 0380 Platin/Kohlenstoff Katalysatoren als Kathodenkatalysator für die PEMWE sollte untersucht werden. Dazu wurde der TEC10V40E Pt/C (Tanaka, Japan) als Referenz verwendet. Während der Vorbereitung der Katalysatoren zeigte sich bereits beim Ausgasen der Katalysatorpulver (24h bei 150°C) bei beiden Katalysatoren ein deutlicher Gewichtsverlust. Insbesondere der Umicore Katalysator verlor 15-20 gew. % der eingewogenen Masse. Dies deutet drauf hin, dass die Katalysatoren aufgrund ihrer kleinen Poren und der daraus resultierenden Dampfdruckabsenkung über diesen während der Lagerung Wasser ziehen.

Die Auswertung der N<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen nach dem BET-Modell ergab für den Tanaka TEC10V40E eine spezifische BET-Oberfläche von 171 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup><sub>Katalysator</sub>. Der Wert liegt in der Größenordnung der spezifischen BET-Oberfläche des Trägermaterials Vulcan XC-72 (200-230 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) basiert. Die Vermessungen des Umicore Katalysator hingegen ergab eine BET-Oberfläche von 72-78 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup><sub>Katalysator</sub>.

Nach der Oberflächencharakterisierung wurden die Katalysatoren zur Herstellung von Katalysatorenschichten und CCMs verwendet. Dabei zeigte sich allerdings, dass der Transfer der Platinelektroden für die Kathoden der MEAs im Fall des Umicore Pt/C Katalysators nach Lagerung des Katalysatorpulvers unvollständig erfolgte (siehe Abbildung 1.5.7).

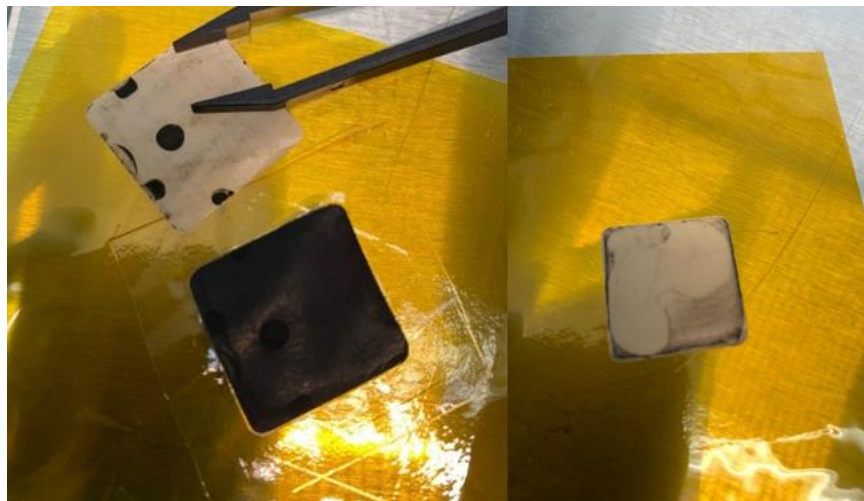


*Abbildung 1.5.7: Unvollständiger Übertrag der Pt/C Kathodenelektroden (Umicore Pt50 0380) nach dem Heißpressschritt. Es traten unterschiedliche Fehlerbilder auf. Zwei Extremfälle sind hier exemplarisch dargestellt.*

Bisher konnte keine Tintenrezeptur gefunden werden, die einen erfolgreichen Transfer ermöglicht. In der bisherigen Parameterstudie zum Decal-Transfer wurde das I/C-Verhältnis jeweils von 0,65 zu 0,55 und 0,75 variiert, das Lösungsmittelgemisch verändert, die Dispersionsgeschwindigkeit angepasst und der Feststoffgehalt gesenkt. Keine dieser Variationen führte zu einem zufriedenstellenden Decal-Transfer. Ein Vergleich der REM-Aufnahmen der unterschiedlichen Pt/C Katalysatoren und Katalysatorschichten erfolgte in AP 5.3.

Es wurde daher im Verbund beschlossen, den Fokus der Tintenoptimierung und Elektrodenherstellung auf die neuen Anodenkatalysatoren von Umicore zu legen. Als Kathodenkatalysator wurde für die MEA-Herstellung auf den kommerziellen Tanaka TEC10V40E zurückgegriffen.

#### Geträgerte $\text{IrO}_2$ Anodenkatalysatoren und MEA-Herstellung

Wie bereits zuvor beschrieben wurde die Elektrodenherstellung als CCM mittels Decal-Transfer als bevorzugte Herstellungsmethode für eine verbesserte Katalysatorausnutzung gewählt.

Als Referenz wurden zunächst Decal-Elektroden mit dem Standard Umicore Katalysator (Elyst Ir75 0480,  $2 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ , 11.3 gew. % D2021 ionomer) hergestellt. Als Kathode diente eine Pt/C Elektrode (TEC10V40E Pt/C,  $1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ , I/C=0.65). Als Membran wurde die Nafion® 117 gewählt und der Decal-Prozess in der Heißpresse bei 155 °C und 2,5 MPa durchgeführt. Diese wurden dem Projektpartner IfES zur Verfügung gestellt. Da die Kathodenkatalysatorvariation nicht möglich war, wurde zunächst die Beladung selbiger bei gleichbleibenden Katalysatormaterial auf  $0,25 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  reduziert, wobei keine Leistungs- und Lebensdauereinbußen beobachtet werden konnten.

Es wurden insgesamt neun neue Katalysatoren von der Firma Umicore zur weiteren Untersuchung zur Verfügung gestellt. Aufgrund der REM-Ergebnisse wurden vier von diesen als geeignet für eine weitere elektrochemische Untersuchung eingestuft.

*Tabelle 1.5.1: Für weitere elektrochemische Untersuchungen ausgewählte Katalysatoren der Firma Umicore. Sowohl das Trägermaterial als auch die  $\text{IrO}_2$  Kristallitgröße (basierend auf XRD Messungen) wurde variiert.*

| Getrgerter Katalysator                                                              | Kat Nr.         | $\text{IrO}_2$ Kristallitgröße    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| <b>75 %<sub>wt, Ir</sub> <math>\text{IrO}_2</math> auf <math>\text{TiO}_2</math></b> | Elyst Ir75 0480 | $d < 4 \text{ nm}$                |
| <b>75 %<sub>wt, Ir</sub> <math>\text{IrO}_2</math> auf <math>\text{TiO}_2</math></b> | MW-0065         | $6 \text{ nm} < d$                |
| <b>75 %<sub>wt, Ir</sub> <math>\text{IrO}_2</math> auf <math>\text{NbO}_x</math></b> | MW-0055-A2      | $d < 4 \text{ nm}$                |
| <b>75 %<sub>wt, Ir</sub> <math>\text{IrO}_2</math> auf <math>\text{NbO}_x</math></b> | MA-1370-A3      | $4 \text{ nm} < d < 6 \text{ nm}$ |
| <b>75 %<sub>wt, Ir</sub> <math>\text{IrO}_2</math> auf <math>\text{NbO}_x</math></b> | MA-1296-A1      | $6 \text{ nm} < d$                |

Aufgrund von diversen Verzögerungen in der Erstellung neuer Testkapazitt am HI ERN wurde die erste Katalysatorbewertung inklusive einer Beladungsstudie vom Projektpartner IfES übernommen. MEAs mit einer Anodenbeladung von  $0,4\text{-}2,0 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  der insgesamt fünf unterschiedlichen Katalysatoren wurden mit Kathoden mit  $0,25 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  auf einer Nafion® 117 Membran heigepresst.

Alle MEAs zeigten erwartungsgemäß bei Anodenbeladungsreduktion eine verschlechterte Leistung, wobei besonders eine Reduktion auf  $< 1,1 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  zu signifikanten Verschlechterungen im Hochfrequenzwiderstand führten, was wahrscheinlich auf eine reduzierte In-Plane Leitfähigkeit der dünnen Katalysatorschichten zurückzuführen ist. Bei Vergleich der Aktivität der unterschiedlichen Katalysatoren konnte eine bessere Leistung für Katalysatoren mit geringer Kristallitgröße beobachtet werden. MEAs mit dem auf  $\text{NbO}_x$  geträgerten  $\text{IrO}_2$  mit kleiner Kristallitgröße führten zusätzlich zu den geringsten Hochfrequenzwiderstnden. Für die Langzeituntersuchungen wurde daher ein Vergleich bei  $1,2 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  von auf  $\text{NbO}_x$  geträgerten  $\text{IrO}_2$  mit kleiner Kristallitgröße im

Vergleich zum Elyst Ir75 0480 Referenzmaterial gewählt. Die entsprechenden MEAs wurde hergestellt und dem Projektpartner IfES zur Verfügung gestellt.

Insgesamt wurden dem Partner IfES 47 MEAs mit 5cm<sup>2</sup> oder 25cm<sup>2</sup> aktiver Fläche mit unterschiedlichen Elektrodenbeladungen und –kompositionen für die Zelleistungs- und Lebensdauertests im Rahmen des HoKaWe-Projektes zur Verfügung gestellt.

#### Teststand zur MEA-Charakterisierung

Im Rahmen des Projektes wurde ein Mehrfahrtteststand am HI ERN aufgebaut zur Charakterisierung von PEMWE MEAs.

Im Vergleich zur Antragsstellung haben sich in der Designphase zwei Änderungen ergeben. Zur Untersuchung von Crossover-Phänomenen wurde das Design auf einen kathodischen Gegendruck von bis zu 10bara ausgelegt. Da der Aufbau somit deutlich anspruchsvoller wurde, wurde der Teststand auf zwei unabhängige Testplätze reduziert. Des Weiteren wurde für die Gasanalytik ein Massenspektrometer anstatt eines Gaschromatographen angeschafft. Durch die geringe Sensitivität des Massenspektrometers auf Feuchtigkeit, kann somit mit deutlich kleineren Totvolumina gearbeitet werden, wodurch die Reaktionszeit deutlich reduziert wird. Des Weiteren kann somit sowohl der Anoden- als auch der Kathodenauslass in seiner Zusammensetzung analysiert werden.

Der Bau des Teststandes wurde durch Beeinträchtigungen von globalen Lieferketten im Zuge der Corona-Krise verzögert. Zudem stieg zeitgleich durch das Hochfahren der Wasserstoffforschung die generelle Nachfrage nach Equipment für den Aufbau von Elektrolysetestständen, wodurch es zu Lieferengpässen einzelner relevanter Bauteile kam. Besonders betroffen davon waren die verbauten Massenflussregler (MFCs) mit einer Lieferzeit von 11 Monaten.

Ein vereinfachtes P&ID des Teststandes ist in Abbildung 1.5.8 dargestellt.

Die Vorauswahl des Katalysatorsystems fand anhand der elektrochemischen Messungen des Partners IfES statt. Eine komplementäre Analyse der beiden für die Langzeittest ausgewählten Anodenkatalysatoren wurde an dem neuen Teststand des HI ERN durchgeführt sowie Messungen zu den neuen Ionomer-Materialien von 3M.

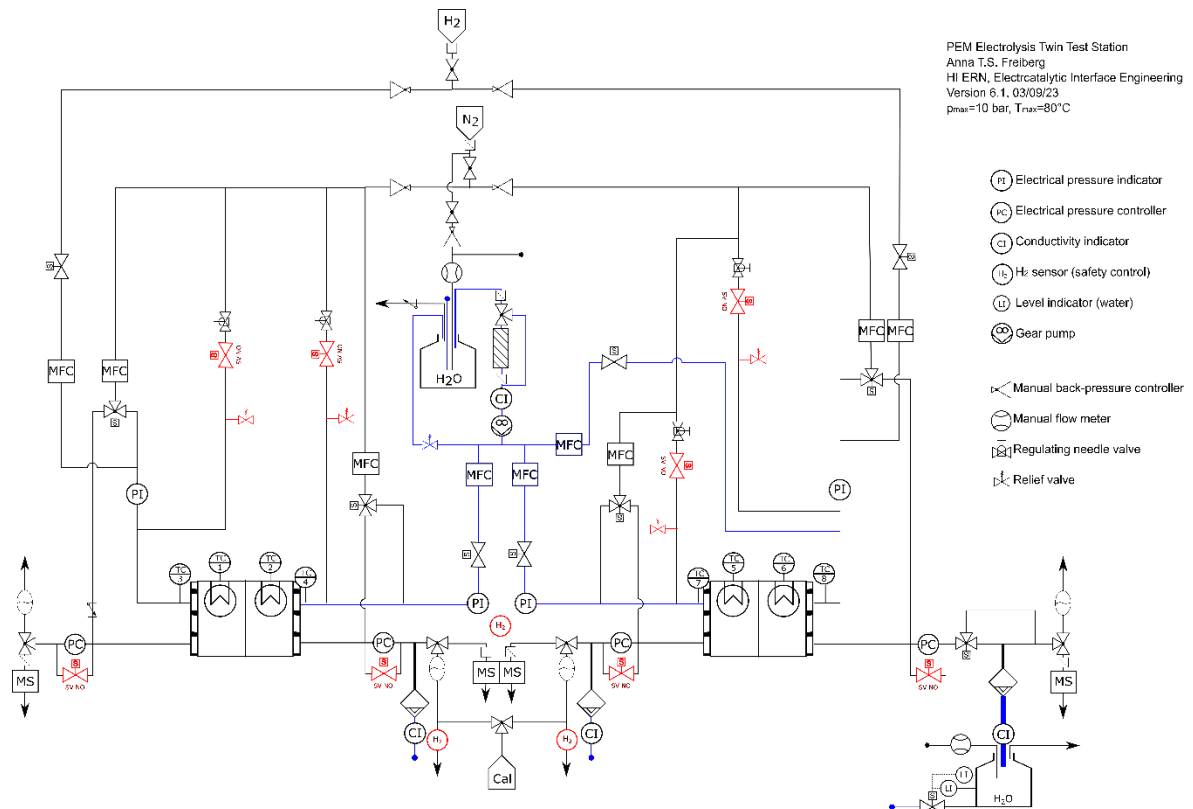


Abbildung 1.5.8: Vereinfachtes P&ID zur Darstellung des im Rahmen des Projektes aufgebauten Teststandes. Es können hierbei zwei PEMWE Einzelzellen getrennt voneinander getestet werden, wobei alle Gasproduktströme an das Massenspektrometer (MS) zur Analytik angeschlossen sind.

### Einfluss der Anodenbeladung auf Zelleffizienz

Mit dem neuen Teststand wurde zunächst der Einfluss der Anodenbeladung, welcher bereits vom Projektpartner IfES untersucht wurde, nachgestellt. Die MEA-Konfiguration war identisch den dem IfES bereitgestellten Proben, nur dass mit einer deutlich dünneren Nafion® 212 Membran (51µm statt 175µm) gearbeitet wurde. Die dünnere Membran wurde gewählt um bereits bei atmosphärischem Betrieb Crossover-Daten sammeln zu können und um einen direkten Vergleich zu den selbst gezogenen 3M Membranen herstellen zu können.

Für die elektrochemische Charakterisierung wurde ein einfaches Testprotokoll verwendet, bestehend aus einem 30-minütigen Einfahrprozess, Cyclovoltammetrie (CV), der Aufnahme von 3 Polarisationskurven mit galvanostatischen Impedanzmessungen an jedem Punkt der Polkurve (GEIS) und abschließenden CVs. Für die Anode wurden gesinterte Titan PTLs (Mott Cooperation, USA) und für die Kathode Toray Carbon Paper GDLs (Toray, Japan) verwendet. Mit Hilfe von glasfaserverstärkten PTFE Zelldichtungen wurde die Zellkompression auf 15 % eingestellt. Weiterhin wurden alle Zelltests bei 80 °C und einer Wasserflussrate von 20 ml min<sup>-1</sup> durchgeführt. Alle Messungen wurden bei atmosphärischem Druck durchgeführt.

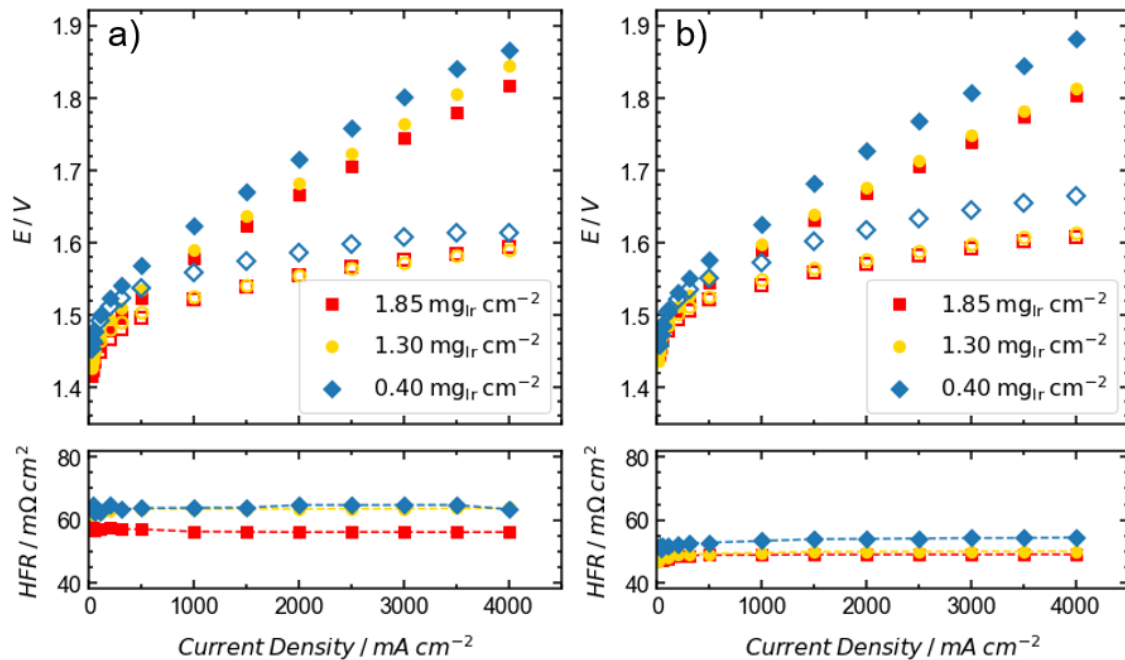


Abbildung 1.5.9: Vergleich der Polarisationskurven und HFR des a:  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  (Elyst Ir75 0480); b:  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$  (MW-0055-A2) bei Iridium Beladung von 0,4, 1,3 und 1,85  $\text{mg}_{\text{Ir}} \text{cm}^{-2}$ .

In Abbildung 1.5.9 sind die Polarisationskurve von  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  (links, Elyst Ir75 0480 Referenz) und  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$  (MW-0055-A2) sowie die Hochfrequenzwiderstände (HFR) bei drei unterschiedlichen Beladungen dargestellt. Anhand der Messungen zeigte sich, dass der  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  Katalysator eine geringfügig höhere Aktivität aufweist. Dies ist in der besseren Performance bei geringen Stromdichten sowie den Tafel Plots (siehe Abbildung 1.5.10) ersichtlich. Demgegenüber wiesen die MEAs mit  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$  Katalysator niedrigere Hochfrequenzwiderstände (HFRs) auf. Daher konnte für diese MEAs einer besseren Performance bei Stromdichten oberhalb von  $2,5 \text{ A cm}^{-2}$  beobachtet werden. Interessanterweise hatte die hochbeladene MEA  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  ( $1,85 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{cm}^{-2}$ ) den klar niedrigsten HFR der  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  Reihe. Demgegenüber wurde bei den  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$  MEAs bei 1,8 und 1,3  $\text{mg}_{\text{Ir}} \text{cm}^{-2}$  ähnliche HFRs gemessen. Diese Beobachtung kann als Hinweis auf bessere elektrische Leitfähigkeit sowie geringeren Widerständen in der Katalysatorschicht gesehen werden. Ein Grund dafür könnten die in den Querschnitten AP 5.3 sichtbaren strukturellen Unterschiede der Elektroden sein.

