

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1 Zentrum für Brennstoffzellentechnik

Nr. 2 Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik

Nr. 3 Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16590 N**

## ***Entwicklung und Erprobung eines Elektrolyseurs auf Basis der Hochtemperatur-PEM-Technologie***

(Bewilligungszeitraum: 01.06.2010 - 31.05.2013)

der AiF-Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.

Duisburg, 16.09.2013

B. Oberschachtsiek (ZBT)

Stuttgart, 16.09.2013

J. Kerres (ICVT)

Schwäbisch-Gmünd, 16.09.2013

R. Freudenberger (fem)

Ort, Datum

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Bewertung der erzielten Ergebnisse .....</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse der Forschungsstelle ICVT.....</b>	<b>15</b>
4.1	Synthese neuartiger sulfonierter und teilfluorierter Polymere und deren Blendmembranen.....	15
<b>5</b>	<b>Ergebnisse der Forschungsstelle fem .....</b>	<b>16</b>
5.1	Auswahl und Beschaffung der Stromverteiler und Katalysatormaterialien ..	16
5.2	Sol-Gel-Beschichtung.....	19
5.3	Thermische Zersetzung.....	32
5.4	Galvanische Beschichtung .....	39
5.5	REM-Untersuchung zum Vorher-Nacher-Vergleich von Stromverteilern, Membran und Bipolar-Platten .....	44
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der Forschungsstelle ZBT .....</b>	<b>49</b>
6.1	Entwicklung und Realisierung von zwei HT-PEM-Elektrolysezellen .....	49
6.2	Aufbau eines Versuchsstandes zum Betrieb eines HT-PEM-Elektrolyseurs	55
6.3	Paralleler Betrieb der HT-PEM-Elektrolysezellen .....	58
<b>7</b>	<b>Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse .....</b>	<b>69</b>
<b>8</b>	<b>Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft .....</b>	<b>69</b>
<b>9</b>	<b>Veröffentlichungen .....</b>	<b>71</b>
<b>10</b>	<b>Verwendung der Zuwendung .....</b>	<b>72</b>
10.1	Durchführende Forschungsstellen .....	72
10.2	Forschungsstelle 1 (ZBT).....	72
10.3	Forschungsstelle 2 (ICVT).....	73
10.4	Forschungsstelle 3 (fem).....	73
<b>11</b>	<b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....</b>	<b>74</b>
<b>12</b>	<b>Förderhinweis und Danksagung.....</b>	<b>74</b>
<b>13</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>75</b>
<b>14</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>76</b>

# 1 Zusammenfassung

In diesem Vorhaben wurde untersucht, ob und wie eine PEM-Elektrolyse bei Temperaturen über 100 °C und unter Zudosierung von Wasserdampf statt flüssigem Wasser mit Membranen auf PBI-Basis und selbst entwickelten Stromverteilern möglich ist. Dabei gab es in diesem Vorhaben die Schwerpunkte Entwicklung, Herstellung und grundlegende Charakterisierung phosphorsäuredotierter Membranen (ICVT), Entwicklung, Herstellung und Analyse von Stromverteilern für die Anodenseite (fem) sowie Auslegung, Aufbau und Betrieb eines Versuchsstandes mit speziell entwickelten Testzellen zur insitu-Vermessung von Einzelzellen und späterem Betrieb eines Elektrolysefunktionsmusters mit mehreren Zellen basierend auf den zuvor präparierten Membranen und Stromverteilern (ZBT).

Die Herausforderung bei der Entwicklung der protonenleitenden phosphorsäure-dotierten Membranen bestand darin, das so genannte Ausbluten der Membran, also ein Auswaschen der Phosphorsäure beim Betrieb mit Wasserdampf zu reduzieren bzw. vollständig zu unterbinden. Gleichzeitig mussten eine hohe mechanische Stabilität, gute Flexibilität und hohe ionische Leitfähigkeit der Membranen erreicht werden.

Die Stromverteiler für die Anode sollten einerseits auf möglichst kostengünstigen Substraten mit dennoch guter Korrosionsstabilität basieren und andererseits über relativ einfache Verfahren beschichtet werden. Kathodenseitig wurden hingegen kohlenstoffbasierte Brennstoffzellenelektroden verwendet, bei denen es sich entweder um ein kommerzielles Produkt bzw. um eine ZBT-Eigenentwicklung handelte.

Für die insitu-Untersuchungen, die Aufschluss über die Leistungsfähigkeit der neuen Komponenten geben sollten, durchführen zu können, war zunächst die Entwicklung einer Testzelle notwendig. Das Hauptaugenmerk lag hier auf der Materialauswahl und dem Design der Zelle. Um die Testzellen in diesem Vorhaben betreiben zu können musste ein neuer Versuchsstand aufgebaut werden. Dieser ermöglicht einen Betrieb der Testzellen bis ca. 200 °C, die pulsationsfrei mit überhitztem Wasserdampf von ca. 180 °C versorgt werden können.

Mit den gelieferten Komponenten der Projektpartner wurden dann im ZBT Testzellen aufgebaut und im Teststand im Betrieb untersucht. Im Betrieb stellte sich heraus, dass mit den im Vorhaben entwickelten Membranen und Stromverteilern keine Stromdichten über 25 mA/cm<sup>2</sup> erreicht werden konnten. Des Weiteren war es nicht möglich die Elektrolyse über einen längeren Zeitraum als 60 min aufrecht zu halten. Wie REM-Messungen gezeigt haben, kam es im Betrieb zu einem „Ausbluten“ der Phosphorsäure aus der Membran, so dass die Leitfähigkeit stark herabgesetzt wurde. Aufgrund der problematischen Eigenschaften der Membranen war der Aufbau eines Elektrolyse-Stacks mit wenigen Zellen nicht möglich, so dass zum Ende des Projektes kein Funktionsmuster präsentiert werden kann.

**Das Ziel des Vorhabens wurde teilweise erreicht.**

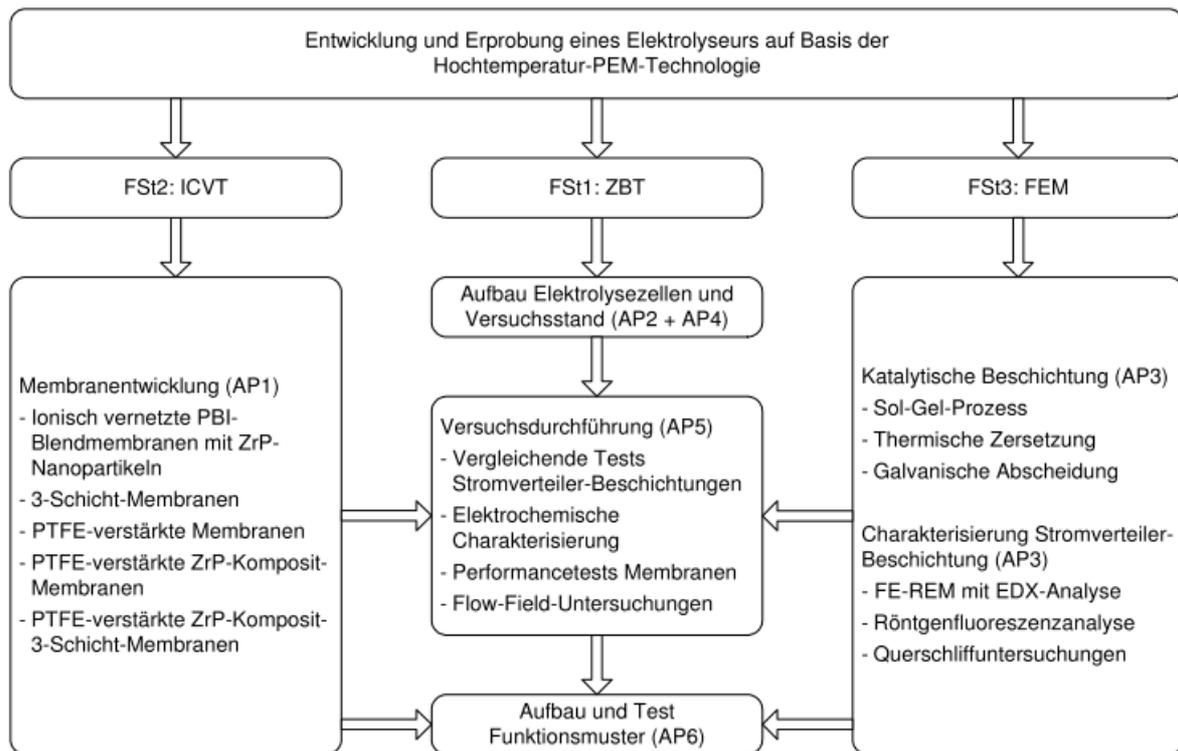
## **2 Einleitung und Zielsetzung**

Durch den stetig wachsenden Anteil erneuerbarer Energiequellen an der Stromversorgung ergeben sich neue Herausforderungen bezüglich der Verteilung des Stromes im Verbundnetz sowie der Speicherung des so erzeugten Stromes für den Fall, dass aufgrund von Windstille oder Bewölkung keine Stromerzeugung stattfinden kann. Dies wird verstärkt durch die Tatsache, dass der Ausbau neuer Stromleitungen in Deutschland sehr schleppend verläuft und die Versorger derzeit aus betriebswirtschaftlichen Aspekten (EEG-Gesetze) bei vielen der vorhandenen Gas- und Kohlekraftwerke, welche zur Überbrückung vorgehalten werden könnten, die Stilllegung vorbereiten bzw. prüfen. Diese Probleme könnten mit einer geeigneten Speichertechnologie umgangen bzw. abgemildert werden. Mit Hilfe der Wasser-Elektrolyse kann überschüssige Energie, welche durch Wind, Wasser, Sonne, usw. gewonnen wird, für die umweltverträgliche Herstellung von Wasserstoff verwendet werden, der dann in großen Tanks bzw. Kavernen gespeichert und bei Bedarf in entsprechenden Anlagen wieder verstromt werden kann. Sowohl bei der Speicherung von Wasserstoff als auch bei der Verstromung kann auf bestehende Systeme zurückgegriffen werden.

Gesamtziel dieses Projektes war im ersten Schritt die Entwicklung einer Elektrolyse-Zelle, welche bei Temperaturen von über 100 °C und der damit einhergehenden Speisung mit Wasserdampf und einer geringeren Elektrolysespannung Wasserstoff erzeugen kann. Darauf aufbauend sollten im zweiten Schritt ein Elektrolyse-Stack mit wenigen Zellen und ein Funktionsmuster hergestellt und getestet werden. Die mögliche Anwendung für solch ein System könnte die Herstellung von Wasserstoff sein an Standorten, an denen zusätzlich Abwärme zum Verdampfen und Erhitzen des benötigten Wassers vorhanden ist. Dies hätte eine signifikante Energieeinsparung bei der Herstellung des Wasserstoffs zur Folge.

## **3 Bewertung der erzielten Ergebnisse**

Die Arbeitsschritte zum Erreichen der Forschungsziele wurden nach Plan durchgeführt. Das gesamte Vorhaben war wie in Abb. 1 dargestellt in folgende Arbeitsbereiche aufgeteilt.

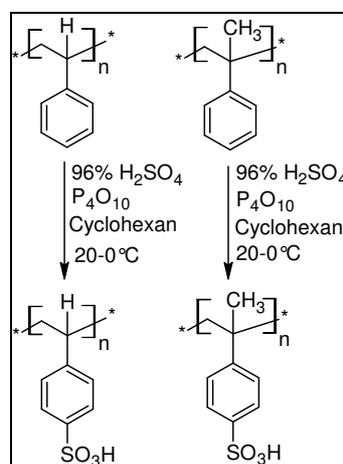


**Abb. 1: Arbeitsbereiche der Forschungsstellen**

Die Identifizierung verschiedener Arbeitsbereiche führte im Antrag zu konkret zu bearbeitenden Arbeitspaketen, die sukzessive oder teilweise zeitgleich und in Absprache mit dem Projektpartner abgearbeitet wurden. Die Ergebnisse dieser Arbeitspakete werden im Folgenden in der Reihenfolge der AP bewertet.

### AP 1: Entwicklung angepasster Membranen auf PBI-Basis (ICVT)

In diesem Arbeitspaket liegt der Fokus auf der Synthese neuartiger sulfonierter und teilfluorierter Polymere, die als saure Vernetzer für die Polybenzimidazol (PBI)-Blendmembran dienen sollen. Bei den Ausgangsstoffen handelt es sich zum einen um das kommerziell erhältliche Polystyrol und das Poly- $\alpha$ -methylstyrol. (Abb. 2)



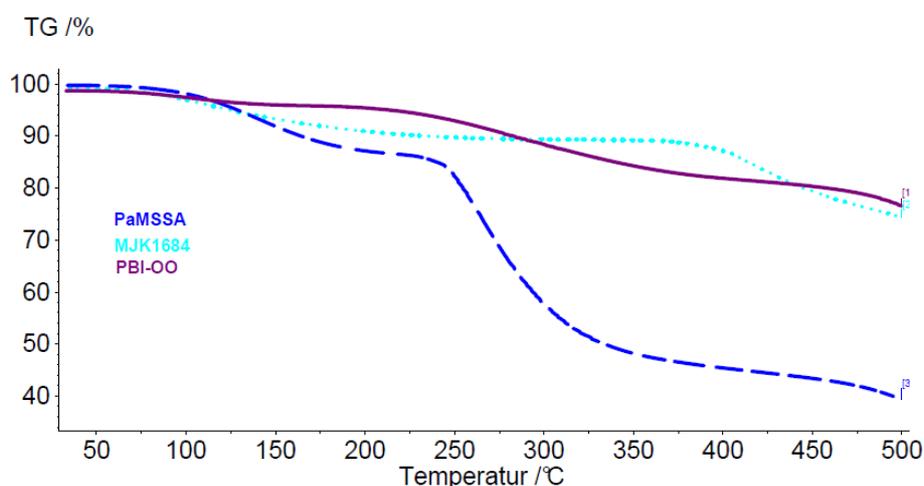
**Abb. 2: Sulfonierung der Polystyrolerivate**

Die Polymere werden mittels Postsulfonierung mit Schwefelsäure sulfoniert, um Sulfonsäuregruppen für die spätere ionische Vernetzung einzuführen. Von den sulfonierten Polymeren werden die Molmassen bestimmt, die in Tab. 1 zusammengefasst sind. Die Sulfonierungsreaktion der Polystyrolerivate verläuft zwar erfolgreich, aber es kommt zu einem Abfall des Molekulargewichtes.

Polymer	IEC [meq/g]/ DS [SO <sub>3</sub> H/RU]	M <sub>n</sub> [Da]	M <sub>w</sub> [Da]	PDI
Poly( $\alpha$ -methylstyrene) (Aldrich)	-	69,700*	103,600*	1.48
sJK1b(PaMSSA)#	4.46/0.82	12,650*	31,900*	2.5
Polystyrene (Aldrich)	-	194,440*	362,000*	1.86
sJK2a (PSSA)#	4.84/0.82	63,000**	86,000**	1.35
PBIOO	-	43,000*	69,000*	1.6

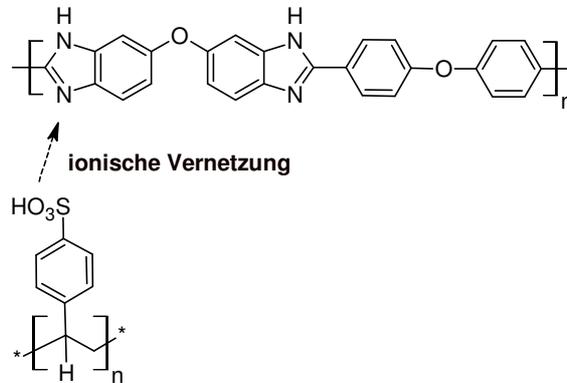
**Tab. 1: Übersicht über die erhaltenen Molmassen nach der Sulfonierung; # Sulfonierungsbedingungen: 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>/cyclohexan, 20-0 °C; \* Viskosimeterdetektor, \*\* Lichtstreuendetektor**

Nach der erfolgreichen Postsulfonierung werden Membranen auf PBI-Basis hergestellt. Die Membranen bestehen aus 70 Gew.-% PBI-OO und 30 Gew.-% des jeweiligen sulfonierten Polystyrolerivates. Durch die Zugabe eines sulfonierten Polymers kommt es in der Membran zu einer ionischen Vernetzung, wodurch sich die mechanische, thermische und oxidative Stabilität verbessert (Abb. 3). In Abb. 4 ist die ionische Vernetzung dargestellt. Somit stehen die Sulfonsäuregruppen nicht für die Protonenleitfähigkeit zur Verfügung, da sie alle für die ionische Vernetzung verbraucht werden.



**Abb. 3: Thermische Stabilität von PBI OO, PaMSSA und MJK1684**

Deshalb muss die Membran mit Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) dotiert werden, um eine Protonenleitfähigkeit zu erhalten. Um die Blendmembranen zu dotieren, werden diese in eine 85 %-ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – Lösung für eine bestimmte Zeit bei 130 °C eingelegt und anschließend der Dotierungsgrad ermittelt.

