

Duisburg, 31.03.2026

Verbundvorhaben H2Giga_QT_1.5: AlFaKat – Neuartige Katalysatoren für AEM-WE Membran-Elektroden-Einheiten;

Teilvorhaben „Anwendung, Charakterisierung und Vergleich von konventionell hergestellten und PVD-basierten AEM-WE Katalysatoren“ (ZBT)

Sachbericht zum Verwendungsnachweis - Teil I: Kurzbericht

| | |
|------------------------------------|---|
| Stand: | 31.12.2025 |
| Einreichungsdatum TIB (Teil I+II): | 31.03.2026 |
| Partnerin/Partner: | Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH |
| Autorinnen/Autoren: | Bastian Kaufman, Moritz Pilaski |
| Fördertitel: | Verbundvorhaben H2Giga QT1.5 AlFaKat |
| Laufzeit: | 01.04.2021 bis 31.12.2025 |
| Förderkennzeichen: | 03HY109A |
| Disclaimer: | Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren. |

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt



Finanziert von der
Europäischen Union
NextGenerationEU

Teil I – Kurzbericht

Vorwort des Verbundkoordinators

Im Verlauf der Projektlaufzeit konnten im Rahmen des H₂Giga-QT 1.5 „AlFaKat“ die geplanten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten kontinuierlich vorangetrieben und wesentliche Fortschritte erzielt werden. Zu Beginn des Projekts standen zunächst die jeweiligen spezifischen Fragestellungen der beteiligten Partner in den einzelnen Teilprojekten im Vordergrund. Auf dieser Grundlage konnten erste zentrale Erkenntnisse gewonnen und ein geeignetes Katalysatorsystem auf Basis von Nickel/Eisen als Ausgangspunkt für die PVD-Katalysatorbeschichtung identifiziert werden. Bereits in einer frühen Projektphase gelang es zudem, unter Verwendung eines Modellsubstrats erste erfolgreiche PVD-Pulverbeschichtungen durchzuführen und damit die grundsätzliche Realisierbarkeit des konzeptionellen Ansatzes des Verbundprojekts zu bestätigen.

Im weiteren Projektverlauf wurden die Arbeiten in allen Teilprojekten systematisch fortgeführt. Dabei standen insbesondere die Entwicklung und Herstellung nasschemisch synthetisierter Katalysatoren, die Konstruktion und Inbetriebnahme des Fallbeschichtungsdemonstrators für die PVD-Beschichtung sowie der Aufbau der AEM-WE-Testumgebung und die Herstellung entsprechender Membran-Elektroden-Einheiten im Fokus. Aufbauend auf diesen Arbeiten konnten im Projektverlauf erste Core-Shell-Katalysatoren sowohl mittels klassischer nasschemischer Synthese als auch mittels PVD hergestellt, weiter optimiert und erfolgreich in Membran-Elektroden-Einheiten integriert sowie in der AEM-Wasserelektrolyse untersucht werden.

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurden die entwickelten Katalysatorsysteme schrittweise weiter verbessert und unter realitätsnahen Bedingungen getestet. Hierzu wurden am ITMC weitere Katalysatoren nasschemisch hergestellt, bei KCS Europe neue Core-Shell-Katalysatoren im freien Fall im PVD-Beschichtungsdemonstrator erzeugt und diese anschließend am ZBT in Membran-Elektroden-Einheiten eingebunden und elektrochemisch charakterisiert. Im letzten Berichtszeitraum konnten darüber hinaus Langzeitversuche mit den von den Projektpartnern entwickelten Katalysatoren in der AEM-WE durchgeführt und die Lebensdauer der Materialien untersucht werden. Damit wurde ein wesentlicher Beitrag zur Bewertung der Eignung der entwickelten Katalysatoren für den langfristigen Einsatz in der AEM-Wasserelektrolyse geleistet.

Trotz wiederholter Verzögerungen, insbesondere bei der Planung und Inbetriebnahme der AEM-WE-Testumgebung im Arbeitspaket 3.1 infolge von Lieferverzögerungen zentraler Komponenten, konnten die Arbeiten insgesamt erfolgreich fortgeführt werden. Die Verzögerungen machten in Teilen eine Anpassung des zeitlichen Ablaufs sowie eine Verlängerung der Projektlaufzeit einzelner Partner erforderlich, beeinträchtigten jedoch den wissenschaftlich-technischen Gesamtfortschritt des Verbundprojekts nicht grundlegend. Die vorgesehenen Meilensteine konnten über weite Strecken erreicht werden, und die erzielten Ergebnisse belegen insgesamt den erfolgreichen Verlauf des Projekts. Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse bilden eine tragfähige Grundlage für die Bewertung und Weiterentwicklung innovativer Katalysatorsysteme und Beschichtungsverfahren für die AEM-Wasserelektrolyse.

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung sowie wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Im Rahmen des Verbundvorhabens QT1.5 AlFaKat war das Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT) hauptsächlich für die Einbringung neuartiger Katalysatormaterialien in Membran-Elektroden-Einheiten (engl. MEA) und ihrer ex-situ sowie elektrochemischer operando Charakterisierung verantwortlich. Über viele Jahre war das ZBT sowohl in Forschungsvorhaben wie auch Industrienaufträgen in die nasschemische Herstellung von Elektroden involviert. Insbesondere die Herstellung via Ultraschall-Sprüh-Beschichtungs-Einheit (USBE) stand dabei im Vordergrund. Insbesondere neuartige Materialien und Methoden wurden vor dem AlFaKat Vorhaben verstärkt untersucht. Im Rahmen dieses Vorhabens und noch weiterer Forschungsprojekte wurde die Untergruppe „AEM-Elektrolyse“ aufgesetzt, welche dann die vorher vorhandenen Kompetenzen auf die anionenaustauscher Membran Wasserelektrolyse (engl. AEM-WE) übertragen hat.

2. Ablauf des Vorhabens

Zwar kam es bei der Lieferung AEM-WE Testumgebung zu erheblichen Verzögerungen, diese konnten jedoch durch andere Testmöglichkeiten ausgeglichen werden und alle weitere Arbeitspakete erfolgreich abgeschlossen werden. Die Implementierung der Core-Shell-Partikel in MEA stellte sich während der Vorhabenslaufzeit als essentieller Baustein für die Nutzung in AEM-WE Zellen heraus und erforderte zusätzliche Versuche zur Optimierung der Zusammensetzungen. Die Angeschaffte AEM-WE Testumgebung konnte in Q1 2025 in Betrieb genommen werden und durch die kostenneutrale Verlängerung konnten in die geplanten Langzeit-Messung der entwickelten MEAs mit Core-Shell-Katalysatoren in der Testumgebung erfolgreich durchgeführt werden.

3. Wesentliche Ergebnisse

Im Verlauf des Vorhabens wurden verschiedene Katalysatormaterialien mittels nasschemischer Verfahren auf Substrate abgeschieden. Dabei wurde der Herstellungsprozess kontinuierlich weiterentwickelt und an die jeweiligen Eigenschaften der Katalysatoren angepasst. Ziel am ZBT war es, performante Elektroden mit PVD-Core-Shell-Partikeln herzustellen und diese anschließend über mehrere Stunden zu vermessen sowie elektrochemisch zu charakterisieren. In Abbildung 1 sind die Strom-Spannungs-Kennlinie und die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) der ersten MEAs dargestellt, bei denen auf der Anode ein im Rahmen des Vorhabens vom Projektpartner RWTH Aachen hergestellter Katalysator eingesetzt wurde. Dabei wurde das Projektziel von $> 0,5 \text{ A/cm}^2$ bei 1,8 V erreicht.

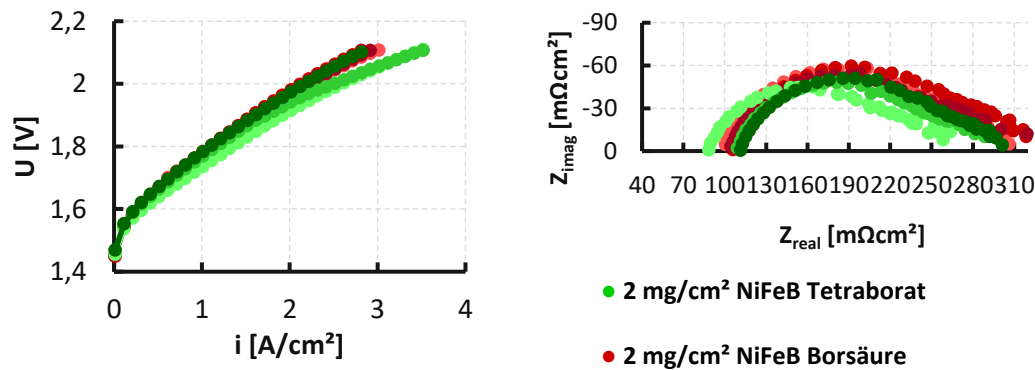


Abbildung 1: Strom-Spannungs-Kennlinien (a) und Nyquist-Diagramm (b) von EIS-Messungen bei 0,25 A/cm² von AEM-MEAs mit NiFeB Anoden Katalysatoren im Laborteststand. von AEM-MEAs mit NiFeB-LDH-Anodenkatalysator auf Bekeart 20FP3 mit variierender Beladung im AEM-WE Laborteststand mit 5cm² aktiver Fläche, Elektrolyt: 1 M KOH, Kathode: 0,2 mg/cm² Pt/C auf Freudenberg H23.

Es wurden MEAs mit NiFe-LDH unter Verwendung von Tetraborat (grün) bzw. Borsäure (rot) als Anodenkatalysator eingesetzt. Durch den Einsatz von Tetraborat konnten höhere Stromdichten bei gleicher Zellspannung erreicht werden als mit Borsäure. Beide MEA-Varianten liegen mit im Mittel 1,2 A/cm² (Tetraborat) bzw. 1,1 A/cm² (Borsäure) deutlich über dem gesetzten Projektziel von 0,5 A/cm² bei 1,8 V. Die EIS-Messungen unterstreichen die prinzipielle Vergleichbarkeit der beiden Syntheserouten, wobei bei den Tetraborat-MEAs eine größere Streuung beobachtet wurde. Dies kann auf eine weniger homogene Dispersion der Katalysatorpartikel hindeuten.

Über mehrere Iterationsschritte zur Herstellung homogener und performanterer Elektroden wurden Core-Shell-Anoden gefertigt, die die gesetzten Ziele erreichen. Hierbei wurde ein Optimum aus Beladung der Elektrode mit Core-Shell-Partikeln und Ionomer-Binder-Anteil in der Katalysatorschicht bestimmt. Trotz des geringen Anteils der PVD-beschichteten Trägermaterial mit aufgebrachtener Edelstahl-Komponente, konnten Anoden hergestellt und vermessen werden, welche die gesetzten Ziele erreichen (Abbildung 2).

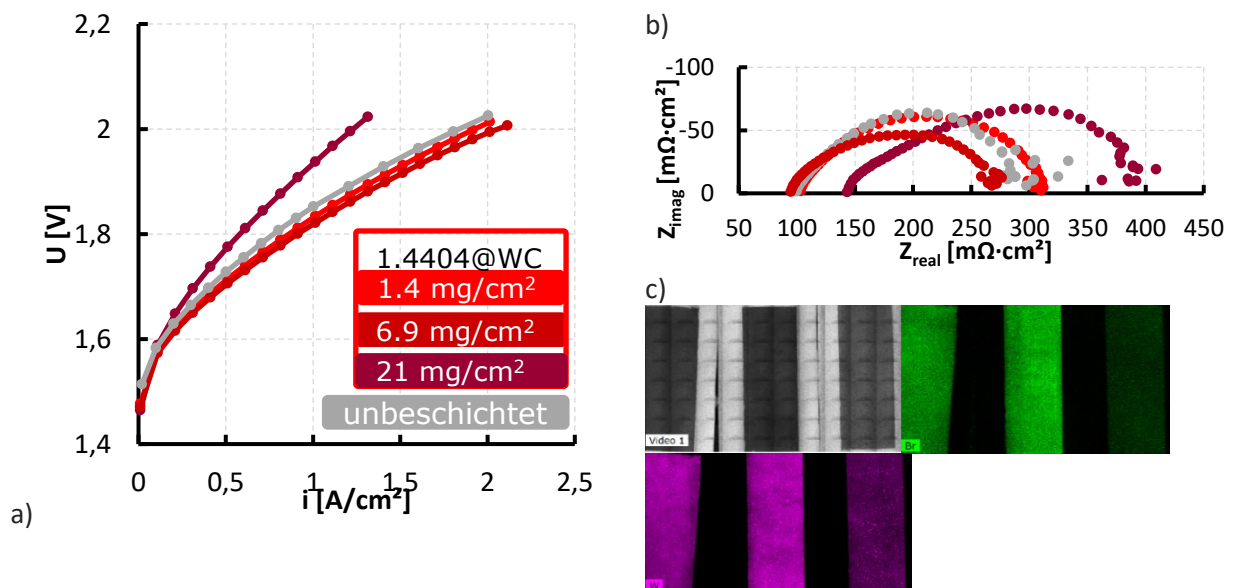


Abbildung 2: (a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von MEAs bestehend aus mit einer USBE beschichteten Anoden bestehend aus Core-Shell Partikeln ($2.5\ \mu\text{m}$) mit 1.4404 beschichtet auf Wolframcarbid aus der PVD-Fallreaktorsynthese $1.4\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (● signalrot), $6.9\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (● rot), $21.1\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (● dunkelrot) Beladung bzw. unbeschichtete Edelstahl PTL (● grau). Getestet in $5\ \text{cm}^2$ AEM-WE-MEAs bei 60°C und $1\ \text{M KOH}$. (b) Nyquist-Diagramm der Impedanzspektroskopie bei $0.2, 0.5, 1.0\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) XRF-Mapping-Ergebnisse der und Wolfram- bzw. Bromverteilung der Elektroden.

Die XRF-Mapping-Ergebnisse sind in Abbildung 2c dargestellt. Es zeigen sich gleichmäßige Verteilungen der Brom- und Wolfram-Komponenten, deren Signalintensität in Abhängigkeit von der anvisierten Beladung abnimmt (links $6,9\ \text{mg}/\text{cm}^2$; Mitte $21,1\ \text{mg}/\text{cm}^2$; rechts $1,4\ \text{mg}/\text{cm}^2$). In Abbildung 2a sind die Strom-Spannungsdichte-Kennlinien der MEAs in der AEM-WE dargestellt. Diese zeigen den Effekt der zuvor beschriebenen Optimierungen hinsichtlich der Variation an Katalysator-Flächenbeladung. Die höchsten Spannungen bei gleicher Stromdichte traten bei der am stärksten beladenen Probe ($21,1\ \text{mg}/\text{cm}^2$ Core-Shell-Partikel) auf. Dagegen wurden für die Elektroden mit $1,4\ \text{mg}/\text{cm}^2$ und $6,9\ \text{mg}/\text{cm}^2$ bessere Spannungen als bei der unbeschichteten PTL gemessen. Das Beladungsoptimum liegt hier bei $6,9\ \text{mg}/\text{cm}^2$; diese MEAs erreichen $2,1\ \text{A}/\text{cm}^2$ bei $2\ \text{V}$. Unter Berücksichtigung der EIS-Ergebnisse in Form der Nyquist-Diagramme (Abbildung 2b) lassen sich die Unterschiede auf die Blockade vom aktiven Bereichen durch zu dichte/dicke Katalysatorschichten zurückführen. Die Elektrode mit der höchsten Beladung ($21,1\ \text{mg}/\text{cm}^2$) zeigt einen Schnittpunkt mit der x-Achse (HFR), der um etwa $50\ \%$ höher liegt als bei den anderen Proben. Aus der Größe des Halbkreises bzw. dem Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} lässt sich zudem auf die katalytischen Eigenschaften schließen. Die Anode mit der höchsten Beladung weist den größten R_{ct} auf, was auf eine geringere katalytische Aktivität hindeutet und sogar schlechter ist als bei der unbeschichteten Edelstahl-PTL. Offenbar wird hier mehr aktive Fläche der PTL durch Partikel bedeckt, als durch zusätzliche zugängliche aktive Zentren kompensiert werden kann. Die MEA mit der geringsten Beladung unterscheidet sich dagegen nur geringfügig von der unbeschichteten PTL, während für die mittlere Beladung ein verringerter R_{ct} gegenüber der PTL beobachtet wurde. Dies dürfte die Ursache für die bessere Leistung bei dieser Beladung sein und unterstreicht die Notwendigkeit, für jede PVD-Beladung der Partikel ein geeignetes Partikel-Beladungsoptimum zu identifizieren.