Unterschiede zwischen den Elektroden zeigten sich weiterhin auch in den Tafel-Analysen. Die bereits anhand der Polkurven ersichtlich leicht bessere Aktivität des  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  Katalysator zeigte sich auch in den Tafel Plots in Abbildung 1.5.10. Zudem ist das Onset Potential des  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  Katalysator gegenüber dem  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$  bei hohen Beladungen geringfügig niedriger.

Weiterhin konnte aus den CVs die Kapazitäten der Elektroden bestimmt werden. Durch eine Normierung auf die Iridium-Beladung der Elektroden konnte ein Verhältnis zwischen Beladung und ionisch kontaktierter Elektrodenoberfläche hergeleitet werden. In Abbildung 1.5.10 zeigt sich, dass sich die Kapazität je  $\text{mg}_{\text{Ir}}$  über die drei Beladung nur geringfügig änderte. Daraus kann geschlossen werden, dass sämtlich Elektroden auf ihr Gewicht bezogen, ähnlich Oberflächen aufwiesen.

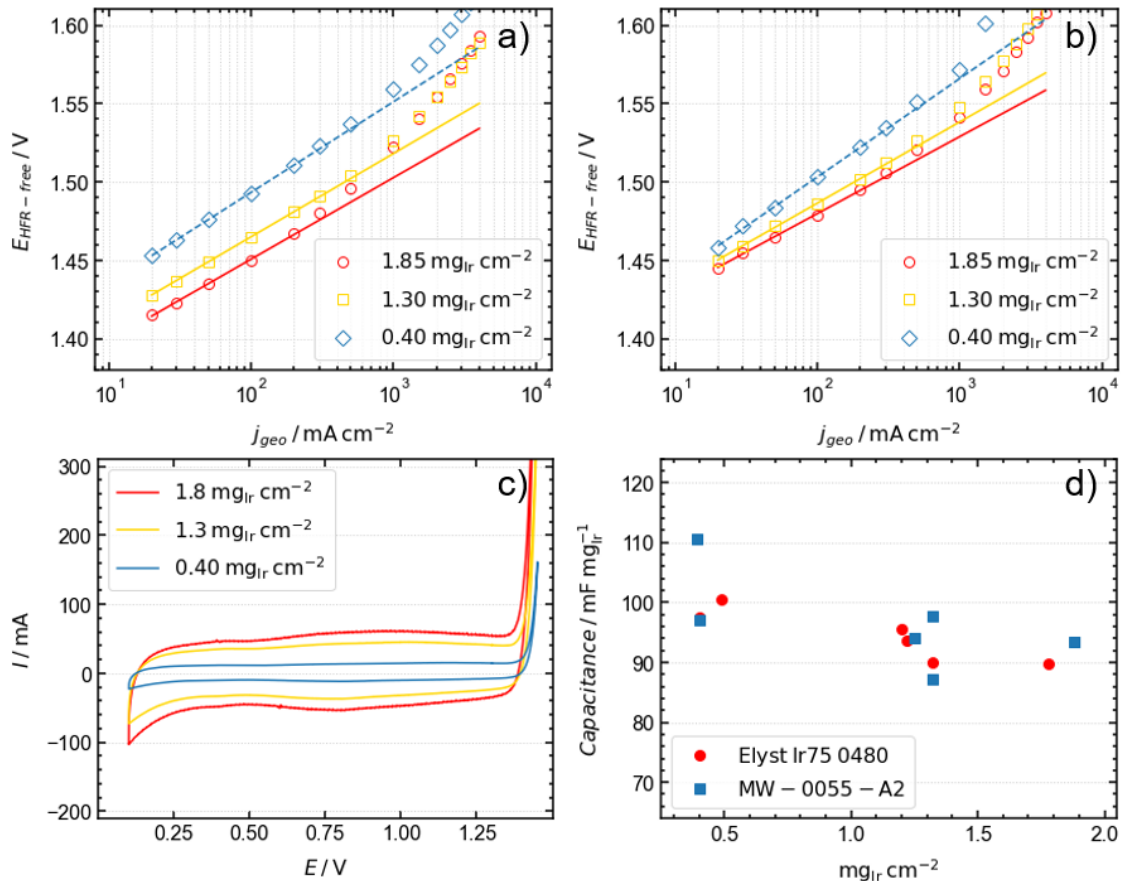


Abbildung 1.5.10: Tafel Plot  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  (a), Tafel Plot  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$  (b), CV  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$  (c) sowie die auf die Elektrodenbeladung normierte Kapazität von  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  und  $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$  bei Iridium Beladungen von 0,4, 13 und 1,8  $\text{mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  (d).

### Einfluss des Anodenionomers auf Tintenoptimierung und Zelleffizienz

Neben der Evaluation der neuen Katalysatoren sollten die Ionomere von 3M als Membran und Ionomer für die Anoden genutzt werden. Da die Viskosität der Tinten einen großen Einfluss auf die resultierenden Nassfilmdicke hat, musste bei neuen Materialien die BET-Oberfläche und die Viskosität der hergestellten Ionomerdispersionen berücksichtigt werden. Für die Viskosität der Ionomer Dispersionen spielt das Äquivalenzgewicht (EW) der Ionomere eine wichtige Rolle. Im Laufe des Projekts zeigt sich in den Viskositätsmessungen ein Bereich, in dem die oben genannten Zielbeladungen erreicht werden konnten. Daher wurden die Tinten mit den viskoserer 3M Dispersionen (800 EW) beispielsweise mit Aceton als Lösungsmittel zur Verringerung der Tintenviskosität hergestellt. Aus diesen Beobachtungen resultiert das in Abbildung 1.5.11 ersichtliche Viskositätsfenster zwischen 20 - 40 mPa s bei Scherraten die im Beschichtungsprozess auftreten ( $> 100 \text{ s}^{-1}$ ). Auch traten bei der Verarbeitung des MW-0055-A2 ( $\text{NbO}_x$  Träger) Schichtdefekte bei Verwendung von 1-Propanol als Lösungsmittel auf. Da in diesen Fällen eine Phasenseparation oder Akkumulation von Ionomer und Katalysator nicht ausgeschlossen werden kann, wurde das Lösungsmittel der Tinten zu 2-Propanol angepasst. Auf Basis der in AP 5.1 entwickelten SOP für Elektrodentinten konnten diese Materialien durch geeignete Lösungsmittelanpassung schnell in stabilen Elektroden verarbeitet werden.

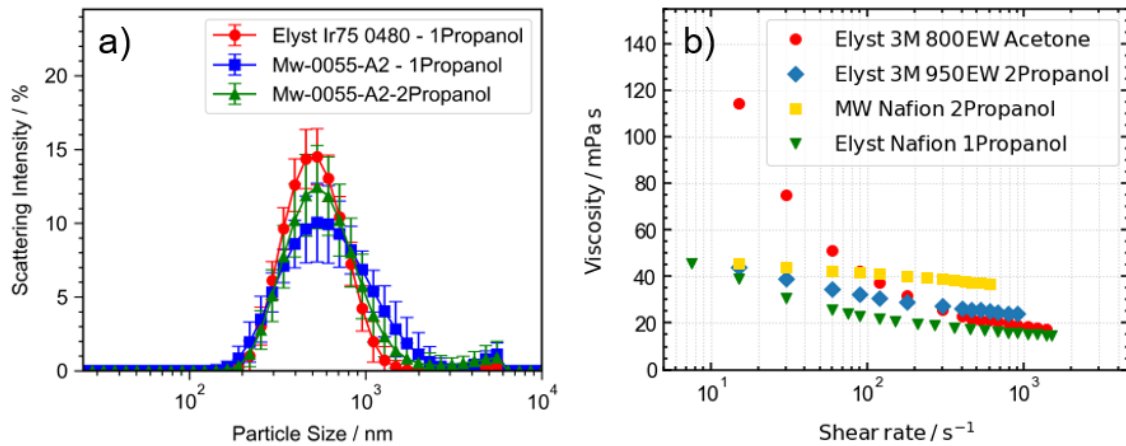


Abbildung 1.5.11: Ergebnisse PGVs aus DLS Messungen (a) und gemessenen Viskositäten bei Tinten mit unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen (1-Propanol, 2-Propanol, Aceton) (b).

Für die elektrochemische Charakterisierung der neuen Ionomere würden sich theoretisch sehr viele Kombinationsmöglichkeiten aus Anodenionomer, Membranionomer und Kathodenionomer ergeben. Um möglichst direkte Vergleiche ziehen zu können wurden die folgenden Randbedingungen getroffen: Die Kathode blieb unverändert eine Mischung aus dem kommerziellen Pt/C Katalysator und dem D2021 Nafion® Ionomer mit einem I/C von 0.65. Der Membrantyp (Nafion® vs 3M) wird gleich dem Anodenionomer beibehalten. Hierdurch sollten ionische Grenzflächenwiderstände zwischen Anode und Membran vermieden werden. Die Referenz stellt wieder das reine Nafion®-System dar.

Die MEAs zur Bewertung der 3M Ionomere und Membranen wurden in 3 Schritten hergestellt. Zunächst wurden Membranen mit einer Dicke von 50  $\mu m$  gezogen und getempert (siehe AP 5.1). Anschließend wurden die Anodenelektroden (3M Ionomere/Umicores Elyst Ir75 0480) bei 180 °C auf die Membran gepresst. Im dritten Schritt wurde die Nafion® Pt/C Kathodenelektrode auf die Membran gepresst. Die Aufteilung der Heißpressschritte war nötig, da die Glasübergangstemperaturen von Nafion® und 3M Ionomeren unterschiedlich sind.

Die Bewertung der 3M Ionomere und Membran erfolgte bei mittleren und bei niedrigen Iridium-Beladungen. In Abbildung 1.5.12 sind links die Polarisationskurven bei einer Beladung von  $1,25 \text{ mg}_{Ir} \text{ cm}^{-2}$  und rechts bei  $0,5 \text{ mg}_{Ir} \text{ cm}^{-2}$  dargestellt. In den Messungen zeigte sich, dass die kurzkettigen 3M Ionomere zum Teil deutlich niedrigere HFRs aufwiesen und damit eine sehr gute Zellperformance ermöglichten. Für die selbstgezogenen 3M Membranen waren Abweichungen im HFR zu erwarten, da bei von Hand gezogenen Membranen gewisse Abweichungen in der Schichtdicke nicht zu vermeiden sind. Deswegen wurde eine Toleranz von  $\pm 5 \mu m$  in der Schichtdicke als akzeptabel bewertet. Im Vergleich der HFR-freien Polarisationskurven (offene Symbole in Abbildung 1.5.12) zeigte sich zudem ein identischer Verlauf. Somit scheint das Ionomer in der Elektrode eine untergeordnete Rolle für die elektrochemische Zelleffizienz zu spielen.

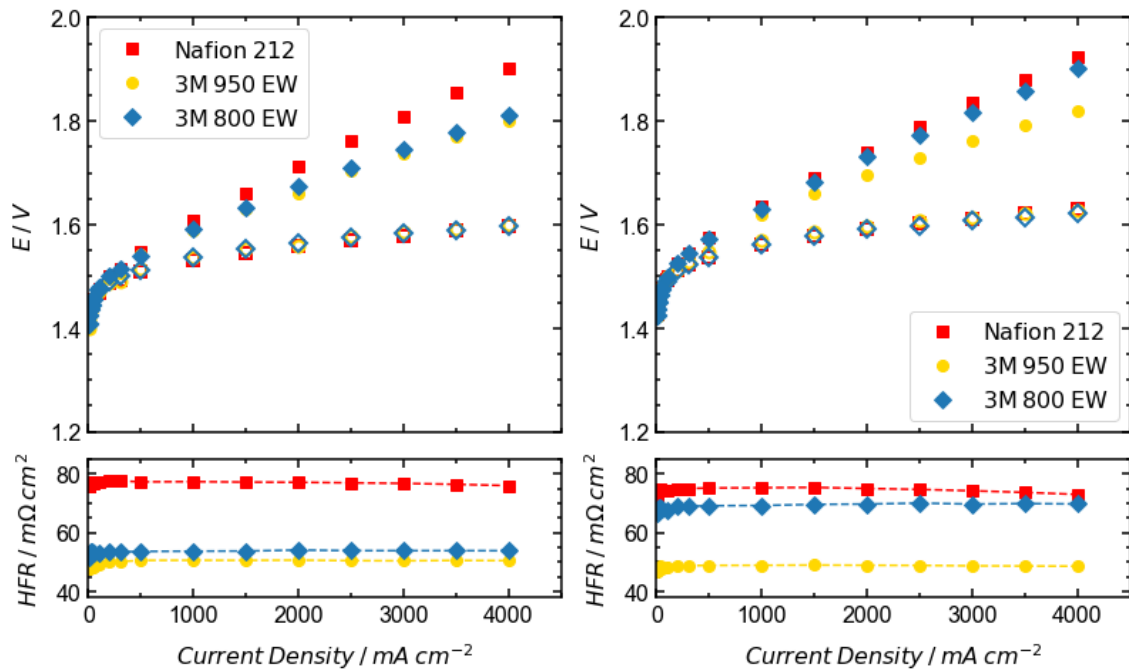


Abbildung 1.5.12: Polarisationskurven, HFRs und HFR-freie Polarisationskurven von 3M MEAs mit der Nafion-basierten Referenz bei zwei unterschiedlichen Elektrodenbeladungen;  $1,25 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  links und  $0,5 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  rechts.

Neben der reinen Zellperformance muss bei der Wahl des Ionomers für Membranen und Elektroden ebenfalls die Gaspermeation berücksichtigt werden. Mit den Permeationsmessungen (siehe Abbildung 1.5.5) konnte bereits eine deutlich schnellere Gaspermeation, die sich auf das Gas-Crossover auswirkt, für die 3M Ionomere gegenüber Nafion® nachgewiesen werden. Der Crossover von  $\text{H}_2$  auf die Anode ist hinsichtlich der Bildung explosiver Mischungen (4 vol. %  $\text{H}_2$  in  $\text{O}_2$ ) ein kritischer Parameter. Zudem wird der  $\text{IrO}_2$  Katalysator bei niedrigen Potentialen in  $\text{H}_2$ -Umgebung zu Iridium-oxyhydroxid ( $\text{Ir}^{4+}$  zu  $\text{Ir}^{3+}$ ) reduziert. Da  $\text{Ir}^{3+}$  wenig stabil ist, kommt es dadurch zur Degradation des Katalysators.<sup>34</sup>

In Abbildung 1.5.13 sind links die Polarisationskurven von Nafion® 212 / D2021, 3M 950 EW und 3M 800 EW MEAs abgebildet. Die MEAs sind identisch mit den zuvor oben in Abbildung 1.5.12 gezeigten MEAs. Beim Vergleich des  $\text{H}_2$  in  $\text{O}_2$  Anteilen zeigt sich für die Nafion® MEA ein aus der Literatur bekannter Verlauf.<sup>35</sup> Im Fall der beiden 3M MEAs zeigte sich bei geringen Stromdichten ( $< 500 \text{ mA cm}^{-2}$ ) zunächst ein Anstieg des  $\text{H}_2$  Anteils in  $\text{O}_2$  auf  $\approx 6$  vol. % gefolgt von einem linearen Abfall auf 2 vol. %. Dabei fiel das  $\text{H}_2$  Crossover für die 800 EW MEA nochmal leicht höher aus als für die 950 EW-basierte MEA.

Eine Hypothese für den untypischen Verlauf des  $\text{H}_2$  Anteils bei geringen Stromdichten könnte ein Kontaktwiderstand bzw. nicht perfekte Grenzfläche zwischen den 3M Membranen und der Nafion® Kathode sein. Dadurch wäre eine Gas Akkumulation an der Grenzfläche und eine daraus resultierende Rückdiffusion von  $\text{H}_2$  denkbar.

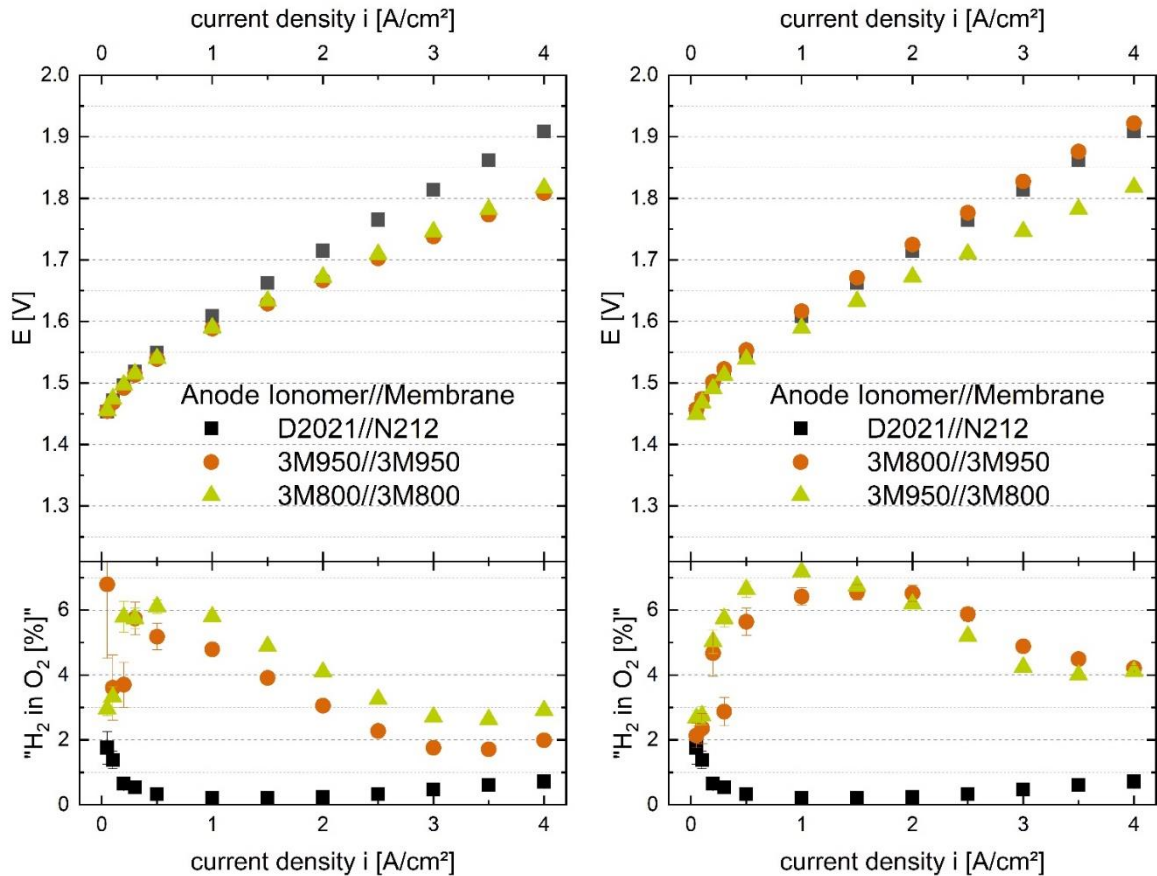


Abbildung 1.5.13: Crossovermessung von 3M MEAs mit Nafion® MEA als Referenz (links) bei einer Iridium-Beladung von  $1,25 \text{ mg}_r \text{ cm}^{-2}$ ; Variation von Ionomer-Anode und Membran (rechts). Alle Messungen wurden bei atmosphärischem Druck und einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Darüber hinaus wurden Kombination der 3M Ionomere getestet. Dazu wurden in der Anode und der Membran jeweils unterschiedliche EWs verwendet. In Abbildung 1.5.13 sind rechts die Kombination aus 3M 950 EW Anode und 800 EW Membran sowie umgekehrt dargestellt. Hintergrund der Messung war die Überlegung, dass in der Membran ein hohes EW für eine langsamere Gas-Permeation zur Vermeidung von Crossover vorteilhaft sein könnte. Für die Anode hingegen ist ein Ionomer mit niedrigem EW und schneller Permeation zur besseren Ausnutzung der aktiven Oberfläche des Katalysators theoretisch sinnvoll. Dennoch zeigte sich in den Zelltests ein ähnliches oder schlechteres Zellverhalten und im Vergleich zur zuvor diskutierten Messung größere  $\text{H}_2$ -Anteile in  $\text{O}_2$ .