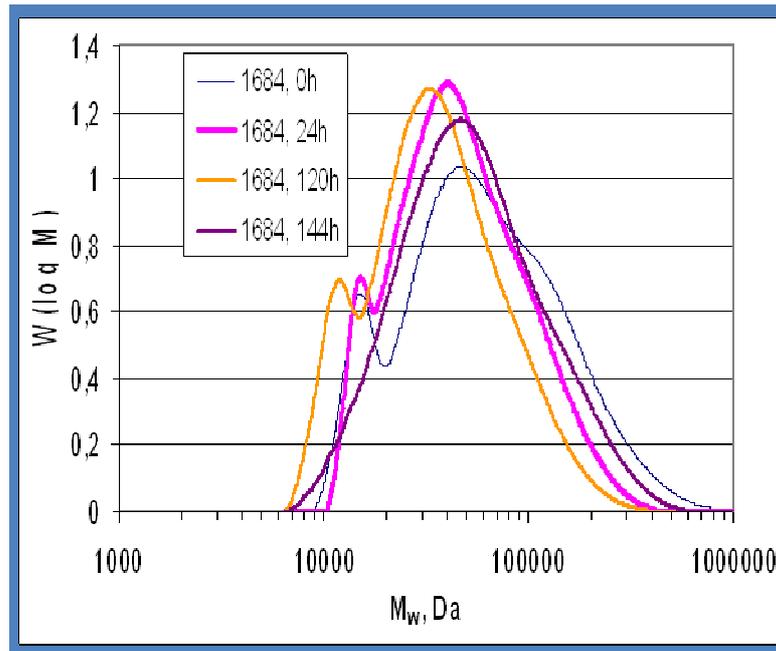


**Abb. 4: Ionische Vernetzung in der Membran**

Durch die Blendmembran kann die thermische Stabilität verbessert werden, so weist die Polystyrolsulfonsäure eine thermische Stabilität von 213 °C auf, wohingegen die entsprechende Blendmembran eine thermische Stabilität von 363 °C zeigt. Das gleiche gilt auch für das Poly- $\alpha$ -methylstyrol, hier ist ein Anstieg der thermischen Stabilität von 192 °C auf 379 °C festzustellen. Bei weiteren Tests, wie z.B. Fentons Test zeigt sich, dass die Membranen ebenfalls sehr stabil sind. Es findet nur ein geringer Molmassenabbau statt.

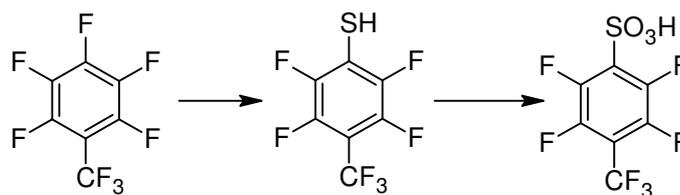
Bei den beiden Blendmembranen können wir einen Dotierungsgrad von ca. 300% erreichen.

Die Leitfähigkeitsmessungen zeigen jedoch nicht die gewünschten Ergebnisse, sodass diese beiden Polymere im weiteren Verlauf des Projekts nicht mehr weiter verfolgt wurden.

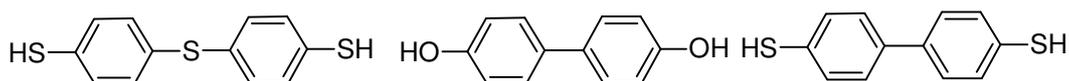


**Abb. 5: Molmassen der Blendmembran MJK1684 vor und nach dem Fenton Test**

Ein weiteres großes Potential sehen wir in einem teilfluorierten System, da solche Systeme bereits in der HT-PEM-FC gute Performance zeigen. Ein von uns im Projekt neu entwickeltes Monomer ist in Abb. 6 abgebildet. Im ersten Schritt wird in das perfluorierte Monomer eine Sulfonsäuregruppe eingebaut. Sobald diese Reaktion erfolgreich durchgeführt ist, kann dieses Monomer mit verschiedenen Bis(thio)phenolen in einer Polykondensationsreaktion zu den entsprechenden Polyarylenen umgesetzt werden. In Abb. 7 sind theoretisch verwendbare Monomere abgebildet. Die abgebildeten Bis(thio)phenole wurden bereits in anderen Polymersynthesen als Monomere eingesetzt.

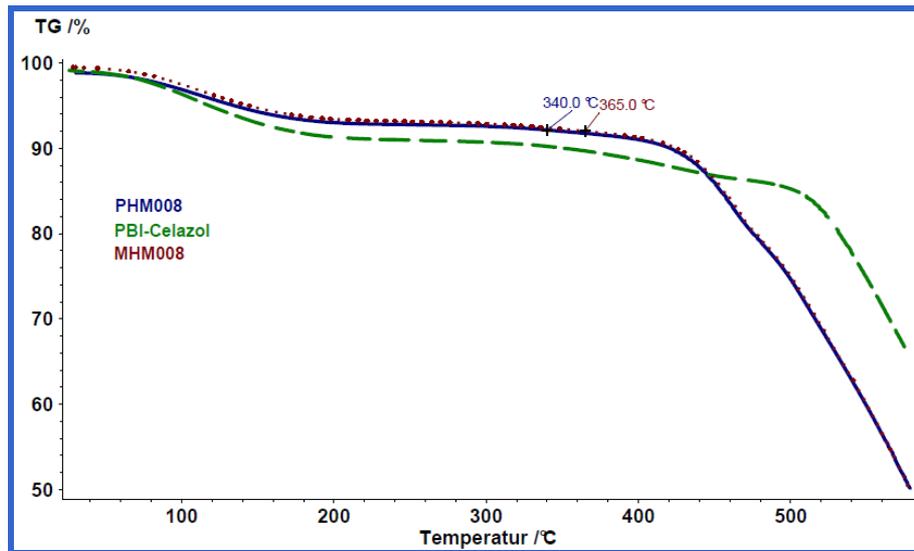


**Abb. 6: Monomer für ein teilfluoriertes Polymer**



**Abb. 7: Prinzipiell verwendbare Monomere für Polykondensation**

Insgesamt wurden 11 neue teilfluorierte und sulfonierte Polymer im Laufe des Projektes synthetisiert und charakterisiert. Alle Polymere wiesen sehr gute thermische und oxidative Eigenschaften auf. Diese Polymere wurden dann jeweils mit PBI<sub>OO</sub> und F<sub>6</sub>PBI geblendet und dotiert.



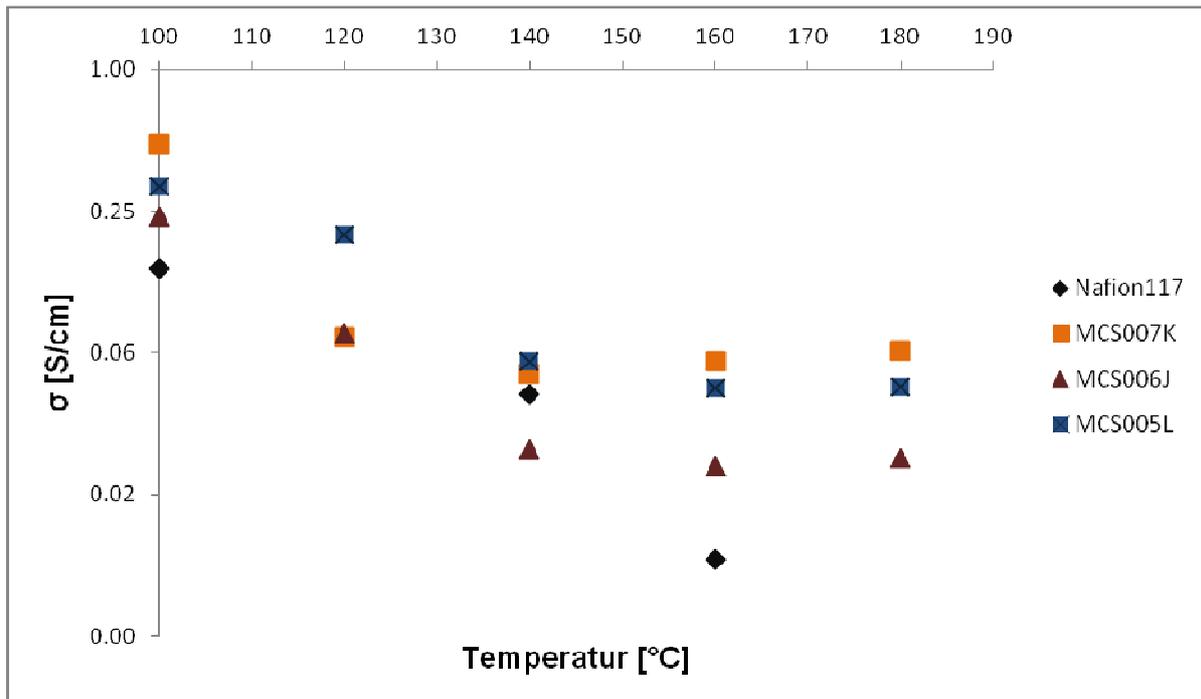
**Abb. 8: Thermische Stabilität einer Blendmembran aus PBI Celazol und des teilfluorierten Monomer**

Die thermische Stabilität der Blendmembran bleibt während des Fenton Test nahezu konstant und zeigt somit eine hohe Stabilität gegenüber den Radikalen in der Fenton Lösung.

Probe	T <sub>SO<sub>3</sub>H</sub> [°C]	T <sub>backbone</sub> [°C]
MCS007K	426	449
MCS007K-12h	427	457
MCS007K-24h	409	446
MCS007K-48h	418	451
MCS007K-72h	436	466
MCS007K-96h	399	434
MCS007K-120h	414	427
MCS007K-144h	450	478

**Tab. 2: Thermische Stabilität der Blendmembran vor und nach dem Fenton Test**

Von den Blendmembranen werden die Protonenleitfähigkeiten bestimmt und mit Nafion verglichen. Es zeigt sich, dass die Blendmembranen bessere Leitfähigkeiten zeigen als Nafion.



**Abb. 9: Protonenleitfähigkeit der Blendmembrane im Vergleich zu Nafion im Temperaturbereich zwischen 100-180 °C**

→ Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.

### AP 1.1: Entwicklung von Nanokompositmembranen

Ziel dieses Arbeitspaketes war, in die Blendmembran Zirkon(hydrogen)phosphat-Nanoteilchen einzubringen. Auf diese Weise sollte die Phosphorsäure besser in die Matrixmembran eingebracht werden und die Phosphorsäure nicht so schnell ausbluten aus der Membran. Dazu wurde die Membran zunächst in 1M  $ZrOCl_2$  bei 90 °C für unterschiedliche Zeiten eingelegt um zu testen, wie viel  $ZrO^{2+}$ -Ionen in die Membran eingebracht werden können.

Anschließend wurde die Membran in 85%ige Phosphorsäure eingelegt, um die Zirkonphosphatnanopartikel zu generieren und gleichzeitig die Membran zu dotieren. Da sich in den vorherigen Tests gezeigt hat, dass die Systeme mit Oktafluortoluol bessere Eigenschaften aufweisen als die Systeme mit Pentafluorpyridin, wurde diese Methode nur an diesem System durchgeführt. Es konnte auf diese Art bis zu 15%  $ZrO^{2+}$  in die Membran eingebracht werden. Es zeigte sich, dass bereits nach 4h genauso viel  $ZrO^{2+}$ -Ionen in die Membran eingebracht werden können wie nach 48h. Bei der anschließenden Dotierung konnten Dotierungsgrade von ca. 200% erreicht werden.

→ Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.

### AP 1.2: Entwicklung von Dreischichtmembranen:

Zur weiteren Verbesserung der mechanischen Stabilität der Blendmembranen können diese im Bedarfsfall mit einer kommerziell erhältlichen porösen und

mechanisch sowie chemisch hochstabilen PTFE-Folie verstärkt werden. Im ersten Schritt wird dabei die PTFE-Folie mit einer Lösung aus PBI und dem sulfonierten und teilfluorierten Polymer imprägniert. Das Lösungsmittel wird abgedampft und im zweiten Schritt die Verbundmembran mit Phosphorsäure dotiert.

Obwohl die dotierten Membranen eine sehr gute mechanische Stabilität aufweisen, wurde ein Versuch unternommen auf beiden Seiten der Membran durch eine dünne Schicht eines sulfonierten Polymers die Membran zu verstärken. Als sulfoniertes Polymer wurde SPSU eingesetzt, das am ICVT als Standard benutzt wird. Die dünne Schicht wurde nicht aufgesprüht sondern jeweils als dünne Folie (15 µm) vor und hinter die dotierte Membran gelegt.

Die durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen zeigen jedoch keine guten Ergebnisse. Daraufhin wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt, da die Blendmembranen von sich aus schon gute mechanische Stabilitäten aufweisen.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

### **AP 1.3: Entwicklung verstärkter Membranen:**

Aufgrund der hohen mechanischen Stabilität der Membranen, war es nicht notwendig verstärkte Membranen herzustellen. Daher wurde dieses Arbeitspaket nicht weiterverfolgt.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde nicht erreicht.**

### **AP 1.4: Dotierung der PTFE-verstärkten Blendmembranen mit ZrP-Nanopartikeln:**

In die PTFE- verstärkten Blendmembranen sollen Zirkon(hydrogen)phosphat(ZrP)-Nanopartikel eingebracht werden, um die Phosphorsäure besser in der Membran zu absorbieren

Auch hier wurde das Arbeitspaket nicht weiter verfolgt, da alle Membranen sehr gute mechanische Stabilitäten aufweisen.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde nicht erreicht.**

### **AP 1.5: Entwicklung verstärkter Dreischichtmembranen:**

Auf die in Arbeitspaket 1.3 und 1.4 entwickelten Membranen sollen dünne Schichten des sulfonierten Polymers aufgebracht werden, um das „Ausbluten“ des Protonenleiters Phosphorsäure zu verhindern.

Aufgrund der nicht Weiterverfolgung von AP. 1.4 und AP 1.3 wurde auch dieses Arbeitspaket nicht weiter verfolgt.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde nicht erreicht.**

## **AP 2: Entwicklung und Realisierung von zwei HT-PEM-Elektrolysezellen (ZBT)**

### **AP 2.1: Konstruktion und Fertigung Endplatten**

Die Endplatten der Einzelzellen werden gegeneinander verspannt und pressen so die Bipolar-Platten mit den Stromverteilern, den Membranen, den benötigten Dichtungen und den Stromleiterplatten zusammen. Die Platten dürfen sich unter den auftretenden Kräften nicht verformen, da sich ansonsten eine ungleichmäßige Druckverteilung und somit eine unterschiedliche elektrische Kontaktierung über der Zellfläche ergibt. Gleichzeitig werden diese Platten zur Temperierung der Zelle verwendet, indem sie je nach Betriebszustand der Zelle geheizt oder gekühlt werden. Es wurden geeignete Platten konstruiert und entsprechend gefertigt.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

### **AP 2.2: Entwicklung Dichtungskonzept**

Die Dichtungsfälle wurden unter Berücksichtigung der Eigenschaften der ausgewählten Dichtungswerkstoffe konstruiert. Dazu waren verschiedene Vortests mit unterschiedlichen Dichtungsformen und -materialien notwendig. Als Ergebnis liegt ein Dichtungskonzept vor, welches den Anforderungen für den Betrieb einer Einzelzelle genügt.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

### **AP 2.3: Auslegung und Fertigung Bipolar-Platten und Stromzuführung**

Verschiedene Flow-Field-Strukturen wurden strömungstechnisch simuliert, so dass ein hinsichtlich des Strömungsverhaltens und der möglichst einfachen Fertigung angepasstes Flow-Field entwickelt werden konnte. Aus Gründen der Fertigung wurde als Werkstoff Edelstahl ausgewählt. Dieser weist gegenüber Titan zwar schlechtere Korrosionsbeständigkeiten auf, kann aber relativ einfach und kostengünstig bearbeitet werden. Erste Bipolar-Platten wurden aus diesem Material hergestellt. Zur Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit der Oberflächen erfolgten erste Versuche zur Beschichtung mit Tantal. Trotz der nicht erfolgreichen Beschichtungsversuche konnten die gefertigten Bipolar-Platten für Tests verwendet werden, da der Korrosionseffekt im Vergleich zum Phosphorsäureverlust der Membranen bei den kurzen Betriebsdauern vernachlässigbar war.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

### **AP 2.4: Spezifikation und Beschaffung der porösen Stromverteiler**

Zusammen mit dem fem wurden geeignete Materialien recherchiert, welche dann vom fem beschafft und untersucht wurden. Nach durchgeführten Tests zur

Korrosionsbeständigkeit wurde ein Material zur weiteren Nutzung ausgewählt. Die Beschichtung der so ausgewählten Stromverteiler erfolgte ebenfalls bei fem.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