Zum Abschluss des Vorhabens konnten Langzeitmessungen in der aufgebauten, größeren Testumgebung durchgeführt werden. Zur Vergleichbarkeit mit den vorherigen Messungen wurden auch hier $5\ \text{cm}^2$ -MEAs eingesetzt. Zusätzlich musste bei diesen Messungen eine andere AEM verwendet werden, da sich die zuvor im Laborteststand eingesetzten AEMs unter den gegebenen Bedingungen über die Messdauer als nicht ausreichend stabil erwiesen haben. In Abbildung 3 ist eine Messung einer MEA mit 1.4404-beschichteten Wolframcarbid-Partikeln als Anode dargestellt. In dieser MEA kam sowohl an der Anode als auch an der Kathode Nickelvlies als PTL zum Einsatz, da es sich als weniger korrosionsanfällig als Edelstahl erwiesen hat.

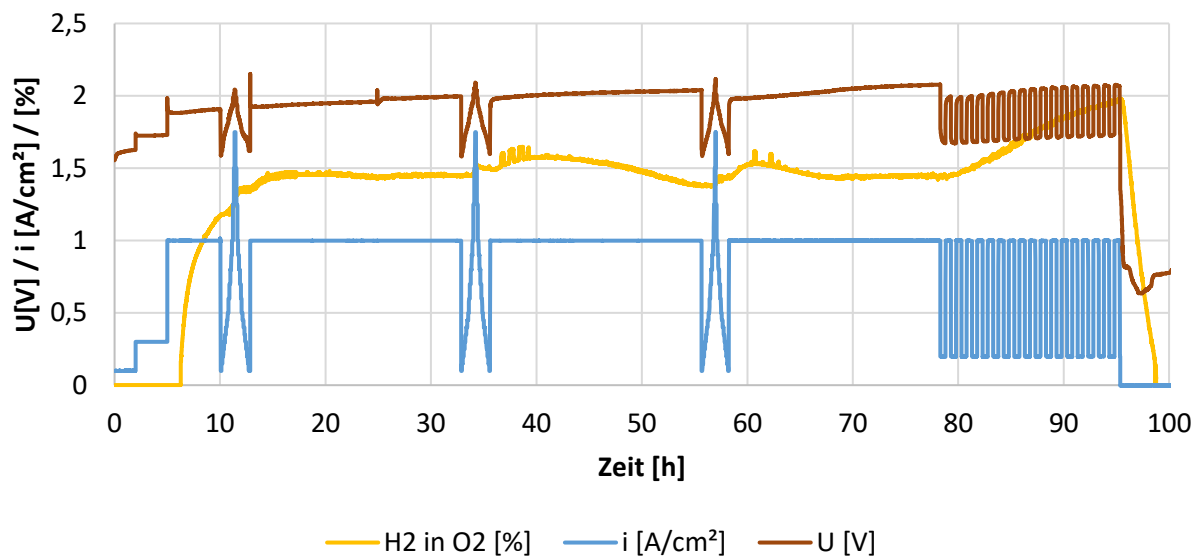


Abbildung 3: Zeitlicher Verlauf von Stromdichte, Spannung und Wasserstoffanteil im Sauerstoff einer MEA-Messung mit 1.4404@WC als Anode. Kathoden Katalysator Pt/C, PTL beidseitig Bekaert Currento 80/500, Membran Versogen PiperION 60 μ m, 60°C, 1 M KOH 50 ml/min.

Diese MEA konnte bis zum zyklischen Stressor betrieben werden. Nach knapp 100 Stunden trat jedoch eine erhöhte Wasserstoffkonzentration von etwa 2 % im Sauerstoffstrom auf, sodass der Versuch aus Sicherheitsgründen beendet wurde. Die erhöhte Wasserstoffkonzentration kann auf eine Degradation der Membran hindeuten, sie kann aber auch durch längere Betriebsabschnitte bei niedriger Stromdichte begünstigt werden: Die durch die Membran diffundierende Wasserstoffmenge ist näherungsweise unabhängig vom Betriebspunkt, während die gebildete Sauerstoffmenge bei höheren Stromdichten steigt und den Wasserstoff an der Anode stärker verdünnt. Die Core-Shell-MEA zeigt insgesamt eine hohe elektrochemische Leistungsfähigkeit. In der ersten Strom-Spannungs-Kennlinie wurden Stromdichten von 0,5 A/cm² bei 1,8 V erreicht. Impedanzspektroskopische Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Leistungssteigerung maßgeblich auf verbesserte katalytische Eigenschaften zurückzuführen ist, erkennbar an einem reduzierten Ladungsdurchtrittswiderstand. Damit erfüllt die Core-Shell-Probe das gesetzte Leistungsziel. Im weiteren Messverlauf nahm die Zellspannung jedoch merklich zu, was auf fortschreitende Degradation hindeutet. Als mögliche Ursache wird ein Austrag der Katalysatorpartikel während des Betriebs diskutiert. Ob dieser Effekt primär auf die hohe Partikeldichte, unzureichende Partikelbindung oder einen Binderabbau zurückzuführen ist, konnte auf Basis der vorliegenden Daten nicht eindeutig geklärt werden.

4. Zusammenarbeit mit anderen (Forschungs-)Einrichtungen

Über die Projektlaufzeit fanden verschiedene Austauschformate zur Identifizierung von Synergien statt. Insbesondere mit den Partnern von PrometH2eus fand ein ausgiebiger Austausch zu Katalysatormaterialien statt, die im Anschluss an H2Giga vertieft wird. Hierbei steht die Übertragung von AWE-Katalysatoren auf die AEM-WE und die Übertragung des Core-Shell-Ansatzes auf andere Anwendungsbereiche im Vordergrund.

Duisburg, 31.03.2026

Verbundvorhaben H2Giga_QT_1.5: AlFaKat – Neuartige Katalysatoren für AEM-WE Membran-Elektroden-Einheiten;

Teilvorhaben „Anwendung, Charakterisierung und Vergleich von konventionell hergestellten und PVD-basierten AEM-WE Katalysatoren“ (ZBT)

Sachbericht zum Verwendungsnachweis - Teil II: Eingehende Darstellung

| | |
|------------------------------------|---|
| Stand: | 31.12.2025 |
| Einreichungsdatum TIB (Teil I+II): | 31.03.2026 |
| Partnerin/Partner: | Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH |
| Autorinnen/Autoren: | Bastian Kaufmann, Moritz Pilaski |
| Fördertitel: | Verbundvorhaben H2Giga QT1.5 AlFaKat |
| Laufzeit: | 01.04.2021 bis 31.12.2025 |
| Förderkennzeichen: | 03HY109A |
| Disclaimer: | Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren. |

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt



Finanziert von der
Europäischen Union
NextGenerationEU

Teil II. Eingehende Darstellung (wird veröffentlicht)

1. Eingehende Darstellung der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse

AP 2.6 Optimierung der PVD-Katalysator Beschichtung der Core-Shell Katalysatoren

Basierend auf den Erkenntnissen der Versuche der Kooperationspartner an der RWTH Aachen hinsichtlich möglicher Katalysatorzusammensetzungen, werden in diesem Arbeitspaket Trägermaterialien mit der PVD-Fallbeschichtungsanlage mit entsprechenden Aktivkomponenten beschichtet. Als Trägermaterial hatte sich in den Vorversuchen bei der RWTH Aachen und KCS Europe Wolframcarbide (WC) als geeignetes Material erwiesen, da es zum einen positive Einflüsse auf die katalytische Aktivität hat und zum anderen durch gute Rieseigenschaften für die Zuführung zum Fallbeschichtungsreaktor auszeichnet.

Nach einigen Vorversuchen mit anderen Metallen, wurde ein Edelmetalltarget für die Pulverbeschichtung bei KCS Europe angefertigt und Pulver in mehreren Durchgängen beschichtet. Diese Materialien wurden zunächst analysiert bevor der Einsatz in der AEM-WE untersucht wird. Im Rahmen der Analyse der Core-Shell Partikeln aus der PVD-Fallsynthese wurden TEM/EDX-Aufnahmen der hergestellten Partikeln durchgeführt. Hierbei ist insbesondere die Beschichtung der Partikel mit Aktivmaterial relevant. In Abbildung 1 sind die TEM/EDX-Ergebnisse von Wolframcarbide-Partikeln mit Edelmetallbeschichtung nach fünffacher Beschichtung dargestellt. Im EDX-Mapping sind neben den Wolfram-Signalen des Trägermaterials auch fein verteilte Nickel, Eisen und Chrom-Spezies über die Partikel zu erkennen. Somit ist die erfolgreiche Beschichtung von Partikel mit Aktivkomponenten aus dem Fallreaktor erfolgt. Die genaue Beladung der Partikel wurde zusätzlich nach einem Aufschluss mittels optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) ermittelt. Es konnten 125 ± 3 ppm Eisen, 36 ± 2 ppm Chrom und 35 ± 1 ppm Nickel nachgewiesen werden. Das elementare Verhältnis entspricht dem verwendeten Target der PVD-Beschichtung.

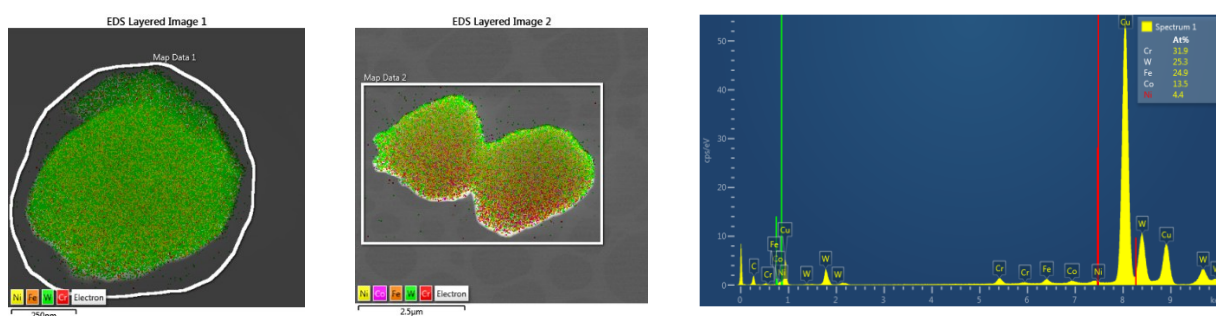


Abbildung 1: TEM/EDX Aufnahmen von 1.4404@WC aus dem PVD-Fallreaktor und das entsprechende Spektrum.

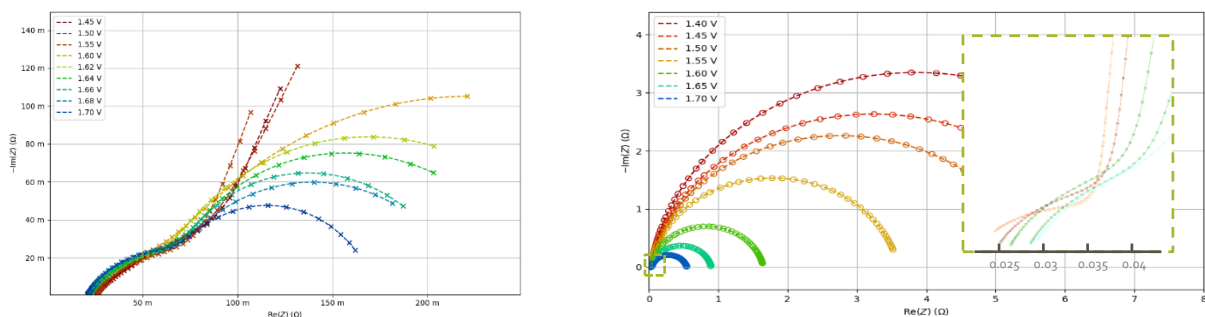
Neben der physikalisch vorhandenen Oberfläche von aktiv Material ist die elektrochemisch vorhandene Oberfläche von großem Interesse. Zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche wurden verschiedene etablierte Ansätze bewertet. Diese erfolgen typischerweise in RDE-Aufbauten und sind nur eingeschränkt auf MEAs übertragbar. Die elektrochemisch aktive Oberfläche in der MEA ist die Größe,

welche durch die Core-Shell Partikel insbesondere erhöht werden soll, weswegen Untersuchungen durchgeführt wurden, diese zu bestimmen. Jeon u.A. schlagen vor über elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS) die OER-Adsorptionskapazität zu bestimmen und über diese die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) zu bestimmen¹. Diese Überlegungen wurden mit einer entwickelten integrierten Referenzelektrode (iRE) kombiniert und in Q4 2024 erstmals erprobt. Die iRE ermöglichte eine Aufschlüsselung der Elektrodenpotenziale innerhalb der MEA und erweiterte damit diagnostische Methoden, die üblicherweise im RDE-Setup eingesetzt werden. Dies erlaubt es, Methoden welche normalerweise nur in RDE-Experimenten durchgeführt werden können, auch für die Elektroden innerhalb der MEA zu verwenden. In Abbildung 2 sind das Schema der iRE, sowie das angenommene elektrische Ersatzschaltbild für die Anode abgebildet.



Abbildung 2: Schematische Abbildung der iRE innerhalb der MEA und das angenommene Ersatzschaltbild.

Zur Bestimmung der ECSA wird die Adsorptionskapazität C_a über EIS-Messungen gefittet. Dafür werden die Messungen im Bereich von 1.45 V bis 1.7 V durchgeführt und die Ergebnisse sind in Form von Nyquist-Diagrammen in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt. Die sich einstellende Impedanz weist dann für jedes angelegte Potenzial zwei charakteristische Halbkreise auf. Dabei ist der Halbkreis der mit C_a in Verbindung gebracht werden kann links (höhere Frequenzen) im Nyquist-Diagramm (Abbildung 3) zu erkennen. Dieser Halbkreis ist unabhängig vom Potenzial. Der zweite Halbkreis ist abhängig von der elektrochemischen Reaktion und dem damit einhergehenden Widerstand R_{ct} , welcher mit höherem Potenzial sinkt. So lässt sich C_a und damit die ECSA eindeutig bestimmen. In einer ersten Versuchsreihe wurden Messungen mit reinem Nickelvlies (Abbildung 3a) und Edelstahl auf Wolframcarbid (1.4404@WC) Partikel aus der PVD-Fallsynthese aufgetragen (Abbildung 3b) als Anode durchgeführt.



¹Sun Seo Jeon, Phil Woong Kang, Malte Klingenhof, Hyunjoo Lee, Fabio Dionigi, and Peter Strasser; *ACS Catalysis* **2023** 13 (2), 1186-1196; DOI:10.1021/acscatal.2c04452

Abbildung 3: Nyquist-Diagramm der gefitteten EIS-Daten bei variierendem Potenzial für Nickelvlies (links) und 1.4404@WC Partikel (rechts) als Anodenkatalysator.

Für die Anode aus reinem Nickelvlies wurde eine Adsorptionskapazität von 30.16 mF (σ : 4.25 mF) und für die Anode mit den Partikeln aus der Fallsynthese eine Kapazität von 0.72 mF (σ : 0.29 mF) berechnet. Nimmt man für die aktive Spezies eine spezifische Kapazität von 0.3 mF·cm⁻² (s. Publikation) an, ergibt sich eine elektrochemisch aktive Fläche von 100 cm² bzw. 2.41 cm².

AP 3.1 Planung und Inbetriebnahme einer Testumgebung für die AEM-WE

Als Basis für die Auslegung der AEM-WE Testanlage wurden zunächst alle relevanten Prozessparameter für einen sicheren Betrieb definiert. Diese umfassen die Betriebstemperatur (50 – 80 °C), den Betriebsdruck (8 bar), die verwendeten Medien (bis zu 10%ige KOH-Lösung), die Strom-/Spannungsversorgung von bis zu 120 A bei maximal 2.5 V für den Elektrolyse- und automatisierten Messbetrieb sowie die entsprechenden Sicherheitseinrichtungen zum automatischen und sicheren Abschalten der Anlage in einem Störfall. Der Aufbau der Testumgebung und die Programmierung der Software wurde an die Firma LEANCAT vergeben. Die Komponenten wurden vorher seitens des ZBTs evaluiert, bestellt und dann zu LEANCAT geliefert.



Abbildung 4: CAD-Zeichnungen des Konstruktionsentwurfes und erster Aufbau des AEM-WE-Teststands.

Nach vielen Verzögerungen durch Lieferschwierigkeiten wurde der Teststand in Q4 2024 ausgeliefert und in Q1 2025 in Betrieb genommen. Durch ein vorhergehendes Projekt (Direkt-AEMWE, INNO-KOM, 49VF200046) stand in der Zwischenzeit am ZBT nach dessen Auslaufen (Juli 2023) ein ähnlicher Testaufbau für AEM-WE Versuche mit einer Fläche von 25 cm² zur Verfügung. Außerdem lag noch ein kleinerer Laboraufbau vor, welche vor allem kurze Messungen und damit ein hohes Iterationsvolumen ermöglichte.