Trotz der reduzierten Probenmatrix kann keine klare Korrelation zwischen MEA-Effizienzen, Materialpermeabilität und online Crossover hergestellt werden. Unsere derzeitige Hypothese hierfür liegt vor allem in der unbekannten Grenzflächenkonzentration / Benetzung am Anoden-Membranübergang. Die hier aufgezeigten materialspezifischen Ergebnisse motivierten uns zu diversen Studien für ein fundamentaleres Verständnis des Crossover-Verhaltens in PEMWEs im speziellen dessen Abhängigkeit vom lokalen und temporalen Wasserhaushalt.<sup>36-37</sup>

Insgesamt zeigt sich damit, dass aus den niedrigen EWs und der bereits diskutierten hohen Wasseraufnahme (siehe AP 5.1) der 3M Ionomere eine sehr gute Zelleffizienz

auf Kosten eines erhöhten Crossovers resultiert. Dabei werden bei niedrigen Stromdichten explosive Mischungen bereits bei atmosphärischem Druck erreicht.

### AP 5.3: Strukturanalyse

Ziel des APs war die flankierende Untersuchung von Struktureigenschaften der Katalysatorschichten. Dies sollte im Wesentlichen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) kombiniert mit fokussiertem Ionenstrahl (FIB) durchgeführt werden. Diese Methode kombiniert hochauflösende Bildgebung bis in den Nanometerbereich (REM) mit einem ‚Nanoskalpell‘ FIB, welches es ermöglicht Katalysatorschichten zu öffnen und die innere Struktur offenzulegen.

#### Unterstützung AP 5.1&5.2 – Katalysatoren

Zuerst wurde die von Umicore gelieferten Katalysatoren morphologisch untersucht. Umicore stellte dazu eine Matrix bereit, bestehend aus reinen Trägermaterialien sowie deren geträgerten Iridium Oxid-Katalysatoren mit einem Iridium-Gewichtsanteil von entweder 25% oder 75%, erhalten (siehe Tabelle 1.5.2)

*Tabelle 1.5.2: Matrix der zu Beginn des Projektes bereitgestellten geträgerten IrO<sub>2</sub>-Katalysatoren zur Vorauswahl geeigneter Materialkombinationen.*

| <b>Support:</b>            | <b>TiO<sub>2</sub></b> | <b>Nb-Ox</b>  | <b>Ta-Ox</b> | <b>Nb-Ta-Ox</b> |
|----------------------------|------------------------|---------------|--------------|-----------------|
| <b>25%<sub>wt</sub> Ir</b> | MA-1422-A1             | MA-1443-A4    | MA-1441-A4   | MA-1440-A1T2    |
| <b>75%<sub>wt</sub> Ir</b> | 1193-00-J5             | MA-1454-A1-T2 | MA-1425-A1   | MA-1370-A3      |

Eine morphologische Untersuchung der gesamten Matrix wurde durchgeführt, um ihre mögliche Tauglichkeit als Katalysator zu bewerten. Dazu wurden für alle Materialien Oberflächenaufnahme, Querschnitte mittels FIB-SEM und Elementanalyse via energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Dies ist beispielhaft für den Träger NbO<sub>x</sub> in Abbildung 1.5.14 illustriert. Mittels dieser Struktur- und Elementanalyse konnten anschließend Rückschlüsse auf die Korngrößen-, Homogenität und Elementverteilung gezogen werden. Diese Erkenntnisse lieferten damit ein grundlegendes Verständnis über die Katalysatoren, die für deren Weiterverarbeitung in den kommenden Arbeitspaketen nötig waren.

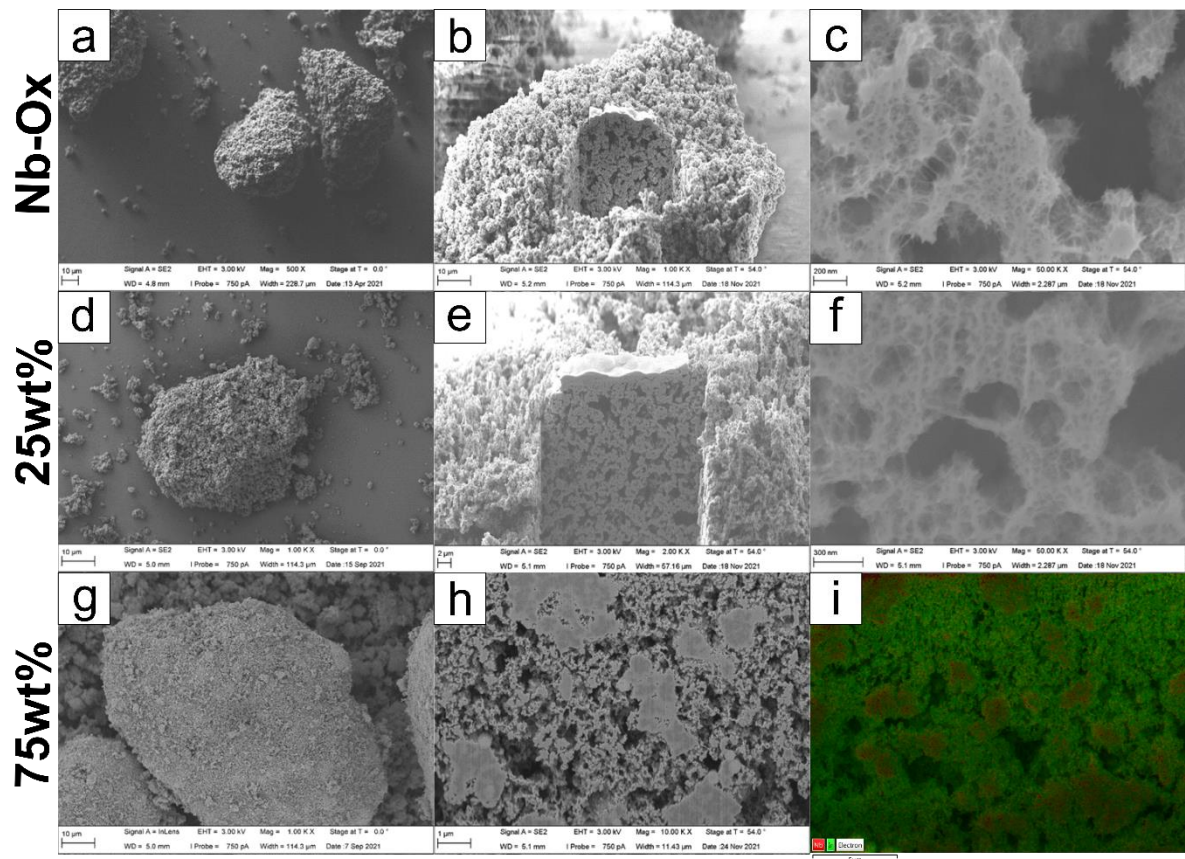


Abbildung 1.5.14: Oberflächen und Querschnittsaufnahmen des Trägermaterials Nb-Ox und der darauf geträgerten Iridiumoxid-Katalysatoren.

Insgesamt ähnelten sich die Katalysatoren mit  $\text{TiO}_2$  und  $\text{NbO}_x$  als Trägermaterial. Untereinander vergleichbare morphologische Eigenschaften wiesen auch diejenigen Katalysatoren auf, die Tantal als Trägermaterial beinhalteten. Aufladungseffekte beim Vermessen der Partikel mittels Elektronenmikroskopie traten bei allen Proben auf, die als reines Trägermaterial sowie als Katalysator mit einem Gewichtsanteil von 25% Iridium vorlagen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei einer niedrigen Beladung das Trägermaterial nicht mehr vollständig mit  $\text{IrO}_2$  bedeckt wird und damit eine geringere elektrische Leitfähigkeit der Proben einhergeht. Des Weiteren waren kristalline Aggregate und sehr inhomogene Elementverteilungen bei Proben mit einem Gewichtsanteil von 25% Iridium und einem Trägermaterial, das Tantal beinhaltete, aufgetreten. Dies sprach gegen eine weitere Verwendung dieser geträgerten Katalysatoren für die Herstellung von stabilen Tinten. Aufgrund der Bildung von Aggregaten einiger geträgerten Katalysatoren mit 75%<sub>wt</sub> Ir, würde eine Zerkleinerung der Pulver mittels einer Kugelmühle oder eines Ultraschallhorns nötig sein. Erst anschließend könnte gezeigt werden, ob die hier vorliegenden geträgerten Katalysatoren sich für die Verwendung als OER-Katalysatoren in PEMWEs eignen.

Die hier durchgeführten Strukturanalysen legten nahe, dass eine optimale Beladung der Trägermaterialien zwischen 25% und 75% Iridium liegen könnte. Alternativ könnten auch Veränderungen am Herstellungsprozess, wie beispielsweise eine veränderte Sinter Temperatur, die Morphologie der Katalysatoren beeinflussen.



Es wurde des Weiteren versucht mithilfe von FIB-SEM Aufnahmen die Problematik bei der Verarbeitung des Pt/C Katalysators von Umicore für die Herstellung von Kathoden (siehe AP 5.2) näher zu betrachten.

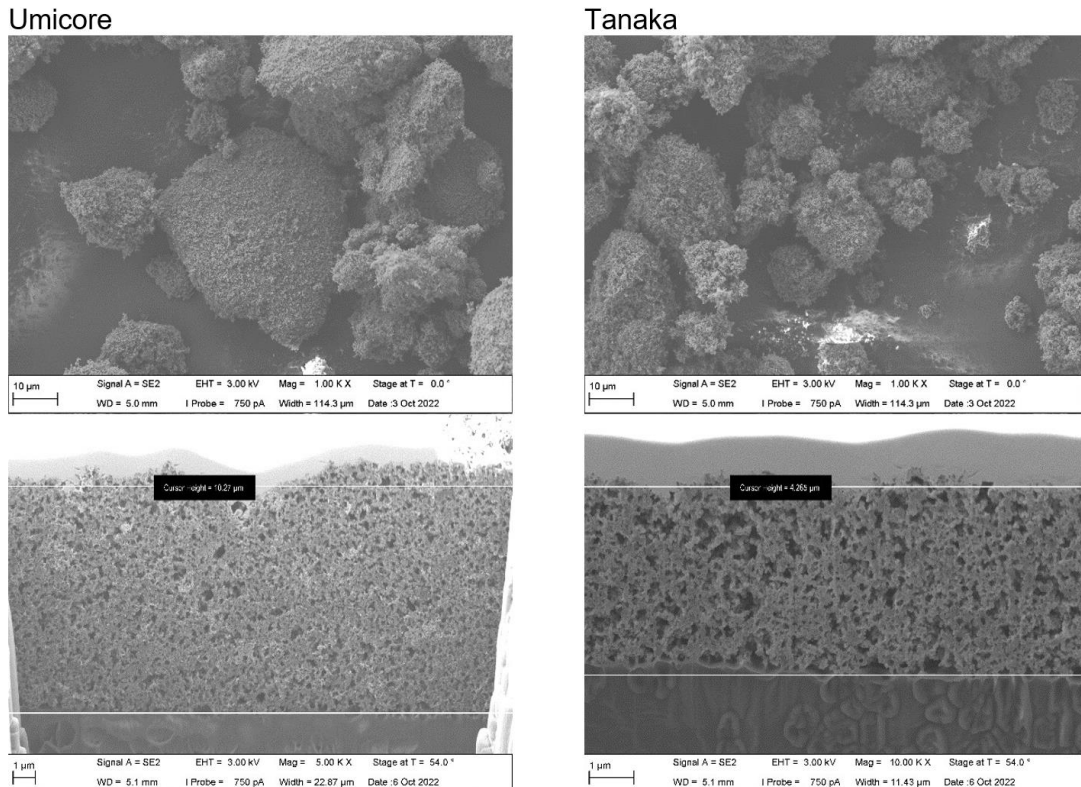


Abbildung 1.5.16: Direkter Vergleich zweier Pt/C Katalysatoren der Firma Umicore (Pt50 0380) und Tanaka (TEC10V40E) mittels Oberflächenaufnahmen des Katalysatorenpulvers und FIB-SEM-Querschnitten der hergestellten Elektroden auf Kathodenseite.

Auf den ersten Blick sind die Pt/C Katalysatoren durchaus vergleichbar. Bei näherer Betrachtung zeigte sich, dass das Umicore Katalysatorpulver größere Aggregate bildete und auch nach dem Ziehen der Elektroden zu einer gröberen Struktur führte (siehe Abbildung 1.5.16). Jedoch konnte auch mit Hilfe dieser mikroskopischen Bildgebung der Grund für die schlechte Verarbeitbarkeit des Pt/C Katalysators von Umicore nicht gefunden werden.

#### Unterstützung AP 5.2 – Katalysatorschichten

Nachdem die Strukturanalyse die Tauglichkeit der Katalysatoren hinsichtlich Ihrer Weiterverarbeitung ergeben hatte, konnte im nächsten Schritt mit der Herstellung von CCMs mittels Decal Transfer begonnen werden. Die gefertigten Elektroden wurden im Anschluss auf ihre Struktur und Schichtdicke untersucht. Mittels Querschnittsaufnahmen konnten Rückschlüsse auf die Homogenität, die Dicke und die Grenzfläche der Katalysatorschicht gezogen werden. Alle Iridium-Katalysatorschichten haben eine Schichtdicke von ca. 7-10 µm und ähnliche Porositäten. Die Schichten hatten dabei leichte Variationen in ihrer Dicke. Auch waren einzelne Aggregate der Katalysatorpulver noch in den Querschnitten erkennbar. Die Platinium-Elektrode wies eine Schichtdicke von ungefähr 8 µm und eine Porosität von 50% auf. Auch die Schichtdicke dieser Elektrode variierte. Zudem waren einzelne Risse in der Elektrode erkennbar. Die Querschnittsaufnahmen sind in Abbildung 1.5.17 illustriert.

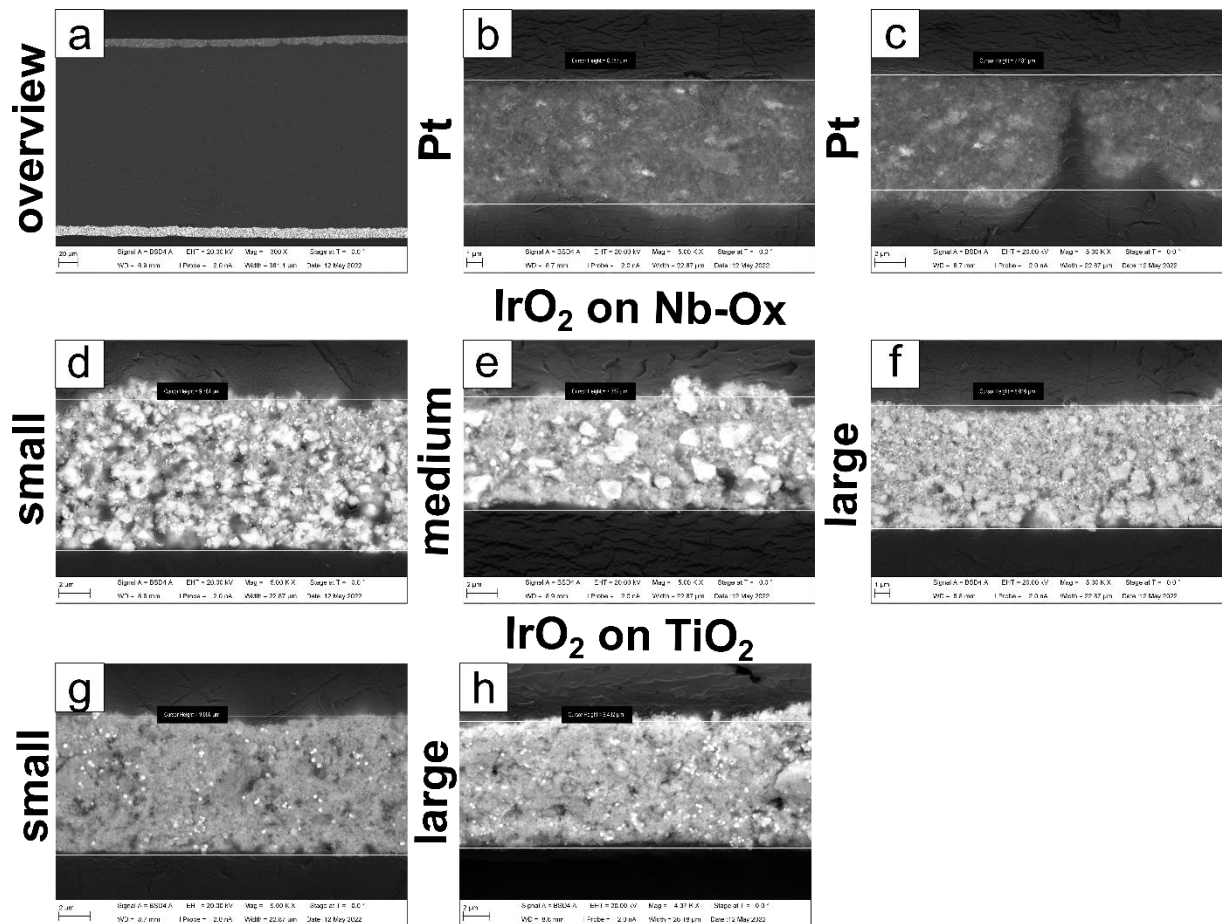


Abbildung 1.5.17: (a) Übersichtsbild eines Querschnitts. (b) und (c) Platin-Katalysatorschicht mit und ohne Riss. (d)-(f) Katalysatorschichten mit 75 %<sub>w</sub>t IrO<sub>2</sub> auf NbO<sub>x</sub> und (g)-(h) 75 %<sub>w</sub>t IrO<sub>2</sub> auf TiO<sub>2</sub>.

Zusätzlich wurden sowohl Oberflächen- also auch Querschnittsaufnahmen aller Elektroden mit einem Rasterelektronenmikroskop mit fokussiertem Ionenstrahl (FIB-SEM) vor dem Decal-Transfer gemacht (siehe Abbildung 1.5.18). Grundsätzlich wiesen die Katalysatoren auf NbO<sub>x</sub> Basis eine höhere Oberflächenrauheit als die Katalysatoren mit TiO<sub>2</sub> als Trägermaterial auf. Es konnten bei allen Proben weiterhin dichte Trägermaterial-Aggregate beobachtet werden. Im Vergleich zum reinen Katalysatorpulver kam es allerdings zum Aufbrechen von großen Agglomeraten (vergleiche Abbildung 1.5.15). Insgesamt bildete NbO<sub>x</sub> größere Aggregate als der TiO<sub>2</sub> Katalysator aus. Die größten Poren waren beim IrO<sub>2</sub> auf NbO<sub>x</sub> mit kleinster Kristallitgröße zu beobachten. In Kombination mit dem geringeren HFR für diese Anodenschichten könnte dies ein Hinweis auf eine kompaktere Iridiumphase sein, welche die nötige elektrische inplane Leitfähigkeit für die Verwendung in Anoden mit geringerer Iridiumbeladung erlaubt.