### **AP 3: Fertigung und analytische Charakterisierung der beschichteten Stromverteiler (fem)**

Für den Aufbau einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) werden eine Membran, ein Katalysator sowie ein porösen Stromverteiler benötigt. Der Katalysator soll zunächst auf dem Stromverteiler abgeschieden und dieser dann mit der Membran verpresst werden. Ziel ist es, einen mit Katalysator beschichteten Referenz-Stromverteiler für die späteren Untersuchungen der Membranen zu schaffen, der nicht verändert werden soll.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

#### **AP 3.1: Auswahl und Beschaffung geeigneter Katalysatormaterialien**

Es sollen geeignete Ausgangsstoffe für die drei Beschichtungsverfahren beschafft werden. Bei der thermischen Zersetzung werden Iridium- und Rutheniumchlorid als Ausgangsstoffe, bei den Sol-Gel-Beschichtungen werden Iridium- und Ruthenium-Acetylacetonat als Precursoren ausgewählt. Da bei dieser Methode die Einbringung von Chlorid vermieden wird, besteht nicht die Gefahr einer nachfolgenden korrosiven Schädigung der Materialien. Diese Methode soll im Rahmen dieses Projektes deshalb bevorzugt angewendet werden. Bei dem galvanischen Beschichtungsverfahren wird der für die gute Abscheidung von Ruthenium bekannte Rutheniumnitridoctachlorokomplex (RuNC) verwendet.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

#### **AP 3.2: Beschichtung der Stromverteiler durch Sol-Gel-Beschichtung und Thermische Zersetzung**

Bei der Sol-Gel-Beschichtung werden metallorganische Komponenten im gewünschten Mischungsverhältnis vorgelöst. Nach einem Homogenisierungsschritt werden die Stromverteiler in diese Lösung getaucht, getrocknet und wärmebehandelt. Diese Filmbildung wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht wurde. Danach werden die organischen Komponenten thermisch zersetzt; die oxidische Belegung entsteht. Ähnlich wird bei der Thermischen Zersetzung als Beschichtungsmethode vorgegangen; die Ausgangsstoffe sind hierbei die Metallchloride, die in wässrig-organischen Lösungsmitteln vorgelöst werden. Die Beschichtung erfolgt als Tauchprozess mit nachfolgender Trocknung und einer kurzen Wärmebehandlung. Diese Prozessschritte werden ebenfalls mehrfach wiederholt, um genügend Katalysatormaterial auf der Oberfläche zu deponieren. Für die Sol-Gel- Beschichtung

wurde ein auf Eisessig/2-Propanol basiertes System ausgewählt. Die Deponierung von nanoskaligen Mischoxiden auf der Faseroberfläche war erfolgreich. Bei der Thermische Zersetzung wurde ein Salzsäure/2-Propanol basiertes System verwendet. Nanoskalige Mischoxide konnten erfolgreich auf der Faseroberfläche deponiert werden. Die Überspannung lässt sich mit beiden Verfahren um ca. 100mV reduzieren.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

### **AP 3.3: Galvanische Beschichtung der Stromverteiler**

Auf Titanoberflächen können elektrolytisch abgeschiedene Metallpartikel nicht mit stabiler Haftung deponiert werden. Die natürliche Oxidhaut des Titans verhindert einen metallischen Verbund. Daher soll das Titanmaterial vorab anodisiert werden, um gezielt Mikroporen für die Verankerung der Edelmetalle zu schaffen. Die Abscheidung des Edelmetallkatalysators erfolgt galvanostatisch, galvanisch gepulst oder potentiodynamisch. Ziel ist es, einen geeigneten Elektrolyten und den dazu passenden Verfahrensmodus zu ermitteln. Mit einer Anodisation der Titanfasern in einem Salzsäure/Wasserstoffperoxid-Elektrolyten konnten Mikroporen erzeugt werden. Die entstandene dünne Oxidschicht führte jedoch zu einer verringerten Leitfähigkeit. Eine galvanische Beschichtung des Titans galt wegen des hohen Übergangswiderstandes als schwierig. Eine erfolgreiche Rutheniumabscheidung konnte mit dem RuNC-Elektrolyten erreicht werden.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde zum Teil erreicht.**

### **AP 3.4: REM-Untersuchungen der beschichteten Stromverteiler sowie Vorher-Nachher-Vergleich nach Ende des Testbetriebs**

Die Charakterisierung der Stromverteiler und dessen Oberflächenbelegung mit Katalysatormaterial erfolgt in einem hochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronen-mikroskop (FE-REM), das unter idealen Verhältnissen eine Detektion von 5 nm großen Partikeln erlaubt. Für die quantitative Bestimmung der Elementverhältnisse werden die EDX-Analyse eingesetzt sowie die Röntgenfluoreszenzanalyse. Die REM-Untersuchungen dienen einerseits zur Charakterisierung der im Rahmen des Vorhabens erzeugten Oberflächen als auch zur Gewinnung von Aussagen zum Alterungsverhalten. Für die Charakterisierung konnten Aufnahmen der Stromverteiler und Bipolar-Platten angefertigt und Analysen zur chemischen Zusammensetzung durchgeführt werden. Ein Vergleich der Materialien aus dem Testbetrieb mit dem Ausgangszustand konnte ausgeführt werden.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

#### **AP 4: Aufbau eines Versuchsstandes zum Betrieb eines HT-PEM-Elektrolyseurs (ZBT)**

##### **AP 4.1: Auslegung Versuchsstand für zwei Einzelzellen und Stack**

Die für den Versuchsstand notwendigen Baugruppen wurden ausgelegt

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

##### **AP 4.2: Auswahl und Beschaffung der Komponenten**

Die spezifizierten Komponenten wurden beschafft. Dazu gehören neben den Geräten, welche im Finanzierungsplan angegeben sind, u.a. auch Heizschläuche, Heizkartuschen und Thermoelemente sowie Aluminium-Profile und Polycarbonat-Platten für die Einhausung.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

##### **AP 4.3: Aufbau und Inbetriebnahme des Versuchsstandes**

Der Teststand wurde wie geplant aufgebaut und erfolgreich in Betrieb genommen.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

#### **AP 5: Paralleler Betrieb der HT-PEM-Elektrolysezellen (ZBT)**

##### **AP 5.1: Untersuchungen der verschiedenen Stromverteiler-Beschichtungen**

Es wurden mehrere gelieferte Stromverteiler in einer Testzelle verwendet. Dabei wurden Strom-Spannungs-Kennlinien durchgeführt sowie der Strom- bzw. der Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

##### **AP 5.2: Performancetests Membranen**

Es wurden soweit möglich Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen sowie der Strom- bzw. der Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Membranen beobachtet.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde zum Teil erreicht.**

##### **AP 5.3: Paralleler Betrieb der HT-PEM-Elektrolysezellen**

Aufgrund der mangelnden Lebensdauer der getesteten Elektrolysezellen wurde auf einen parallelen Betrieb der Zellen verzichtet, der technisch jedoch möglich gewesen wäre.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde zum Teil erreicht.**

## **AP 6: Aufbau und Test eines Funktionsmusters HT-PEM-Elektrolysestack (ZBT)**

### **AP 6.1: Entwicklung des Wärmemanagements**

Es wurde ein Wärmemanagement-Konzept entwickelt.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

### **AP 6.2: Stack: Design/Beschaffung/Fertigung/Aufbau**

Es wurde ein Stack-Konzept entwickelt, jedoch wurden keine Teile beschafft oder gefertigt, da die Testzellen und hier insbesondere die verwendeten Membranen keinen zufrieden stellenden Betrieb gezeigt haben.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde zum Teil erreicht.**

### **AP 6: Testbetrieb Elektrolysestack**

Aufgrund der Probleme bei den Zellenkomponenten konnten keine längeren Tests durchgeführt und auch kein Funktionsmuster aufgebaut werden.

→ **Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde nicht erreicht.**

## **4 Ergebnisse der Forschungsstelle ICVT**

### **4.1 Synthese neuartiger sulfonierter und teilfluorierter Polymere und deren Blendmembranen**

Innerhalb der Projektlaufzeit konnten neuartige sulfonierte und teilfluorierte Polymere hergestellt werden. Diese Polymere weisen eine sehr gute thermische Stabilität auf. Die daraus hergestellten Blendmembranen mit P BIOO und F<sub>6</sub>PBI weisen ebenfalls sehr hohe thermische und chemische Stabilitäten auf. Nach der Dotierung ist immer noch eine gute mechanische Stabilität vorhanden.

Des Weiteren konnten erfolgreich Nanopartikel in die Blendmembran eingebracht werden. Die Blendmembranen wurden am ICVT unter Variation von Dotierungsgrad und Betriebstemperatur in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle getestet und ergaben dort gute Ergebnisse.

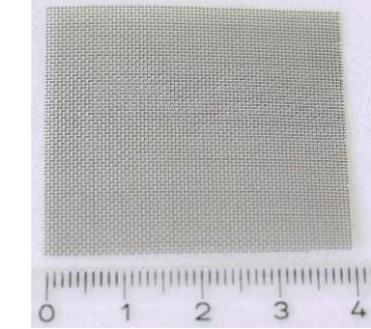
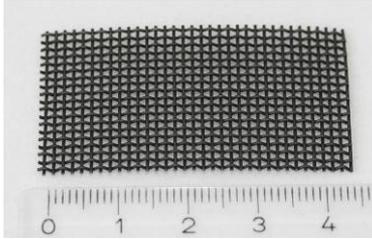
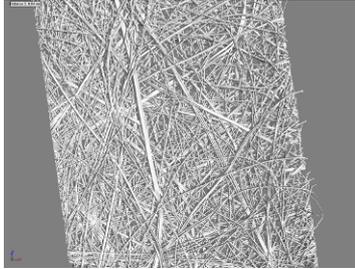
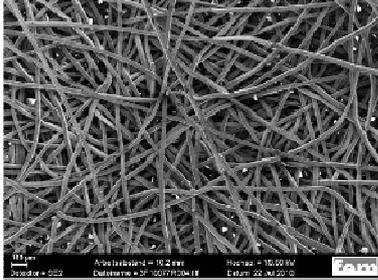
Da es sich herausgestellt hat, dass Phosphorsäure-dotierte Base-Säure-Basen-Überschußmembranen in der Elektrolyse keine guten Ergebnisse erbrachten, da die Phosphorsäure während des Betriebs in der Elektrolysezelle ausblutet und dadurch die Elektroden irreparabel schädigt, wurden für den Projektpartner ZBT nicht-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-dotierte Säureüberschuß-Säure-Base Blendmembranen hergestellt und dort in der Elektrolyse bei Temperaturen knapp über 100 °C getestet. Die Ergebnisse werden im Teilbericht des Projektpartners ZBT diskutiert.

## 5 Ergebnisse der Forschungsstelle fem

### 5.1 Auswahl und Beschaffung der Stromverteiler und Katalysatormaterialien

#### Stromverteiler

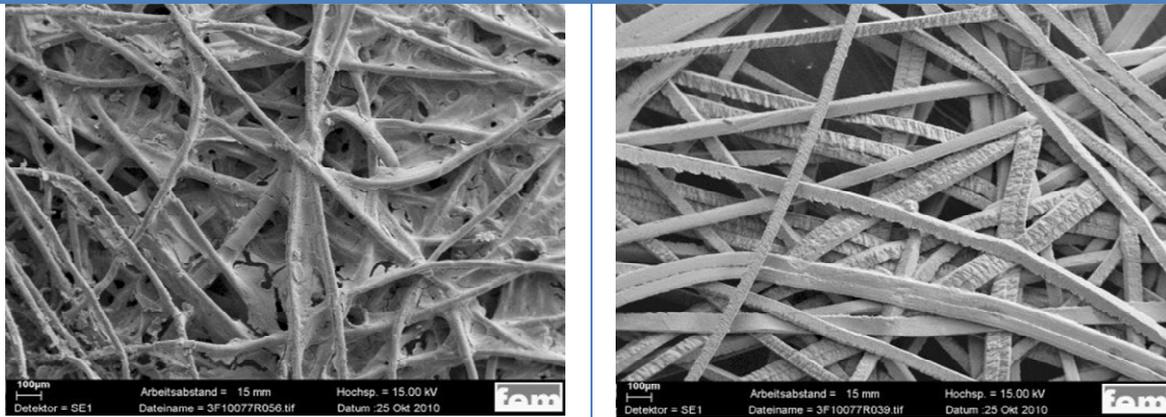
Aufgrund der hohen Beständigkeit gegen Korrosion wird bei der Niedertemperatur-Elektrolyse häufig Titan als Werkstoff für die Bipolar-Platten und die Stromverteiler auf der Sauerstoffseite verwendet. In Abstimmung mit dem ZBT wurden geeignete Stromverteiler aus Titan ausgewählt und beschafft. Zur Auswahl standen dabei verschiedene Gewebe und Faservliese. Der ideale Stromverteiler für dieses Projekt sollte zum einen eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen und zum anderen eine gute Beständigkeit gegen Phosphorsäure aufweisen. Die Leitfähigkeit ist maßgeblich für den Abtransport der Elektronen, die an den katalytisch aktiven Edelmetalloxiden übertragen werden. Die Korrosionsbeständigkeit bezieht sich auf ein mögliches Ausbluten der mit Phosphorsäure dotierten Membran. Die Kosten der verwendeten Materialform, eine einfache Beschichtungsmöglichkeit und eine gute Stabilität des Stromverteilers gelten als weitere Auswahlkriterien. Für die Rasterelektronen-Mikroskop(REM)-Aufnahmen wurden i. d. R. zwei verschiedenen Detektoren eingesetzt. Diese sind mit RE (Rückstreu-Elektronen) und SE (Sekundär-Elektronen) in der Legende der Bilder aufgeführt.

Die untersuchten Substrate		
		
Fotoaufnahme: Drahtgewebe Fa. Alfa Aesar mit 0,102 mm Drahtdurchmesser und einer Maschenweite von ca. 0,4 mm	Fotoaufnahme: Drahtgewebe Fa. Spörl mit 0,5 mm Drahtdurchmesser und einer Maschenweite von 0,8 mm	2D CT-Aufnahme: Metallfaservlies Fa. MeliCon „MeliFil Ti 450/60“
		REM-Aufnahmen: Metallfaservlies Fa. MeliCon „MeliFil Ti 350/20“ (links) und „MeliFil Ti 450/60“ (rechts)

**Tab. 3: Aufnahmen von verschiedenen Stromverteilern**

Die untersuchten Drahtgewebe (Alfa Aesar: 0,102 mm Drahtdurchmesser, Maschenweite ca. 0,4 mm und Fa. Spörl: 0,5 mm Drahtdurchmesser, Maschenweite 0,8 mm) hatten im Vergleich zu den Metallfaservliesen (Fa. MeliCon: „MeliFil Ti 350/20“ und „MeliFil Ti 450/60“) eine deutlich geringere Leitfähigkeit, sowie einen teureren Anschaffungspreis. Eine Erstausswahl erfolgte daher zugunsten der Metallfaservliese. Messungen am ZBT ergaben, dass das „MeliFil Ti 450/60“ über den gesamten Probenanpressdruck eine bessere Leitfähigkeit als das „MeliFil Ti 350/20“ aufwies. Bei geringen Anpressdrücken (5 bar) konnte ein Leitfähigkeitsunterschied von ca. 20% bestimmt werden. Bei hohen Anpressdrücken verringert sich dieser Unterschied bis sich schließlich bei 25 bar keine Leitfähigkeitsunterschiede zwischen den unterschiedlichen Faservliestypen mehr ergaben. Um die Phosphorsäurebeständigkeit bei Elektrolysebedingungen schnell und einfach simulieren zu können, wurden die beiden Vliese kurz in konzentrierte Säure getaucht und anschließend bei 200 °C für eine Stunde an Luft ausgelagert. Das Vlies „MeliFil Ti 350/20“ (Bild links) wurde stark von der Phosphorsäure angegriffen. Die einzelnen Fasern begannen sich aufzulösen und einen kompakten Film mit der Säure zu bilden. Bedingt durch die höhere Faserdichte dieses Vlieses hatte die Säure an der Oberfläche mehr Möglichkeiten sich an Kreuzungspunkten zu verankern, ein lokal höherer Angriff fand statt. Das „MeliFil 450/60“ (Bild rechts) wurde hingegen nur partiell, an einzelnen -im Bild dunkelgrau dargestellten- Bereichen, die meist zwischen den Fasern oder an Kreuzungspunkten lagen, angegriffen.