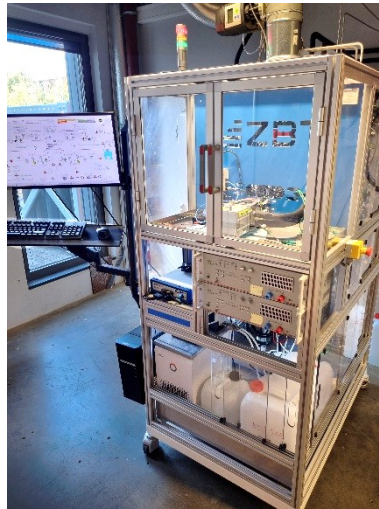


Abbildung 5: Testumgebung für AEM-MEA Langzeitversuche.

Beginnend mit dem Jahr 2025 konnte die vorgesehene Testumgebung in Betrieb genommen werden. Die elektrochemische Testsequenz wurde auf Basis der Literatur und vorliegender Erfahrung am ZBT entwickelt und mittels eines Python-Skripts implementiert. Über dieses Skript wird die Testumgebung angesteuert und es können verschiedene Betriebspunkte eingestellt werden. Die Testsequenz kombiniert dabei Charakterisierungsabschnitte (Strom-Spannungs-Kennlinien, Elektrochemische Impedanzspektroskopie), längere Haltephasen, sowie einen zyklischen Stressor, um erste Degradationseffekte gezielt zu induzieren.

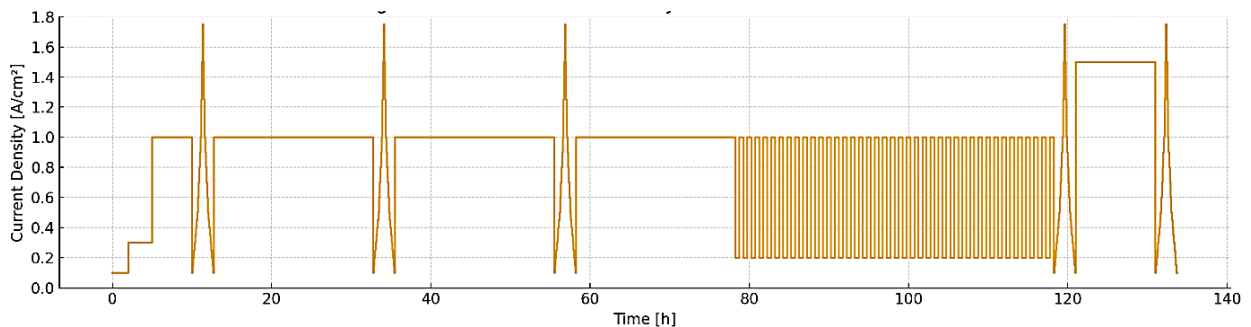


Abbildung 6: Exemplarische Langzeit Testsequenz für die AEM-WE Versuche.

AP 3.2 Fertigung von AEM-MEAs mit konventionell hergestellten Katalysatoren und ihrer Charakterisierung in der AEM-WE

In diesem Arbeitspaket werden die Versuchsergebnisse verschiedener AEM-MEAs vorgestellt. Dabei handelt es sich hier explizit um Materialien, welche nicht mit dem PVD-Verfahren hergestellt wurden und so als Referenzmaterial erhalten. Anhand der Arbeiten in diesem Arbeitspaket lassen sich auch die Entwicklungen der MEA-Herstellung, Parameterauswahl der Charakterisierung und die Optimierung der Rahmenbedingungen über die gesamte Projektlaufzeit nachvollziehbar dargestellt. Über die lange Versuchslaufzeit haben sich Materialien und Bedingungen durchweg verändert, wobei im Projektzeitraum am ZBT mehrere hundert MEAs in der AEM-WE untersucht wurden. Auch wenn nicht alle dieser

Messungen unmittelbar diesem Vorhaben zuzuordnen sind, prägen sie die laufende Komponenten- und Prozessoptimierung am ZBT und der Tätigkeiten dieses Projektes. Im Folgenden wird ein Ausschnitt der zentralen Zwischenschritte dargestellt. Die wichtigsten Versuchsbedingungen, sowie Materialien sind am Ende dieses Arbeitspaket aufgeführt und werden für die entsprechenden Messungen diskutiert.

Zunächst wurden AEM-MEAs mit zu Beginn des Projektes verfügbaren edelmetallfreien und -haltigen Katalysatorschichten hergestellt und hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften verglichen. Die eingesetzten Materialien waren alle kommerziell zu erhalten und wurden auf Grundlage einer Literaturrecherche ausgewählt. Mit diesen Materialien wurden stabile Dispersionen hergestellt und mittels Ultraschallsprühbeschichtungsgerät auf geeignete Substrate aufgetragen. Es wurden jeweils drei MEAs pro Katalysatorsystem hergestellt und die Untersuchung in der AEM-WE in einem bereits vorhanden Laborteststand durchgeführt. In Abbildung 7 sind die gemittelten Polarisationskurven und das zugehörige Nyquist-Diagramm der Impedanzen der edelmetallfreien (grün), -haltigen (blau) bzw. hybriden (orange) MEAs dargestellt.

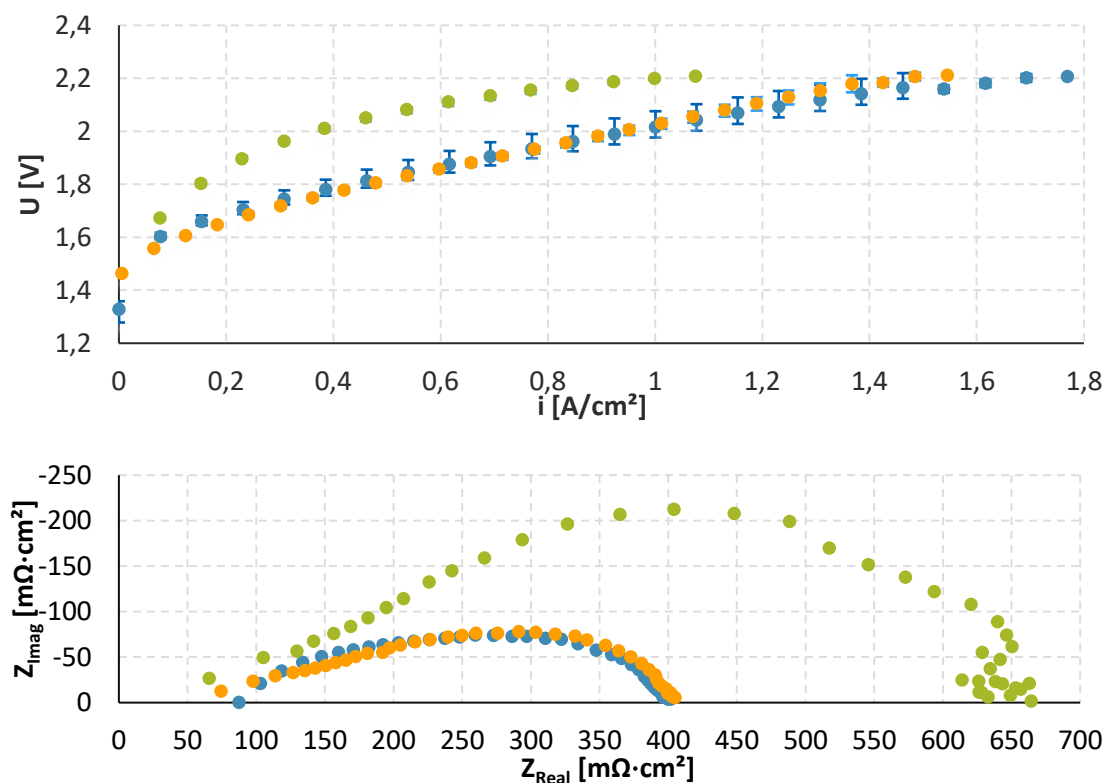


Abbildung 7: Ergebnisse der Versuche AEM-WE Versuche mit IrOx:Pt/C (●Blau), NiFe₂O₄:NiFeCo (●grün), NiFe₂O₄:Pt/C (●orange). (a) Strom-Spannungs-Kennlinie; (b) Nyquist-Plot bei 0,5 A/cm² der durchgeführten elektrochemischen Impedanzspektroskopie Versuche. Versuchstemperatur: 60 °C bei atm Druck, Elektrolyt: 1 M KOH 4,2 ml/min.

Schon bei dieser Versuchsreihe ist deutlich geworden, dass sich bei MEA-Optimierung nicht nur auf eine Komponente konzentriert werden kann. Es lässt sich feststellen, dass edelmetallfreie Kathoden, also die Wasserstoffbildungselektrode, einen erheblichen Einfluss auf die Performance der MEA hat. Zwar wird immer erwähnt, dass die Sauerstoffbildungsreaktion die limitierende Reaktion ist, jedoch bedeutet das nicht, dass die Kathode keinen erheblichen Einfluss hat. Basierend auf diesen Messungen sind alle

weiteren Versuche mit Kathoden durchgeführt worden, bei welchen Platin auf Kohlenstoff (Pt/C) als aktive Spezies zum Einsatz kommt. Ein weiterer Vorteil dieser Auswahl ist, dass sich platinbasierte Elektroden sehr reproduzierbar in größeren Mengen herstellen lassen. Das bietet eine optimale Grundlage für die Optimierung der Herstellung der Anode.

In weiteren Versuchen wurden verschiedene Membranmaterialien eingesetzt und hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die MEA-Performance untersucht. Die Ergebnisse der eingesetzten MEA bzw. deren Strom-Spannungs-Kennlinien und EIS-Messungen sind in Abbildung 8 dargestellt. Es wurden Membranen mit 30 und 50 μm Dicke eingesetzt. Die höchsten Stromdichten konnten (zum Zeitpunkt des Versuchs) mit Dioxide Materials Sustainion X37 mit 50 μm über die Versuchsdauer von ca. 1 h erzielt werden.

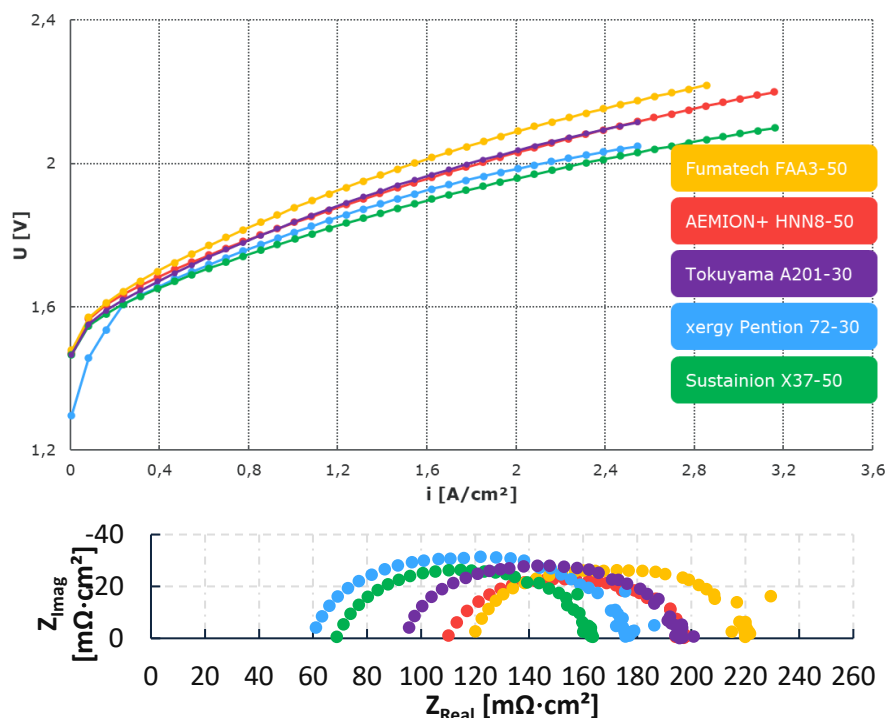


Abbildung 8: Ergebnisse der Versuche AEM-WE Versuche mit verschiedenen AEM-Membranmaterialien. (a) Strom-Spannungs-Diagramm; (b) Nyquist-Plot bei $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ der durchgeführten elektrochemischen Impedanzspektroskopie Versuche. PTL Anode und Anoden-Katalysator: Bekeart Edelstahlvlies 20FP3; Kathoden Katalysator: Pt/C $0,2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ auf Freudenberg H23; Versuchstemperatur: $60 \text{ }^\circ\text{C}$ bei atm Druck, Elektrolyt: 1 M KOH $4,2 \text{ ml}/\text{min}$.

Die aufgenommenen Strom-Spannungskennlinien zeigen deutliche Unterschiede in der elektrochemischen Performance der untersuchten AEM-Membranen im Betrieb der AEM-Wasserelektrolyse. Über den gesamten betrachteten Stromdichtebereich steigt die Zellspannung für alle Membranen erwartungsgemäß mit zunehmender Stromdichte an. Dabei weist die Dioxide Materials Sustainion X37-50 über weite Teile des Messbereichs die niedrigsten Zellspannungen auf und zeigt damit die beste elektrochemische Leistungsfähigkeit unter den untersuchten Proben. Eine ebenfalls gute Performance zeigt die xergy Pention 72-30, die im mittleren und hohen Stromdichtebereich nur geringfügig über der Sustainion-Membran liegt. Die Tokuyama A201-30 befindet sich im Mittelfeld und zeigt höhere Spannungen als die beiden besten Membranen, jedoch noch ein insgesamt stabiles Verhalten. Demgegenüber weisen AEMION+ HNN8-50 und insbesondere Fumatech FAA3-50 über den

gesamten Stromdichtebereich höhere Zellspannungen auf, was auf größere Verluste im Zellbetrieb hindeutet. Besonders bei hohen Stromdichten wird dieser Unterschied deutlich, sodass sich die Membranen hinsichtlich ihrer Eignung für einen energieeffizienten Betrieb klar unterscheiden lassen. Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen insbesondere Dioxide Materials Sustainion X37-50 und xergy Pention 72-30 für den Einsatz in der AEM-Wasserelektrolyse vorteilhaft sind, da sie auch bei erhöhten Stromdichten vergleichsweise niedrige Zellspannungen ermöglichen.

Aus dem Nyquist-Plot der elektrochemischen Impedanzspektroskopischen Untersuchungen (EIS) sind verschiedene Erkenntnisse zu erhalten. Der Hochfrequenzwiderstand (HFR), der aus dem linken Schnittpunkt der Kurven mit der Realachse abgeleitet wird, ist bei xergy Pention 72-30 mit etwa $60 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$ am geringsten, gefolgt von Sustainion X37-50 mit rund $70 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$. Höhere HFR-Werte zeigen Tokuyama A201-30 mit etwa $95 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$, IONOMR AEMION+ HNN8-50 mit ungefähr $110 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$ sowie Fumatech FAA3-50 mit rund $120 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$. Dies ist ein entscheidende Messgröße hinsichtlich der Leistungsfähigkeit Membran, da der Hochfrequenzwiderstand (HFR) zum Großteil von der Membran dominiert wird und alle ionischen wie elektrischen Leitfähigkeitsprozesse der MEA beschreibt.

Auch wenn Sustainion X37-50 und xergy Pention 72-30, die besten Leistungsfähigkeiten hinsichtlich der Membranleitfähigkeit zeigte, wurden die meisten folgenden Versuche über kurze Versuchslaufzeiten zur Materialcharakterisierung mit Fumatech FAA3-50 und IONOMR AEMION durchgeführt, da diese Membranen zu Beginn des Projektes ein gutes Preis-/Leistungsverhältnis besaßen und gut verfügbar waren. Gegen Ende des Vorhabens wurde auf die Membranen der Firma Versogen gewechselt, da diese hohe Leitfähigkeit und gute Langzeitstabilität aufweisen.

Zur Identifizierung der optimalen Versuchsbedingungen wurden Strom-Spannungs-Kennlinien bei jeweils drei unterschiedlichen Temperaturen, Flussfeldern, Elektrolytflussgeschwindigkeiten und Elektrolytkonzentrationen durchgeführt mit AEM-WE MEAs gemessen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 9 aufgeführt.