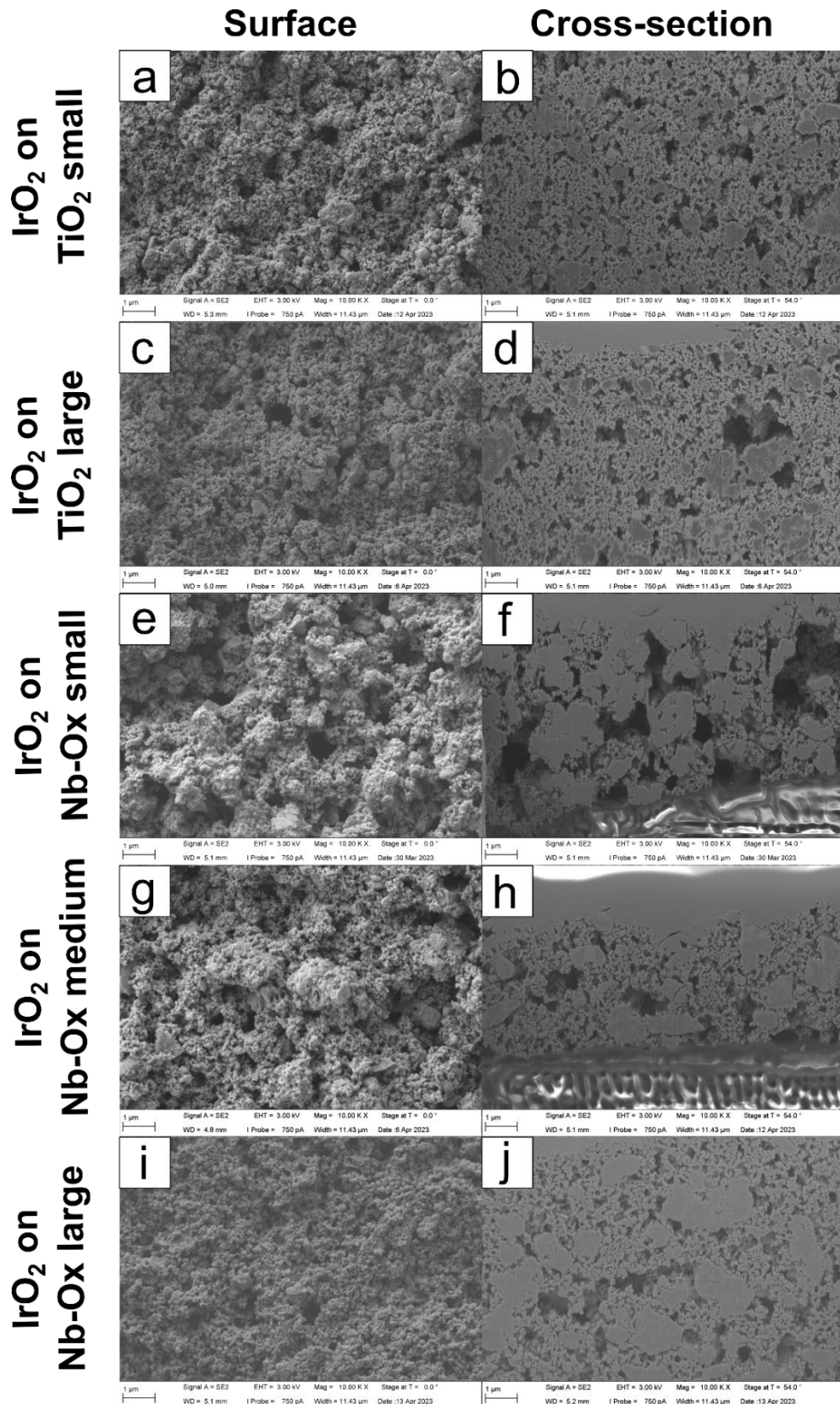


Abbildung 1.5.18: Oberflächen- (links) und Querschnittsaufnahmen (rechts) der verschiedenen untersuchten Katalysatoren auf Titanoxid und Nioboxid als Trägermaterial.

### Untersuchung von Alterungseffekten

In einem weiteren Schritt sollten FIB-SEM-Messungen für Alterungsuntersuchungen in den Katalysatorschichten nach den Langzeitstabilitätsmessungen durchgeführt werden. Des Weiteren war angedacht, auch eine Quantifizierung der Morphologieänderungen durch tomographische Rekonstruktionen durchzuführen und mit der elektrochemischen Zellalterung zu verknüpfen.

Aufgrund verschiedener Verzögerung innerhalb des Projekts, wie der Synthese und Auswahl des Katalysators, Entwicklung des Alterungsprotokolls und Alterungsmessungen ohne signifikanten Alterungseffekten, konnte dem HI ERN keine gealterte Probenmatrix zur Strukturanalyse innerhalb der Projektzeiträume vorgelegt werden. Dadurch war es nicht möglich tomographische Rekonstruktionen an gealterten Elektroden durchzuführen. Aufgrund der äußerst geringen Alterungserscheinungen, welche in den Langzeitstabilitätstestes des IfES beobachtet wurden, ist zudem davon auszugehen, dass eine aufwändige Strukturanalyse der gealterten Elektroden nicht zielführend ist.

## 1.6 Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse – AP 6 (IfES)

Im Rahmen des Verbundvorhabens HoKaWe beschäftigt sich die Arbeitsgruppe von Prof. Hanke-Rauschnebach im AP 6 mit Degradationsuntersuchungen und Langzeit-tests. Dies beinhaltet sowohl die Zelllevel Charakterisierung, als auch Degradationsexperimente. Parallel erfolgt die Erstellung eines Modells und eine Techno-ökonomische Analyse.

### AP 6.1: Zelllevel Charakterisierung

#### Trägermaterialien

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Charakterisierungen präsentiert. Zunächst wird die Diskussion der Messungen verschiedener Trägermaterialien vorgestellt, die mit gesinterten Titan-PTLs (1 mm, 2GDL40–1.00, Bekaert) auf der Anode und Kohlenstoff GDLs (E20H, zuvor H23i2, Freudenberg SE) auf der Kathode in der Testzelle des Fraunhofer ISE durchgeführt wurden. Die Messungen fanden bei 80 °C und Umgebungsdruck statt.

Das Messprotokoll beinhaltet zunächst einen Einlaufprozess mit einem galvanostatischen Schrittprofil über 1,5 Stunden, gefolgt von einem galvanostatischen Halteversuch bei 1,5 A/cm<sup>2</sup> über 2 Stunden. Anschließend erfolgt ein Screening mit einem galvanostatischen Schrittprofil im Bereich von 0,005 bis 2 A/cm<sup>2</sup>, wobei bei jedem Schritt eine galvanostatische elektrochemische Impedanzspektroskopie (GEIS) durchgeführt wird.

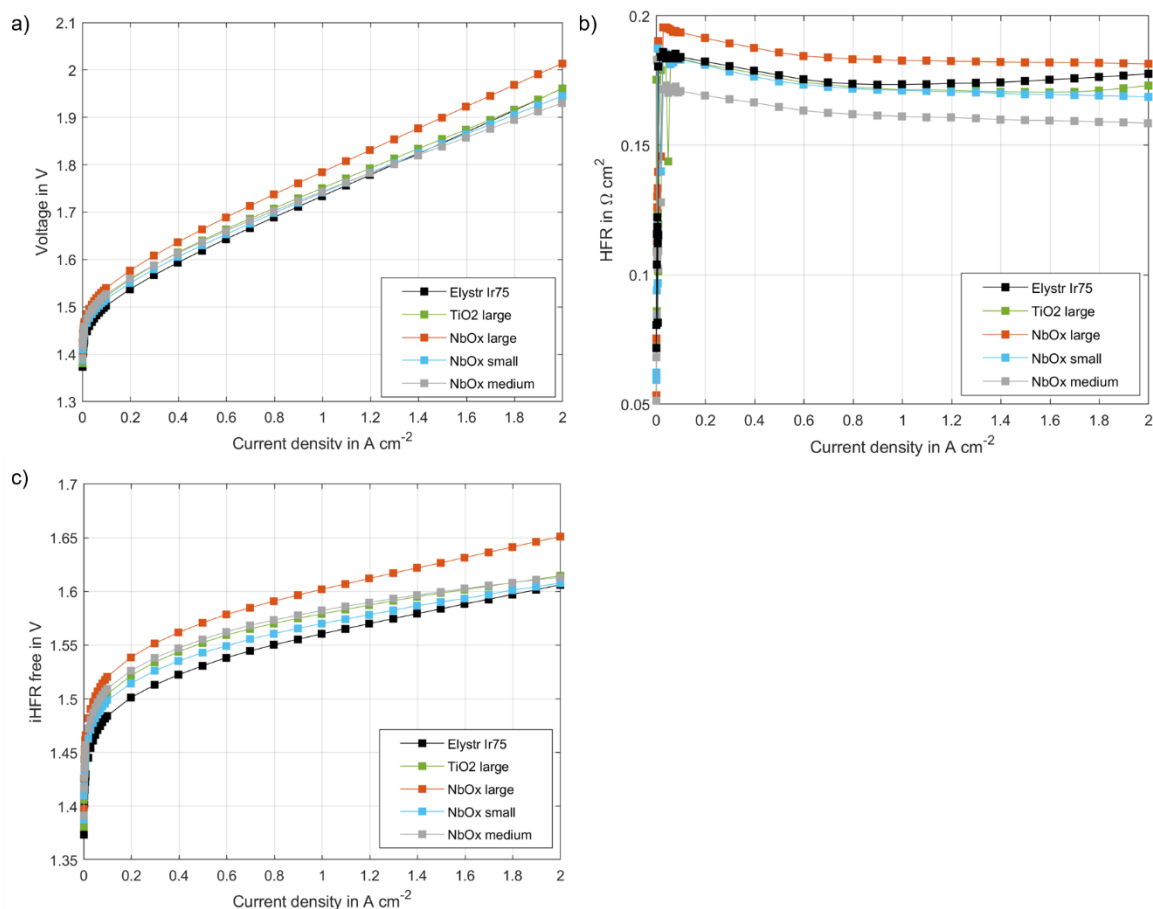


Abbildung 1.6.1: Ergebnisse der Charakterisierungen der verschiedenen Trägermaterialien, a) Polarisationskurven b) HFR über Stromdichte und c) HFR korrigierte Spannung über Stromdichte.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 1.6.1 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt. Abbildung 1.6.1a) zeigt die Polarisationskurven, alle CCMs weisen einen ähnlichen Verlauf auf. Eine Ausnahme bildet NbOx large, hier ist die Performanz verschlechtert. Der HFR in Abbildung 1.6.1b) zeigt einen Trend von NbOx medium als bestes Material, gefolgt von NbOx small, TiO<sub>2</sub> und Elyst Ir75 bis zu NbOx large als Material mit dem höchsten HFR. In der HFR korrigierten Kurve, Abbildung 1.6.1c), schneidet Elyst Ir75 am besten ab. Wie bereits in 1.5, AP 5.2 beschrieben ergibt sich unter den NbOx Trägermaterialien eine gute Performance bei mittleren Kristallitgrößen.

Des Weiteren sind die Ergebnisse des Tafel-Fittings im Rahmen einer kinetischen Analyse in Tabelle 1.5.3 dargestellt. Die beste kinetische Leistung korreliert mit einer kleinen Tafelsteigung und einer großen Austauschstromdichte. NbOx small zeigt dabei die geringste Tafelsteigung mit 47 mV/dec. Die höchste Austauschstromdichte wird bei TiO<sub>2</sub> und Elyst Ir75 erreicht.

*Tabelle 1.5.3: Kinetische Analyse der Vollzellpolarisationsdaten in Abhängigkeit des Trägermaterials und der IrO<sub>2</sub> Kristallitgröße (siehe auch Tabelle 1.5.1)*

|                              | <b>Tafel Steigung b /<br/>mV dec<sup>-1</sup></b> | <b>Austauschstromdichte i<sub>0</sub> /<br/>A cm<sup>-2</sup></b> |
|------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>Elyst Ir75</b>            | 51                                                | 2.00E-07                                                          |
| <b>TiO<sub>2</sub> large</b> | 54                                                | 2.00E-07                                                          |
| <b>NbOx large</b>            | 51                                                | 5.00E-08                                                          |
| <b>NbOx small</b>            | 47                                                | 4.00E-08                                                          |
| <b>NbOx medium</b>           | 50                                                | 5.00E-08                                                          |

### Beladungsstudie

Basierend auf den oben präsentierten Ergebnissen werden zwei Materialien für eine Anodenbeladungsstudie ausgewählt: Der Referenzträger Elyst Ir75 0480 sowie das NbOx-Material mit mittlerer Kristallitgröße (MW-0055-A2). Die Beladungsstudie beinhaltet drei verschiedene Beladungen (hoch, mittel, gering: 1.1, 0.7 und 0.4 mg/cm<sup>2</sup>).

Da die Beladungsstudie niedrig beladenen CCMs beinhaltet, wurden angepasst poröse Transportschichten (porous transport layer, PTLs) angeschafft. Hierbei handelt es sich um 250 µm dicke Titan PTLs mit einer Platinbeladung von 60 – 80 µg/cm<sup>2</sup>, einer durchschnittlichen Porengröße von 5 – 10 µm und einer Porosität von 30 %.

Die niedrigbeladenen CCMs des Referenzkatalysators wurden am IfES-EES unter den nachfolgend beschriebenen Bedingungen charakterisiert. Die Messungen wurden in der für das Projekt ausgewählten Zelle des Fraunhofer ISE durchgeführt. Die aktive Fläche beträgt 4 cm<sup>2</sup>. Auf der Kathode wurden Kohlenstofffaser PTLs verwendet. Die CCMs wurden vor dem Einbau für 30 min in DI Wasser eingelegt. Die Messungen fanden im Teststand E20 der Firma Greenlight Innovation statt. Vor dem Beginn der Messung wurde die Zelle 30 min anodenseitig mit deionisiertem (DI) Wasser bei 60 °C durchspült. Im Anschluss wurde die Verpressung der Zelle auf 3 kN durchgeführt.

Zunächst soll das Messprotokoll kurz erläutert werden. Die Zelle wird zu Beginn für 30 Stunden eingefahren. Während dieses Vorgangs werden initiale galvanostatische elektrochemische Impedanzmessungen durchgeführt, um die Funktionsfähigkeit der Zelle zu überprüfen. Außerdem wird die Zellspannung auf 2 V gehalten, und es werden Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Nach Abschluss des Einfahrens erfolgt

eine Charakterisierung mittels Ui-Kennlinien und GEIS-Messungen in einem Stromdichtebereich von  $1 \text{ mA/cm}^2$  bis  $4 \text{ A/cm}^2$  und einem Frequenzbereich von  $10 \text{ kHz}$  bis  $100 \text{ Hz}$ .

Die Polarisationskurven der Referenzträger-CCMs (Elyst Ir75 0480) sind in Abbildung 1.6.2 dargestellt. Je geringer die Beladung, desto schlechter die Zellperformance. Dabei ist die Verschlechterung zwischen  $0.7$  und  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  größer als zwischen  $1.1$  und  $0.7 \text{ mg/cm}^2$ . Für die Beladungen  $0.7$  und  $1.1 \text{ mg/cm}^2$  lagen jeweils zwei CCMs vor, insbesondere die Ergebnisse der beiden  $1.1 \text{ mg/cm}^2$  CCMs weisen eine hohe Vergleichbarkeit auf.

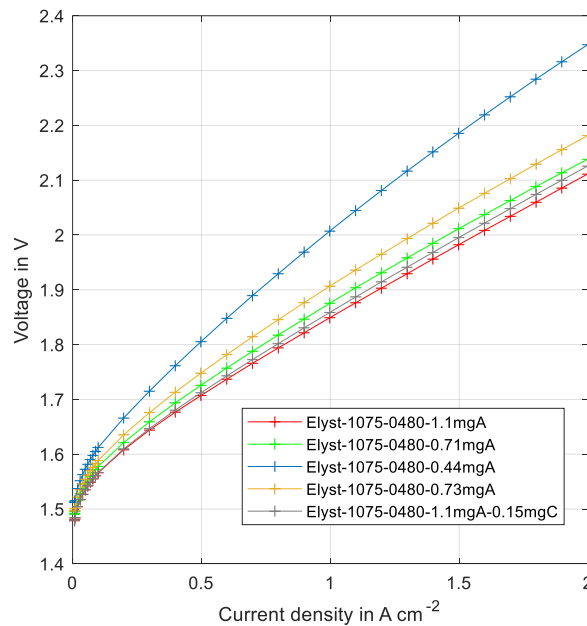


Abbildung 1.6.2: Polarisationskurven der geringbeladenen Referenzträger-CCMs (Elyst Ir75 0480).

Die Polarisationskurven der NbOx-Träger-CCMs (MW-0055-A2) sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt. Die Zellperformance verhält sich am besten für die hohen Beladungen  $1.25 \text{ mg/cm}^2$  und  $1.1 \text{ mg/cm}^2$ , etwas schlechter für die mittleren Beladungen,  $0.76 \text{ mg/cm}^2$  und  $0.81 \text{ mg/cm}^2$  und deutlich schlechter für die geringen Beladungen,  $0.44 \text{ mg/cm}^2$ .

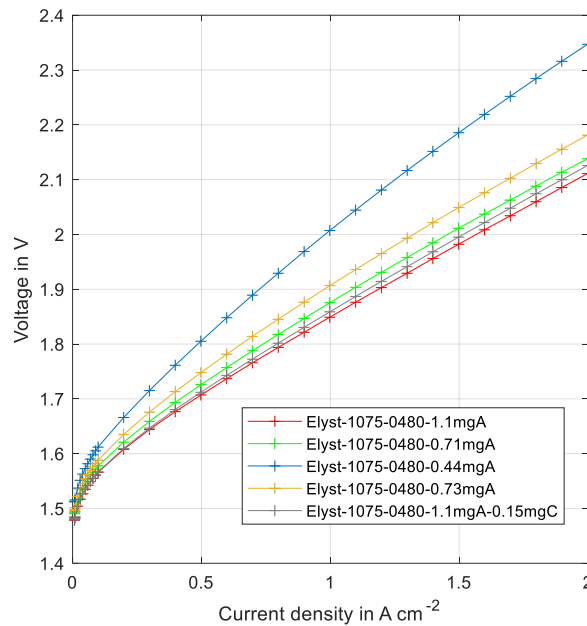


Abbildung 1.6.3: Polarisationskurven der geringbeladenen NbOx-CCMs (MW-0055-A2).

### Referenzelektroden

Im Rahmen der Zellniveau-Charakterisierung wurde auch das Design und die Implementierung einer Referenzelektrode (RE) durchgeführt. Referenzelektroden ermöglichen die Messung des protonischen Potentials innerhalb des Systems. Ihre Implementierung ist anspruchsvoll und erfordert sorgfältiges Design.

Als Referenzelektroden werden zwei Typen implementiert: die Salzbrücken-Referenzelektrode (SBRE) und eine reversible Wasserstoffelektrode. Die SBRE beinhaltet eine Salzbrücke, die das zu messende Protonenpotential in der Katalysatorschicht aus dem System überträgt. Dieses Potential gelangt in einen flüssigen Elektrolyten und kann dort mit einer externen Referenzelektrode gemessen werden. Abbildung 1.6.4 zeigt den Aufbau der SBRE. Ein wichtiger Teil des Aufbaus ist die Imprägnierung PTL mit Elektrolyt, damit die Brücke auch über die PTL protonisch leitet.

Die Implementierung erfolgt durch Messungen im 3-Elektrodenaufbau. Die Halbzellspannungen verlaufen gemäß den Erwartungen. Im Verlauf des Projekts wird die Imprägnierung optimiert, um deren Einfluss auf den Betrieb der Zelle zu minimieren.