#### Metallfaservliese nach Schnelltest zur Bestimmung der Phosphorsäurebeständigkeit



REM-Aufnahmen des „MeliFil Ti 350/20“ (links) und des „MeliFil Ti 450/60“ (rechts) nach einmaliger Phosphorsäurebehandlung mit anschließender 1-stündiger Trocknung bei 200 °C

**Tab. 4: Aufnahmen von Metallfaservliesen**

Das Vlies vom Typ 450/60 hatte die beste Ergebnisse in Leitfähigkeit und Phosphorsäurebeständigkeit und wurde daher als Stromverteiler ausgewählt. Es wird im Folgenden mit MV.60 abgekürzt. Nach Herstellerangaben besteht das Vlies aus Titan mit der Güte Grade1. Nach DIN 17850 entspricht das Reintitan mit max. 0,4% Fremdelementen. Die Fasern werden mit einer quadratischen Geometrie von 60 µm, das Flächengewicht mit 450 g/m<sup>2</sup> und die spezifische Oberfläche mit 6,7 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>

angegeben. Am fem durchgeführte Messungen ergaben eine Faserdicke von ca. 50  $\mu\text{m}$ . Die Analyse der chemischen Zusammensetzung mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und der energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ergab ausschließlich Titan als Werkstoff. Eine Berechnung zur Kostenabschätzung ergab: bei vorgefertigtem Material mit Abmessungen 60 mm auf 60 mm und einem Abnahmenvolumen von 10.000 Stück würden die Anschaffungskosten 12 € pro Stück bzw. 3250 € pro  $\text{m}^2$  betragen (Angebot 26.05.2011). Bei einer Iridium-Belegung von 0,2  $\text{mg}/\text{cm}^2$  ergibt sich bei einer beidseitigen Beschichtung Gesamtkosten von 100 € pro  $\text{m}^2$  (Preis von 25,5 €/g Iridium, 14.06.2011). Bei einer Mischzusammensetzung von Iridium (75%) und Ruthenium (25%) und einer Belegung von 0,2  $\text{mg}/\text{cm}^2$  mit beidseitiger Beschichtung reduzieren sich die Kosten auf 80 € pro  $\text{m}^2$  (Preise: 25,5 €/g Iridium, 14.06.2011; 4,4 €/g Ruthenium, 14.06.2011). Es sollte jedoch beachtet werden, dass diese Annahmen nicht auf einer Serienherstellung beruhen. Bei dem Kauf von Meterware mit höheren Abnahmemengen ließe sich der Preis für die Stromverteiler weiter senken. Auch die Edelmetallangaben spiegeln nicht die realen Bedingungen wieder, da es sich bei der Beschichtung nicht um -vermeintlich teureres- metallisches, sondern oxidisches Iridium und Ruthenium handelt.

#### Katalysatormaterialien

Nach eingehender Literaturrecherche und nach Kostenberücksichtigung wurden nachfolgenden Katalysatormaterialien ausgewählt.

Verfahren	Katalysatormaterialien	Abgekürzt
Sol-Gel	<b>Iridium(III) 2,4-pentandionat*</b> Ir(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ; 489,53 g/mol; ca. 37% Ir	Ir(acac) <sub>3</sub>
	<b>Ruthenium(III) 2,4-pentandionat*</b> Ru(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ; 398,40 g/mol; 25% Ru	Ru(acac) <sub>3</sub>
	<b>Titanium(IV) oxide bis(2,4-pentandionat)<sup>#</sup></b> Ti(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O; 262,12 g/mol	TiO(acac) <sub>2</sub>
Thermische Zersetzung	<b>Iridium(III) chlorid Hydrat<sup>#</sup></b> IrCl <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O; 298,56 g/mol	IrCl <sub>3</sub>
	<b>Ruthenium(III) chlorid Hydrat*</b> RuCl <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O; 207,43 g/mol; 34-40 % Ru	RuCl <sub>3</sub>
Galvanische Beschichtung	<b>Ruthenium(III) chlorid Hydrat*</b> RuCl <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O; 207,43 g/mol; 34-40 % Ru	RuCl <sub>3</sub>

**Tab. 5: Verschiedene Beschichtungsverfahren im Vergleich der eingesetzten Materialien**

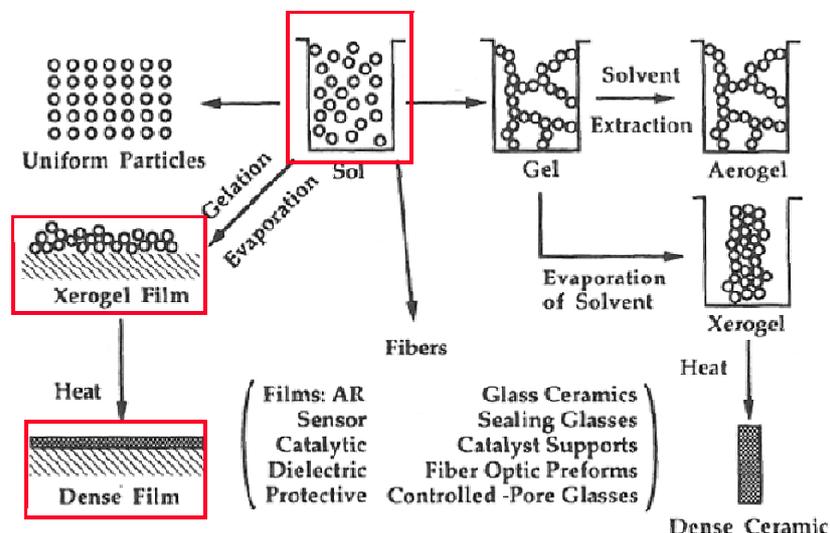
\* Fa. Chempur. Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Deutschland

# Fa. Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Deutschland

## 5.2 Sol-Gel-Beschichtung

### Theorie

Ein Sol wird definiert als ein fester oder flüssiger Stoff, der in feinsten Verteilung in einem festen, flüssigen oder gasförmigen Medium dispergiert ist. Ein Gel wird als ein formbeständiges, leicht deformierbares System aus zumeist einem festen, kolloidalen Stoff mit langen oder stark verzweigten Teilchen und einer Flüssigkeit definiert [Kro2004]. Ausgehend von einem Precursor, der gelöst oder im kolloidalen Zustand vorliegt, bildet sich durch eine chemische Reaktion ein amorphes anorganisches Netzwerk aus. So entstehen beim Übergang eines Sols in ein Gel unter Bildung von Metall-Sauerstoff-Metall-Bindungen zunächst amorphe Zwischenstufen, wobei die Reaktion möglichst kontrolliert ablaufen muss. In einem weiteren Schritt wird das Gel mittels einer Temperaturbehandlung in die endgültige Oxidform überführt [Gas2006].



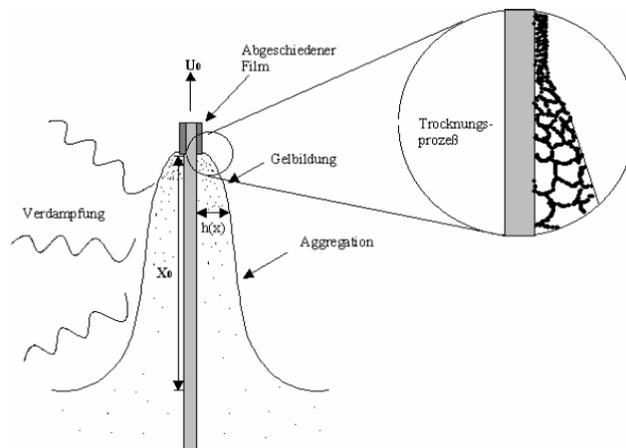
**Abb. 10: Schematische Darstellung unterschiedlicher Anwendungsfelder der Sol-Gel-Technik [Brin1990]**

Wegen ihrer hohen Reaktivität reagieren Übergangsmetallalkoxide direkt mit Wasser. Je nachdem, wie viel Wasser im Reaktionsgemisch vorhanden ist, kann die Hydrolyse teilweise oder vollständig ablaufen. Zwei teilweise oder vollständig hydrolysierte Moleküle können anschließend kondensieren. Hierbei können sich, je nach Anzahl der freien Hydroxylgruppen des Alkoxids, Dimere, Ketten, Ringe oder Polymere bilden. Das bei der Kondensation frei werdende Wasser kann zur weiteren Hydrolyse verwendet werden [Mue2009]. Die beschriebenen Reaktionen stellen die wahren Abläufe stark vereinfacht dar, da während des Sol- Gel Prozesses eine Reihe weiterer Reaktionen stattfinden, die zu einer Vielzahl von Oligomeren führen. Letztlich führt deren Vernetzung wieder zu einem dreidimensionalen Netzwerk [Gas2006].

Es standen drei potentielle Vorgehensweisen zur Diskussion:

1.  $\text{Ir}(\text{acac})_3 + \text{L\"osemittel (LM)} \rightarrow \text{M-O-M}$   
Wasser aus der Luft
2.  $\text{Ir}(\text{acac})_3 + \text{LM/Wasser} \rightarrow \text{M-O-M}$   
HO Abspalten
3.  $\text{IrCl}_3 + \text{LM/Wasser} \rightarrow \text{M-O-M}$   
HCl Abspalten

Es wurde die erste Methode gewählt. Die Sol-Gel-Umwandlung lässt sich mit dieser Vorgehensweise am besten steuern, da die Hydrolysereaktion des Precursors durch das Wasser im Gasraum -also der Luftfeuchtigkeit- stattfindet. Die Reaktion findet nur dann statt, wenn man die Lösung der Luft aussetzt oder gezielt Wasser hinzufügt. Eine unbeabsichtigte Gelierung der Lösung kann verzögert, sie daher länger verwendet werden. Ein weiterer großer Vorteil dieser Vorgehensweise liegt in der Prozesssteuerung. Beim Herausziehen des Substrates findet durch die Luftfeuchtigkeit die Umwandlung vom Sol zum Gel statt. Die Dicke des Films ist auf diese Weise nur von der Ziehgeschwindigkeit abhängig. Alle anderen Parameter können in einer Konstanten zusammengefasst werden. Voraussetzungen dafür sind eine gleich bleibende Temperatur und Luftfeuchtigkeit, sowie eine konstante Viskosität der Lösung [Gas2006].



**Abb. 11: Schematische Darstellung des Trocknungsprozesses während des Tauchziehverfahrens [Gas2006]**

Beim Trocknen an Raumtemperatur entweicht der größte Teil des Lösungsmittels aus dem Film. Der Gelfilm schrumpft und verdichtet sich. Um das Lösemittel vollständig zu entfernen wird anschließend bei höheren Temperaturen getrocknet. Zur Überführung dieses entstandenen Gel-Films in die oxidische Form sind Temperaturen von 400-800 °C notwendig.

### Durchführung

Die Sol-Gel-Applikation machte die Anschaffung einiger Geräte notwendig. Für ein gleichmäßiges Herausziehen des Substratmaterials wurde ein Tauchbeschichter (RDC 15 mit Schrittmotor; Fa. Bungard Elektronik GmbH & Co. KG, Deutschland), zum Trocknen der Proben ein Trockenschrank (Fa. Binder GmbH, Deutschland), sowie für die Sinterung ein Rohrofen (Fa. Gero Hochtemperaturöfen GmbH & Co. KG) benötigt. Um die Temperatur und Luftfeuchtigkeit kontrollieren zu können, war die Anschaffung eines Handmessgerätes (P655; Fa. Dostmann electronic GmbH) notwendig.

Eine Beschichtungslösung besteht in der Regel aus vier verschiedenen Komponenten: Ausgangsstoff, Lösungsmittel, Stabilisator und Katalysator. Aufgrund der gewählten Methode konnte auf einen Stabilisator verzichtet werden. Die ausgewählten Ausgangsstoffe, die Metallacetylacetonate, wurden im gewünschten Konzentrations- und Mischungsverhältnis in dem Lösemittel, einer Isopropanol-Eisessig-Lösung (Verhältnis 3:2), gelöst und für mehrere Stunden gerührt. Um die Metallfaservliese in den Tauchbeschichter einspannen zu können wurde mittels Punktschweißung ein Stück Titanfolie an den Proben befestigt. Die so konzipierten Proben wurden in VE-Wasser und Ethanol gründlich gereinigt. Anschließend wurden sie langsam in die Sol-Gel-Lösung eingetaucht und nach 10 Sekunden Verweildauer mit konstanter Geschwindigkeit von 1 mm/s wieder herausgezogen. Die Proben wurden nach 10 min an Raumtemperatur für weitere 20 min bei 200 °C getrocknet. Nach einer kurzen Abkühlphase erfolgte eine erneute Beschichtung. Diese Schritte wurden bis zu 14x wiederholt bis nach dem letzten Beschichtungs-Trocknungs-Zyklus die Sinterung erfolgte. Dies wurde bei verschiedenen Temperaturen, 400 °C und 600 °C, und mit verschiedenen Sinterzeiten, einer Stunde und drei Stunden, durchgeführt.

Überblick über die Beschichtungslösung und Parameterübersicht		
<b>Ausgangsstoffe</b>	Iridium-Aceylacetonat; Ir(acac) <sub>3</sub> Ruthenium-Acetylacetonat; Ru(acac) <sub>3</sub> Titanoxo- Aceylacetonat ; TiO(acac) <sub>2</sub>	
<b>Lösemittel</b>	Isopropanol	Im Verhältnis: 3
<b>Katalysator</b>	Eisessig; konzentrierte Essigsäure	2
<b>Metall-Ionenkonzentration</b>	0,01 - 0,05 mol/l	
<b>Mischungsverhältnisse</b>	Ir(acac) <sub>3</sub> zu Ru(acac) <sub>3</sub> : 1:0 und 1:1 TiO(acac) <sub>2</sub> zu Ru(acac) <sub>3</sub> : 5:1	
<b>Beschichtungshäufigkeit</b>	1-mal bis 15-mal	
<b>Vorbehandlung</b>	Reinigen in VE-Wasser und Ethanol	
<b>Beschichtung</b>	Eintauchen in Lösung Herausziehen über Apparatur mit 1 mm/s	
<b>Trocknung</b>	10 min RT; 20 min 200 °C; erneute Beschichtung	
<b>Sintern</b>	400 °C; 600 °C; für 1 Stunde; für 3 Stunden	

**Tab. 6: Überblick über die Beschichtungslösung und Parameterübersicht**

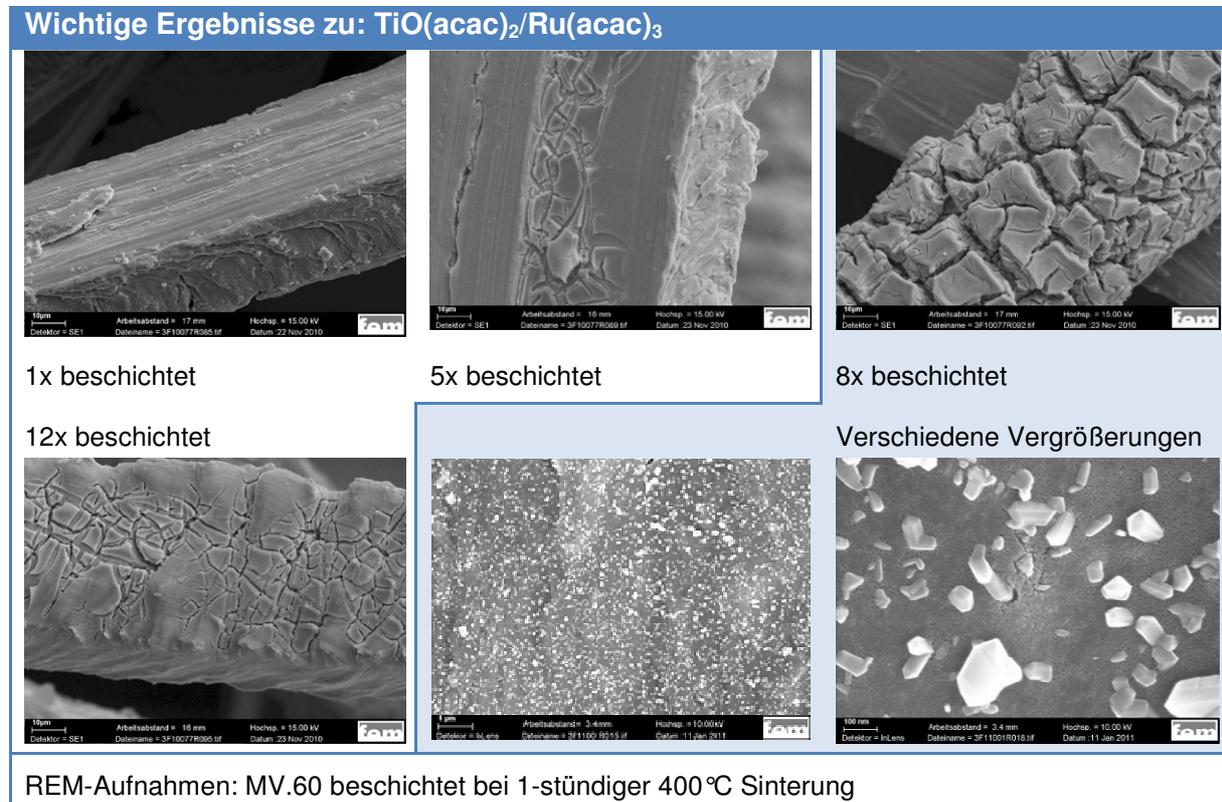
### Ergebnisse

Bei der ersten Versuchsreihe standen die Herstellung geeigneter Sol-Gel-Lösungen, sowie deren Applikation auf verschiedenen Materialien im Vordergrund. Schwierigkeiten im Prozessablauf sollten aufgezeigt und für nachfolgende Versuchsreihen vereinfacht werden. Um den Prozess zu etablieren wurde zuerst auf das günstigere TiO(acac)<sub>2</sub> zurückgegriffen, bevor -nach erfolgreicher Deponierung des Oxides- das teurere Ir(acac)<sub>3</sub> eingesetzt wurde. Bei der Applikation wurde zuerst mit Materialien einfacher Geometrie wie Folien und Blechen gearbeitet, bevor auch hier eine Umstellung auf das Metallfaservlies MV.60 erfolgte. In der dritten Versuchsreihe wurde versucht ein Iridium-Ruthenium-Mischoxid aus einer gemeinsamen Ir(acac)<sub>3</sub>/Ru(acac)<sub>3</sub>-Lösung herzustellen.