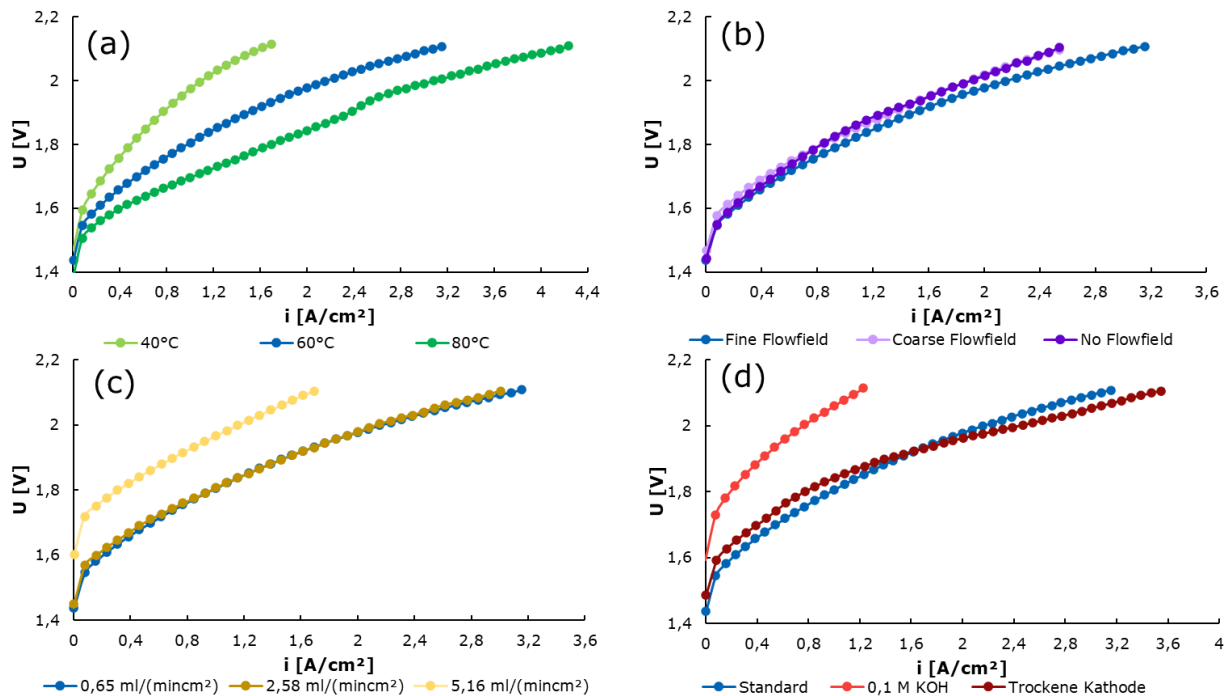


Abbildung 9: Strom-Spannungs-Kennlinien der Versuche AEM-WE Versuche bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen: Anoden Katalysator und PTL Bekeart Edelstahlvlies 20FP3; Membran: Ionomr AEMION+ HNN8-50; Kathoden Katalysator: Pt/C 0,214 mg/cm² auf Freudenberg H23;

Bei der Temperaturvariation kann mit steigender Temperatur eine geringe Spannung bei gleicher Stromdichte gemessen werden. Dabei zeigte sich mit steigender Temperatur eine reduzierte Zellspannung, wobei jede Membran unterschiedliche maximale Temperaturen für den Betrieb vorgibt und bei höheren Temperaturen auch Degradationseffekte diese Messungen beeinflusst haben können. Bei der Variation des Flussfeldes wurden ein sehr feines Flussfeld (Fine Flowfield), welches auch in Brennstoffzellen eingesetzt wird, eine Platte ohne Flussfeld und ein grobes Flussfeld mit 1x1 mm Kanal/Stepgeometrie eingesetzt. Die besten Leistungen konnten hierbei mit dem feinen Flussfeld insbesondere bei hohen Stromdichten beobachtet werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass für das grobe Flussfeld bzw. den Betrieb ohne Flussfeld angepasste Volumenströme erforderlich sind. Weitere Geometrievarianten wurden als Optimierungsoption identifiziert. Für das feine Flussfeld wurde bereits eine Variation der Elektrolytdurchströmung durchgeführt (9c). Hierbei ist kein Unterschied zwischen kleinem und mittlerem Fluss (0,65 ml/(min·cm²) und 2,58 ml/(min·cm²)) zu beobachten während bei größerem Fluss eine schlechtere Leistung zu messen war. In einer vierten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Elektrolytkonzentration bzw. einem trockenen Betrieb auf der Kathodenseite untersucht. Wird statt 1 mol/L nur 0.1 mol/L KOH als Elektrolytkonzentration verwendet, steigt die benötigte Spannung zur Erreichung der gleichen Stromdichte deutlich an. Dahingegen kann insbesondere bei hohen Stromdichten der Betriebszustand mit trockener Kathode zu einer Verbesserung der Leistungsfähigkeit führen.

Als erste Versuchsreihe von im Projekt synthetisierten Katalysatoren wurden verschiedene Anoden-Katalysatoren in der MEA eingesetzt und in AEM-WE Versuchen untersucht. Strom-Spannungs-Kennlinien und EIS-Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 10 dargestellt.

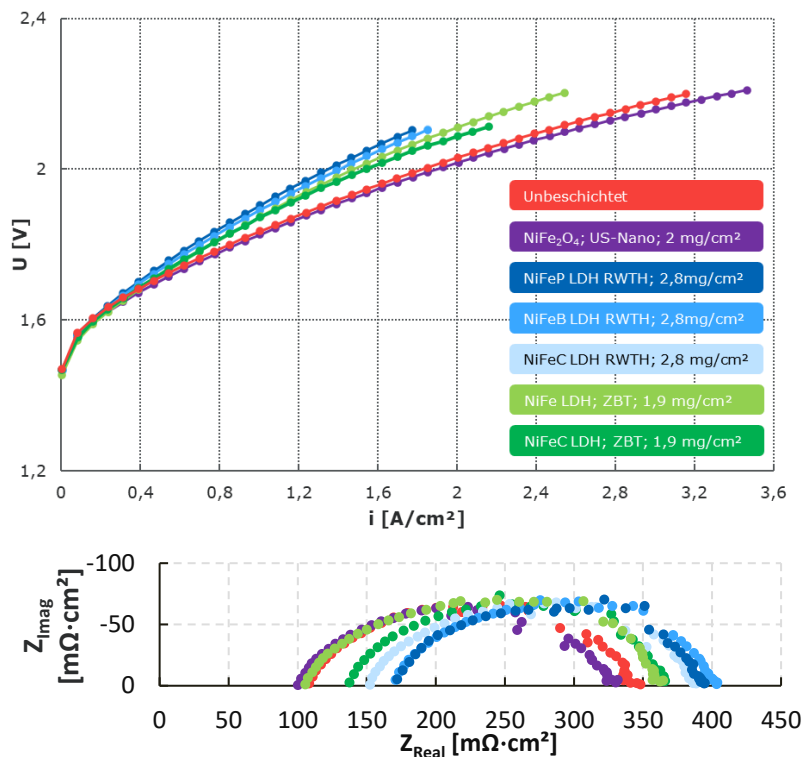


Abbildung 10: Ergebnisse der Versuche AEM-WE Versuche mit verschiedenen Anoden-Katalysatoren. (a) Strom-Spannungs-Diagramm; (b) Nyquist-Plot der durchgeführten elektrochemischen Impedanzspektroskopie Versuche. PTL Anode: Bekeart Edelstahlvlies 20FP3; Membran: Ionomr AEMION+ HNN8-50; Kathoden Katalysator: Pt/C 0,26 mg/cm² auf Freudenberg H23; Versuchstemperatur: 60 °C bei atm Druck, Elektrolyt: 1 M KOH 4,2 ml/min.

Es wurden geschichtete Doppelhydroxide aus verschiedenen Herstellungsarten, ein kommerzieller NiFe₂O₄-Katalysator und unbeschichtetes Edelstahl-Vlies (NiFe-Legierung) eingesetzt. Die besten Ergebnisse mit den niedrigsten Spannungen bei gleicher Stromstärke lieferte der kommerzielle NiFe₂O₄-Katalysator und das unbeschichtete Edstahlgewebe. Die eingesetzten LDH-Materialien konnten nicht diese Leistungen erreichen. Insbesondere die Anbindung zwischen Membran, Katalysator und PTL erscheint hierbei ein limitierender Faktor zu sein. Diese Annahme lässt sich durch die EIS-Messungen aufstellen, da in der Nyquist-Darstellung die Differenz der Achsenabschnitte der realen Z'-Achsen schnittpunkte für die LDH-Katalysatoren größer sind als für die übrigen Materialien. Insbesondere dürfte dies durch eine zu geringe spez. Katalysatoroberfläche bzw. zu große Partikel verursacht werden. Hierbei sticht jedoch der NiFe-LDH-Katalysator (hellgrün) aus ZBT-Herstellung heraus, da er eine ähnlich gute Anbindung zeigt. Die MEA mit diesem Katalysator zeigt jedoch keine entsprechende Leistungsfähigkeit und zeigt im Nyquist-Plot einen größeren Halbkreis, was auf höhere Ladungstransferwiderstände hindeutet. Diese Ergebnisse legen nahe, dass der Einsatz eines Nickel-Eisen-basierten Katalysators zielführend ist und LDH-Materialien eine gute Aktivität in der AEM-WE zeigen können, hierbei jedoch Anbindung, Beladung und Partikelgröße entscheidende Parameter sind, um eine gute MEA zusammen zu setzen.

Auf Basis der ersten LDH-Herstellung, wurden beim Verbundpartner RWTH Anpassungen an der Herstellung der Synthese mittels konventionellen Herstellungsverfahren vorgenommen. Durch Zugabe von Bor-haltigen Ionen zur LDH-Synthese konnten verschiedene NiFeB-OER Katalysatoren von den Verbundpartnern der RWTH hergestellt werden. Dieser wurde in Dispersionen überführt und mit unterschiedlicher Beladung auf Edelstahl Substrate mittels Ultraschallsprühverfahren aufgetragen. Für die Charakterisierung diese Elektroden dann am ZBT AEM-WE Laborteststand mit einer Zellgeometrie von 5 cm² getestet und charakterisiert. In der nachstehenden Abbildung 11 sind die Strom-Spannungskennlinien, sowie die elektrochemischen Impedanz Messungen dieser MEAs mit unterschiedlichen Bor-Quellen dargestellt.

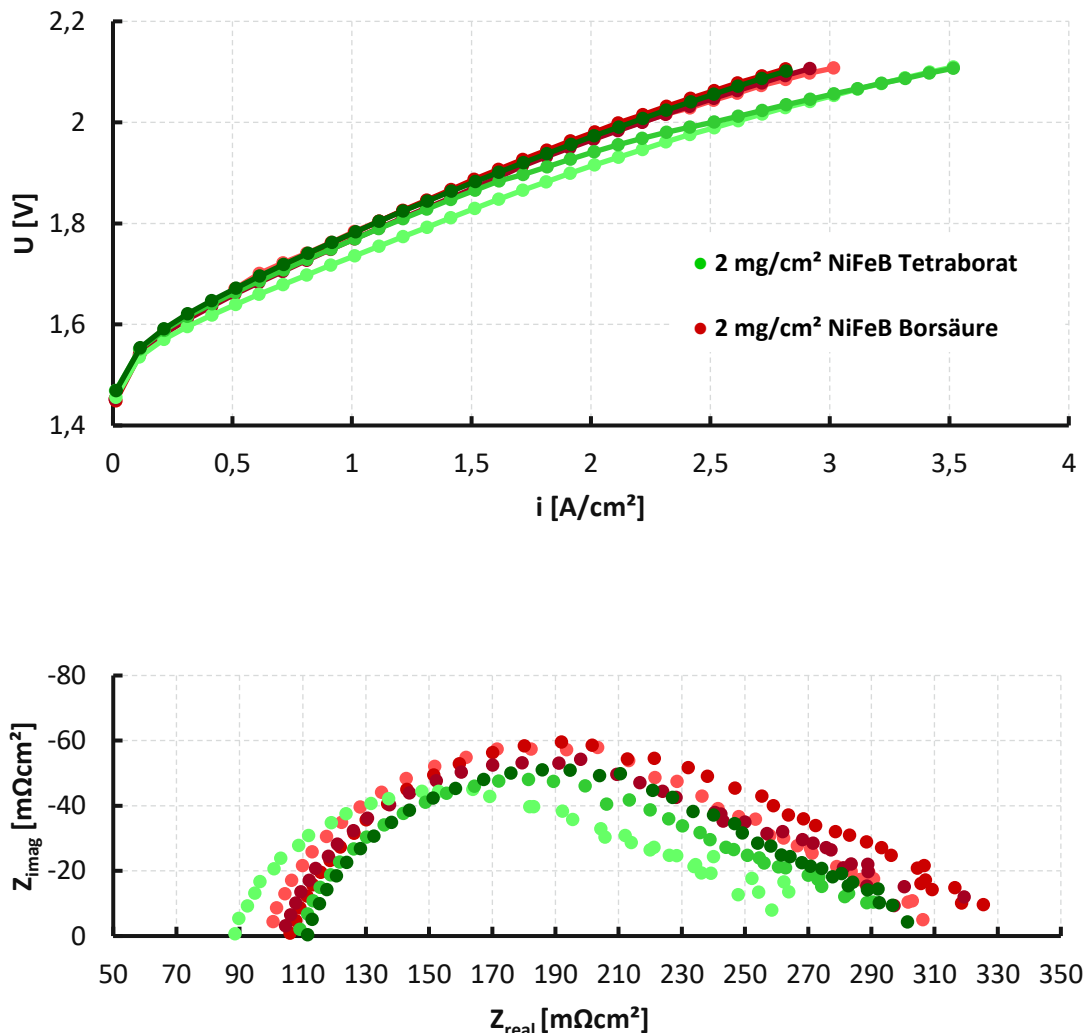


Abbildung 11: Strom-Spannungskennlinien (a) und Nyquist-Diagramm (b) von EIS-Messungen bei 0,25 A/cm² von AEM-MEAs mit NiFeB Anoden Katalysatoren im Laborteststand. von AEM-MEAs mit NiFeB-LDH-Anodenkatalysator auf Bekeart 20FP3 mit variierender Beladung im AEM-WE Laborteststand mit 5cm² aktiver Fläche, Elektrolyt: 1 M KOH, Kathode: 0,2 mg/cm² Pt/C auf Freudenberg H23.

Es wurden hier MEAs mit NiFe-LDH mit Tetraborat (Grün) und Borsäure (rot) als Anodenkatalysatoren eingesetzt. Durch den Einsatz von Tetraborat konnten höhere Stromdichten bei gleicher Spannung erreicht werden, als durch den Einsatz von Borsäure. Jedoch liegen beide MEA-Varianten mit 1,2 A/cm² (Tetraborat) bzw. 1,1 A/cm² (Borsäure) im Mittelwert deutlich über dem gesetzten Ziel des Projektes von 0,5 A/cm² bei 1,8 V. Die EIS-Messungen unterstreichen die Vergleichbarkeit der Syntheserouten, jedoch ist bei der Tetraborat-MEAs eine höhere Streuung zu beobachten. Dies kann auf eine ungleichmäßigere Dispersion der Katalysatorpartikel hindeuten.

Auf Grund der geringeren Streuung und vergleichbaren Performance wurden für weitere Versuche der NiFeB-LDH Katalysator mit Borsäure als Gegenion für eine Untersuchung der optimalen Beladung verwendet. Es wurden geringere Beladungen aufgetragen damit beurteilt werden kann, ab welche Katalysatormenge der Großteil der Katalysatorschicht an der Reaktion teilnimmt und somit kein unnötiges Material verwendet wird.

In Abbildung 12 sind Röntgenfluoreszenz Messungen der beschichteten Substrate abgebildet.

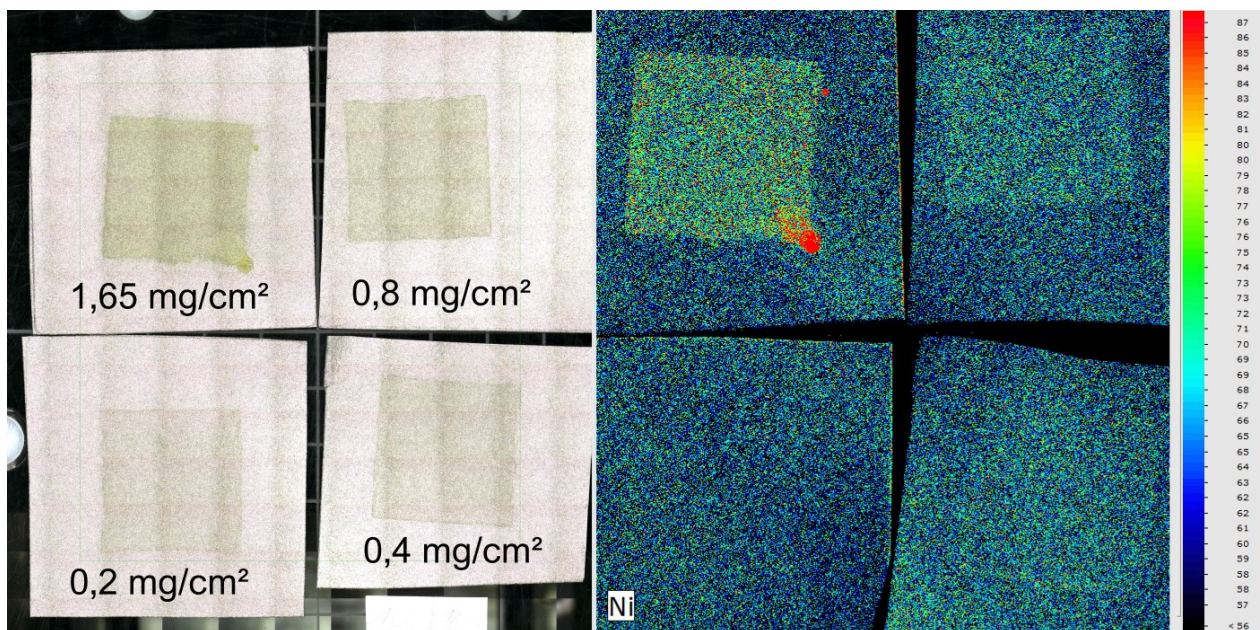


Abbildung 12: XRF - Messungen von NiFeB-LDH Anoden mit variierenden Beladungen NiFeB. Links Fotoaufnahme, Rechts prozentualer Nickelanteil.