Die SBRE ermöglicht es, die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) und die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) getrennt voneinander zu charakterisieren, einschließlich Parameter wie die Tafelsteigung und die Austauschstromdichte. Durch zusätzliche Variation der Zelltemperatur kann zudem die Aktivierungsenergie der HER und OER bestimmt werden. Diese Informationen ermöglichen eine verbesserte Charakterisierung neuer Materialien. Aufgrund von Zeitbeschränkungen wurden diese Charakterisierungen jedoch nicht mit dem neuen Trägermaterial durchgeführt.

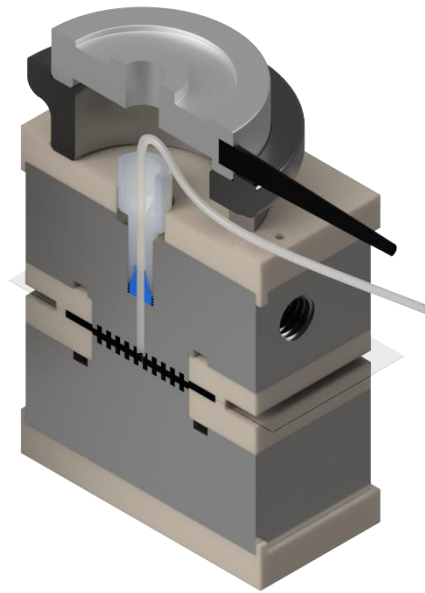


Abbildung 1.6.4: Render der Salzbrücken-Referenzelektrode.

Die reversible Wasserstoffelektrode ist so konzipiert, dass das Membranpotential außerhalb der aktiven Fläche gemessen werden kann. Dazu wird ein Platindraht, der in einer Wasserstoffatmosphäre befindlich ist, an die Membran kontaktiert. Dieser Aufbau ist in Abbildung 1.6.5 dargestellt.

Die Validierung dieser Referenzelektrode erfolgt durch Halbzellmessungen und ermöglicht eine separate Untersuchung der Kinetiken der OER und HER. Zudem wird ihre Eignung für Degradationsmessungen getestet, wobei jedoch aufgrund von Zeitbeschränkungen keine Tests mit den Materialien des Verbundprojekts durchgeführt wurden.

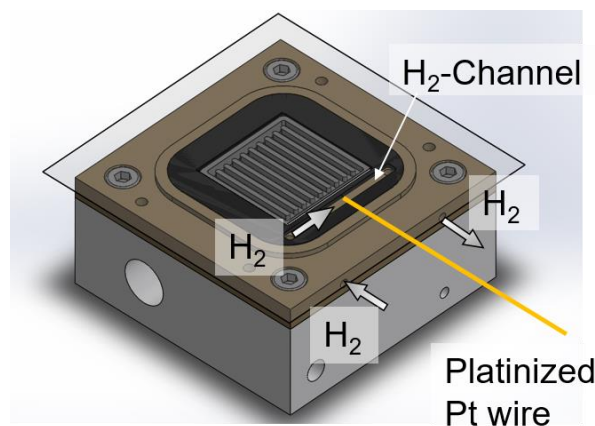


Abbildung 1.6.5: Kommentierter Render der RHE.

## AP 6.2: Degradationsexperimente

Das Messprotokoll wird im Folgenden präzise erläutert. Die Langzeitmessung hat einen zeitlichen Umfang von 500 h. In dieser Zeit wird die Elektrolysezelle eingefahren, wiederholt charakterisiert und gealtert. Das Einfahren und Charakterisieren erfolgt wie bereits bei der Kurzzeitcharakterisierung dargestellt. Die Alterung erfolgt über Spannungs-

sprünge. Zum einen werden dabei Spannungssprünge zwischen 1.5 und 1.7 V angefahren, zum anderen werden 1.5 und 1.9 V verwendet. Hierdurch sollen Iridium-Agglomeration und Verlust der elektrochemisch aktiven Fläche hervorgerufen werden. Im Verlaufe der Messungen zeigt sich, dass die gewählten Spannungssprünge keine maßgebliche Verschlechterung der Zellperformance hervorrufen. Daher wird zusätzlich der Spannungssprung OCV und 1.9 V verwendet.

Als Referenzmaterialien wird das Material Elyst Ir75 0480 verwendet. Das durch Vorversuche ausgewählte Material ist MW-0055-A2. Dabei werden jeweils zwei verschiedene Beladungen verwendet. Eine Zusammenfassung der verwendeten CCMs und Messprotokolle ist in Tabelle 1.6.1 dargestellt.

*Tabelle 1.6.1: Übersicht der CCMs und Messprotokolle für die Langzeittests.*

| Träger           | Anoden Beladung [mg/cm <sup>2</sup> ] |   |       |   |
|------------------|---------------------------------------|---|-------|---|
|                  | 2                                     |   | 0.8   |   |
| TiO <sub>2</sub> | 1.7 V                                 | 1 | 1.7 V | 5 |
|                  | 1.9 V                                 | 2 | 1.9 V | 6 |
|                  | OCV                                   |   | OCV   |   |
| NbOx             | 1.7 V                                 | 3 | 1.7 V | 7 |
|                  | 1.9 V                                 | 4 | 1.9 V | 8 |
|                  | OCV                                   |   | OCV   |   |

Zur Auswertung der in Tabelle 1.6.1 dargestellten Experimente wird die folgende Analyse­methode angewendet. Die während der Ui-Kennlinien charakterisierte Performance wird über die Zeitachse analysiert. Dazu wird eine feste Stromstärke ausgewählt, und die jeweils gemessene Spannung wird grafisch dargestellt. Jeweils drei Datenpunkte bilden einen Charakterisierungsschritt. Nach dem Charakterisierungsschritt folgt ein Alterungsblock. Beide Schritte werden wiederholt, bis die Gesamtmessdauer erreicht ist. Die Ergebnisse für eine Stromstärke von 3.6 A/cm sind in Abbildung 1.6.6 dargestellt. Die Messdauern der einzelnen Loops sind wie folgt:

- Loop 3 entspricht einer Messdauer von 35 Stunden.
- Loop 6 entspricht einer Messdauer von 219 Stunden.
- Loop 12 entspricht einer Messdauer von 311 Stunden.
- Loop 15 entspricht einer Messdauer von 407 Stunden.
- Loop 18 entspricht einer Messdauer von 500 Stunden.

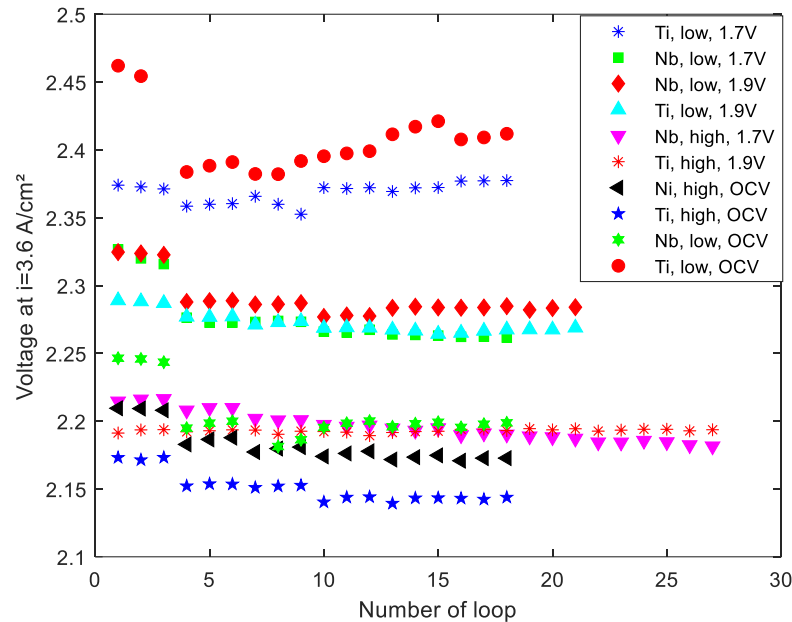


Abbildung 1.6.6: Gemessene Spannung bei 3.6 A/cm für die Materialien und Messprotokolle aus Tabelle 1.6.1.

Die höheren Beladungen zeigen eine verbesserte Leistung im Vergleich zu den geringeren Beladungen. Im Vergleich zum Referenzmaterial weisen die NbOx-CCMs bei hohen Beladungen eine schlechtere und bei geringen Beladungen eine bessere Leistung auf.

In allen Experimenten zeigt sich eine Verbesserung der Leistung nach dem ersten Stresstest (zwischen Loop 3 und 4). Danach lassen sich verschiedene Trends beobachten:

- In einigen Fällen tritt eine Verschlechterung der Leistung auf, die mit einer Erhöhung der Spannung im Laufe der Zeit einhergeht. Dies ist beispielsweise der Fall für Titan-Träger mit geringen Beladungen im OCV-Protokoll und im 1,7 V-Protokoll.
- Teilweise ist eine Verschlechterung zu beobachten, die nicht unmittelbar nach dem vierten Loop einsetzt, sondern zu einem späteren Zeitpunkt. Dies trifft zu für NbOx-Träger mit geringen Beladungen im 1,9 V-Protokoll und im OCV-Protokoll.
- In anderen Fällen zeigt sich über die gesamte Messdauer eine Verbesserung der Leistung, begleitet von einer Abnahme der Spannung. Dies ist der Fall für NbOx-Träger mit geringen Beladungen im 1,7 V-Protokoll, für NbOx-Träger mit hohen Beladungen im 1,7 V-Protokoll und für NbOx-Träger mit hohen Beladungen im OCV-Protokoll.

Bei hohen Stromstärken sind vor allem die ohmschen Verluste entscheidend für die Zellspannung. Daher wird im Folgenden eine geringe Stromstärke betrachtet, bei der die kinetischen Verluste ausschlaggebend sind. Diese Verläufe sind in Abbildung 1.6.7 dargestellt.

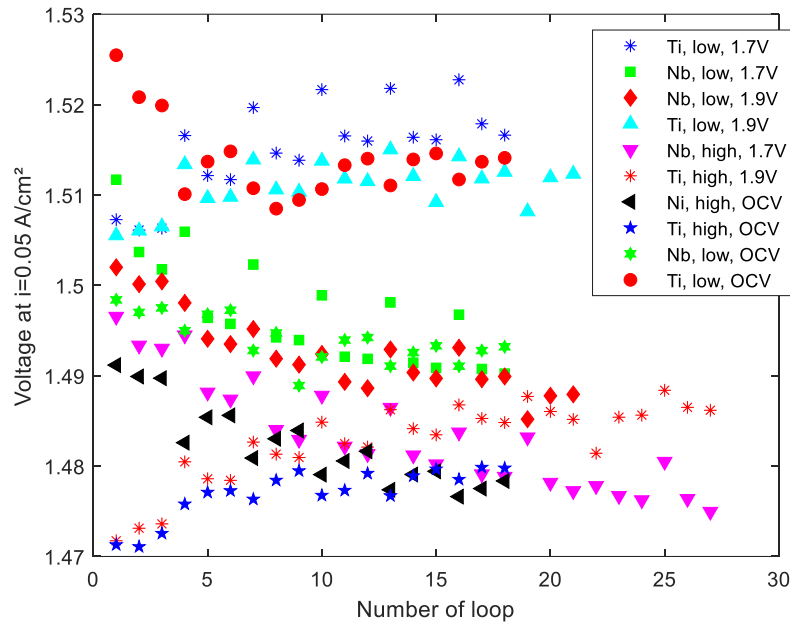


Abbildung 1.6.7: Gemessene Spannung bei 0.05 A/cm für die Materialien und Messprotokolle aus Tabelle 1.6.1.

Allgemein ist zu beobachten, dass die höheren Beladungen eine verbesserte Leistung im Vergleich zu den geringeren Beladungen aufweisen. Im Vergleich mit dem Referenzmaterial weisen die NbOx-CCMs bei hohen Beladungen eine schlechtere und bei geringen Beladungen eine bessere Leistung auf.

Die NbOx-Träger-CCMs zeigen in vier Fällen eine Verbesserung über die Messdauer, wobei diese Verbesserung zu Beginn der Messzeit stärker ausgeprägt ist. Dies trifft zu für NbOx-Träger mit geringen Beladungen im 1,7 V-Protokoll, NbOx-Träger mit geringen Beladungen im 1,9 V-Protokoll, NbOx-Träger mit hohen Beladungen im OCV-Protokoll und NbOx-Träger mit hohen Beladungen im 1,7 V-Protokoll.

Bei dem Referenzmaterial ist in vier Fällen eine Degradation zu beobachten, wobei diese zu Beginn der Messung stärker ausgeprägt ist und dann abflacht. Dies trifft zu für geringe Beladungen im 1,7 V-Protokoll, geringe Beladungen im 1,9 V-Protokoll, hohe Beladungen im 1,9 V-Protokoll und hohe Beladungen im OCV-Protokoll.

Basierend auf einem Loss-Breakdown werden die drei Verlustbeiträge (ohmsche Verluste, kinetische Verluste und Massentransport) über die Zeit bei einer Stromstärke von 3,6 A/cm<sup>2</sup> aufgetragen. Diese sind in Abbildung 1.6.8 dargestellt.

Die kinetischen Verluste zeigen zwei Muster: Entweder verbessern sie sich über die gesamte Messdauer – dies ist vor allem bei den NbOx-Proben zu beobachten – oder es tritt nach einer anfänglichen Phase der Verbesserung eine Degradation auf (häufiger bei den Referenzproben).

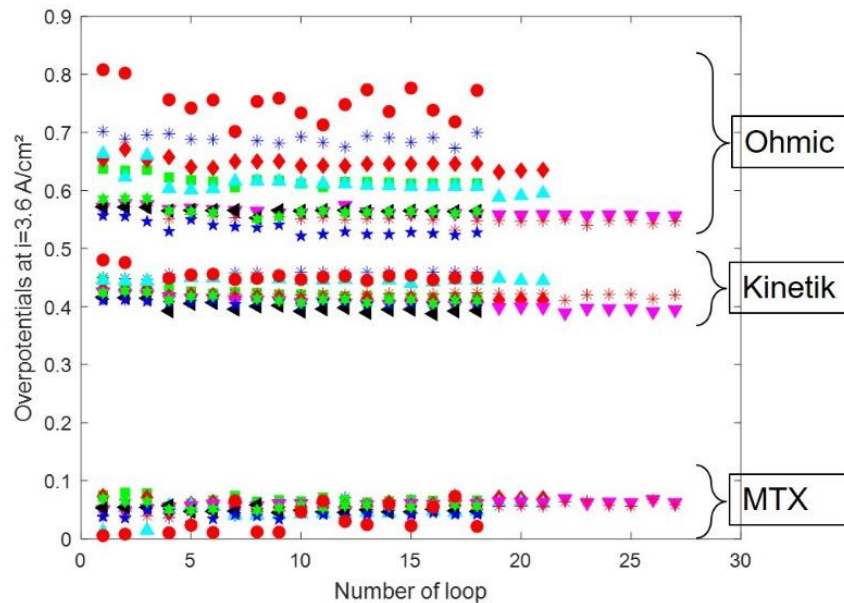


Abbildung 1.6.8: Verluste bei 3.6 A/cm für die Materialien und Messprotokolle

Bei den ohmschen Verlusten zeigt sich eine Verbesserung nach dem ersten Alterungsblock. Diese Verbesserung ist besonders deutlich beim Referenzmaterial mit geringer Beladung zu erkennen und tritt auch etwas leichter bei Titan mit hoher Beladung und NbOx mit geringer Beladung auf. Jedoch ist diese Verbesserung bei NbOx mit hoher Beladung eher nicht so ausgeprägt. Hingegen weisen die Verluste durch Massentransport und andere Faktoren keinen deutlichen Trend auf.

Die Umwandlungseffizienz bezogen auf kinetische Verluste wurde anhand der Tafel-Verlustdaten bei 3,6 A/cm<sup>2</sup> analysiert. Dabei wurden die gering beladenen CCMs auf Basis der Referenzträger und auf Basis der neuen NbOx-Träger verglichen. Die Ergebnisse des OCV-Protokolls nach 500 Stunden zeigten eine kinetische Überspannung von 41 mV für das NbOx-Material im Vergleich zu 45 mV bei den Referenz-CCMs. Dies entspricht einer Verbesserung von 9 %.

Ebenso wurde die Umwandlungseffizienz bezogen auf die ohmschen Verluste bei 3,6 A/cm<sup>2</sup> analysiert. Auch hier wurden die gering beladenen CCMs auf Basis der Referenzträger und auf Basis der neuen NbOx-Träger verglichen. Die Ergebnisse des OCV-Protokolls nach 500 Stunden zeigten eine ohmsche Überspannung von 40 mV für das NbOx-Material im Vergleich zu 46 mV bei den Referenz-CCMs. Dies entspricht einer Verbesserung von 13 %.

Insgesamt lassen sich folgende Feststellungen treffen. Das angewandte Stressprotokoll hat nicht die erhoffte Alterung der Zelle bewirkt. Die Degradation war minimal, was hauptsächlich auf die Auswahl der Materialien zurückzuführen ist: Es wurden dicke Membranen vom Typ N117 verwendet, die ein geringes Crossover aufweisen und damit verbundene Degradationsmechanismen unterdrücken. Außerdem kamen platinbeschichtete PTLs zum Einsatz, die weniger anfällig für Oxidation sind, was normalerweise zu einer erhöhten anodenseitigen HFRs führen würde.

Trotzdem lassen sich erste Beobachtungen zum unterschiedlichen Verhalten der beiden Träger machen: Eine Verbesserung der Leistung (bei hoher und geringer Stromstärke) ist eher bei den NbOx-Trägern zu beobachten als beim Referenzträger. Dies ist

vielversprechend für den NbOx-Träger. Insbesondere scheinen die kinetischen Verluste für NbOx eher zu sinken, während sie für den Referenzträger steigen.

Daraus ergeben sich die folgenden Fragen:

- Gibt es Unterschiede im langfristigen Leistungsverhalten von Iridium auf verschiedenen Trägern?
- Wie verändert sich das Oxidationsverhalten von Iridium und seine Auflösung bei Verwendung von Nb und Ti?
- Welcher der beiden Träger, Nb oder Ti, ist stabiler hinsichtlich der Auflösung?