Erste definierte Abscheidungen waren erfolgreich. Dafür wurde eine gemeinsame 0,05M TiO(acac)<sub>2</sub>- und eine 0,01M Ru(acac)<sub>3</sub>-Lösung verwendet. Um die Chancen einer erfolgreichen Beschichtung zu erhöhen, wurde bewusst eine Lösung mit hoher Konzentration eingesetzt. Vorgestellt werden die Ergebnisse der Proben mit anschließender 1-stündiger Sinterung bei 400 °C:

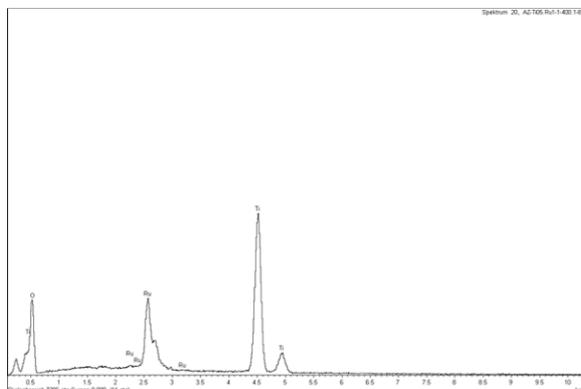
Es gelang sehr viel Material auf die Fasern aufzubringen. Um das Abplatzen einer zu dicken Schicht zu vermeiden war es notwendig, eine sinnvolle Beschichtungsanzahl zu ermitteln. Bei einer 8-maligen Beschichtung ergab sich die größte Oberflächenvergrößerung. Es zeigten sich, rissige, topographisch schluchtenartige

Strukturen auf der Faser. Bei dieser Beschichtungshäufigkeit ist der Materialaufbau am höchsten (Maximalwert von 15,7 Massen-% Ruthenium), bei einer 12-maligen und 14-maligen Beschichtung kam es infolge einer Materialüberfrachtung zum Ablösen der Schicht.



**Tab. 7: Wichtige Ergebnisse zu  $\text{TiO}(\text{acac})_2/\text{Ru}(\text{acac})_3$**

Die, in dieser Versuchsreihe besonders interessante 8-malige Beschichtung wurde für eine Reihe weiterer Untersuchungen herangezogen. So konnten REM-Aufnahmen bei hohen Vergrößerungen fein verteilte, längliche-kantige kristallähnliche Partikel aufzeigen. Die Teilchengröße variiert von einigen Nanometern bis hin zu Agglomeraten von bis zu einigen hundert Nanometern.



**Abb. 12: Spektrum einer 8x beschichteten Faser mit 1-stündiger 400 °C Sinterung**

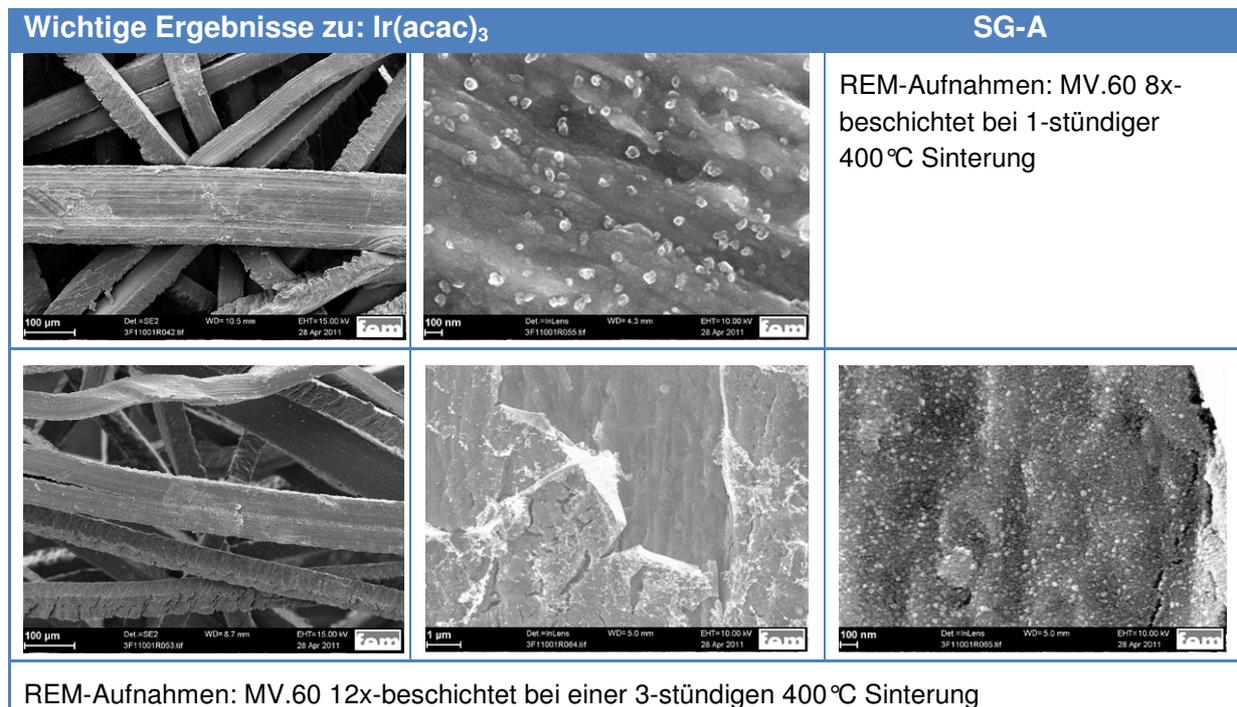
EDX-Messungen bestätigten: Titan, Ruthenium und Sauerstoff wurden ermittelt. Der bei jeder Messung latent vorhandene kleine Kohlenstoffpeak ist auf organische Verunreinigungen auf der Probenoberfläche zurückzuführen. Das Fehlen eines darüber hinausgehenden Peaks weist auf eine vollständige Umwandlung zum Oxid hin.

Eine chemische Analyse zur Bestimmung der Ruthenium-Belegung zeigte, dass ca. 0,1 mg/cm<sup>2</sup> Ruthenium aufgebracht werden konnten.

Einwaage	Ruthenium, bestimmt	Proben-Fläche	2-seitig	1-seitig
[mg]	[mg]	[cm <sup>2</sup> ]	[mg/cm <sup>2</sup> ]	[mg/cm <sup>2</sup> ]
50,1	0,16	1,64	0,10	0,05

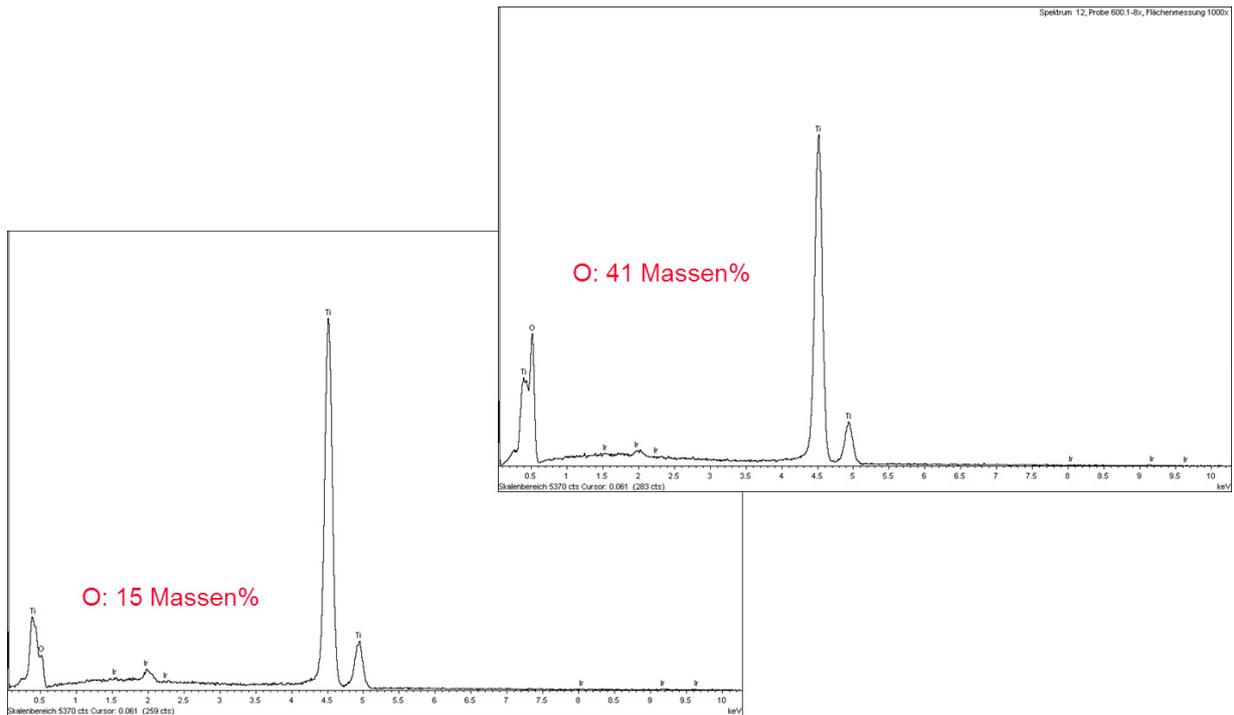
**Tab. 8: Bestimmung der Ruthenium-Belegung mit Hilfe einer chemischen Analyse (Mikrowellenaufschluss mit Säuregemisch)**

Nachdem in ersten Versuchen die Abläufe konkretisiert und die Parameter ausgewählt wurden, sollten in einer zweiten Versuchsreihe die Auswahl- und Ausschlusskriterien überprüft werden. Als Ausgangslösung diente eine 0,01M Ir(acac)<sub>3</sub>-Lösung. Zur Vereinfachung als SG-A abgekürzt. In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss der Sinterparameter -Temperatur und Zeit- auf die Beschichtung untersucht. Es gelang, nanoskalige Partikel auf der Faseroberfläche zu deponieren. In EDX-Spektren konnte -neben dem Grundmaterial Titan- Iridium und Sauerstoff ermittelt werden. Optische Unterschiede bei verschiedenen Sintertemperaturen oder Sinterzeiten konnten keine festgestellt werden.



**Tab. 9: Wichtige Ergebnisse zu Ir(acac)<sub>3</sub>**

Deutliche Unterschiede gab es bei der Schichtzusammensetzung. Bei höheren Sintertemperaturen ergab sich ein 2x höherer Sauerstoffanteil (siehe EDX-Spektren). Die Kalzinierungstemperatur beeinflusst im hohen Maße den Sauerstoffgehalt in den Schichten.



**Abb. 13: EDX-Spektren bei 1-stündiger Sinterzeit bei 600 °C (rechts) und 400 °C (links)**

Eine quantitative Überprüfung der Iridium-Belegung wurde mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt. Demnach konnte auf allen Proben Iridium bestimmt werden. Bei einer 8-maligen Beschichtung ergab sich - Sinterparameterunabhängig- immer ein Gehalt von 0,1 Massen-% Iridium. Eine Erhöhung der Iridium-Belegung auf der Oberfläche konnte man nur durch eine Erhöhung der Beschichtungshäufigkeit erreichen. Der stete Anstieg von 0,05 über 0,1 auf 0,21 Massen-% Iridium deutet darauf hin, dass das Maximum für den Materialauftrag bei einer 12-maligen Beschichtung noch nicht erreicht wurde.

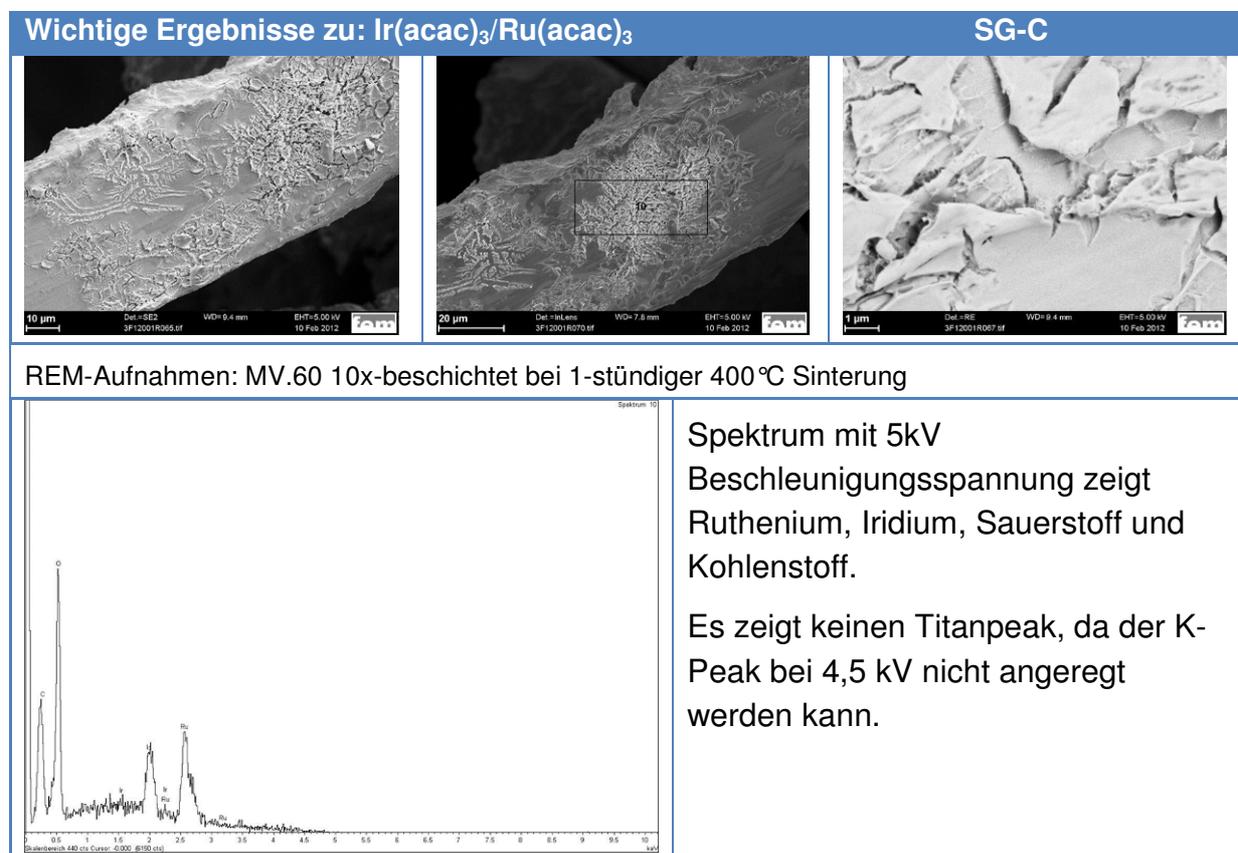
Bezeichnung	Massen-%	
	Ir	Ti
400.1-8x	0,10	99,91
400.3-8x	0,10	99,90
600.1-8x	0,10	99,91
400.3-5x	0,05	99,93
400.3-8x	0,10	99,90
400.3-12x	0,21	99,79

**Tab. 10: Trendbestimmung der Iridium-Belegung mit dem RFA (über vier Messpunkte gemittelt)**

Die sich daraus ableitenden Möglichkeiten, Erhöhung der Iridium-Ausgangskonzentration oder die Erhöhung der Beschichtungshäufigkeit sind Grenzen gesetzt. Eine höhere Konzentration ließ sich aufgrund der schlechten Löslichkeit vom Ausgangsstoff in dem gewählten Lösemittel-Katalysator-System nur sehr schlecht

herstellen. Das Präparieren einer 15x-Beschichtung benötigte drei Arbeitstage. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit -man beachte die Kosten für Arbeitszeit und die Dauer der Präparation- wurde eine weitere Erhöhung der Beschichtungshäufigkeit ausgeschlossen. Eine Erhöhung der Iridium-Belegung kann nur durch eine Erhöhung der Iridium-Ausgangslösung in einem veränderten Lösemittel-Katalysator-System erfolgen. Dieser Ansatz konnte in diesem Forschungsprojekt nicht erarbeitet werden.

Mit einer 0,01M  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  und 0,01M  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ -Lösung (SG-C abgekürzt) durchgeführten Versuchsreihe gelang es, nanoskalige Iridium-Ruthenium-Mischoxide auf der Faseroberfläche zu platzieren. Im Gegensatz zum zuvor vorgestellten Iridiumoxid zeigt sich hier ein Mehrschichtaufbau, analog zu einem homogenen Sandwich (siehe Bilder).