Das Edelstahlsubstrat weist bereits einen Nickelanteil auf, so dass Nickel an jeder Stelle detektiert wird. Im Bereich des aufgesprühten NiFeB-LDH-Materials ist jedoch ab 0,2 mg/cm² eine höhere Nickelbeladung zu messen. Die Beschichtung der 0,4 und 0,8 mg/cm² sind flächig homogen, während bei 1,65 mg/cm² eine lokale Ansammlung in der unteren rechten Ecke zu beobachten ist. Dieser Teil wurde für die folgenden Untersuchungen jedoch abgetrennt und so nur der homogene Teil eingesetzt. Die Ergebnisse der Untersuchungen dieser Proben in der AEM-WE sind in Abbildung 13 dargestellt.

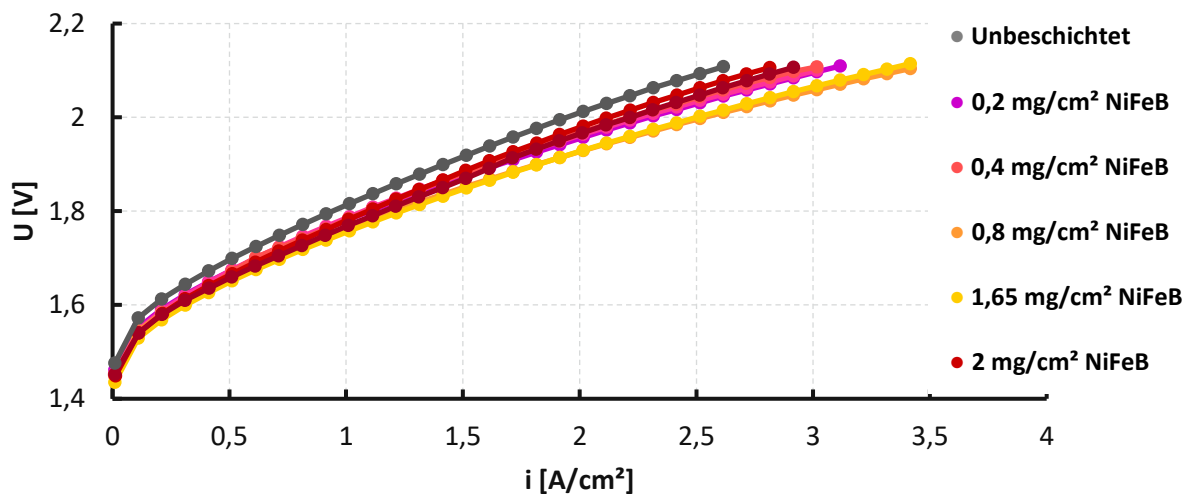


Abbildung 13: Strom-Spannungs-Kennlinien von AEM-MEAs mit NiFeB-LDH-Anodenkatalysator auf Bekeart 20FP3 mit variierender Beladung im AEM-WE Laborteststand mit 5cm² aktiver Fläche, Elektrolyt: 1 M KOH, Kathode: 0,2 mg/cm² Pt/C auf Freudenberg H23.

Die beste Leistung konnte in diesen Versuchen mit der MEA mit 0,8 mg/cm² erreicht werden. Sowohl höhere als auch niedrigere Beladungen zeigen geringe Leistungsfähigkeiten. Dies deutet darauf hin, dass es ein Optimum in der Beladung gibt. Die Proben mit 1,65 mg/cm² und 0,8 mg/cm² lassen eine höhere Stromdichte bei gleicher Spannung zu, als es mit den restlichen Proben ohne Beschichtung oder mit 0,4 mg/cm², 0,2 mg/cm² und 2 mg/cm² möglich war. Daraus lassen sich zwei Schlüsse ziehen. Erstens zeigt das auf, dass selbst geringe Katalysatormengen die Performance der MEA erhöhen können und im Vergleich zum unbeschichteten Substrat 300 mA/cm² mehr bei 1,8 V erreichen. Zweitens lässt sich auch feststellen, dass ab einer gewissen Menge an Katalysatormaterial, die aktiven Zentren, an denen die Sauerstoffbildungsreaktion stattfindet, belegt werden und zusätzliches Katalysatormaterial dadurch zu einer Verschlechterung führt. Die Ergebnisse aus dieser Messreihe unterstützen das Vorhaben, da aufgezeigt wird, dass nicht eine maximale Menge an Katalysatormaterial in der MEA vorhanden sein muss, sondern viel mehr die Oberfläche und Inkooperation des Katalysators entscheidend ist.

Um die Leistungsfähigkeit der PVD-Beschichtung von 1.4404-Target auf verschiedenen Trägermaterialien vorab genauer abschätzen zu können, wurden beim Verbundpartner RWTH Versuchsreihen durchgeführt, um NiFeCr-LDHs (engl. Layered double Hydroxides) via Hydrothermalsynthese auf Borcarbid bzw. Siliziumcarbid abzuscheiden. Am ZBT wurden hieraus jeweils drei Elektroden mit einer Beladung von 2 mg/cm² hergestellt. Die Beladung bezieht sich auf die gesamte Masse des Katalysatorpartikels und nicht nur auf die aktive Komponente. Der genaue Anteil von NiFeCr wurde mittels XRF auf ca. 10 m% bestimmt. Demnach weist die Katalysatorschicht eine geringe Beladung von ca. 0,2 mg/cm² aktiver Komponente (LDH) auf. In Abbildung 14 sind die zugehörigen Untersuchungen der MEA in der AEM-WE abgebildet.

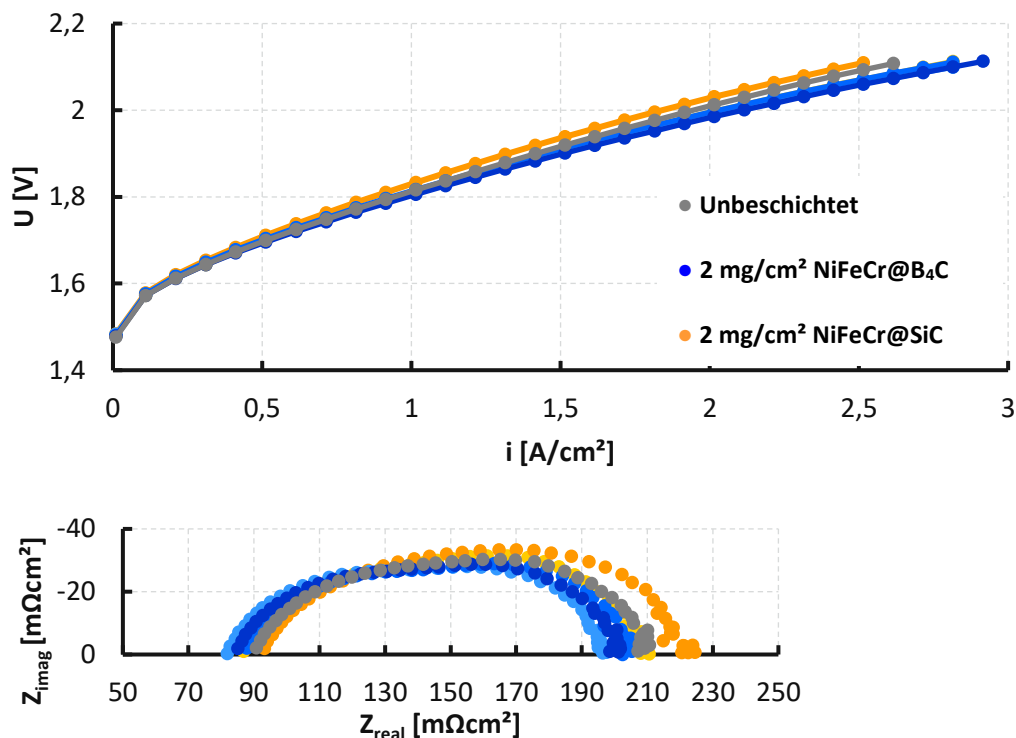


Abbildung 14: Strom-Spannungs-Kennlinien (a) und Nyquist-Diagramm (b) von EIS-Messungen bei 1 A/cm² von AEM-MEAs mit Core-Shell-Partikeln aus NiFeCr auf B₄C bzw. SiC-Anodenkatalysator auf Bekeart 20FP3 mit variierender Beladung im AEM-WE Laborteststand mit 5cm² aktiver Fläche, Elektrolyt: 1 M KOH, Kathode: 0,2 mg/cm² Pt/C auf Freudenberg H23.

Die hergestellten MEAs mit NiFeCr-LDH auf Trägermaterial zeichnen sich durch höhere Stromdichten im Vergleich zu unbeschichtetem PTL-Substrat aus. Ungeachtet vom Core-Material kann mit allen untersuchten Proben eine Stromdichte von 1 A bei 1,8 V erzielt werden. Dagegen kann bei einer höheren Spannung von 2 V eine Verbesserung von 100 mA/cm² für die beschichteten Proben identifiziert werden.

Die EIS-Messungen bei 1 A/cm² unterstützen diese Ergebnisse. Bis auf eine Probe, weisen die NiFeCr-LDH-Core-Shell Katalysatoren niedrigere Durchtrittswiderstände (Halbkreisbreite im Nyquist-Diagramm) auf, was auf eine höhere katalytische Aktivität zurückzuführen ist. Ebenfalls ist ein niedrigerer Hochfrequenzwiderstand gemessen worden, was darauf hindeutet, dass durch den Einsatz der Katalysatorpartikel die elektrische und ionische Anbindung von Katalysatormaterial zur Membran verbessert wurde. Aufgrund der recht geringen Beladung von aktiven Zentren ist dies positiv zu vermerken, weswegen in der PVD-Katalysatorsynthesen der Anteil an Katalysatorschicht zum Core erhöht wird.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass SiC unter AEM-WE Bedingungen nicht dauerhaft stabil ist wurde im Versuchen bei KCS Europe WC als gutes Trägermaterial für die PVD-Pulverbeschichtung ausgewählt. Für Vergleichsmessungen und Vorversuche wurden NiFeCr Layerd Double Hydroxide (LDH) auf nasschemisch bei der RWTH ebenfalls auf Wolframcarbid abgeschieden, in Dispersion gebracht und anschließend mittel Ultraschallsprühbeschichtungseinheit (USBE) aufgesprüht. Letzterer Schritt bedurfte einiger Iterationsschritte, da die eingesetzten Trägerpartikel groß waren und WC eine sehr hohe Dichte aufweist. Das erschwerte die Herstellung homogener Dispersionen und damit einhergehend homogene

Sprühprozesse. Erst unterhalb einer durchschnittlichen Trägerpartikelgröße von 2.5 μm war die Herstellung stabiler Dispersionen und homogener Sprühbeschichtungen reproduzierbar möglich. In Abbildung 15 sind die zugehörigen MEA Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (a), Impedanzspektren (b) sowie Wolframverteilung der Elektroden (c) mit NiFeCr-LDH auf Wolframcarbid dargestellt.

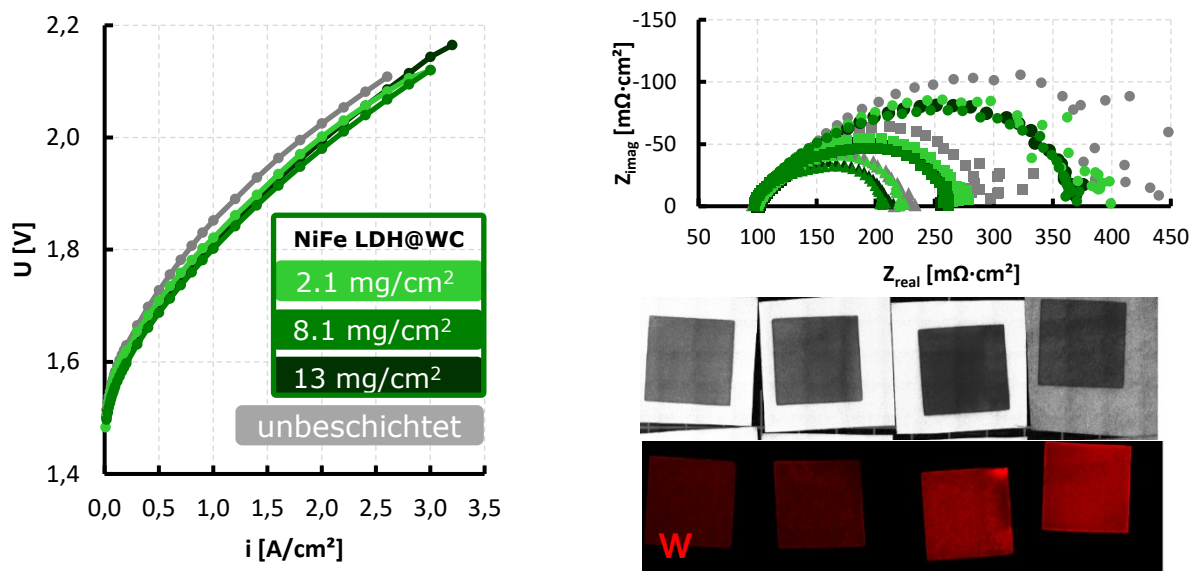


Abbildung 15: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (a), Nyquist-Diagramm bei 0.2, 0.5, 1.0 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b) und Wolframverteilung der Elektroden (c) von MEAs mit Anoden beschichtet mit nasschemisch hergestellten Core-Shell Partikeln mit NiFeCr-LDH auf Wolframcarbid mit den Beladungen 2.1 (hellgrün), 8.1 (mittelgrün), 13.1 (dunkelgrün) $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die unbeschichtete Referenz sind die grauen Kurven. Getestet in AEM-WE-MEAs bei 60°C und 1 M KOH.

Alle MEAs mit den synthetisierten Partikeln erreichten höhere Stromdichten als die unbeschichtete Edelstahl-PTL, wobei die MEA mit der mittleren Beladung (8.1 mg/cm^2) mit 2.2 A/cm^2 die höchste Stromdichte bei 2 V gemessen werden konnte. Diese Optimierung lässt sich mit Einbezug der Impedanzspektren direkt auf die katalytischen Eigenschaften zurückführen. Bei allen gemessenen Stromdichten hat die Anode mit der niedrigen Beladung (2.1 mg/cm^2) die höchsten Ladungsdurchtrittswiderstände und somit schlechtesten katalytischen Fähigkeiten. Das lässt sich darauf zurückführen, dass nicht genug Katalysatorspezies vorhanden zu sein scheinen. Dagegen liegt der Leistungsunterschied zwischen der Anode mit der höchsten (13.1 mg/cm^2) und der mittleren Beladung am erhöhten elektrischen Widerstand der Katalysatorschicht infolge der höheren Beladung. Das lässt sich vom gesteigerten Hochfrequenzwiderstand, von 97 zu 104 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, welcher sich aus den ionischen und elektrischen Widerständen der Komponenten ergibt, ableiten. Diese Versuchsreihe legt den Einfluss der Partikel- und damit einhergehenden Elektrodenoptimierung nahe, welche dann auf die PVD-Fallreaktor Partikel übertragen werden kann.

In-situ Charakterisierung Bedingungen: Alle in diesem Arbeitspaket vorgestellten AEM-WE Versuche sind mit den folgenden Komponenten und Versuchsbedingungen vermessen worden. Sofern nicht anders erwähnt wird die Anode variiert und beinhaltet die zu untersuchenden Katalysatoren. Die Kathode besteht aus 0.2 mg/cm^2 Platin/Kohlenstoff Katalysator auf Freudenberg H23 Kohlenstoff-Vlies. Als poröse Transportlage der Anode, auf die die Katalysatoren abgeschieden wurden, kam Edelstahlvlies vom Typ

20FP3 von Bekeart zum Einsatz. Als AEM wird Fumatech FAA3-50 verwendet, welche vor dem Versuch für 24h in 1M KOH-Lösung voraktiviert wurde. Die Versuchsbedingungen sind 60°C, 1 M KOH bei einem Volumenstrom von 16.4 ml/min und drucklosem Betrieb. Alle MEAs werden zu Beginn konditioniert und anschließend galvanostatisch vermessen. Die Impedanzspektroskopie wird jeweils während der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie aufgenommen und die verwendete Amplitude entspricht 5 % Effektivwert des angelegten Stroms.