### AP 6.3: Ortsaufgelöstes Katalysatorschichtmodell

Im Rahmen der Modellierung soll zunächst das Modell vorgestellt werden. Die Membran beinhaltet die Spezies Wasser, Protonen als Ladungsträger sowie die Produktgase Wasserstoff und Sauerstoff. Ein geeigneter Ansatz zur Beschreibung der Wechselwirkungen der Spezies ist der sogenannte Maxwell-Stephan (MS) Ansatz. Es wird ein Ansatz bestehend aus Gleichungen zur Berechnung des Wasserflusses  $N_w$  und des Protonenflusses  $N_+$  verwendet.

$$\begin{aligned}
 & - \left( c_w \nabla \ln c_w + \frac{c_w \bar{V}_w}{RT} \nabla p \right) - \frac{c_w B_0}{\eta D_{wM}^e} (\nabla p - c_+ F \nabla \varphi_I) = \\
 & \quad \frac{1}{c D_{w+}^e} (c_+ N_w - c_w N_+) + \frac{N_w}{D_{wM}^e} \\
 & - \left( c_+ \nabla \ln c_+ + \frac{c_+ \bar{V}_+}{RT} \nabla p + \frac{c_+ F}{RT} \nabla \varphi_I \right) - \frac{c_+ B_0}{\eta D_{+M}^e} (\nabla p - c_+ F \nabla \varphi_I) = \\
 & \quad \frac{1}{c D_{+w}^e} (c_w N_+ - c_+ N_w) + \frac{N_+}{D_{+M}^e}
 \end{aligned}$$

Die wichtigste Wechselwirkung ist die zwischen Protonen und Wasser, der sogenannte osmotische Zug. Basis der Wechselwirkung ist das ohmsche Gesetz in dem der Protonenfluss mit dem elektrischen Potential verknüpft wird.

$$N_+ = - \frac{\sigma_m(T, \lambda)}{F} \cdot \frac{\varphi_m^A - \varphi_m^C}{\delta^M}$$

In der Katalysatorschicht laufen alle relevanten elektrochemischen Reaktionen ab. Zur Beschreibung der Beziehung zwischen der angelegten Stromdichte  $i$  und der Überspannung  $\Delta\varphi$  an den beiden Elektroden wird gewöhnlich die Butler-Volmer Gleichung verwendet.

$$i = i_{0,\text{eff}} \left( \exp \left( \frac{\alpha^f F}{RT} \eta_{\text{act}} \right) - \exp \left( - \frac{\alpha^b F}{RT} \eta_{\text{act}} \right) \right)$$

Die Potentialfelder beschreiben das Polarisationsverhalten von der Elektrolysezelle. Zur Beschreibung der Potentialfelder wurden Ladungsbilanzen für die Elektronen und Protonen aufgestellt. Der Ladungstransport wird dabei mit Hilfe des Ohm'schen Gesetzes beschrieben:

$$0 = \nabla(-\kappa_e \nabla \varphi_e) + \sigma_{\text{charge}}$$

$$0 = \nabla(-\kappa_p \nabla \varphi_p) + \sigma_{\text{charge}}$$

Die Protonen und Elektronen werden durch die elektrochemischen Reaktionen in den Katalysatorschichten erzeugt bzw. verbraucht. Der Quell-/Senkenterm  $\sigma_{\text{charge}}$  wird mit Hilfe des Butler-Volmer Ansatzes berücksichtigt.

$$\sigma_{\text{charge}} = r_{\text{BV}}(\eta_{\text{act}})$$

Die Triebkraft für die elektrochemischen Reaktionen ist die Aktivierungsüberspannung  $\eta_{\text{act}}$ , welche definiert ist als Abweichung von der Potentialdifferenz vom elektrischen und protonischen Potential zum reversiblen Potential:

$$\eta_{\text{act}} = \varphi_e - \varphi_p - E$$

Die reversiblen Potential  $E$  für die beiden Halbzellenreaktionen werden dabei über die Nernst-Gleichung beschrieben und sind abhängig von der Temperatur und von den Konzentrationen der beteiligten Spezies. Die Aktivitäten der Protonen und Elektronen werden dabei zu 1 angenommen.

$$E = E^0(T) + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{c_{\text{dsw}}^0}{c_{\text{dsw}}} \sqrt{\frac{c_{\text{dsg},\text{O}_2}^{\square}}{c_{\text{dsg},\text{O}_2}^0}} \right) \text{ für die Anode}$$

$$E = 0 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{c_{\text{dsg},\text{H}_2}^{\square}}{c_{\text{dsg},\text{H}_2}^0} \right) \text{ für die Kathode}$$

Als Wärmetransport für das Temperaturfeld wird das Fourier'sche Gesetz der Wärmeleitung verwendet:

$$0 = \nabla(-\lambda_T \nabla T) + \sigma_T$$

Der Quellen/Senken Term  $\sigma_T$  von der Energiebilanz setzt sich aus 5 verschiedenen Effekten zusammen: i) der Joule'schen Wärme, ii) Wärme durch die Aktivierungsüberspannungen und iii) Entropieänderungen, iv) durch die entstehende Rekombinationswärme in der Kathode, v) sowie die Wärmemenge die bei der Verdampfung benötigt bzw. bei der Kondensation frei wird.

$$\sigma_T = q_{\text{joule}} + q_{\text{act}} + q_{\text{entr}} + q_{\text{recomb}} + q_{\text{vap}}$$

Die Konzentrationsfelder beschreiben die lokalen Verläufe der unterschiedlichen Komponenten (Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff) und damit den Einfluss auf das Polarisationsverhalten und den Gas Crossover. Dabei werden die drei Komponenten in unterschiedlichen Zuständen (flüssig, gasförmig, gelöst) berücksichtigt, umso die unterschiedlichen Transportvorgänge einzeln zu betrachten und deren Einfluss separat bestimmen zu können.

Die folgenden Konzentrationsfelder wurden beschrieben:

- Gase (g=gas) für j = Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf
- Flüssigwasser (l=liquid)
- Gelöste Gase (dsg=dissolved gases) für j' = Wasserstoff und Sauerstoff
- Gelöstes Wasser im Ionomer (dsw=dissolved water)

Das zwei Phasengemisch der drei Gase(g) (j=Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf) mit Flüssigwasser in den Poren der Transportschichten wird mit den folgenden Stoffbilanzen beschrieben. Der Transport der Gase wird dabei durch Diffusion (freie und Knudsen) sowie dem hydraulischen Transport durch das Darcy-Gesetz berücksichtigt. Für das Flüssigwasser wird hingegen nur der hydraulische Transport durch das Darcy-Gesetz verwendet:

$$0 = \nabla \left( -D_{g,j} \nabla c_{g,j} + k_g^{\text{rel}} K \frac{c_{g,j}}{\mu_g} \nabla p_g \right) + \sigma_{g,j}$$

$$0 = \nabla \left( \quad + k_l^{\text{rel}} K \frac{c_l}{\mu_l} \nabla p_l \right) + \sigma_l$$

Die einzelnen gasförmigen Quell-/Senkenterme  $\sigma_{g,j}$  werden dabei über die folgenden Stoffübergangs-Kinetiken beschrieben. Dabei kommen die Gase Wasserstoff und Sauerstoff aus der gelösten Form und gehen in die Gasform über. Wasserdampf entsteht durch das Verdampfen bzw. kann zu Flüssigwasser zurückkondensieren:

$$\sigma_{g,j=j'} = r_{\text{mtf},j'}$$

$$\sigma_{g,j=\text{vap}} = r_{\text{vap}}$$

Das Quell-/Senkenterm für das Flüssigwasser  $\sigma_l$  beinhaltet das vorherige Verdampfen/Kondensieren und den Stoffübergang von Flüssigwasser ins Ionomer (Sorption):

$$\sigma_l = -r_{\text{sorp}} - r_{\text{vap}}$$

Der Gasdruck  $p_g = \sum p_{g,j}$  entspricht der Summe aus den Partialdrücken und ist in porösen Medien über den Kapillardruck  $p_c$  mit dem Flüssigwasserdruck gekoppelt:

$$p_c = p_g - p_l$$

Durch dieses Teilmodell kann die gasseitige Druckerhöhung in den porösen Medien berechnet werden, welche als eine mögliche Ursache für den Crossover-Anstieg mit der Stromdichte angesehen wird.

Die Konzentrationsfelder von gelösten Wasserstoff und Sauerstoff werden ebenfalls über die entsprechenden Stoffbilanzen in Konzentrationsform berücksichtigt. Der Transport der gelösten Gase wird dabei über das Fick'sche Gesetz beschrieben.:

$$0 = \nabla(-D_{\text{dsg},j'} \nabla c_{\text{dsg},j'}) + \sigma_{\text{dsg},j'}$$

Dabei wird angenommen, dass die Gase in gelöster Form entstehen und über das Faraday'sche Gesetz berechnet werden können, diese gelösten Gase können dann in die Gasphase übergehen. In der Kathode besteht durch den verwendeten Katalysator (Platin) die Möglichkeit, dass die gelösten Gase am Katalysator wieder miteinander zu Wasser rekombinieren:

$$\sigma_{\text{dsg},j'} = \nu_{j'} \frac{r_{\text{BV}}}{2F} - r_{\text{mtf},j'} + \nu_{j'}^{\square} r_{\text{recomb}}$$

Über die Konzentration an gelösten Wasser im Ionomer kann der Wassergehalt des Ionomers berechnet werden und damit die Protonenleitfähigkeit in der Membran und in den Katalysatorschichten. Die ist für die Berechnung der ohm'schen Verluste wichtig. Gelöstes Wasser kann per Diffusion und per elektroosmotischen Zug (drag) transportiert werden:

$$0 = \nabla\left(-D_{\text{dsw}} \nabla c_{\text{dsw}} - \frac{n_{\text{drag}}}{F} \kappa_p \nabla \varphi_p\right) + \sigma_{\text{dsw}}$$

Der Quell-/Senkenterm umfasst den Wasserverbrauch in Anode (Faraday's Gesetz), die Rekombinationsmenge in der Kathode und die Sorption von Flüssigwasser ins Ionomer bzw. dessen Desorption.

$$\sigma_{\text{dsw}} = \nu_{\text{H}_2\text{O}} \frac{r_{\text{BV}}}{2F} + r_{\text{recomb}} + r_{\text{sorp}}$$

Wichtig zur Berechnung des Sandwich-Modells sind die noch die notwendigen Reaktions-/Stofftransport-/Wärme kinetischen Gleichungen, welche nachfolgend zusammengefasst sind

Reaktionskinetiken:

$$r_{\text{BV}} = i_0 a_{\text{cat}} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_{\text{Ox}} F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{Red}} F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right]$$

$$r_{\text{recomb}} = k_{\text{recomb}} c_{\text{dsg},\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{dsg},\text{H}_2}$$

Stofftransportkinetiken:

$$r_{\text{mtf},j'} = k_{l,j'} a_{\text{ion}} (c_{\text{dsg},j'} - c_{\text{dsg},j'}^{\text{sat}})$$

$$r_{\text{sorp}} = k_{\text{sorp}} a_{\text{ion}} (\lambda^{\text{sat}} - \lambda)$$

$$r_{\text{vap}} = \frac{k_{\text{vap}} a_{\text{pore}}}{RT} + (p_{\text{vap}}^{\text{sat}} - p_{\text{vap}})$$

Wärmekinetiken:

$$q_{\text{joule}} = \kappa_e \nabla^2 \varphi_e + \kappa_p \nabla^2 \varphi_p$$

$$q_{\text{vap}} = r_{\text{vap}} \Delta H_{\text{vap}}$$

$$q_{\text{act}} = r_{\text{BV}} \eta_{\text{act}}$$

$$q_{\text{entr}} = \frac{r_{\text{BV}}}{2F} T \Delta S$$

$$q_{\text{recomb}} = r_{\text{recomb}} \Delta H_{\text{recomb}}$$

Auf Basis des vorgestellten Modells systematische Parametervariation durchgeführt, um die Einflüsse der einzelnen Katalysatorschicht-Parameter auf die Gesamtzellspannung im Betrieb zu analysieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1.6.2 dargestellt.

*Tabelle 1.6.2: Strukturparameter der anodischen Katalysatorschicht und Modellsensitivität.*

| Parameter                           | Einfluss                                                                                          |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Loading des Katalysators            | Kinetik verschlechtert mit geringerem Loading, ohmsche Widerstände und Massentransport verbessert |
| Porosität des Katalysators          | $U_{\text{Cell}}$ sinkt mit steigender Porosität                                                  |
| Durchmesser der Katalysatorpartikel | $U_{\text{Cell}}$ steigt mit steigendem Durchmesser                                               |
| Durchmesser Agglomerate             | $U_{\text{Cell}}$ steigt mit steigendem Durchmesser                                               |
| Oberfläche des Katalysators         | $U_{\text{Cell}}$ sinkt mit steigender Oberfläche                                                 |
| Porosität des Ionomers              | $U_{\text{Cell}}$ sinkt mit steigender Porosität                                                  |
| Oberfläche des Ionomers             | $U_{\text{Cell}}$ sinkt mit steigender Oberfläche                                                 |
| Elektrische Leitfähigkeit           | $U_{\text{Cell}}$ sinkt mit steigender Leitfähigkeit                                              |

Innerhalb dieser Parameter ergeben sich unterschiedlich starke Auslenkungen der Zellspannungen. Für größere Auslenkungen sorgen die Porosität des Ionomers, die Katalysatorbeladung und die elektrische Leitfähigkeit. Insbesondere die elektrische Leitfähigkeit ist abhängig vom Katalysatormaterial.

Im Rahmen des Arbeitspakets zur Implementierung von Tomographiedaten aus Alterung und Prozessen sollten spezifische Aufgaben wie die Ableitung von Entwicklungszielen und die Auflösung räumlicher Alterungsmechanismen umgesetzt werden. Auf Grund verschiedener Verzögerungen konnten keine Tomographiedaten von den untersuchten CCMs erstellt werden, was zur Nichtumsetzung des Arbeitspakets führte. Die Erstellung von Tomographiedaten war wesentlich, um Einblicke in die strukturellen Veränderungen und Alterungsmechanismen der untersuchten Materialien zu gewinnen. Diese Daten wären von entscheidender Bedeutung gewesen, um Entwicklungsziele

abzuleiten und spezifische Maßnahmen zur Verbesserung der Materialleistung zu identifizieren.

#### AP 6.4: Techno-Ökonomische Analyse

Die Erstellung dieser Analyse erfolgte in Zusammenarbeit mit einer Ökobilanz (LCA), aus der hervorgeht, dass die CCMs die Umweltauswirkungen des Systems maßgeblich bestimmen. Dies ist in Abbildung 1.6.9 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt.

Innerhalb der CCMs dominiert insbesondere die Umweltbelastung durch die Anoden-Tinten mit einem Anteil von etwa 83 %. Dies wird in Abbildung 1.6.10 verdeutlicht.

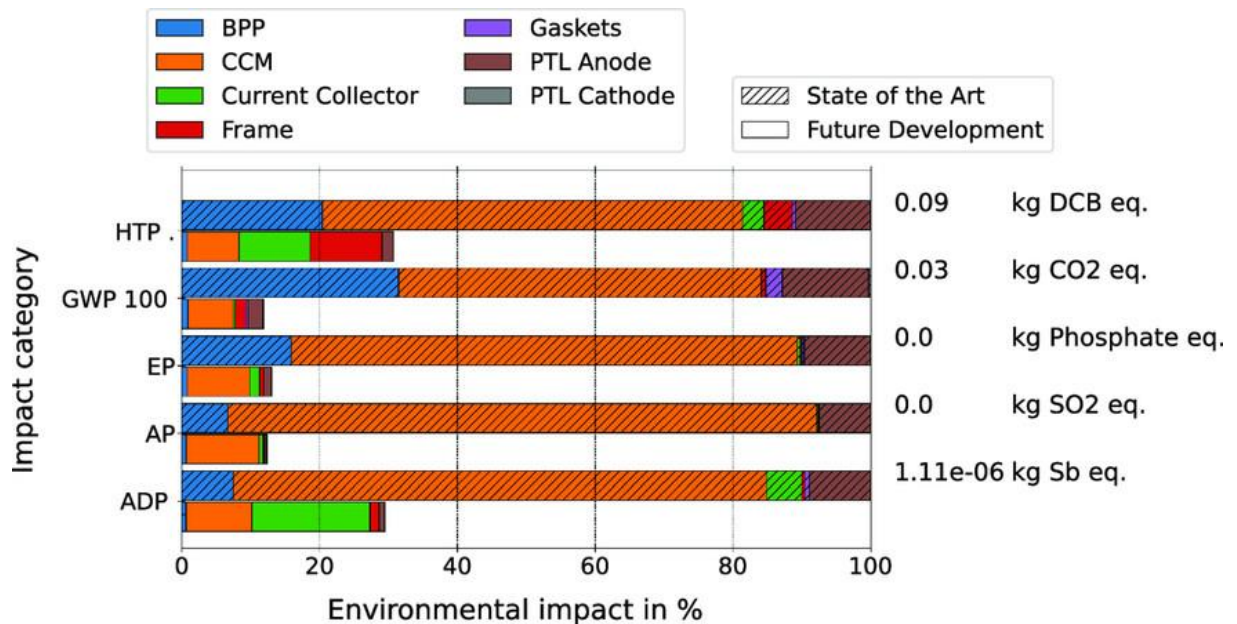


Abbildung 1.6.9: Umweltauswirkungen der Bauphase auf Stapel-Ebene. Die absoluten Werte beziehen sich auf die Auswirkungen des Baus pro Einheit des Bezugsstroms der Anlage nach dem Stand der Technik (SoA). Dieser Wert wird als Benchmark auf 100% gesetzt. Daraus lassen sich mögliche Belastungsminderungen der jeweiligen Szenarien ableiten.

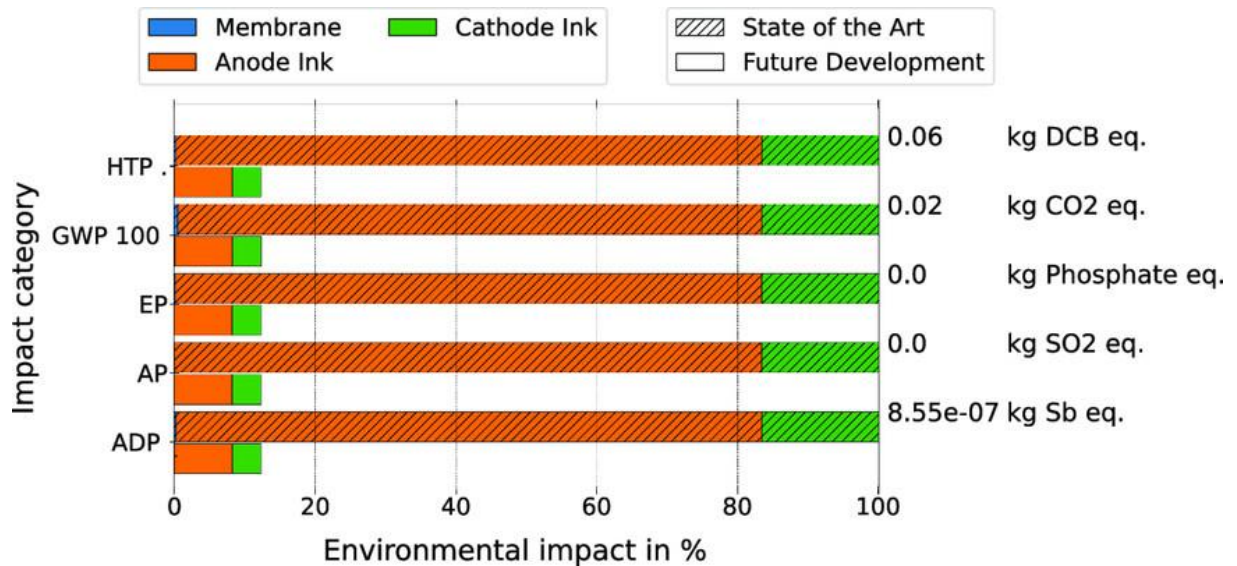


Abbildung 1.6.10: Umweltauswirkungen der Konstruktionsphase auf CCM- Level - Die absoluten Werte beziehen sich auf die Auswirkungen der Konstruktion pro Einheit des Referenzstroms der Anlage nach dem Stand der Technik (SoA). Dieser Wert wird als Benchmark auf 100% gesetzt. Daraus lassen sich mögliche Belastungsminderungen der jeweiligen Szenarien ableiten.

Diese Erkenntnisse zeigen die Relevanz des Iridium-Anteils an den Gesamtkosten des Systems. Auf Grund von diversen Verzögerungen konnten wir im Rahmen des Projekts keine detailliertere Untersuchung verschiedener Herstellungsmethoden durchführen.