**Tab. 11: Wichtige Ergebnisse zu  $\text{Ir}(\text{acac})_3/\text{Ru}(\text{acac})_3$**

Schichtdicken von unter 100nm sind selbst in einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop sehr schlecht zu erkennen. Die Schicht und deren Aufbau wurden an den Stellen sichtbar, an denen sie sich abzulösen begann. Aussagen über Schichtdicken sind besonders schwer zu treffen, da in der Regel nur die obersten, aus der Schicht herausstehenden Partikel sichtbar waren.

Überblick: Schichtdicken	
<b>Ruthenium-Titanoxid</b> $\text{TiO}(\text{acac})_2/\text{Ru}(\text{acac})_3$	Schicht mit Kompositstruktur: $\text{RuO}_x$ in $\text{TiO}_x$ ca. 100 – 200nm an Defektstellen mit bis zu einigen $\mu\text{m}$ dick
<b>Iridiumoxid</b> $\text{Ir}(\text{acac})_3$	homogene, sehr dünne Schicht ca. 30 – 80nm
<b>Iridium-Rutheniumoxid</b> $\text{Ir}(\text{acac})_3/\text{Ru}(\text{acac})_3$	Mehrschichtaufbau; homogenes Sandwich Monte-Carlo-Simulation ergab ca. 100nm Schichtdicke

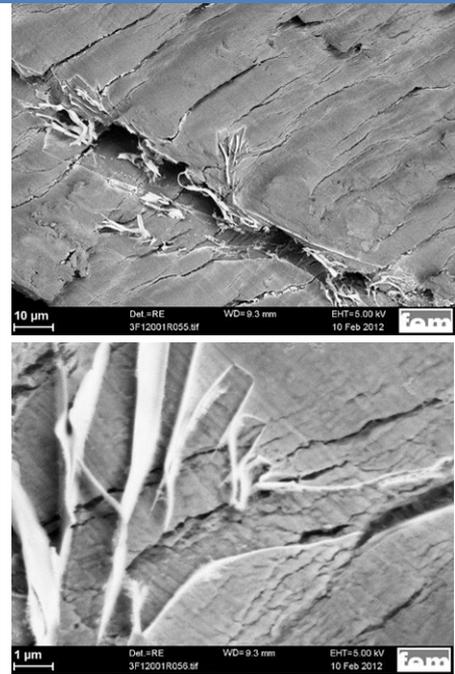
**Tab. 12: Überblick über Schichtdicken**

### Probleme bei der Schichtdickenbestimmung am Beispiel $\text{Ir}(\text{acac})_3$

Vergrößert man die hier weiß dargestellten Bereiche kann man eine sehr dünne, sich wie eine Folie aufrollende, weiße Schicht sehen. Dies ist die gewünschte Iridiumoxid-Schicht.

Problem: Auch bei 5kV Beschleunigungsspannung wird diese dünne Schicht am Rasterelektronenmikroskop überstrahlt. Sie ist nur an „Fehlstellen“ mit dem RE-Detektor sichtbar. Erst das Aufreißen der Schicht an Kanten und Ecken macht es möglich, sie überhaupt zu sehen.

REM-Aufnahmen: MV.60 10x beschichtet, 1-stündige 400 °C Sinterung

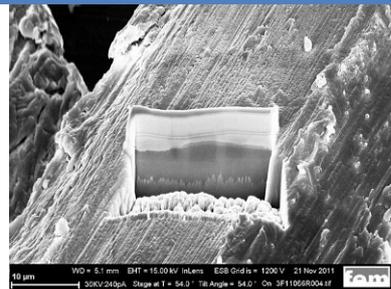


**Tab. 13: Probleme bei der Schichtdickenbestimmung am Beispiel von  $\text{Ir}(\text{acac})_3$**

Für die Analyse dieser sehr dünnen Schichten kommt ein konventioneller metallurgischer Schliff nicht in Betracht. Bei einem Gallium-Ionen-Schnitt an einem Focused-Ion-Beam-Mikroskop (FIB) können jedoch Schichten von bis zu einigen Nanometern Dicke präpariert werden.

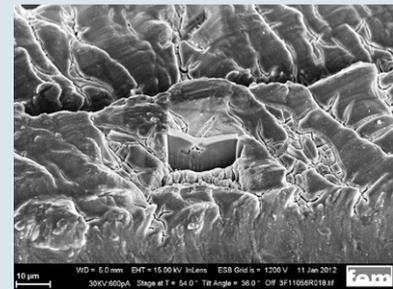
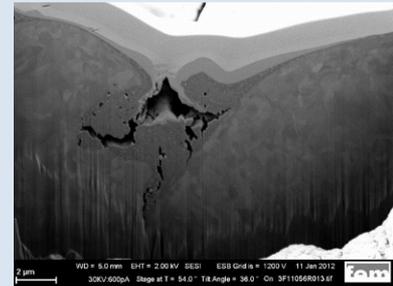
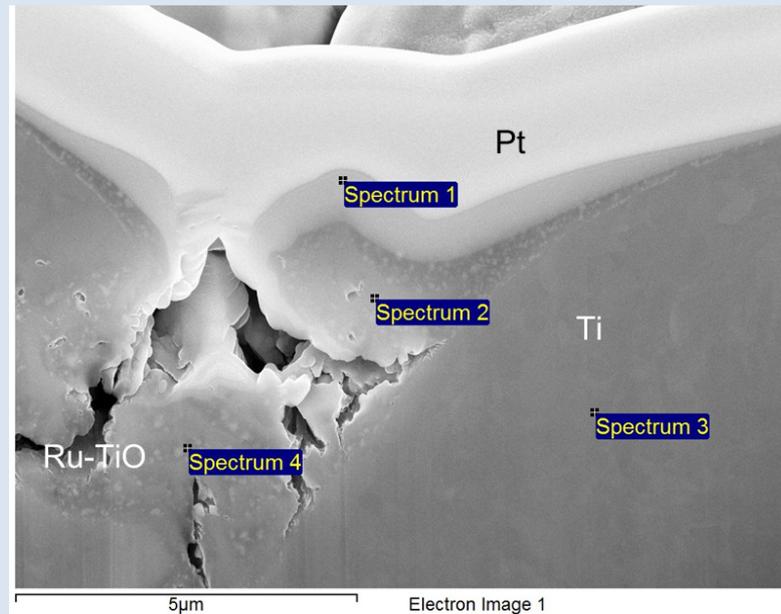
Dabei wird zuerst der ausgewählte Bereich mit einer sehr dünnen Platinschicht als Schutz bedampft. Ein Elektrodenstrahl von 2kV zersetzt dabei eine, durch eine Düse eingeblasene metallorganische Pt-Verbindung. Dieses „Elektrodenstrahl-Deposition“ genannte Verfahren erzeugt eine Pt-Schicht von ungefähr 100 nm. Anschließend wird auf diese Schicht eine zweite, deutlich dickere Platin-Schicht aufgebracht. Dabei zersetzt ein Gallium-Ionenstrahl bei 30kV dieselbe metallorganische Verbindung und bringt auf diese Weise einen 2  $\mu\text{m}$  dicken und 20  $\mu\text{m}$  breiten Platinriegel auf. Dieser Gallium-Ionenstrahl schneidet kontrolliert in die Faser hinein.

## Gallium-Ionen-Schnitt am Focused-Ion-Beam-Mikroskop



REM-Aufnahmen: MV.60 15x mit Ir(acac)<sub>3</sub> beschichtet bei 1-stündiger 400°C Sinterung (links)

REM-Aufnahmen: MV.60 8x mit TiO(acac)<sub>2</sub>/Ru(acac)<sub>3</sub> beschichtet bei 1-stündiger 400°C Sinterung

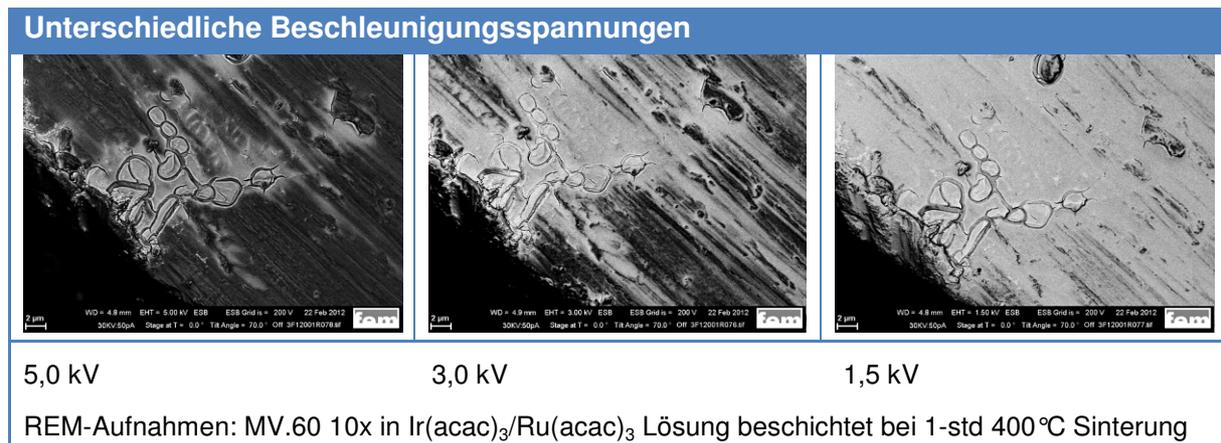


**Tab. 14: Gallium-Ionen-Schnitt am Focused-Ion-Beam-Mikroskop**

Bei den mit Iridiumoxid beschichteten Fasern konnte eine ca. 30nm dicke Schicht identifiziert werden. Wobei die reine Iridiumoxid-Schicht sehr dünn und nur schwer zu detektieren ist. Die mit Titan- und Rutheniumoxid beschichtete Titanfaser ist besonders gut an Defekt- und Fehlstellen, hier ein Riss, sichtbar. Es kam zu Anhäufungen bzw. Verdickungen der Schicht, die Einblick in die Schichtzusammensetzung zuließen. So konnte mit Spektrum 4 gezeigt werden, dass sich neben Titan vor allem Ruthenium und Sauerstoff in der Schicht befinden. Die Schicht weist eine Kompositstruktur auf, in der inhomogene Rutheniumoxide in einer Titanoxid-Matrix eingelagert sind. In der Nähe des Risses schwankt die Schichtdicke stark. Es ergeben sich Werte zwischen 0,5-2µm. Über dieser ist die erste und dünnere der beiden Platinschichten (hellgrau) zu sehen. Die weiße Schicht obenauf ist der aufgebraute Platinriegel (weiß). Einzelne abgeschlossene Schichten oder gar Schichtsysteme innerhalb der Sol-Gel-Beschichtungen sind nicht zu erkennen.

Die Ermittlung der Schichtdicke mit Hilfe eines Gallium-Ionen-Schnittes am Focused-Ion-Beam-Mikroskop ist eine sehr kostenintensive Untersuchung. Es wurde daher nach Möglichkeiten gesucht, die extrem dünnen, nur einige Nanometer dicken Sol-Gel-Schichten unter dem Rasterelektronenmikroskop besser darzustellen. Mit der

Reduktion der Beschleunigungsspannung von 15 auf 5kV konnten bereits Erfolge erzielt werden. Mit Hilfe des Energy selective Backscattered (EsB)-Detektors wurde versucht die Beschleunigungsspannung weiter abzusenken um somit oberflächensensitiver zu werden. Der EsB-Detektor liefert Kontrast nach Ordnungszahlen mit einer gleichzeitigen Sensitivität für die Topographie. Die Beschleunigungsspannung wurde schrittweise von 5kV über 3kV bis auf 1,5kV abgesenkt.



**Abb. 14: Unterschiedliche Beschleunigungsspannungen**

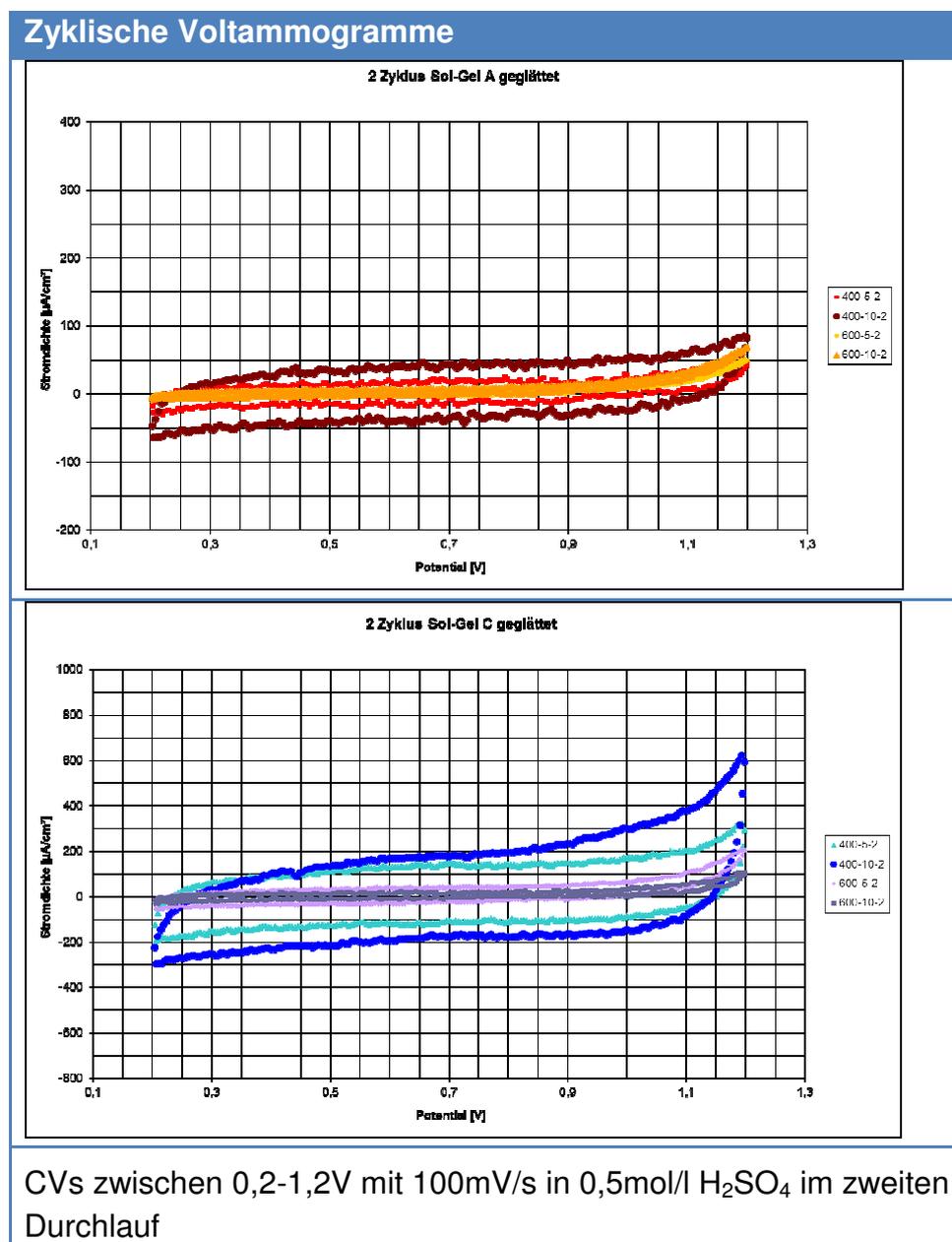
Das Absenken der Beschleunigungsspannung zeigte den erhofften Effekt. Konnte man bei 5kV nur den Teil der Faser als beschichtet erkennen, an dem die Schicht besonders dick war, so zeigte sich bei 1,5kV die gesamte Faser als beschichtet.

### Messung zur elektrochemischen Aktivität

Die Herstellung mit Katalysator präparierter Proben war erfolgreich. Doch wie lässt sich überprüfen, welcher Katalysatortyp und welcher Beschichtungsparameter zu einer guten elektrochemischen Aktivität führen? Es wurden -nicht im Projektantrag vorgesehene- elektrochemische Messungen durchgeführt. Ziele war es, die beschichteten Vliese nach ihrem katalytischen Vermögen vergleichen zu können.