In diesem Arbeitspaket war der Meilenstein M3.2 vorgehsehen, wobei im 13. Projektmonat eine erfolgreiche Inbetriebnahme der AEM-WE Testumgebung vollzogen werden sollte und der Betrieb einer MEA mit klassischen Katalysatoren in der AEM-WE bei einer Stromdichte größer 0.5 A/cm² bei einer Betriebsspannung von 1.8 V erzielt werden sollte. Dieser Meilenstein wurde innerhalb der ersten 12 Monate erreicht. Es konnten über die Laufzeit mehrere MEAs mit klassischen Katalysatoren in der AEM bei einer Stromdichte größer 0.5 A/cm² und einer Spannung von 1.8 V betrieben werden. Bis zu 1.0 A/cm² bei 1.8 V konnte bei dem Membranvergleich mit der performantesten MEA erreicht werden (Siehe Abbildung 8). Dies bezieht sich auf Versuche im Laborversuchsaufbau und wird in AP 3.5 noch mal aufgegriffen für die vollautomatische, in diesem Vorhaben aufgebaute, Testumgebung.

AP 3.3 Entwicklung einer MEA mit Katalysatoren aus dem PVD-Herstellungsverfahren

Im Rahmen dieses Arbeitspaket wurden basierend auf den unterschiedlichen Partikeliterationen diverse Ansätze zur homogenen Elektrodenherstellung verfolgt. Dieser Abschnitt dient lediglich einer inhaltlichen Hinführung zur Herstellung von Elektroden mit Katalysatoren aus dem PVD-Herstellungsverfahren. Zur besseren Verständlichkeit von geänderter Elektrodenherstellung und der damit einhergehenden unterschiedlichen Performance sind die genaueren iterativen Schritte in den nächsten Arbeitspaketen beschrieben. In Abbildung 17 ist ein Schema abgebildet, welches die notwendigen Eigenschaften hoch performanter Elektroden darstellt.

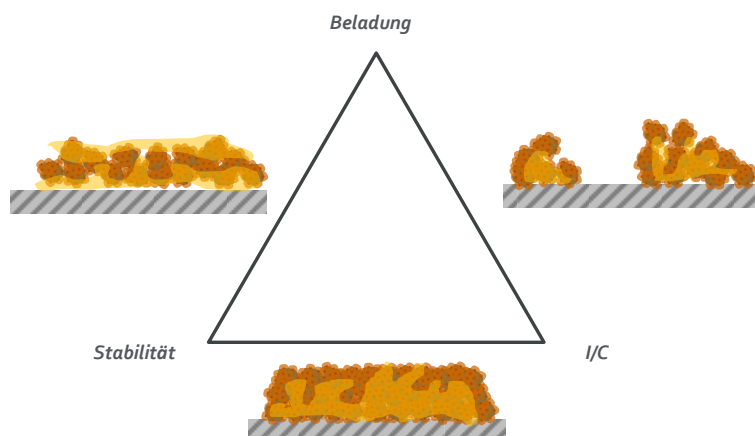
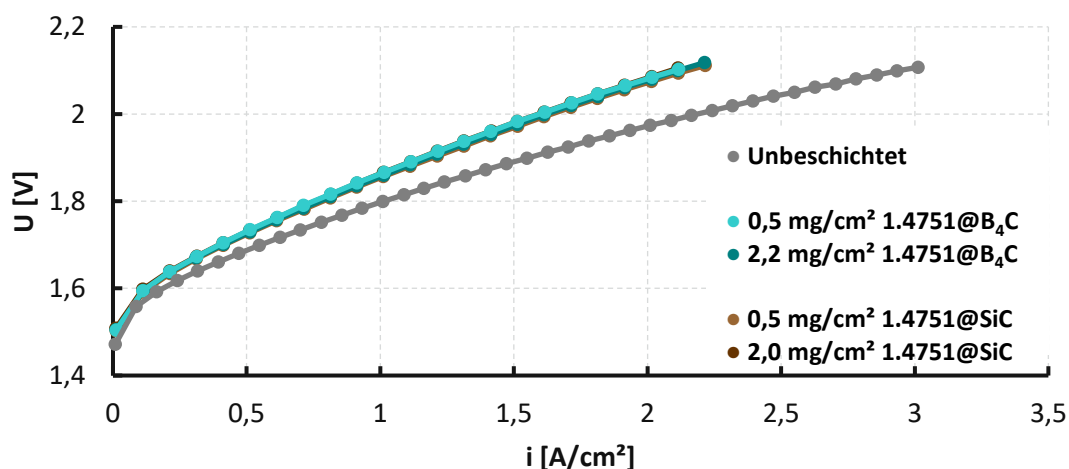


Abbildung 16: Darstellung der bei der Elektrodenherstellung einzustellenden Parameter und deren schematische Fehler bei nicht korrekter Einstellung.

Bei der Dispersionsformulierung muss eine ausreichende Dispersionsstabilität erreicht werden, da ansonsten der weitere Herstellungsprozess, ungeachtet von der Methodik, nicht reproduzierbar durchgeführt werden kann. Hierfür ist entscheidend, dass die Lösemittel und Dispersionsbestandteile passend zu den funktionalen Oberflächengruppen der Partikel ausgewählt werden, so dass die Viskosität optimal für die weiteren Auftragsverfahren ist. Für die spätere Verwendung in der Wasserelektrolyse ist es notwendig auf die Verwendung von Zusatzstoffen, wie Tensiden als Dispergiermittel zu verzichten, da diese ungewollten Nebeneffekte in der Elektrolyse haben können. Die Wahl des richtigen Verhältnisses zwischen dem Ionomer und Katalysatoranteil ist nicht nur für die Dispersionsherstellung relevant, sondern hat auch Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit der Elektroden. Mehr Ionomer stabilisiert durch seine sterischen Eigenschaften die Dispersion, sorgt aber in der Elektrode unter Umständen für ein „Verkleben“ der Katalysatorpartikel. In der Literatur werden für AEM-WE typischerweise I/C-Verhältnisse im Bereich von ca. 5–30 % berichtet. Während dieses Arbeitspaketes wurde auch ein Rakeltisch zur Elektrodenherstellung erprobt. Rakeln erlaubt es wesentlich höher viskose Dispersionen ohne zu hohes I/C Verhältnis einzusetzen, was stabile Elektroden begünstigt. Zusätzlich ist Rakeln eine wichtige Technik für eine eventuelle skalierte Herstellung in kontinuierlicher Prozessführung. Mit dem vorhandenen Equipment konnten jedoch keine niedrigen Beladungen (< 50 mg/cm²) reproduzierbar eingestellt werden. Der Einfluss auf den Betrieb wird im nächsten Arbeitspaket näher beleuchtet. Im nächsten Abschnitt wird die Optimierung der Elektroden und deren Charakterisierung beschrieben.

AP 3.4 Betrieb und Charakterisierung von AEM-MEAs mit Katalysatoren aus der PVD-Herstellung in der AEM-WE

In diesem Arbeitspaket konnten die ersten MEAs mit PVD-Katalysatoren erfolgreich charakterisiert werden. In Abbildung 17 sind die Strom-Spannungskennlinie und EIS-Messungen von Proben mit B₄C und SiC beschichtet mit Edelstahl abgebildet.



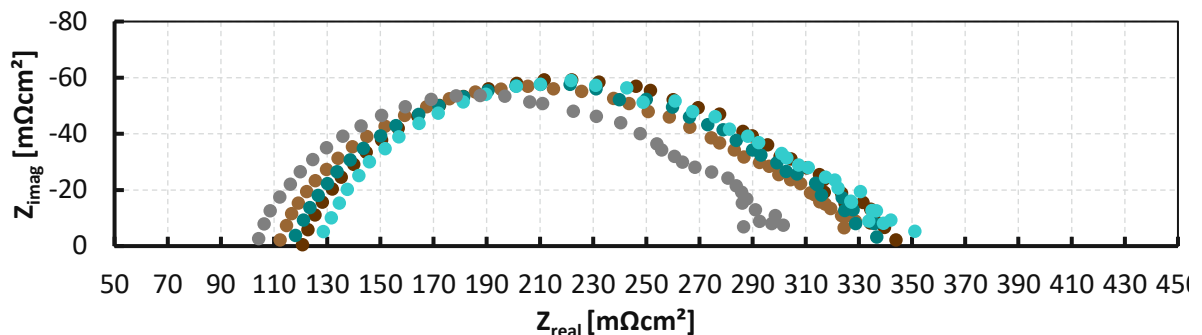


Abbildung 17: Strom-Spannungs-Kennlinien (a) und Nyquist-Diagramm (b) von EIS-Messungen von AEM-MEAs mit PVD-Core-Shell-Partikeln aus 1.4751 Edelstahl auf B₄C bzw. SiC Anoden mit variierender Beladung im AEM-WE Laborteststand mit 5cm² aktiver Fläche, Elektrolyt: 1 M KOH, Kathode: 0,2 mg/cm² Pt/C auf Freudenberg H23.

Bei den eingesetzten Katalysatormaterialien ist ungeachtet von Beladung und Trägermaterial noch ein deutlicher Unterschied zur unbeschichteten Elektrode zu erkennen. Bei 1,8 V erreichen die Core-Shell-Anoden 0,8 A/cm² und liegen somit 200 mA unter der unbeschichteten Referenz. Dennoch liegen sie über dem gesetzten Ziel von 0,5 A/cm² bei 1,8V. Das ist trotz der sehr geringen Beladung an Katalysatormaterial als Erfolg zu bewerten und zeigt auf, wie bereits Kleinstmengen industrierelevante Stromdichten erzielen können. Des Weiteren lässt sich aus den EIS-Messungen schließen, dass die Core-Shell-Partikel die elektrische Leitfähigkeit verringern, da der Hochfrequenzwiderstand sich erhöht, was die verringerte Stromdichte zur Folge hat. Katalytisch sind die Core-Shell-Partikel vergleichbar performant zur unbeschichteten Edelstahl-PTL als Elektroden. Im folgenden Arbeitspaket wurde eine Optimierung hinsichtlich Beladung, Trägermaterial und Aktivkomponentenzusammensetzung durchgeführt.

AP 3.5 Anwendung und Charakterisierung von AEM-MEAs mit optimierten Katalysatoren in der AEM-WE

In diesem Arbeitspaket werden MEAs vorgestellt, bei denen alle Anoden mit Partikeln aus dem PVD-Fallreaktor hergestellt wurden. Dafür kam Edelstahl 1.4044 als aktive Komponente und Wolframcarbid als Trägerpartikel zum Einsatz. Zwischen den einzelnen Iterationsschritten wird die Trägerpartikelgröße immer weiter verringert. Die ersten 1.4044@WC-Partikel hatten eine durchschnittliche Trägergröße von 25 µm. Diese Partikel ließen sich nicht in sprühbaren Dispersionen stabilisieren und gerakelte Auftragungsversuche zeigten keine besseren Ergebnisse in der AEM-WE als unbeschichtete Edelstahl-PTL. Das hatte zur Folge das keine stabile Dispersion hergestellt werden konnte, die sich mittels Ultraschallsprühbeschichtung weiter verarbeiten ließ. Deswegen kam hier die Rakelauftragung zum Einsatz. Abbildung 18 stellt die zugehörigen MEA Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (a), Impedanzspektren (b) sowie Wolframverteilung der Elektroden (c) dar.

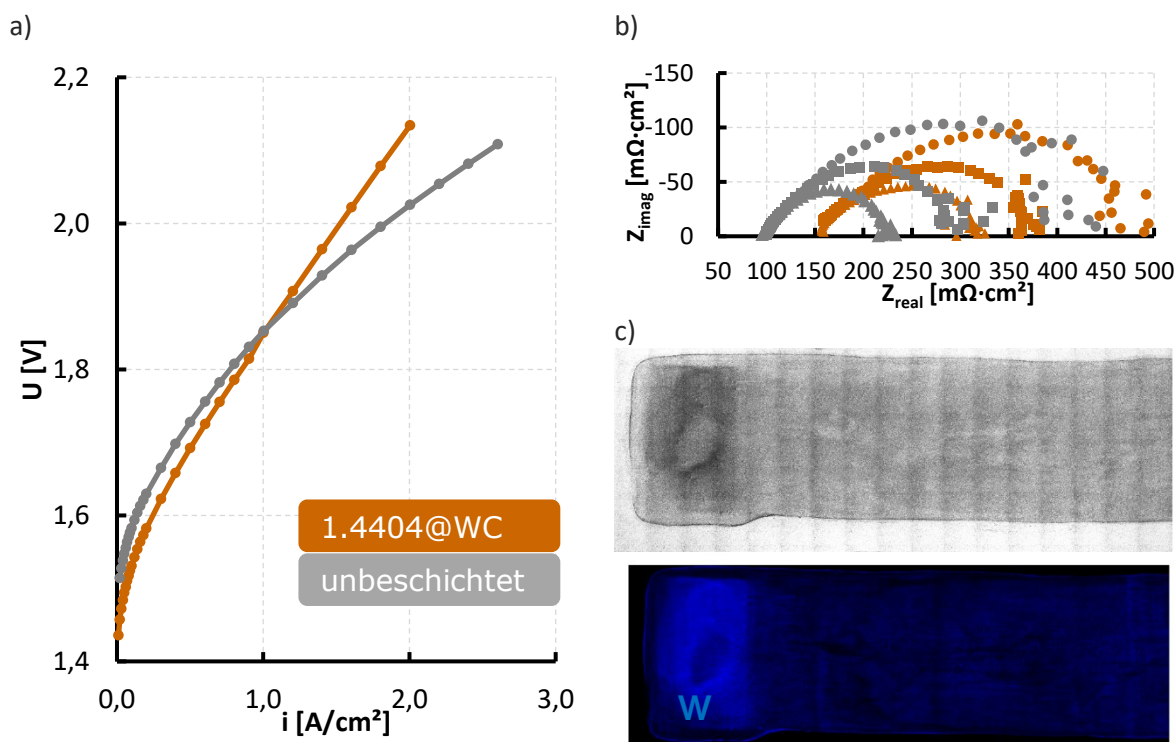


Abbildung 18: (a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinie von MEAs mittels Rakel beschichteten Anoden mit Core-Shell Partikeln (25 μ m) bestehend aus 1.4404 auf Wolframcarbid (● braun) aus der PVD-Fallreaktorsynthese bzw. unbeschichtetes Edelmetallvlies (● grau). Getestet in 5 cm² AEM-WE-MEAs bei 60°C und 1 M KOH. (b) Nyquist-Diagramm bei 0,2, 0,5, 1,0 A·cm⁻² und (c) Ergebnisse der XRF-Mapping-Analyse: Wolframverteilung der Beschichtung

In der XRF-Mapping-Analyse (Abbildung 18c) ist ein Bereich zu Beginn des Rakelvorgangs (linke Seite) auszumachen, in welchem sich bereits viel Katalysator abgelagert hat. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Partikel nicht ausreichend in der Dispersion gebunden waren, was zu dieser beschleunigten Ablagerung führte bevor der Rakel in Bewegung gesetzt werden konnte. Während des Rakelvorgangs ist die Beladung dann gleichmäßig hinsichtlich der Wolfram- bzw. Partikelverteilung. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der AEM-WE Untersuchung mit den gerakelten PVD-Fallreaktor Partikeln und einer unbeschichteten Edelstahl PTL ist in Abbildung 19a dargestellt. Bei niedrigeren Stromdichten kann die Anode mit den PVD-Fallreaktor Partikeln die gleiche Stromdichte wie die unbeschichtete Edelstahl-PTL bei geringen Spannungen erreichen. Allerdings verläuft die Kennlinie der beschichteten Anode deutlich steiler, was zur Folge hat, dass die unbeschichtete Referenz bei höheren Stromdichten eine geringere Spannung erreicht.

Da als Substrat ein Edelmetallvlies verwendet wurde, ist die aktive Spezies dieselbe, so dass Unterschiede direkt auf die aufgetragenen Core-Shell Partikel Schichten zurückzuführen sein können. Die Impedanzspektren der MEAs sind in Abbildung 19b abgebildet und geben weiteren Aufschluss auf die elektrochemischen Zusammenhänge. In der Nyquist-Auftragung sind die beiden Halbkreise der Elektroden mit Core-Shell-Partikeln und der unbeschichteten Edelmetall-PTL aufgetragen, wobei aus deren Größe und x-Achsenabschnitte die folgenden Schlüsse gezogen werden können: Die Halbkreisbreite entspricht direkt den elektrochemisch katalytischen Eigenschaften (Halbkreisbreite) der hergestellten Anoden, wobei die unbeschichtete Elektrode durch einen kleineren Halbkreis im Vergleich zur Elektrode

mit Core-Shell-Partikeln auszeichnet. Zudem ist der kleinere x-Achsenabschnitt, welcher dem Hochfrequenzwiderstand (HFR) zugeordnet werden kann, um $60 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ geringer für die unbeschichtete Elektrode. Dieser Widerstand bestimmt den ohmischen Widerstandsanteil der Impedanz und dessen höherer Wert lässt sich ebenso am steilen Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie erkennen. Insgesamt deutet dies auf eine verschlechterte ionische Anbindung der katalytisch aktiven Zentren hin.