## 1.7 Meilensteinabgleich und erreichte Verbesserung

Die Meilensteine im HoKaWe Projekt sind in Teil A, Unterpunkt 3 dargestellt. Der Abgleich der Planung zum Projektstart mit den erreichten Ergebnissen ist in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

*Tabelle B 2: Meilensteinabgleich nach Abschluss des HoKaWe Verbundprojektes.*

| <b>Meilenstein</b> | <b>Fällig in</b> | <b>Beschreibung (SOLL)</b>                                                                       | <b>Beschreibung (IST)</b>              |
|--------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 2.1.1              | J1/Q2            | Erste Nb- oder Ta-Oxidträger stehen zur Verfügung                                                | Planmäßig erreicht                     |
| 2.1.2              | J1/Q4            | Erste IrOxid/Träger Anodenkatalysatoren stehen zur Verfügung                                     | Planmäßig erreicht                     |
| 2.1.3              | J2/Q4            | Down-Selektion von optimalen IrOxid/Träger Anodenkatalysatoren abgeschlossen                     | Planmäßig erreicht                     |
| 2.2.1              | J1/Q2            | Benchmarking mit kommerziellen Pt-Rußkatalysatoren abgeschlossen                                 | Planmäßig erreicht                     |
| 2.2.2              | J2/Q4            | Down-Selektion von optimalen Pt-Ruß Kathodenkatalysatoren abgeschlossen                          | Planmäßig erreicht                     |
| 3.1.1              | J1/Q3            | Testprotokoll wird entwickelt                                                                    | Planmäßig erreicht                     |
| 3.2.1              | J1/Q4            | Halbzellenteststand zum Test von Katalysatoren bei relevanten Bedingungen wird entwickelt        | Planmäßig erreicht                     |
| 3.2.2              | J2/Q3            | Erster erfolgreicher Test des Benchmarkmaterials mit dem entwickelten Protokoll und Teststand    | Verspätet erreicht (9 Monate)          |
| 3.3.1              | J2/Q4            | Entwicklung eines Teststandes für IL-TEM bei relevanten Bedingungen                              | Nicht erreicht: siehe 1.3              |
| 4.1.1              | J1/Q2            | Bereitstellung von Ionomeren mit EW unter 700 bis 1000EW                                         | Planmäßig erreicht                     |
| 4.2.1              | J1/Q4            | Nicht nachfluorierte Ionomere mit EW 725 und EW 800 herstellen                                   | Verspätet erreicht (6 Monate)          |
| 4.3.1              | J2/Q2            | Ionomere mit unterschiedlichen MFI Werten von 10 bis 100 auf Basis von EW 725 und EW 800         | Planmäßig erreicht                     |
| 5.1.1              | J2/Q1            | Evaluation Tinteneigenschaften neue Materialien begonnen                                         | Planmäßig erreicht                     |
| 5.2.1              | J1/Q4            | Katalysatorschichtdesign neue Materialien begonnen                                               | Planmäßig erreicht                     |
| 5.2.2              | J3/Q4            | Katalysatorschichtdesign neue Materialien abgeschlossen                                          | Für Anode erreicht, Kathode: siehe 1.5 |
| 5.3.1              | J3/Q4            | Untersuchung Alterungseffekte abgeschlossen (Strukturanalyse)                                    | Nicht erreicht: siehe 1.5              |
| 6.1.1              | J1/Q2            | Referenzmaterialien und -system stehen zur Verfügung                                             | Planmäßig erreicht                     |
| 6.2.1              | J2/Q2            | Alterungsprotokolle sind anhand von Referenzmaterial validiert und stehen zur Verfügung          | Planmäßig erreicht                     |
| 6.3.1              | J1/Q3            | Adaptiertes phänomenologisches Modell steht zur Verfügung                                        | Planmäßig erreicht                     |
| 6.3.2              | J3/Q4            | Experimentelle Untersuchung und modelltheoretische Beschreibung sind für neue Materialien durch- | Teilweise erreicht                     |
| 6.4.1              | J3/Q4            | Techno-ökonomische Analyse ist abgeschlossen                                                     | Teilweise erreicht                     |

Zu den nicht erreichten Meilensteinen 3.3.1, 5.2.2 und 5.3.1 folgt an dieser Stelle noch eine kurze Begründung.

3.3.1: Aufgrund einer umfangreichen Vergleichsstudie des entwickelten Halbzellenteststands zum Test der Katalysatoren bei relevanten Bedingungen (detaillierte Beschreibung in Kapitel 1.3) hatte sich der Abschluss des Arbeitspakets 3.2 und somit der Meilenstein 3.2.2 bedeutend nach hinten verschoben. Somit verblieb nur wenig Zeit, um mit Arbeitspaket 3.3 zu beginnen. Im Verlauf dieses Arbeitspakets sollte ein komplett neuer Teststand entwickelt werden, was mit erheblicher Ungewissheit über das Erreichen der geplanten Ergebnisse innerhalb der verbleibenden Projektlaufzeit verbunden war. Daher wurde entschieden Arbeitspaket 3.3 nicht über die bereits stattgefundene Literaturrecherche und erste Teststanddesigns hinaus fortzusetzen und stattdessen die neuen geträgerten Katalysatoren des Projektpartners Umicore ( $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$  und  $\text{IrO}_2/\text{TaO}_x$ ) im Halbzellenteststand zu untersuchen (detaillierte Beschreibung in Kapitel 1.3).

5.2.2: Das Pt/C Katalysatorpulver der Firma Umicore erwies sich als äußerst sensitiv. Während Elektrodenbeschichtungen direkt nach Erhalt der Probe die erwünschte Stabilität aufwiesen, verschlechterte sich das Materialverhalten über die Lagerung zunehmend, wodurch keine reproduzierbaren Kathoden mit den Möglichkeiten im HI ERN / Freiberg Labor mehr möglich waren. Eine detaillierte Beschreibung hierzu ist in Kapitel 1.5 zu finden. Aufgrund der nachgewiesenen Vergleichbarkeit der MEA-Leistung mit anderen kommerziellen Pt/C Katalysatorpulvern und der gezeigten Beladungsreduktionsmöglichkeit von  $1 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  auf  $<0.25 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  wurde entschieden die weitere Optimierungsarbeit in die unterschiedlichen Anodenkatalysatoren zu investieren. Die Langzeitstabilitätstests konnten daher nicht mit dem Pt/C Katalysator der Firma Umicore durchgeführt werden. Ein Verständnis dieses Lagerungsverhalten wird weiterhin angestrebt.

5.3.1: Aufgrund verschiedener Verzögerung innerhalb des Projekts, wie der Synthese und Auswahl des Katalysators, Entwicklung des Alterungsprotokolls und Alterungsmessungen ohne signifikanten Alterungseffekten, konnte dem HI ERN keine gealterte Probenmatrix zur Strukturanalyse innerhalb der Projektzeiträume vorgelegt werden. Dadurch war es nicht möglich tomographisch Rekonstruktionen an gealterten Elektroden durchzuführen. Aufgrund der äußerst geringen Alterungserscheinungen, welche in den Langzeitstabilitätstests des IfES beobachtet wurden, ist zudem davon auszugehen, dass eine aufwändige Strukturanalyse der gealterten Elektroden nicht zielführend ist.

6.3.2: Experimentelle Untersuchung wurde erfolgreich abschlossen. Die modelltheoretische Beschreibung für neue Materialien konnte nicht erstellt werden wegen der fehlender Strukturanalyse. Die Nichtverfügbarkeit von Strukturdaten wirkte sich auf die Parametrisierung und die nachfolgenden Schritte des AP aus.

6.4.1: Die allgemeine techno-ökonomische Analyse wurde erfolgreich durchgeführt und lieferte Einblicke in die wirtschaftlichen Aspekte des Projekts. Jedoch war es nicht möglich, diese Analyse speziell auf die Herstellungsprozesse der beteiligten Partner zu beziehen, da entsprechende Daten fehlten.

Neben den Meilensteinen wurden die folgenden quantifizierbaren Verbesserungen in den Charakteristika der Projektergebnisse verglichen mit dem Referenzsystem angestrebt:

*Tabelle B 3: Vergleich der angestrebten quantifizierbaren Vollzellverbesserung mit den erreichten Zelleleistungsdaten.*

| Charakteristikum                         | Ziel                                        | Erreicht / Kommentar                                                                                                                                                  |
|------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reduzierung der Pt-Beladung              | 50%, <0,5 mg <sub>Pt</sub> /cm <sup>2</sup> | Planmäßig erreicht<br>Keine Leistungs- und Lebensdauereinbußen auch bei 0,25 mg <sub>Pt</sub> /cm <sup>2</sup>                                                        |
| Reduzierung der Ir-Beladung              | 50%, <1,2 mg <sub>Ir</sub> /cm <sup>2</sup> | Planmäßig erreicht<br>Keine Lebensdauereinbußen bis 1,2 mg <sub>Ir</sub> /cm <sup>2</sup> , signifikante Leistungseinbußen bei <1,2 mg <sub>Ir</sub> /cm <sup>2</sup> |
| Reduzierung der Katalysatorschichtkosten | 30% Reduktion                               | Dadurch, dass die Beladung um 50% reduziert werden konnte, ist davon auszugehen, dass die Kosten der CL um mind. 30 % reduziert werden konnten.                       |
| Alterungsverhalten                       | 50% Verbesserung                            | Bereits äußerst geringes Alterungsverhalten des Referenzsystems erlaubt keinen quantitativen Vergleich                                                                |
| Umwandlungseffizienz                     | 20% Verbesserung                            | Verbesserung kinetische Effizienz: 9 %<br>Verbesserung ohmsche Effizienz: 13 %                                                                                        |

## 2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die genaue Aufschlüsselung der Personal- und Materialkosten über die Projektlaufzeit ist dem Verwendungsnachweis zu entnehmen. Die wichtigsten Positionen und eventuelle Abweichungen zwischen Antragsstellung und Projektabschluss sind hier aufgeführt.

*Tabelle B 4: Zusammenfassende Darstellung des zahlenmäßigen Nachweises aller Projektpartner über die gesamte Projektlaufzeit.*

| AP                  | Personal     | Material  | Reise     | Sonstiges      | Summe        | Förderung  |
|---------------------|--------------|-----------|-----------|----------------|--------------|------------|
| 2 Umicore           | 1.645.653,32 | -         | -         | 357.678,47* ** | 2.003.331,79 | 801.332,72 |
| 3 HI ERN / Cherevko | 491.863,50   | 29.273,31 | 6.552,18  | 50.172,01**    | 577.861,00   | 489.019,62 |
| 4 3M                | 188.434,67   | 3004,75   |           | 4712,40        | 196.151,82   | 278.938    |
| 5 HI ERN / Freiberg | 751.213,49   | 1.259,78  | 1.966,45  | 164.852,24**   | 919.291,96   | 777.958,38 |
| 6 IfES              | 438.490,35   | 6.798,02  | 12.154,13 | 124.761,98**   | 582.204,48   | 582.204,48 |

\* Sonstige unmittelbare Vorhabenskosten + Kosten innerbetrieblicher Leistungen

\*\* Invest

### 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Das HoKaWe Projektvorhaben hat insbesondere durch die direkte Zusammenarbeit von Industrie und Forschungseinrichtungen die Basis für wichtige fundamentale Erkenntnisse im Bereich der Elektrodenentwicklung für die PEMWE gesorgt.

Durch die Bereitstellung der Fördermittel war es möglich an großtechnisch relevanten Materialien Struktur- und Leistungsanalysen von einem basiswissenschaftlichen Sichtpunkt aus durchzuführen und auch direkte Rückmeldung an die Unternehmen für mögliche Optimierungsparameter zu geben.

Die Förderung hat insbesondere den Industriepartnern Umicore und 3M die Plattform für die Entwicklung neuartiger Materialien geboten, welche aufgrund des hohen Risikos bei der Kommerzialisierbarkeit ansonsten nicht möglich gewesen wäre. Die direkte Einordnung der potentiellen Leistungsfähigkeit der neuen Materialien in der Anwendung durch die Weiterverarbeitung und Vermessung innerhalb des Projektverbundes erlaubte mehrere Iterationsschleifen zur Optimierung der Materialien während des Projektes und darüber hinaus.

### 4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses

Das Forschungsprojekt HoKaWe hatte zum Ziel durch neue Katalysator- und Ionomer-materialien das Herzstück des Wasserelektrolysesystems, die MEA, soweit zu verbessern, dass eine höhere Konversionseffizienz bei geringeren Investitions- und Betriebskosten und höheren Lebensdauern ermöglicht wird. Dies beinhaltete vor allem die Entwicklung und Erprobung neuer Katalysatorsysteme und Elektrodenfertigungsverfahren, wodurch ein grundlegendes Verständnis wie sich Materialien und deren Verarbeitung auf den Elektrolysebetrieb auswirken gewonnen werden konnte.

Auch wenn die hochgesteckten Ziele des Projektes nur teilweise erreicht wurden (siehe Abschnitt 1.7), so konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion der Edelmetallbeladung beider Elektroden bei optimierten Fertigungsverfahren möglich ist und eine effiziente und robuste Wasserstoffproduktion auch unter besonders anspruchsvollen Alterungsprotokollen erhalten bleibt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen und den identifizierten kritischen Materialeigenschaften können gezielt weitere Entwicklungsschritte in der Materialoptimierung abgeleitet und in die Anwendung gebracht werden.

Für Umicore sind die Ergebnisse bzw. Erkenntnisse aus diesem Projekt sehr wichtig für die zukünftige Entwicklung von Ir-basierten OER-Katalysatoren. Während dieses Projektes wurde ein neues Design für Anodenkatalysatoren entwickelt. Dieses grundlegende Konzept dient als Basis für die Forschung und Entwicklung von Materialien, welche die gleiche oder bessere Leistung liefern und dabei mit geringeren Beladungen des wertvollen Metalls Iridium auskommen.

## 5. Fortschritt während des Vorhabens bei anderen Stellen

Aufgrund des globalen Interesses an der Wasserstoffforschung und den besonders anwendungsbezogenen Kernzielen des HoKaWe-Projektes sind während der Projektlaufzeit mehrere relevante Veröffentlichungen bei anderen Stellen entstanden. Die wichtigsten werden im Folgenden aufgelistet:

- Kulkarni, D.; Huynh, A.; Satjaritanun, P.; O'Brien, M.; Shimpalee, S.; Parkinson, D.; Shevchenko, P.; DeCarlo, F.; Danilovic, N.; Ayers, K. E.; Capuano, C.; Zenyuk, I. V., Elucidating effects of catalyst loadings and porous transport layer morphologies on operation of proton exchange membrane water electrolyzers. *Applied Catalysis B: Environmental* **2022**, 308. (doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121213)
- Padgett, E.; Bender, G.; Haug, A.; Lewinski, K.; Sun, F.; Yu, H.; Cullen, D. A.; Steinbach, A. J.; Alia, S. M., Catalyst Layer Resistance and Utilization in PEM Electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society* **2023**, 170. (doi: 10.1149/1945-7111/acee25)
- Möckl, M.; Ernst, M. F.; Kornherr, M.; Allebrod, F.; Bernt, M.; Byrknes, J.; Eickes, C.; Gebauer, C.; Moskovtseva, A.; Gasteiger, H. A., Durability Testing of Low-Iridium PEM Water Electrolysis Membrane Electrode Assemblies. *Journal of The Electrochemical Society* **2022**, 169. (doi:10.1149/1945-7111/ac6d14)
- Clapp, M.; Zalitis, C. M.; Ryan, M., Perspectives on current and future iridium demand and iridium oxide catalysts for PEM water electrolysis. *Catalysis Today* **2023**, 420. (doi: 10.1016/j.cattod.2023.114140)

## 6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Im Rahmen des Förderprojekts sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

- *Investigation of Iridium-Based OER Catalyst Layers in a GDE Half-Cell Setup: Opportunities and Challenges*, Moritz Geuß, Maja Milosevic, Markus Bierling, Lukas Löttert, Dunia Abbas, Daniel Escalera-López, Vicent Lloret, Konrad Ehelebe, Karl J. J. Mayrhofer, Simon Thiele, and Serhiy Cherevko, *Journal of The Electrochemical Society*, 2023, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad07ac>
- *Quantification of Iridium Dissolution at Water Electrolysis Relevant Conditions using a Gas Diffusion Electrode Half-Cell Setup*, Moritz Geuß, Lukas Löttert, Thomas Böhm, Andreas Hutzler, Karl J. J. Mayrhofer, Simon Thiele, and Serhiy Cherevko, *ACS Catalysis*, Submitted
- *Toward Understanding Catalyst Layer Deposition Processes and Distribution in Anodic Porous Transport Electrodes in Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers*, Markus Bierling, David McLaughlin, Britta Mayerhöfer, and Simon Thiele, *Advanced Energy Materials*, 2023, <https://doi.org/10.1002/aenm.202203636>
- *Multiscale Tomography of a Proton Exchange Water Electrolysis Anodic Porous Transport Electrode*, Markus Bierling, David McLaughlin, Mingjian Wu, Andreas Hutzler, Darius Hoffmeister, Dennis Chalupczok, Erdmann Spieker, Simon Thiele, Thomas Böhm, 2024, *in preparation*

- *The Applicability of Single-layer Graphene as Hydrogen Blocking Interlayer in Low-temperature PEMFCs*; Miriam Komma, Anna T.S. Freiberg, Dunia Abbas, Funda Arslan, Milosevic Maja, Serhiy Cherevko, Simon Thiele, Thomas Böhm, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2024, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.4c01254>
- *Quantification of O<sub>2</sub> Crossover and Concurrent Faradaic Efficiency Loss of H<sub>2</sub> Production via PEM Water Electrolysis*; Anna T.S. Freiberg, Simon Thiele, 2024, in preparation
- *H<sub>2</sub> Production Efficiency in PEM Water Electrolysis Cells – Evaluating the Effect of the Electrode-Electrolyte Interface on O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> Crossover*; Anna T.S. Freiberg, Simon Thiele, 2024, in preparation
- *Application and analysis of a salt bridge reference electrode setup for pem water electrolysis: Towards an extended voltage loss break down*, Lena V. Böhre, Sven Bulterdiek, Patrick Trinke, Boris Bensmann, Anna-Lena E. R. Deutsch, Peter Behrens and Richard Hanke-Rauschenbach, Journal of The Electrochemical Society, 2022, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac9ee1>
- *Adaptation of a PEMFC Reference Electrode to PEMWE: Possibilities and Limitations*, Lena Viviane Böhre; Alexander J. McLeod; Patrick Trinke; Boris Bensmann; Mareike Benecke; Omar E. Herrera; Walter Mérida; Richard Hanke-Rauschenbach, 2023, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/acfac2>
- *Anode and cathode overpotentials under accelerated stress testing of a PEM electrolysis cell*, Alexander J. McLeod; Lena V. Böhre; Boris Bensmann; Omar E. Herrera; Walter Mérida, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233750>
- *Analysis of Kinetic and Ohmic Resistances in PEM Water Electrolysis through Reference Electrode Measurements*, Lena V. Böhre, Mustafa Murali, Patrick Trinke, Jonathan Brandt, Debora Brinker, Gözde Kardeş, André Weber, Boris Bensmann, Richard Hanke-Rauschenbach, 2024, in preparation
- *Electro-chemo-mechanical induced fracture modeling in proton exchange membrane water electrolysis for sustainable hydrogen production*, Fadi Aldakheel; Chaitanya Kandekar; Boris Bensmann; Hüsnü Dal; Richard Hanke-Rauschenbach, 2022 <https://doi.org/10.1016/j.cma.2022.115580>

## Literaturverzeichnis

1. Badgett, A.; Brauch, J.; Thatte, A.; Rubin, R.; Skangos, C.; Wang, X.; Ahluwalia, R.; Pivovar, B.; Ruth, M. Updated Manufactured Cost Analysis for Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers 2024. <https://www.nrel.gov/docs/fy24osti/87625.pdf>.
2. Minke, C.; Suermann, M.; Bensmann, B.; Hanke-Rauschenbach, R., Is iridium demand a potential bottleneck in the realization of large-scale PEM water electrolysis? *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 23581-23590.
3. M. Holst, S. A., T. Smolinka, C. Voglstätter, G. Grimm. Cost Forecast for Low Temperature Electrolysis - Technology Driven Bottom-Up Prognosis for PEM and Alkaline Water Electrolysis Systems 2021.
4. Ayers, K.; Danilovic, N.; Ouimet, R.; Carmo, M.; Pivovar, B.; Bornstein, M., Perspectives on Low-Temperature Electrolysis and Potential for Renewable Hydrogen at Scale. *Annu Rev Chem Biomol Eng* **2019**, *10*, 219-239.
5. Kopp, M.; Coleman, D.; Stiller, C.; Scheffer, K.; Aichinger, J.; Scheppat, B., Energiepark Mainz: Technical and economic analysis of the worldwide largest Power-to-Gas plant with PEM electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 13311-13320.
6. Babic, U.; Suermann, M.; Büchi, F. N.; Gubler, L.; Schmidt, T. J., Critical Review—Identifying Critical Gaps for Polymer Electrolyte Water Electrolysis Development. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, F387-F399.
7. Fabbri, E.; Haberer, 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*, 3800-3821.
8. Spori, C.; Kwan, J. T. H.; Bonakdarpour, A.; Wilkinson, D. P.; Strasser, P., The Stability Challenges of Oxygen Evolving Catalysts: Towards a Common Fundamental Understanding and Mitigation of Catalyst Degradation. *Angew Chem Int Ed Engl* **2017**, *56*, 5994-6021.
9. Geiger, S.; Kasian, O.; Mingers, A. M.; Mayrhofer, K. J. J.; Cherevko, S., Stability limits of tin-based electrocatalyst supports. *Sci Rep* **2017**, *7*, 4595.
10. Trinke, P.; Keeley, G. P.; Carmo, M.; Bensmann, B.; Hanke-Rauschenbach, R., Elucidating the Effect of Mass Transport Resistances on Hydrogen Crossover and Cell Performance in PEM Water Electrolyzers by Varying the Cathode Ionomer Content. *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166*, F465-F471.
11. Bernt, M.; Gasteiger, H. A., Influence of Ionomer Content in IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Electrodes on PEM Water Electrolyzer Performance. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163*, F3179-F3189.
12. Gröger, O.; Gasteiger, H. A.; Suchsland, J.-P., Review—Electromobility: Batteries or Fuel Cells? *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, A2605-A2622.
13. Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D., A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4901-4934.
14. Ayers, K. E.; Renner, J. N.; Danilovic, N.; Wang, J. X.; Zhang, Y.; Maric, R.; Yu, H., Pathways to ultra-low platinum group metal catalyst loading in proton exchange membrane electrolyzers. *Catalysis Today* **2016**, *262*, 121-132.