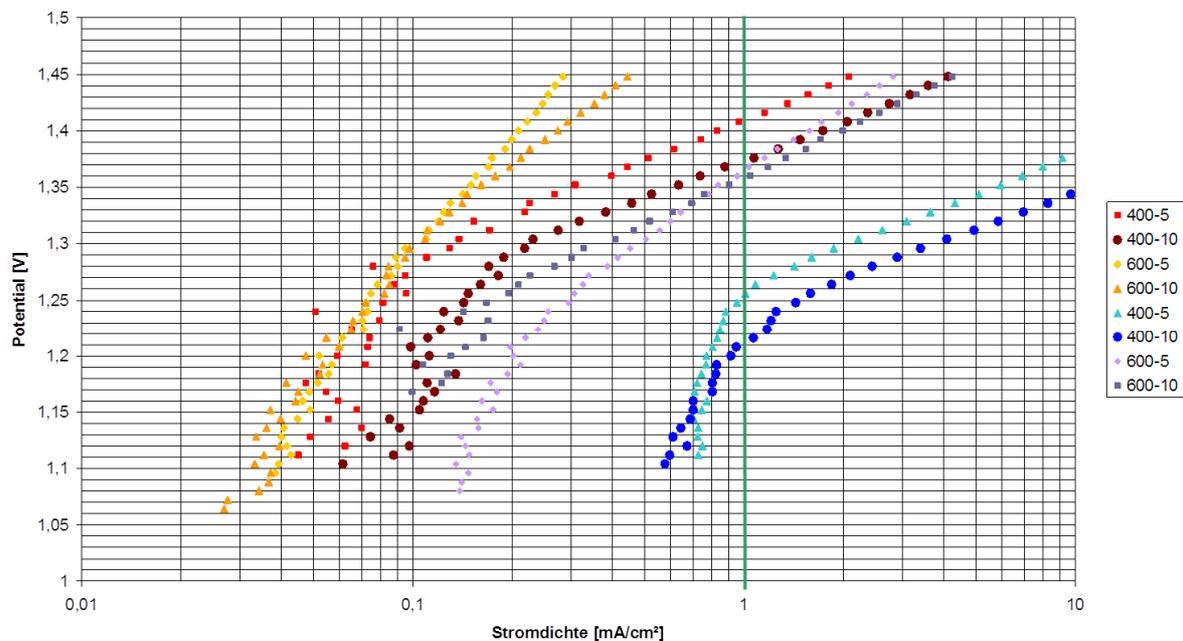
Die katalytische Aktivität wurde mittels zyklischer Voltammetrie und Polarisationskurven in verdünnter Schwefelsäure bestimmt. Für die Ermittlung reversibler Prozesse wurden die Ergebnisse nach dem zweiten Scan ausgewertet. Die Messungen wurden mit einer Drei-Elektroden-Messanordnung durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht, als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet. Die beschichtete Probe diente als Arbeitselektrode. Der verwendete Potentiostat (VoltaLab PST050; Fa. Radiometer Analytical SAS) wurde mit der dazugehörigen Software VoltaMaster betrieben. Die 0,5M Schwefelsäure wurde vor den Messungen für 30 Minuten mit Stickstoff gespült. Das Ruhepotential wurde vor jeder Messung 2 min lang bestimmt. Die roten-orangen Kurven stehen für das Sol-Gel System mit Iridiumoxid (SG-A), die blau-lila Kurven stehen für Iridium-Rutheniumoxid (SG-C) als Katalysator. Die Kodierung in der Legende entspricht den

Parametern beim Herstellungsprozess. So bedeutet „400-5“, dass eine 5x Beschichtung mit einer Kalzinierungstemperatur von 400°C durchgeführt wurde. Analog bedeutet „600-10“ demnach, dass hier mit einer 10x Beschichtung und einer Kalzinierungstemperatur von 600°C gearbeitet wurde. Für eine Auswertung sind die Fläche der Kurve und der Peak bei 1,2 Volt von Belang. Die Kurven mit  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  behandelten Proben haben schlecht abgeschnitten. Die Fläche unter den Kurven ist gering, ein Peak ist nicht zu erkennen. Anders bei den mit Mischoxid beschichteten Proben. Die 10x-beschichtete und mit einer Kalzinierungstemperatur von 400°C behandelte Probe erzielte die besten Ergebnisse. Sie konnte Stromstärkewerte von  $0,65 \text{ mA/cm}^2$  erreichen. Die Auswertung der Fläche ergab mit  $360 \text{ mW/cm}^2$  den größten Wert. Der erreichte Spitzenwert von  $0,8 \text{ mA/cm}^2$  liegt nahe an dem Literaturwert von  $1 \text{ mA/cm}^2$ .



**Abb. 15: Zyklische Voltammogramme**

Die CV-Messungen haben gegenüber den Polarisationskurven den Nachteil, dass es während der Messungen zu einer Überlagerung von gleichzeitig ablaufenden Reaktionen kommt. Innerhalb des Katalysators finden Redox-Prozesse statt, die das Ruthenium oder Iridium an der Oberfläche oxidieren oder reduzieren können. Gleichzeitig finden Wechselwirkungen zwischen Oxid und Elektrolyt statt, Protonen werden ausgetauscht. Mit Hilfe von Polarisationskurven kann die Leistung der hergestellten Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffentwicklung untersucht werden. Je geringer das Potential bei  $1 \text{ mA/cm}^2$  (ein Maß für die elektrokatalytische Leistung; grüne Linie) ist, desto geringer ist die Sauerstoffüberspannung. Die blau-lila Kurven stellen die Iridiumrutheniumoxid-Katalysatoren dar, die rot-orangen Kurven, die mit dem reinen Iridiumoxid. Das Mischoxid zeigt sich hier aktiver als das Iridiumoxid, liegen doch die Werte für das Iridium-Rutheniumoxid bei einer Spannung von  $1,22 \text{ V}$ . Bei einer vergleichbaren Stromdichte können die mit Iridiumoxid beschichteten Proben nur Spannungen bei  $1,4 \text{ V}$  erreichen.



**Abb. 16: Polarisationskurven von Iridiumoxid und Iridium-Rutheniumoxid zwischen 1-1,45 V mit  $100 \text{ mV/s}$  in  $0,5 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$**

Beide Messmethoden bestätigten: Die katalytisch aktivste Fläche sowie die geringste Überspannung ergab sich mit Iridium-Rutheniumoxid bei einer Kalzinierungstemperatur von  $400 \text{ °C}$  und einer  $10x$  Beschichtung. Bessere Ergebnisse ergaben sich bei Iridium-Rutheniumoxid gegenüber reinem Iridiumoxid, bei einer Kalzinierungstemperatur von  $400 \text{ °C}$  gegenüber  $600 \text{ °C}$  und bei einer höheren Beschichtungshäufigkeit bzw. Katalysatorbelegung von  $10x$  zu  $5x$ .

Die analytische Bestimmung der Katalysatorbelegung ergab -unabhängig von der Kalzinierungstemperatur und der Beschichtungshäufigkeit- das Mischoxidverhältnis

1:1 von Iridium zu Ruthenium. Da dieselbe Menge Iridium(acac)<sub>3</sub> in beiden Sol-Gel-Lösungen vorhanden war und sich aber deutlich unterschiedliche Ergebnisse im Schichtaufbau und in der katalytischen Aktivität ergaben, kann der positive Einfluss auf den Einsatz der Ruthenium-Komponente zurückgeführt werden.

### Zusammenfassung

Als Precursoren für die Sol-Gel-Beschichtungen wurden Iridium- und Ruthenium-Acetylacetonate ausgewählt. Es gelang, nanoskaligen Oxide auf der Faseroberfläche zu platzieren. Die Bestimmung der Schichtzusammensetzung war schwierig, da nur die auf der obersten Schicht befindlichen Partikel sichtbar waren. Es wurden sehr dünne Schichten (30-200 nm) und geringe Belegungen (0,05-0,5 mg/cm<sup>2</sup>, beidseitig) appliziert. Mittels elektrochemischer Tests konnte ermittelt werden, dass sowohl eine niedrige Kalzinierungstemperatur von 400 °C, eine möglichst hohe Katalysatorbelegung sowie eine Mischung von Ruthenium- und Iridiumoxid im Gegensatz zu reinem Iridiumoxid eine bessere katalytische Wirkung erzielen. Die Überspannung ließ sich um ca. 100 mV reduzieren.

## **5.3 Thermische Zersetzung**

### Theorie

Die thermische Zersetzung ist eine chemische Reaktion der Zersetzung unter Einwirkung von hoher Temperatur. Eine chemische Substanz wird dabei in eine oder mehrere Komponenten gespalten. Bleinitrat beispielsweise zersetzt sich unter Wärmezufuhr in Bleioxid, Stickstoffdioxid und Sauerstoff:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Mit diesem Verfahren sollen gezielt Oxide hergestellt werden. Dazu sollen die Metallchloride bei hohen Temperaturen zersetzt und mit Hilfe des vorhandenen Luftsauerstoffs zu Metalloxid reagieren. Auf diese Weise soll Iridium- und Rutheniumoxid direkt auf den Fasern deponiert werden.

Neben den zu zersetzenden Ausgangsstoffen sind ein Lösemittel und ein Katalysator notwendig. Diese werden nach gewünschter Konzentration gemeinsam in einer Lösung zusammengeführt. Das zu beschichtende Substrat wird mit dieser Lösung bestrichen, besprüht oder in diese eingetaucht. Nach dem Aufbringen der Lösung erfolgt zuerst eine Trocknung, dabei verdunstet das Lösemittel, bevor eine kurze Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen z. B. 5 min bei 550 °C die Oxidform hervorbringen soll. Eine weitere Beschichtung kann erfolgen, bis abschließend bei hohen Temperaturen z.B. 550 °C für 1 Stunde gegläht wird. Dies dient zur Stabilisierung der Schicht. Da Parallelen in der Herstellung der Ausgangslösungen, der Probenpräparation und der Beschichtungsapplikation zum Sol-Gel-Verfahren vorliegen, findet keine detaillierte Erläuterung statt. Ich verweise auf die entsprechenden Passagen im vorhergehenden Kapitel.

### Durchführung

Die für die Sol-Gel-Applikation angeschafften Geräte wurden für die Beschichtung mittels thermischer Zersetzung verwendet. Für das Herausziehen des Substratmaterials wurde der Tauchbeschichter (RDC 15 mit Schrittmotor; Fa. Bungard Elektronik GmbH & Co. KG, Deutschland), zum Trocknen der Proben der Trockenschrank (Fa. Binder GmbH, Deutschland), sowie für die Wärmebehandlung der Rohrofen (Fa. Gero Hochtemperaturöfen GmbH & Co. KG) verwendet. Die Temperatur wurde mit dem Handmessgerätes (P655; Fa. Dostmann electronic GmbH) überprüft.

Eine Beschichtungslösung besteht in der Regel aus einem Ausgangsstoff, einem Lösungsmittel und einem Katalysator. Die ausgewählten Ausgangsstoffe, die Metallchloride, wurden im gewünschten Konzentrations- und Mischungsverhältnis in dem Lösemittel, einer Isopropanol-Salzsäure-Lösung (Verhältnis 9:1), gelöst und für mehrere Stunden gerührt. Um die Metallfaservliese in den Tauchbeschichter einspannen zu können wurde mittels Punktschweißung ein Stück Titanfolie an den Proben befestigt. Die so konzipierten Proben wurden in VE-Wasser und Ethanol gründlich gereinigt. Die Applikation erfolgte durch Tauchen in die Lösung. Nach einer kurzen Verweildauer wurden die Proben mit konstanter Geschwindigkeit wieder herausgezogen. Die Proben wurden nach 5 min an Raumtemperatur für weitere 15 min bei 300 °C getrocknet. Nach einer kurzen Abkühlphase erfolgte eine erneute Beschichtung. Diese Schritte wurden bis zu 14x wiederholt bis nach dem letzten Beschichtungs-Trocknungs-Zyklus die Sinterung erfolgte. Dies wurde bei verschiedenen Temperaturen, 400 °C und 500 °C, und mit verschiedenen Sinterzeiten, eine Stunde und drei Stunden, durchgeführt.

Überblick über die Beschichtungslösung und Parameterübersicht		
<b>Ausgangsstoffe</b>	Iridium(III)chlorid Hydrat; IrCl <sub>3</sub> Ruthenium(III)chlorid Hydrat; RuCl <sub>3</sub>	
<b>Lösemittel</b>	Isopropanol	Im Verhältnis: 9
<b>Katalysator</b>	Salzsäure; konz.	1
<b>Metall-Ionenkonzentration</b>	0,01 - 0,02 mol/l	
<b>Mischungsverhältnisse</b>	IrCl <sub>3</sub> zu RuCl <sub>3</sub> : 1:0 und 1:1	
<b>Beschichtungshäufigkeit</b>	1-mal bis 15-mal	
<b>Vorbehandlung</b>	Reinigen in VE-Wasser und Ethanol	
<b>Beschichtung</b>	Eintauchen in Lösung; Herausziehen über Apparatur	
<b>Trocknung</b>	5 min RT; 15 min 300 °C; erneute Beschichtung	
<b>Sintern</b>	400 °C; 500 °C; für 1 Stunde; für 3 Stunden	

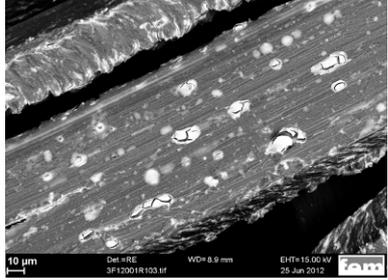
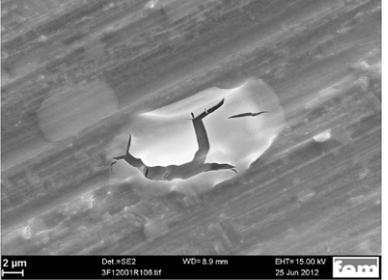
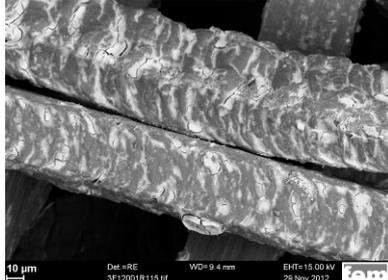
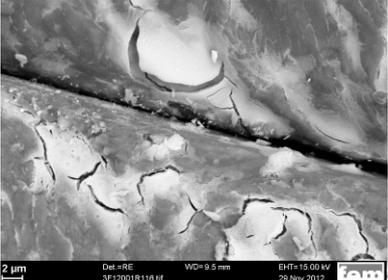
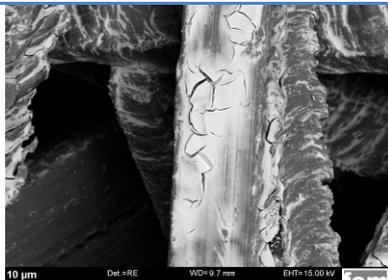
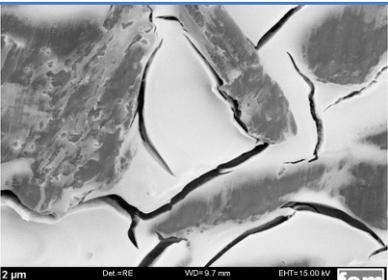
**Tab. 15: Überblick über die Beschichtungslösung und Parameterübersicht**

### Ergebnisse

Bei ersten Versuchen standen die Herstellung geeigneter Lösungen und die Etablierung des Prozesses im Mittelpunkt. Nach erfolgreicher Beschichtung der Faser mit Iridiumoxid wurde in einer zweiten Versuchsreihe versucht die Parameter besser an das Verfahren anzupassen. Im nächsten Schritt wurde die Vorgehensweise auf die IrCl<sub>3</sub>/RuCl<sub>3</sub>-Mischung übertragen.

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst, die sich bei der Verwendung einer 0,01M IrCl<sub>3</sub>-Lösung, TZ-A abgekürzt, ergaben:

Das Vlies konnte erfolgreich mit Iridiumoxid beschichtet werden. Auf den REM-Aufnahmen sind diese als weiße Bereiche gut zu erkennen. Neben Beschichtungen an Kanten konnten auch Pfützen-ähnliche Austrocknungen auf der glatten Faser Oberfläche festgestellt werden. Die Messung der Schichtdicke ergab einen Wert von ca. 200 nm. Während bei einer höheren Beschichtungshäufigkeit von 5x über 10x zu 15x die Beladung auf den Aufnahmen optisch zunahm, konnte kein Einfluss der Sinterdauer auf die Beladung festgestellt werden.

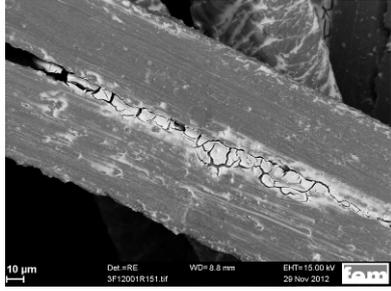
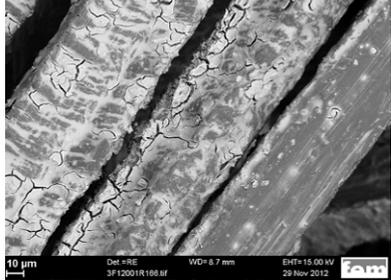
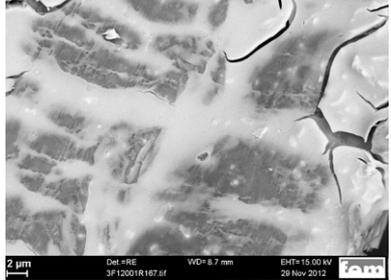
Wichtige Ergebnisse zu: $\text{IrCl}_3$		TZ-A
		REM-Aufnahmen:  MV.60 <b>5x</b> -beschichtet bei 1-stündiger <b>400 °C</b> Sinterung
		MV.60 <b>10x</b> -beschichtet bei 1-stündige <b>500 °C</b> Sinterung
		MV.60 <b>15x</b> -beschichtet bei <b>3</b> -stündiger <b>500 °C</b> Sinterung
EDX-Spektren belegen die Anwesenheit von: Iridium, Titan, Sauerstoff, Kohlenstoff und Chlor		

**Tab. 16: Wichtige Ergebnisse zu  $\text{IrCl}_3$**

Diese Iridiumoxide weisen ein anderes Erscheinungsbild als bei der Sol-Gel-Applikation auf. Das sich unterscheidende Aufplatzmuster weist auf andere innere Spannungen hin.