Im nächsten Iterationsschritt wurde die Trägerpartikelgröße auf $10 \mu\text{m}$ verringert, was es ermöglichte stabile Dispersionen für die Ultraschallsprühbeschichtung herzustellen. Dadurch lässt sich die Beladung genauer und vor allem geringer einstellen. In Abbildung 19 sind nach dem gleichen Schema die zugehörigen AEM-WE MEA Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (a), Impedanzspektren (b) sowie XRF-Mapping-Ergebnisse der Wolfram- und Bromverteilung der Elektroden (c) dargestellt.

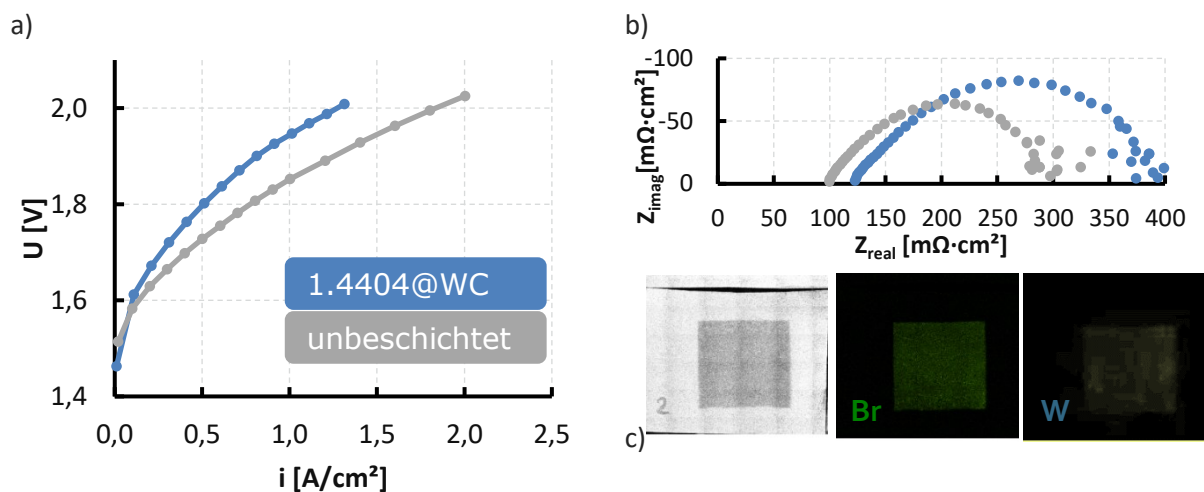


Abbildung 19: (a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinie von MEAs mittels USBE beschichteten Anoden mit Core-Shell Partikeln ($10 \mu\text{m}$) beschichtet mit 1.4404 auf Wolframcarbid aus der PVD-Fallreaktorsynthese (● blau) bzw. unbeschichtete Edelstahl PTL (● grau). Getestet in 5 cm^2 AEM-WE-MEAs bei 60°C und 1 M KOH . (b) Nyquist-Diagramm bei $0,2, 0,5, 1,0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) XRF-Mapping-Ergebnisse der Wolfram- bzw. Bromverteilung der aufgetragenen Beschichtung.

Anhand der XRF-Mapping-Aufnahmen wird die gesteigerte Reproduzierbarkeit durch den Sprühprozess deutlich. Hierbei gibt die Bromverteilung Aufschluss über die Verteilung des in der Dispersion verwendeten Ionomers in der aufgetragenen Schicht, wohingegen die Wolframverteilung den aufgetragenen Core-Materialien entspricht. Im Idealfall sind diese Verteilungen gleich homogen. Jedoch bedeutet Homogenität nicht gleichzeitig auch eine gesteigerte Leistungsfähigkeit, wie in den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (Abbildung 19a) deutlich wird. Bei 2 V erreicht die MEA mit der Core-Shell Anode 500 mA/cm^2 weniger Stromdichte als die unbeschichtete Edelstahl-PTL. Das Nyquist-Diagramm der Impedanzspektren gibt Aufschluss darüber, welchen Einfluss die Core-Shell Partikel auf die Schicht haben. Zum einen verhält es sich ähnlich, wie bei der gerakelten Anode, das anscheinend zu viel Material aufgebracht wurde und sich so der HFR um $20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ erhöht. Noch ausschlaggebender jedoch ist, dass die aufgebrachte Menge an Katalysatorpartikel sich katalytisch negativ auswirkt. Das ist damit zu erklären, dass der Kern der PVD-Fallreaktor Partikel mit Wolframcarbid fast elektrochemisch inert ist. Das ist zwar gut für die Stabilität der Partikel, jedoch inhibiert es auch die Aktivität des Substrates. Da sowohl PTL

wie auch aktive Komponente der Partikel aus Edelstahl sind, kann angenommen werden, dass die aufgespritzten Partikel die elektrochemisch aktive Oberfläche reduzieren.

Durch weitere Optimierungen bei KCS Europe konnten im PVD-Fallreaktor Wolframcarbid Partikel mit einem Durchmesser von nur 2.5 μm beschichtet werden. Diese Verringerung der Partikelgröße ermöglichte die Herstellung von stabileren und homogeneren Dispersionen, was eine bessere Beladungsvariation in diesem Arbeitsparket ermöglichte. Zusätzlich sollten kleinere Partikel die elektrochemisch aktive Oberfläche erhöhen, da sich die gewichtsspezifische Oberfläche der Partikel und damit die PVD-Beschichtungsfläche deutlich vergrößert hat. In Abbildung 20 sind die Ergebnisse der zugehörigen AEM-WE Versuche von MEAs in Form von Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (a) und Nyquist-Plots der Impedanzspektroskopischen Untersuchungen (b) sowie XRF-Mapping-Ergebnisse der Wolfram- und Bromverteilung der Elektroden (c) dargestellt.

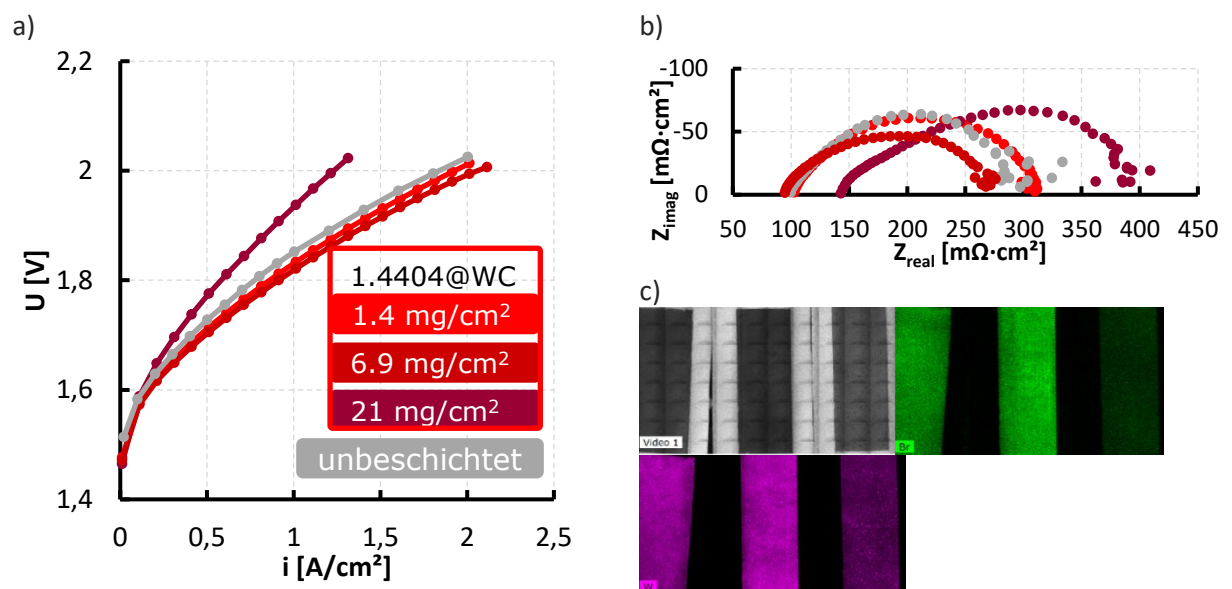


Abbildung 20: (a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von MEAs bestehend aus mit einer USBE beschichteten Anoden bestehend aus Core-Shell Partikeln (2.5 μm) mit 1.4404 beschichtet auf Wolframcarbid aus der PVD-Fallreaktorsynthese 1.4 mg·cm⁻² (● signalrot), 6.9 mg·cm⁻² (● rot), 21.1 mg·cm⁻² (● dunkelrot) Beladung bzw. unbeschichtete Edelstahl PTL (● grau). Getestet in 5 cm² AEM-WE-MEAs bei 60°C und 1 M KOH. (b) Nyquist-Diagramm der Impedanzspektroskopie bei 0.2, 0.5, 1.0 A·cm⁻²; (c) XRF-Mapping-Ergebnisse der Wolfram- bzw. Bromverteilung der Elektroden.

Die XRF-Mapping-Ergebnisse sind in Abbildung 20c dargestellt. Für alle drei Proben sind gleichmäßige Verteilungen der Brom- und Wolfram-Komponenten zu erkennen, welche abhängig zur anvisierten Beladung abnehmen (links 6,9 mg/cm²; Mitte 21,1 mg/cm², rechts 1,4 mg/cm²). Im Mapping der Wolfram-Komponenten sind einige wenige helle Stellen in allen Proben auszumachen, was durch eine ungleichmäßige Beschichtung und Bildung von Tropfen bei der USBE-Beschichtung hindeutet. Dies kann zum Beispiel durch eine ungleichmäßige Partikelgrößenverteilung der Trägermaterialien hindeuten und durch die Sedimentation von großen Partikeln die Homogenität des Sprühvorgangs beeinflusst werden. In Abbildung 20a sind die Ergebnisse der Untersuchung der MEAs in der AEM-WE als Strom-Spannungsdichte-Kennlinien dargestellt und diese zeigen das Resultat der zuvor angesprochenen Optimierungen durch eine geringe Partikelgröße der Trägermaterialien. Die schlechtesten Spannungen,

bei jeweils gleicher Stromdichte, konnten mit der am höchsten beladenen Probe mit 21,1 mg/cm² Core-Shell-Partikeln beobachtet werden während für die Elektroden mit 1,4 und 6,9 mg/cm² bessere Spannungen als bei der unbeschichteten PTL gemessen werden konnten. Das Beladungsoptimum liegt hier bei 6,9 mg·cm⁻² und diese MEAs erreichen 0,9 A·cm⁻² bei 1,8 V. Diese Stromdichte liegt deutlich über dem Ziel aus Meilenstein 3.2 und nur geringfügig unter dem Ziel aus Meilenstein 2.6 (Stromdichte > 1 A/cm²). Unter Berücksichtigung der impedanzspektroskopischen Ergebnisse in Form des Nyquist-Diagramms (Abbildung 20b) lassen sich diese Unterschiede auf die zuvor diskutierten Herausforderungen bei den Core-Shell-Partikeln zurückführen. Die Elektrode mit der höchsten Beladung (21,1 mg/cm²) unterscheidet sich von den anderen Proben insbesondere durch einen Schnittpunkt mit der x-Achse (HFR) bei einem um 50 % höheren Wert. Von der Größe des Halbkreises bzw. dem Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} in der Nyquist-Auftragung kann wieder auf die katalytische Eigenschaft der Proben geschlossen werden. Die Anode mit der höchsten Beladung hat auch den höchsten Wert für den Ladungsdurchtrittswiderstand, was einer geringeren katalytischen Aktivität entspricht und sogar geringer ist als die unbeschichtete Edelstahl PTL. Hierbei wird demnach mehr aktive Fläche der PTL durch die Partikel bedeckt, als dass ausreichend zugängliche Zentren hinzugefügt wurden. Die MEA mit der geringsten Beladung weist dagegen nur geringfügige Unterschiede zu der unbeschichteten PTL auf, wo hingegen für die MEA mit der mittleren Beladung ein verringerter R_{ct} im Vergleich zur PTL beobachtet werden kann. Dies dürfte der Grund für die bessere Leistung mit dieser Beladung sein und unterstreicht die Wichtigkeit der Identifikation der optimalen Partikelbeladung für jede PVD-Beladung der Partikel.

Zum Abschluss des Vorhabens konnten noch Langzeit-Messungen in der aufgebauten größeren Testumgebung durchgeführt werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit zu den vorherigen Messungen wurden hierbei ebenfalls 5 cm² große MEAs verwendet. Es musste bei diesen Messungen jedoch eine andere AEM eingesetzt werden, da sich die zuvor für Kurzzeitversuche eingesetzten Membran-Materialien nicht ausreichend stabil über die Messdauer unter unseren Bedingungen herausgestellt haben. In Abbildung 21 ist eine Messung einer MEA mit 1.4404 beschichtetem Wolframcarbid Partikeln als Anode dargestellt. Bei dieser MEA kam sowohl auf der Anode wie Kathode Nickelvlies als PTL zum Einsatz, da sich dieses als weniger anfällig gegenüber Korrosion als Edelstahl erwiesen hat.

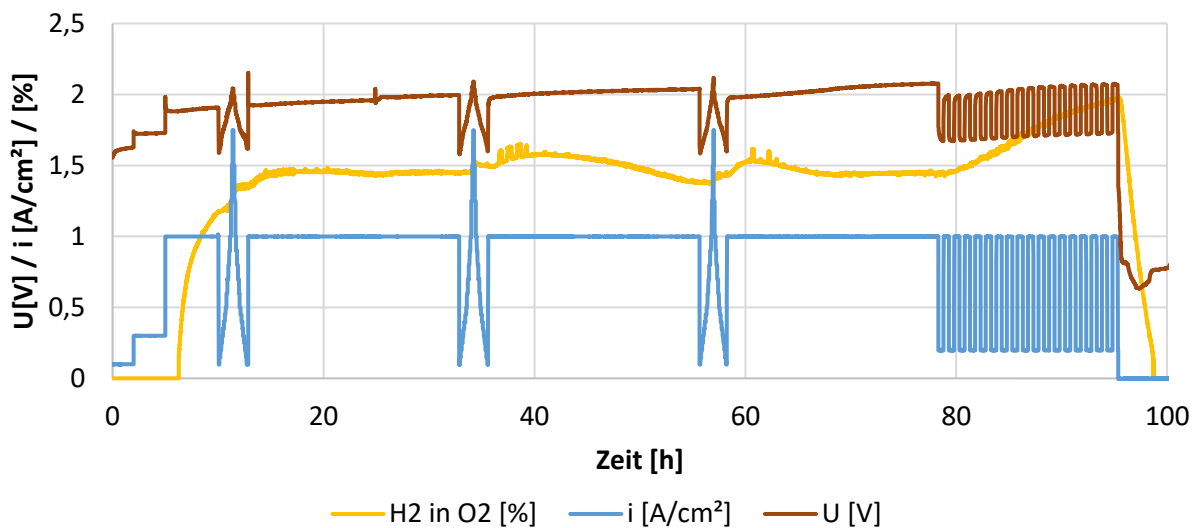


Abbildung 21: Zeitlicher Verlauf von Stromdichte, Spannung und Wasserstoffanteil im Sauerstoff einer MEA-Messung mit 1.4404@WC als Anode. Kathoden Katalysator Pt/C, PTL beidseitig Bekaert Currento 80/500, Membran Versogen PiperION 60 μ m, 60°C, 1 M KOH 50 ml/min.

Diese MEA konnte bis zum zyklischen Stressor betrieben werden, nach den knapp 100 Stunden kam es dann zu einer erhöhten Wasserstoffkonzentrationen von 2 % im Anoden-Produktgas, was zur Beendigung des Versuchs geführt hat. Die erhöhte Wasserstoffkonzentration kann auf Degradation an der Membran hindeuten oder schlicht durch die längeren Abschnitte bei niedriger Stromdichte erfolgen. Letzteres tritt ein, da der durch die Membran diffundierende Wasserstoffmenge konstant über die Betriebsbedingungen ist, die produzierte Sauerstoffmenge jedoch bei höheren Stromdichten größer ist, was den Wasserstoff an der Anode dann verdünnt.

Es wurden weitere Versuche für einen Vergleich zu einer MEA mit unbeschichteter Anode und einer Anode mit NiFe-LDH als Katalysator durchgeführt (Abbildung 22).