15. Weiß, A.; Siebel, A.; Bernt, M.; Shen, T. H.; Tileli, V.; Gasteiger, H. A., Impact of Intermittent Operation on Lifetime and Performance of a PEM Water Electrolyzer. *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166*, F487-F497.
16. Feng, Q.; Yuan, X. Z.; Liu, G.; Wei, B.; Zhang, Z.; Li, H.; Wang, H., A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources* **2017**, *366*, 33-55.
17. Komma, M.; Freiberg, A. T. S.; Abbas, D.; Arslan, F.; Milosevic, M.; Cherevko, S.; Thiele, S.; Bohm, T., Applicability of Single-Layer Graphene as a Hydrogen-Blocking Interlayer in Low-Temperature PEMFCs. *ACS Appl Mater Interfaces* **2024**, *16*, 23220-32.
18. Geiger, S.; Kasian, O.; Ledendecker, M.; Pizzutilo, E.; Mingers, A. M.; Fu, W. T.; Diaz-Morales, O.; Li, Z.; Oellers, T.; Fruchter, L.; Ludwig, A.; Mayrhofer, K. J. J.; Koper, M. T. M.; Cherevko, S., The stability number as a metric for electrocatalyst stability benchmarking. *Nature Catalysis* **2018**, *1*, 508-515.
19. Trasatti, S.; Petrii, O. A., Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *327*, 353-376.
20. Geuß, M.; Milosevic, M.; Bierling, M.; Löttert, L.; Abbas, D.; Escalera-López, D.; Lloret, V.; Ehelebe, K.; Mayrhofer, K. J. J.; Thiele, S.; Cherevko, S., Investigation of Iridium-Based OER Catalyst Layers in a GDE Half-Cell Setup: Opportunities and Challenges. *Journal of The Electrochemical Society* **2023**, *170*.
21. Bühler, M.; Holzapfel, P.; McLaughlin, D.; Thiele, S., From Catalyst Coated Membranes to Porous Transport Electrode Based Configurations in PEM Water Electrolyzers. *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166*, F1070-F1078.
22. Iwakura, C.; Tada, H.; Tamura, H., The Anodic Evolution of Oxygen on Iridium Oxide Electrode. *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* **1977**, *45*, 202-207.
23. Gottesfeld, S.; Srinivasan, S., Electrochemical and optical studies of thick oxide layers on iridium and their electrocatalytic activities for the oxygen evolution reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1978**, *86*, 89-104.
24. Kulkarni, D.; Huynh, A.; Satjaritanun, P.; O'Brien, M.; Shimpalee, S.; Parkinson, D.; Shevchenko, P.; DeCarlo, F.; Danilovic, N.; Ayers, K. E.; Capuano, C.; Zenyuk, I. V., Elucidating effects of catalyst loadings and porous transport layer morphologies on operation of proton exchange membrane water electrolyzers. *Applied Catalysis B: Environmental* **2022**, *308*.
25. Bierling, M.; McLaughlin, D.; Mayerhöfer, B.; Thiele, S., Toward Understanding Catalyst Layer Deposition Processes and Distribution in Anodic Porous Transport Electrodes in Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers. *Advanced Energy Materials* **2023**, *13*.
26. Alberti, G.; Narducci, R.; Sganappa, M., Effects of hydrothermal/thermal treatments on the water-uptake of Nafion membranes and relations with changes of conformation, counter-elastic force and tensile modulus of the matrix. *Journal of Power Sources* **2008**, *178*, 575-583.
27. Zeng, Z.; Ouimet, R.; Bonville, L.; Niedzwiecki, A.; Capuano, C.; Ayers, K.; Soleymani, A. P.; Jankovic, J.; Yu, H.; Mirshekari, G.; Maric, R.; Bliznakov, S., Degradation Mechanisms in Advanced MEAs for PEM Water Electrolyzers Fabricated by Reactive Spray Deposition Technology. *Journal of The Electrochemical Society* **2022**, *169*.

28. Geuß, M.; Löttert, L.; Böhm, T.; Hutzler, A.; Mayrhofer, K. J. J.; Thiele, S.; Cherevko, S., Quantification of Iridium Dissolution at Water Electrolysis Relevant Conditions using a Gas Diffusion Electrode Half-Cell Setup. *ACS Catalysis* **2024**, *submitted*.
29. Cherevko, S.; Geiger, S.; Kasian, O.; Mingers, A.; Mayrhofer, K. J. J., Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2. – Electrochemically grown hydrous iridium oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, 774, 102-110.
30. Milosevic, M.; Böhm, T.; Körner, A.; Bierling, M.; Winkelmann, L.; Ehelebe, K.; Hutzler, A.; Suermann, M.; Thiele, S.; Cherevko, S., In Search of Lost Iridium: Quantification of Anode Catalyst Layer Dissolution in Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers. *ACS Energy Letters* **2023**, 8, 2682-2688.
31. Pham, C. V.; Bühler, M.; Knöppel, J.; Bierling, M.; Seeberger, D.; Escalera-López, D.; Mayrhofer, K. J. J.; Cherevko, S.; Thiele, S., IrO<sub>2</sub> coated TiO<sub>2</sub> core-shell microparticles advance performance of low loading proton exchange membrane water electrolyzers. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 269.
32. Nikkuni, F. R.; Vion-Dury, B.; Dubau, L.; Maillard, F.; Ticianelli, E. A.; Chatenet, M., The role of water in the degradation of Pt<sub>3</sub>Co/C nanoparticles: An Identical Location Transmission Electron Microscopy study in polymer electrolyte environment. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 156-157, 301-306.
33. Lafforgue, C.; Maillard, F.; Martin, V.; Dubau, L.; Chatenet, M., Degradation of Carbon-Supported Platinum-Group-Metal Electrocatalysts in Alkaline Media Studied by in Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Identical-Location Transmission Electron Microscopy. *ACS Catalysis* **2019**, 9, 5613-5622.
34. Kasian, O.; Grote, J. P.; Geiger, S.; Cherevko, S.; Mayrhofer, K. J. J., The Common Intermediates of Oxygen Evolution and Dissolution Reactions during Water Electrolysis on Iridium. *Angew Chem Int Ed Engl* **2018**, 57, 2488-2491.
35. Bernt, M.; Schröter, J.; Möckl, M.; Gasteiger, H. A., Analysis of Gas Permeation Phenomena in a PEM Water Electrolyzer Operated at High Pressure and High Current Density. *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, 167.
36. Freiberg, A. T. S.; Thiele, S., Quantification of O<sub>2</sub> Crossover and Concurrent Faradaic Efficiency Loss of H<sub>2</sub> Production via PEM Water Electrolysis. **2024**, *in preparation*.
37. Freiberg, A. T. S.; Thiele, S., H<sub>2</sub> Production Efficiency in PEM Water Electrolysis Cells – Evaluating the Effect of the Electrode-Electrolyte Interface on O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> Crossover. **2024**, *in preparation*.

## Berichtsblatt

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 1. ISBN oder ISSN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung)<br><i>Schlussbericht</i> |
| 3. Titel<br><i>Hochleistungskatalysatoren und verbesserte Herstellungsverfahren für die nächste Generation von Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyseuren (HoKaWe)</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                |
| 4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]<br>Prof. Dr.-Ing. Simon Thiele<br>Dr. Daniel Herein<br>Dr. Serhiy Cherevko<br>Dr. Mark Muggli<br>Prof. Dr.-Ing. Richard Hanke-Rauschenbach                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 5. Abschlussdatum des Vorhabens<br><b>30.11.2023</b>                           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 6. Veröffentlichungsdatum                                                      |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 7. Form der Publikation                                                        |
| 8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)<br><br>HI ERN, Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy (IET-2)<br>Forschungszentrum Jülich GmbH<br>Cauerstraße 1, 91058 Erlangen<br><br>Umicore AG & Co. KG<br>Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang<br><br>Dyneon GmbH – 3M Advanced Material Division<br>Industrieparkstraße 1, 84508 Burgkirchen<br><br>Leibniz Universität Hannover – Institut für elektrische Energiesysteme (IfES)<br>Appelstraße 9A, 30167 Hannover | 9. Ber. Nr. Durchführende Institution                                          |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 10. Förderkennzeichen<br><b>03EI3029</b>                                       |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 11. Seitenzahl<br><b>75</b>                                                    |
| 12. Fördernde Institution (Name, Adresse)<br><br>Bundesministerium für<br>Bildung und Forschung (BMBF)<br>53170 Bonn                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 13. Literaturangaben<br><b>37</b>                                              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 14. Tabellen<br><b>18</b>                                                      |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 15. Abbildungen<br><b>53</b>                                                   |
| 16. Zusätzliche Angaben                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                |
| 17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                |

#### 18. Kurzfassung

Das zentrale Ziel des HoKaWe Projekts lag in der Entwicklung und Bewertung von neuen Katalysatoren und Polymeren für die Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse. Dabei stand die Reduktion der Iridium Beladung der hergestellten Elektroden bei vergleichbarer Zellperformance und geringer Alterung im Vordergrund. Gleichzeitig wurde im Zuge der Untersuchung der neuen Materialien die in vorangegangenen Projekten entwickelten Herstellungsverfahren neu betrachtet und auf ihre Tauglichkeit für Hochdurchsatz Fertigung für den GW-Maßstab und resultierender Zellperformance bewertet. Im Zuge dessen konnte gezeigt werden, dass der zuvor verwendete PTE Herstellungsansatz (Katalysatoranteile mittels Sprühbeschichtung auf poröse Transportschicht auftragen), zu einem Verlust von bis zu 60 Gew.% des Katalysators führt. Daher wurden sämtliche Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) im Decal Verfahren hergestellt.

Zunächst wurden die von Umicore bereitgestellten Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien und Iridium Beladungen mittels Leitfähigkeitsmessungen und Elektronenrastermikroskop auf ihre Tauglichkeit für die Anwendung in der Vollzelle untersucht. Dabei zeigt sich ein signifikanter Einfluss des Trägermaterials und dessen Oberfläche. Als neues Trägermaterial zeigte Niob vielversprechende Ergebnisse.

Zur Bewertung der elektrochemischen Performance der Katalysatoren und der 3M Ionomere wurden am HI ERN parallel ein neuer Gas-Diffusions-Elektroden Prüfstand (GDE) und ein Doppelprüfstand für Vollzellmessungen aufgebaut. Zur Bewertung der Stabilität der Katalysatoren wurden zunächst Versuche in einer Rasterflussszelle, on-line gekoppelt an ein ICP-MS (SFC-ICP-MS) durchgeführt und anschließend anwendungsnähere Katalysatorschichten im GDE Prüfstand auf Aktivität und Auflösungsstabilität untersucht. In den durchgeführten Messungen zeigte sich, dass die Umicore Katalysatoren Maßstäbe hinsichtlich der Stabilität kommerzieller Katalysatoren setzten und über eine gute Aktivität verfügten.

In den Vollzelltests konnte darauf aufbauend gezeigt werden, dass die neuen Katalysatoren mit Niobträger aufgrund ihrer vorteilhaften Struktur zu geringeren Widerständen innerhalb der Katalysatorschicht führten. Dadurch konnte die Beladung der Katalysatorschicht ohne Einbußen von  $\geq 2,0 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  auf  $> 1,2 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  reduziert werden.

Die 3M Polymere mit unterschiedlichen Äquivalentgewichten wurden zunächst als Dispersion und anschließend als Membranen charakterisiert. Bei der Verwendung der Polymere als Membran und Anodenpolymer wurden vielversprechende Zellperformances erreicht. Jedoch wurden auf der Anodenseite für die 50  $\mu\text{m}$  dicken Membranen mit 4 – 6 Vol. %  $\text{H}_2$  in  $\text{O}_2$  explosive Gemische gemessen. Zudem erlaubte die fehlende mechanische Stabilität der Membranen nur Messungen bei atmosphärischem Druck.

Zur Bewertung der Stabilität der Katalysatoren wurden am IfES Hannover 500 Stunden Stresstests von MEAs mit dem neuen Katalysator ( $\text{IrO}_2/\text{NbO}_x$ ) sowie dem Referenzsystem ( $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ ) auf Nafion™ 117 mit Iridium Beladungen von  $2,0 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  und  $0,8 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  durchgeführt. Im Zuge dieser Messungen konnten für diese MEA-Konfigurationen keine Alterungserscheinungen festgestellt werden.

Weiterhin wurden Messungen von lokalen Potentialen mit Hilfe eines drei Elektroden Referenzelektroden Systems durchgeführt.

Insgesamt konnten im Projekt neue Erkenntnisse für das notwendige Design für Iridium Trägerkatalysatoren zur weiteren Reduktion der Iridium Beladung generiert werden. Da die Umicore Katalysatoren sich als außerordentlich stabil erwiesen, ist davon auszugehen, dass auch niedrig beladene Elektroden für Langzeitoperation geeignet sind.

#### 19. Schlagwörter

*PEM Elektrolyse, Elektroden, Membranen, Tomographie, Alterung, Stabilität*

#### 20. Verlag

#### 21. Preis

## Document Control Sheet

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1. ISBN or ISSN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 2. type of document (e.g. report, publication)<br><i>final report</i> |
| 3. title<br><br><i>Hochleistungskatalysatoren und verbesserte Herstellungsverfahren für die nächste Generation von Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyseuren (HoKaWe)</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                       |
| 4. author(s) (family name, first name(s))<br>Prof. Dr.-Ing. Simon Thiele<br>Dr. Daniel Herein<br>Dr. Serhiy Cherevko<br>Dr. Mark Muggli<br>Prof. Dr.-Ing. Richard Hanke-Rauschenbach                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 5. end of project<br><i>30.11.2023</i>                                |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 6. publication date                                                   |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 7. form of publication                                                |
| 8. performing organization(s) (name, address)<br>HI ERN, Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy (IET-2)<br>Forschungszentrum Jülich GmbH<br>Cauerstraße 1, 91058 Erlangen<br><br>Umicore AG & Co. KG<br>Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang<br><br>Dynea GmbH – 3M Advanced Material Division<br>Industrieparkstraße 1, 84508 Burgkirchen<br><br>Leibniz Universität Hannover – Institut für elektrische Energiesysteme (IfES)<br>Appelstraße 9A, 30167 Hannover | 9. originator's report no.                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 10. reference no.<br><i>03EI3029</i>                                  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 11. no. of pages<br><i>75</i>                                         |
| 12. sponsoring agency (name, address)<br><br>Bundesministerium für<br>Bildung und Forschung (BMBF)<br>53170 Bonn                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 13. no. of references<br><i>37</i>                                    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 14. no. of tables<br><i>18</i>                                        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 15. no. of figures<br><i>53</i>                                       |
| 16. supplementary notes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                       |
| 17. presented at (title, place, date)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                       |

#### 18. abstract

The central objectives of HoKaWe were the development and evaluation of catalysts and polymers for polymer electrolyte membrane water electrolysis (PEMWE). The focus was on reducing the iridium loadings of the produced electrodes while maintaining comparable cell performances and low degradation rates. While investigating the new materials, the manufacturing processes developed in previous projects were reconsidered and evaluated for suitability for high-throughput production for the GW scale and resulting cell performance. In this process, it was shown that the previously used PTE approach (applying the catalyst ink onto a porous transport layer by spray coating) leads to a loss of up to 60 wt. % of the catalyst. Therefore, all membrane electrode assemblies (MEA) were produced using the decal method.

Umicore provided catalysts with different iridium loadings and support materials. Their potential for full cell application was estimated using conductivity tests and scanning electron microscopy. This revealed a significant influence of the support material and its surface. Niobium showed promising results as a new support material.

For the evaluation of the electrochemical performance of the new catalysts and ionomers, a new gas diffusion electrode (GDE) and a twin test station for full cell test were built at HI ERN. The stability of the new catalysts was tested by using a scanning flow cell, online coupled to an ICP-MS (SFC-ICP-MS). The tests for activity and stability were extended to more application-oriented catalyst layers in the GDE setup. By this, it was shown that the Umicore catalysts provide sufficient activities and set benchmarks regarding stability for commercial catalysts

Based on this, the full-cell tests showed that the new catalysts with niobium support led to lower resistances within the catalyst layer due to their advantageous structure. As a result, it was possible to reduce the loading of the catalyst layers from  $2.0 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  to  $0.8 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  without any losses.

The 3M ionomers, which differed in their equivalent weight, were characterized as ionomer dispersion and as self-casted membranes. Using the 3M ionomer-based membranes in full cell tests, promising cell performances were achieved. However, explosive mixtures of 4 – 6 vol. %  $\text{H}_2$  in  $\text{O}_2$  were measured in gas permeation tests. In addition, the lack of mechanical stability of the membranes only allowed measurements at atmospheric pressure.

To evaluate the long-term stability, 500-hour stress tests with the catalysts ( $\text{Ir}/\text{NbO}_x$ ) and the reference system ( $\text{Ir}/\text{TiO}_2$ ) on Nafion™ 117 with loadings of 2,0 and 0,8  $\text{mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$  were conducted at IfES Hannover. As a result, no degradation of those MEA configurations was measured. The tests were supported by measurements of local potentials using a three-electrode reference electrode setup.

Overall, the project generated new insights into the necessary design for supported iridium catalysts to reduce iridium loadings further. Since the Umicore catalysts are characterized by a high degree of stability, it can be assumed that they also perform well in long-term operation at low electrode loadings.

#### 19. keywords

*PEM electrolysis, electrodes, membranes, tomography, degradation, stability*

#### 20. publisher

#### 21. price