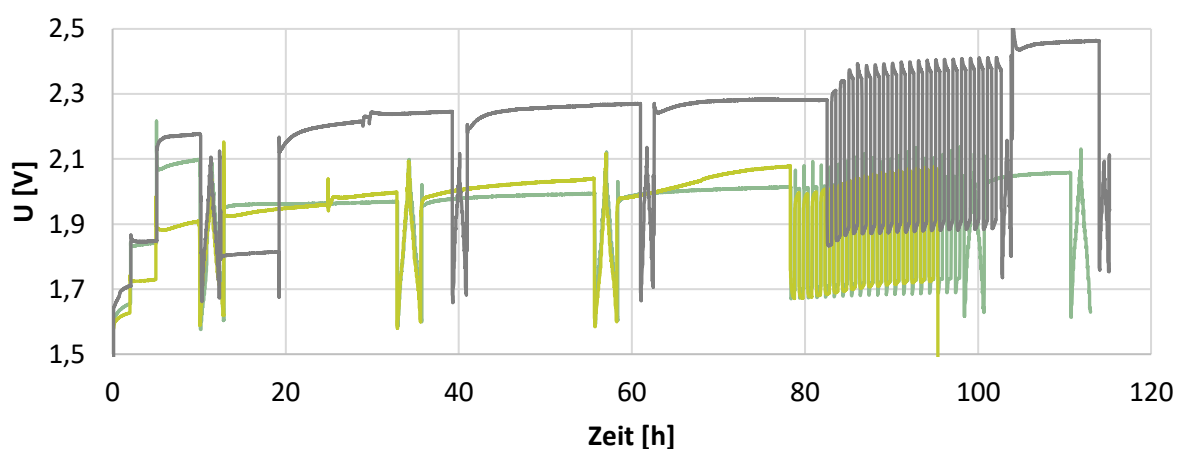


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Spannung von MEA-Messungen mit 1.4404@WC (●), NiFeSLDH (●) bzw. unbeschichteter PTL (●) als Anode. Kathoden Katalysator Pt/C, PTL beidseitig Bekaert Currento 80/500, Membran Versogen PiperION 60 μ m, 60°C, 1 M KOH 50 ml/min.

Die erreichten Stromdichten der MEA mit Core-Shell Anode sind deutlich höher als die der MEA, die ohne Katalysator auf der Anode eingesetzt wurde. Die Core-Shell MEA erreicht bei der ersten Strom-Spannungskennlinie 0,5 A/cm² bei 1,8 V und liegt somit 0,2 A/cm² über der unbeschichteten Nickelprobe (Abbildung 22) und erreicht das gesetzte Ziel in Meilenstein 4 (Stromdichte > 0,5 A/cm² bei 1,8 V von PVD basierte Core-Shell Anode in der AEM-WE Testumgebung). Die Core-Shell MEA erzielt ebenfalls über die gesamte Stromdichte niedrigere Spannungen als die Probe mit NiFe-LDH als Anode. Über die impedanzspektroskopischen Untersuchung kann festgestellt werden, dass diese Leistungsverbesserung auf die katalytischen Eigenschaften zurückzuführen ist, da der Ladungsdurchtrittswiderstand geringer ist. Somit erreicht die Core-Shell-Probe das gesetzte Ziel. Über den Verlauf der Reaktion findet allerdings deutlichere Degradation in Form von Spannungsanstiegen statt, als es bei der NiFe-LDH Probe beobachtet werden kann. Ein möglicher Grund könnten die Ablösungen der Katalysatorpartikel sein, was insbesondere für die schweren Katalysatorpartikel aus WC besonders deutlich wird. Ob dies auf die hohe Partikeldichte oder auf einen möglichen Binderabbau zurückzuführen ist, konnte auf Basis der vorliegenden Daten nicht eindeutig geklärt werden.

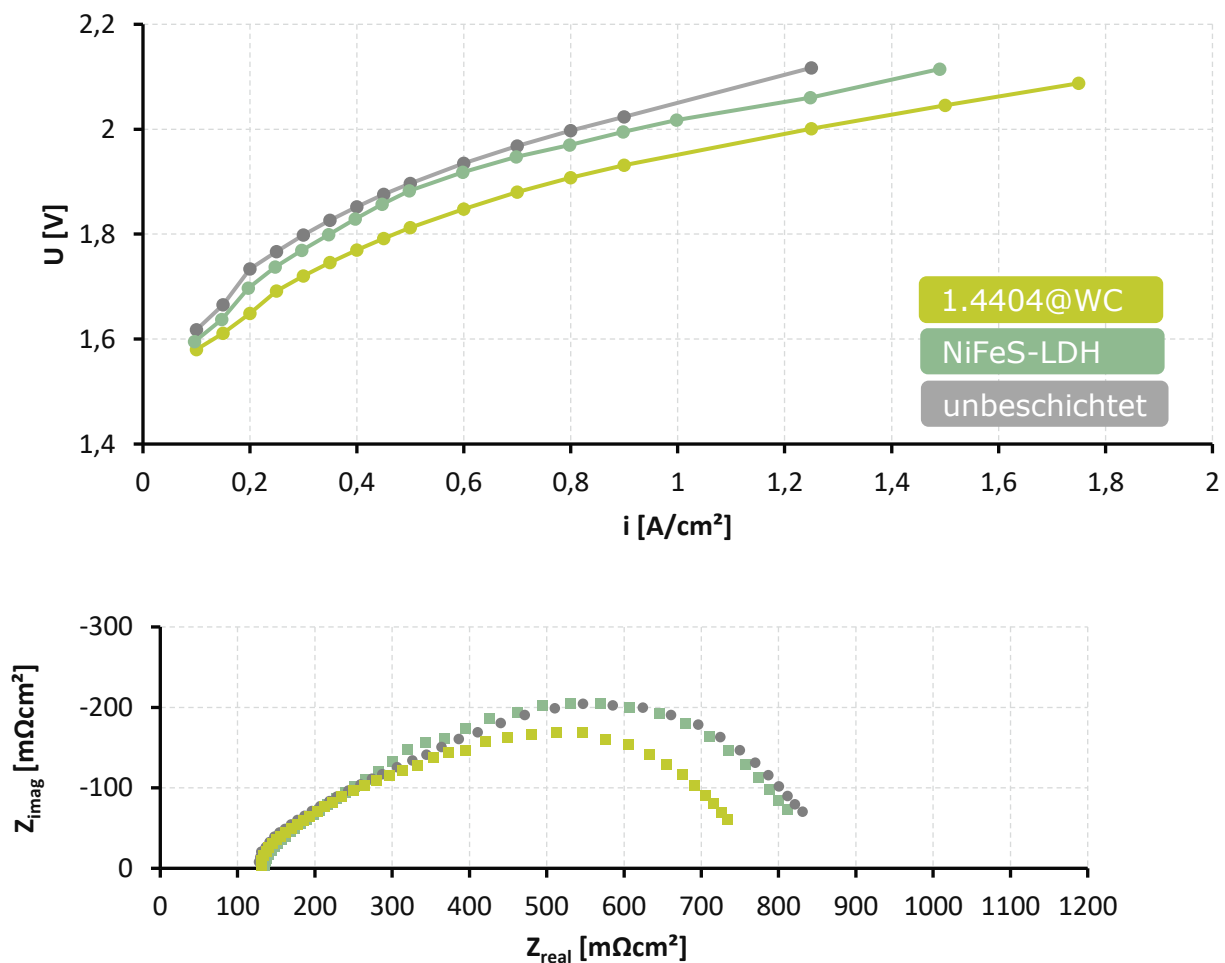


Abbildung 23: Strom-Spannungskennlinien (a) und Nyquist-Diagramm (b) von MEA-Messungen mit 1.4404@WC (●), NiFeS-LDH (●) bzw. unbeschichteter PTL (●) als Anode. Kathoden Katalysator Pt/C, PTL beidseitig Bekaert Currento 80/500, Membran Versogen PiperION 60 μm, 60°C, 1 M KOH 50 ml/min.

Insgesamt konnte in diesem Arbeitspaket der Ansatz der PVD-Beschichtung zur Herstellung aktiver Core-Shell-Katalysatoren erfolgreich demonstriert werden. Die Verwendung von Wolframcarbit als Trägermaterial erlaubte die Demonstration der Technik, hatte jedoch auch einige Nachteile in der anschließenden Verarbeitung zu Elektroden. Leider konnte in der Projektlaufzeit keine weiteren Beschichtungen auf anderen Materialien durchgeführt werden, da die Verfügbarkeit geeigneter Materialien in geeigneten Pulvergrößen nicht gegeben war.

2. Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Neben den Verbrauchsmaterialien, welche notwendig waren, um AEM-MEAs herzustellen, ist die AEM-WE Langzeit Testumgebung die größte Investition gewesen. Diese ist notwendig gewesen, um die neuartig entwickelten Materialien zu charakterisieren und über mehrere Stunden kontrolliert testen zu können. Darüber hinaus ermöglicht die Testumgebung die zukünftige Charakterisierung von neuen Materialien und Systemen und trägt damit zur weiter Entwicklung der AEM-WE Technologie bei. Die Auslagerung des Aufbaus und Programmierung der Software durch die Firma LEANCAT, war trotz der Verzögerungen, sinnvoll, da so eine Parallelität aus Teststandsaufbau und ersten elektrochemischen Versuchen erzielt werden konnte.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Das ZBT ist ein gemeinnütziges und unabhängiges Forschungsinstitut, das seine Aufgaben in wesentlichen Teilen über öffentliche Fördermittel finanziert. Auch die im vorliegenden Vorhaben durchgeführten Arbeiten konnten nicht aus eigenen Mitteln getragen werden, da entsprechende finanzielle Ressourcen hierfür nicht in ausreichendem Umfang zur Verfügung gestellt werden können. Eine andere Form der Finanzierung, etwa über Fremdkapital, kam aufgrund des wirtschaftlichen und zugleich wissenschaftlich-technischen Risikos des Vorhabens nicht in Betracht.

Die Umsetzung der Projektarbeiten war mit einem erheblichen personellen Aufwand verbunden, der sich über mehrere Personenmonate erstreckte. Dies betrafen insbesondere die Planung, technische Auslegung, Beschaffung, Integration und Inbetriebnahme des Teststandes. Darüber hinaus erforderte die Realisierung der Anlage einen hohen technischen Aufwand sowie den Einsatz kostenintensiver Komponenten, die aufgrund der Betriebsbedingungen und der sicherheitstechnischen Anforderungen notwendig waren. Alle im Projektzeitraum durchgeführten Arbeiten entsprechen in Umfang und Inhalt den im Projektplan für den Bewilligungszeitraum festgelegten Vorgaben und sind damit sowohl erforderlich als auch angemessen. Alle relevanten Aufgaben wurden planmäßig bearbeitet; wo nötig, wurden die ursprünglich vorgesehenen Ansätze gezielt angepasst, um Zwischenergebnisse und neue Entwicklungen sachgerecht zu berücksichtigen. Die enge Zusammenarbeit im Projektteam sowie die kontinuierliche Fortschrittskontrolle haben maßgeblich dazu beigetragen, das Vorhaben effizient und erfolgreich umzusetzen.

Ohne öffentliche Förderung wäre die Durchführung dieser Arbeiten daher nicht möglich gewesen. Die Zuwendung war notwendig und angemessen, um die vorgesehenen experimentellen Arbeiten durchzuführen und die damit verbundenen wissenschaftlich-technischen Fragestellungen bearbeiten zu können.

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses – auch konkrete Planungen für die nähere Zukunft - im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Der Nutzen dieses Vorhabens für die nahe Zukunft sind für die ZBT GmbH zwei wesentliche Aspekte:

1. AEM-WE Langzeit Testumgebung

Durch die Anschaffung der Langzeit Testumgebung wird dem ZBT ermöglicht in kommenden Forschungs- und Industrieprojekten AEM-WE MEAs sicher und vollumfänglich über einen langen Zeitraum zu charakterisieren. Insbesondere Langzeit-Daten vieler neuartiger Materialsysteme werden benötigt, um die Entwicklung der AEM-WE weiter voranzutreiben und den TLR anzuheben.

2. PGM-haltige Core-Shell Partikel in HyQualityLab4NRW

Im Vorhaben NRW HyQualityLab4NRW, welches am 01.11.2025 startete, soll die Herstellung von PVD basierten Core-Shell Partikeln aufgegriffen werden. Dafür soll der Demonstrator von KCS Europe zum Einsatz kommen, welcher von ihrer Seite weiterentwickelt wird. Dabei soll das Materialsystem von PGM-freien Materialien für die AEM-WE, auf Platin-basierte Materialsysteme erweitert werden und so eine breitere Anwendungsfeld ermöglicht werden.

5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während des Vorhabens sind den Autoren keine Fortschritte bei der Nutzung von Core Shell Partikeln in der AEM-Elektrolyse bekannt geworden.

6. Liste der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NKBF/NABF

Gefördert durch:



| Datum | Art der Veröffentlichung | Titel, Quelle/Zitat (Journal, Konferenz) | Autoren | Link |
|------------|--------------------------|---|---|------|
| 06.07.2023 | Vortrag | In-situ AEM-WE MEA Characterization: Influence of Components and Conditions, EFCF 2023, Luzerne | Bastian Kaufmann, Miriam Hesse, Moritz Pilaski | |
| 08.10.2024 | Vortrag | Anode Catalyst Layers for AEM-WE: Implementation, Characterization and Evaluation of Different Synthesis Routes, Prime 2024, Honolulu | Bastian Kaufmann, Miriam Hesse, Maike Berger, Martin Welters, Moritz Pilaski, Rainer Cremer, Stefan Palkovits, Regina Palkovits, Harry Hoster | |
| 07.09.2022 | Vortrag | Neuartige Katalysatoren für AEM-WE Membran-Elektroden-Einheiten, H2Giga Statuskonferenz2022, Berlin | Maike Berger, Moritz Pilaski | |
| 21.09.2023 | Vortrag | Novel Catalysts for AEM-WE Membrane Electrode Assemblies, H2Giga Statuskonferenz2023, Berlin | Maike Berger, Moritz Pilaski | |
| 17.09.2024 | Vortrag | Novel Catalysts for AEM-WE Membrane Electrode Assemblies, H2Giga Statuskonferenz2024, Berlin | Maike Berger, Moritz Pilaski | |
| 02.07.2025 | Vortrag | Neuartige Katalysatoren für AEM-WE Membran-Elektroden-Einheiten, H2Giga Statuskonferenz2025, Berlin | Moritz Pilaski | |
| 17.09.2024 | Poster | OER-Catalyst Carousel: From Synthesis to AEM-WE Application and Characterization, Statuskonferenz2024, Berlin | Bastian Kaufmann; Miriam Hesse; Maike Berger; Martin Welters; Moritz Pilaski; Rainer Cremer; Regina Palkovits; Stefan Palkovits; Harry Hoster | |

| | | | |
|------------|--------|--|---|
| 02.07.2025 | Poster | AEM-WE Core Shell Catalysts: From Synthesis to AEM-WE Application and Characterization, H2Giga Statuskonferenz2025, Berlin | Bastian Kaufmann; Maike Berger; Martin Welters; Moritz Pilaski; Rainer Cremer; Regina Palkovits; Stefan Palkovits; Harry Hoster ¹ |
| 26.09.2024 | Poster | OER-Catalyst Carousel: From Synthesis to AEM-WE Application and Characterization, HyTechLab Eröffnung ZBT, Duisburg | Miriam Hesse; Bastian Kaufmann; Lars Wystemp; Enado Pineti; Maike Berger; Tiziana Heiß; Moritz Pilaski; Ivan Radev; Rainer Cremer; Mila Manolova; Seniz Sörgel; Harry Hoster; Regina Palkovits; Thomas E. Müller; Ulf-Peter Apfel |
| 30.10.2024 | Poster | Anode Catalyst Layers for AEM-WE: Implementation, Characterization and Evaluation of Different Synthesis Routes, HyES ZBT 2024, Duisburg | Bastian Kaufmann; Miriam Hesse; Maike Berger; Martin Welters; Moritz Pilaski; Rainer Cremer; Regina Palkovits; Stefan Palkovits; Harry Hoster |
| 17.09.2024 | Poster | Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer: Overview and Characterization of MEA Components, HY.SUMMIT. RHEIN.RUHR 2024, Dortmund | Bastian Kaufmann; René Jahn; Miriam Hesse; Maike Berger; Martin Welters; Moritz Pilaski; Rainer Cremer; Regina Palkovits; Stefan Palkovits; Harry Hoster |
| 30.09.2025 | Poster | New synthesis routes for high surface area AEM-WE catalysts for OER and HER, NRW Nano Conference, Dortmund | Miriam Hesse; Bastian Kaufmann; Lars Wystemp; Enado Pineti; Rene Jahn; Marcel Wetegrove; Maike Berger; <u>Moritz Pilaski</u> ; Ivan Radev; Rainer Cremer; Angela Kruth; Harry Hoster; Regina Palkovits; |