Bei der Verwendung einer 0,01 M  $\text{IrCl}_3$ - und 0,01M  $\text{RuCl}_3$ -Lösung (TZ-C) ergaben sich folgende wichtige Ergebnisse:

Iridium-Rutheniumoxid-Partikel konnten auf den Fasern platziert werden. Besonders gut waren die großen, aufgeplatzten Schollen zwischen den Fasern zu erkennen. Es konnten keine optischen Veränderungen zu den mit Iridiumoxid beschichteten Vliesen festgestellt werden. Messung der Schichtdicke ergab einen Wert von ca. 200-400 nm. Im Rasterelektronenmikroskop zeigte sich, dass sich auf den 5x-beschichteten Proben kaum Katalysator befand. Bei allen untersuchten Proben ließ sich Ruthenium und Iridium im Spektrum nachweisen. Bei einer höheren Beschichtungshäufigkeit von 5x über 10x zu 15x nahm die Beladung auf den Aufnahmen optisch zu. Einen Einfluss der Sinterdauer auf die Belegung konnte anhand der Bilder nicht festgestellt werden.

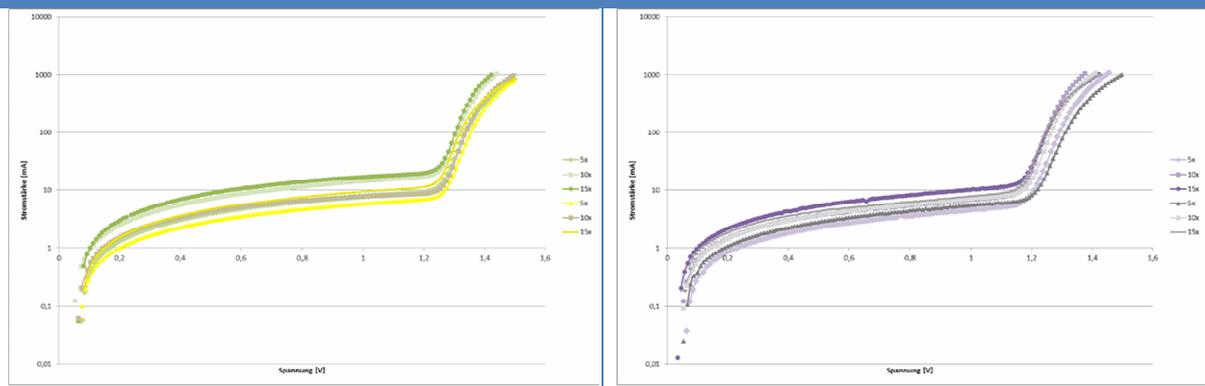
Wichtige Ergebnisse zu: $\text{IrCl}_3/\text{RuCl}_3$		TZ-C
		REM-Aufnahmen:  MV.60 15x-beschichtet bei 1-stündige 500 °C Sinterung
		MV.60 15x-beschichtet bei 3-stündiger 500 °C Sinterung
EDX-Spektren belegen die Anwesenheit von: Iridium, Ruthenium, Titan, Sauerstoff und Chlor		

**Tab. 17: Wichtige Ergebnis zu  $\text{IrCl}_3/\text{RuCl}_3$**

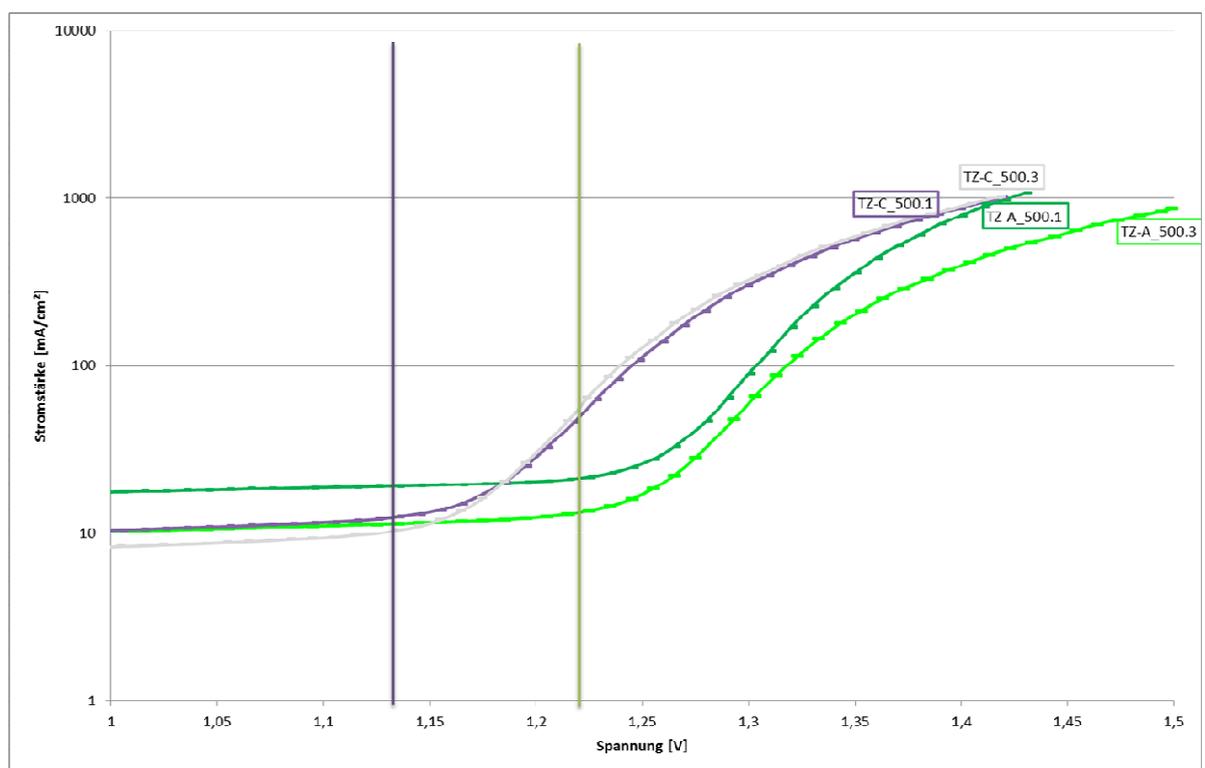
Um die elektrochemische Aktivität der hergestellten Stromverteiler abschätzen zu können, wurden Polarisationskurven aufgenommen und miteinander verglichen. Die Durchführung wurde im vorhergehenden Kapitel erläutert. Für diese Messungen wurde ein Potentiostat (IM6; Fa. Zahner-elektrik GmbH & Co. KG) verwendet. Zur Erklärung der Graphiken: Die gelb-grünen Kurven zeigen den Iridiumoxid-Katalysator (TZ-A), die grau-lila Kurven den Iridium-Rutheniumoxid-Katalysator (TZ-C).

Die geringste Überspannung ergab sich mit Iridium-Rutheniumoxid bei einer 1-stündigen Kalzinierung und einer 15x Beschichtung. Allgemein konnten bessere Ergebnisse erzielt werden bei Iridium-Rutheniumoxid gegenüber reinem Iridiumoxid, bei einer Kalzinierungsdauer von 1 h gegenüber 3h und bei einer höheren Beschichtungshäufigkeit bzw. einer höheren Katalysatorbeladung von 15-mal zu 10-mal zu 5-mal.

## Polarisationskurven



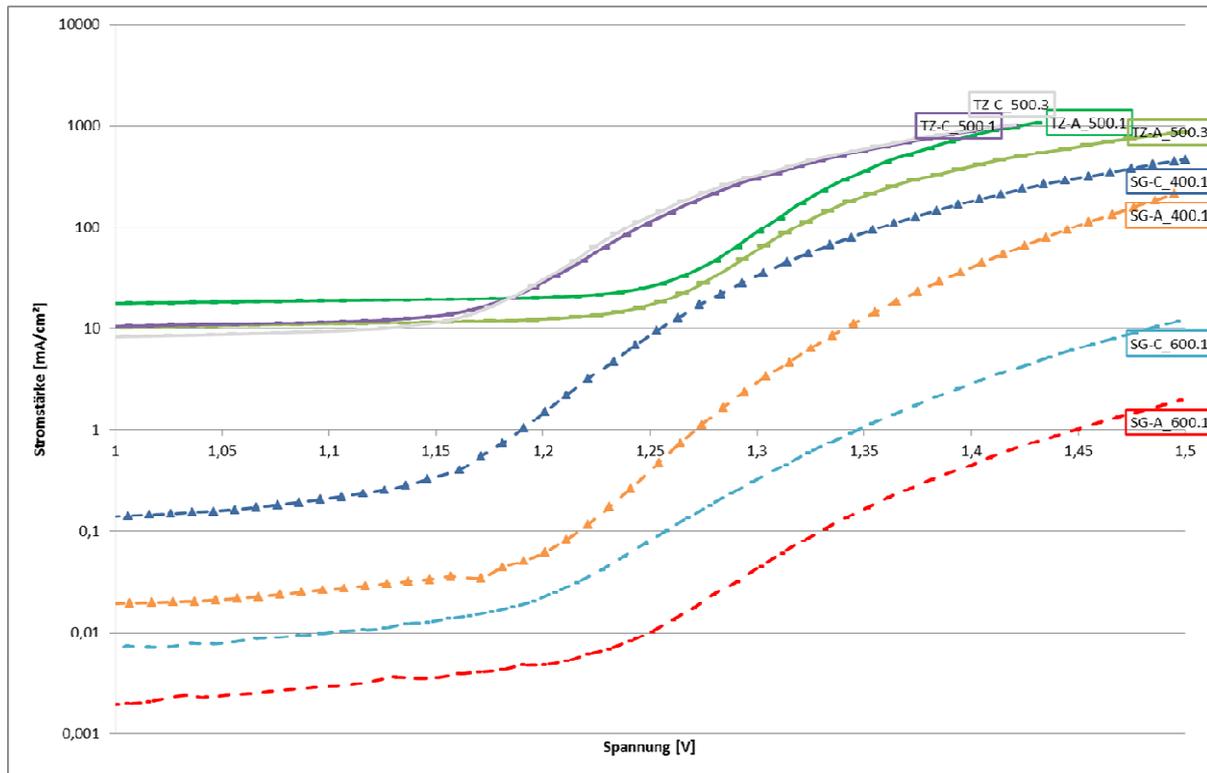
Von Iridiumoxid (links) und Iridium-Rutheniumoxid (rechts) zwischen 0-1,5V mit 10mV/s in 0,5mol/l  $H_2SO_4$



Der Vergleich: Das Mischoxid weist 100mV geringere Überspannung auf

**Tab. 18: Polarisationkurven**

Abschließend wurden die Polarisationkurven beider Verfahren -Sol-Gel (SG) und thermischer Zersetzung (TZ)- miteinander verglichen.



**Abb. 17: Polarisationskurven beider Verfahren**

Im direkten Vergleich wird deutlich, Proben, die mit der thermischen Zersetzung beschichtet wurden, können bei deutlich höheren Stromstärken, um Faktor 20x, eingesetzt werden. Die Kurven liegen sehr nah beisammen, die Beschichtung ist stabiler als die mit dem Sol-Gel-Verfahren applizierten. Die Überspannung des Mischoxides ist in beiden Verfahren vergleichbar. Sol-Gel-beschichtete Vliese können bei geringen Stromstärken eingesetzt werden. Es gibt einen langen Übergangsbereich mit geringer Steigerung. In beiden Verfahren erzielte Iridium-Rutheniumoxid bessere Ergebnisse als Iridiumoxid.

### Zusammenfassung

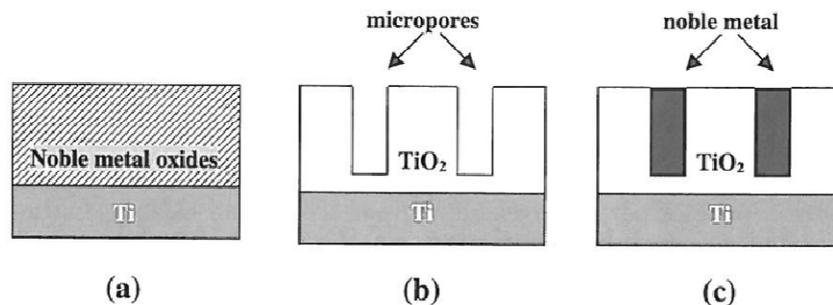
Als Precursoren wurden Iridium- und Ruthenium-Chloride ausgewählt. Es gelang, nanoskalige Mischoxide auf den Fasern zu deponieren. Die Messung der Schichtdicke ergab einen Wert von ca. 200-400 nm. Mittels elektrochemischer Tests konnte ermittelt werden, dass sowohl eine kurze Kalzinierungszeit von 1h, eine möglichst hohe Katalysatorbelegung sowie eine Mischung von Ruthenium- und Iridiumoxid im Gegensatz zu Iridiumoxid eine bessere katalytische Wirkung erzielen. Beschichtungen mittels thermischer Zersetzung können mit höheren Stromstärken eingesetzt werden. Die Überspannung lässt sich mit Sol-Gel-Verfahren und thermischer Zersetzung um ca. 100 mV reduzieren.

## 5.4 Galvanische Beschichtung

Die natürliche Oxidschicht des Titans verhindert den Verbund der elektrolytisch abgeschiedenen Metallpartikel und dem Grundmaterial. Für einen stabilen Schichtaufbau und für eine bessere Benetzung ist deshalb eine mechanische Verankerung notwendig.

### Theorie

Durch die Anodisation des Titans sollen Mikroporen erzeugt werden, die in einem zweiten Schritt galvanisch mit Edelmetall gefüllt werden sollen.



**Abb. 18:** (a) Eine normale DS-Anode, (b) eine poröse  $TiO_2$  Schicht auf Titan nach der Anodisation und (c) eine  $Ti/TiO_2$ /Edelmetall Anode [deM2003]

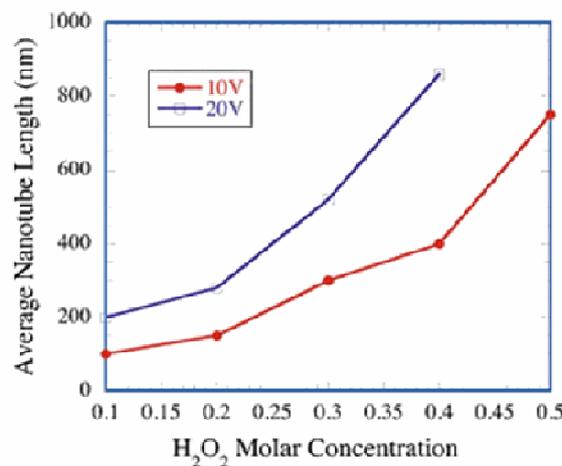
### Methodenauswahl:

Bei einer Funken-Anodisation entstehen die Poren beim Funkendurchschlag. Es sind sehr hohe Spannungen notwendig, meist 100 bis 150 V. Es entsteht eine große schwammartige Schicht (10-15  $\mu\text{m}$ ) mit schlechter Haftung, die ein nachträgliches Sandstrahlen notwendig macht. Bei der Gleichstrom-Anodisation findet die Umwandlung zum Oxid auf der Metalloberfläche statt. Es sind feine Röhrenstrukturen von einigen Nanometern bis zu Mikrometern möglich. Dieses Verfahren kann ab 10V Spannung eingesetzt werden. Es ähnelt der Anodisation von Aluminium. Eine Vorab-Auswahl erfolgte zugunsten der Gleichstrom-Anodisation. Potenzielle Elektrolyte sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Übersicht über potenzielle Elektrolyte		
Flusssäure-haltige	Andere Wässrige	Nicht-Wässrige
0,5% HF + HAc Flusssäure, Essigsäure	NH <sub>4</sub> F + NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> Ammoniumfluorid, Ammoniumsulfat	Gly + 0,5 % NH <sub>4</sub> F Glycerol, Ammoniumfluorid
2,5% HNO <sub>3</sub> + 1% HF Salpetersäure, Flusssäure	0,5 M HCl + 0,4 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Salzsäure, Wasserstoffperoxid	EG + 0,25 % NH <sub>4</sub> F) Ethylenglycol, Ammoniumfluorid
0,5M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 2,5% HNO <sub>3</sub> + 1% HF Borsäure, Salpetersäure, Flusssäure		

**Tab. 19: Übersicht über potentielle Elektrolyte**

Unter den Aspekten der leichten Handhabung und Umweltfreundlichkeit wurde ein Flusssäure-freier Elektrolyt ausgewählt. Mit dem Salzsäure-Wasserstoffperoxid-Elektrolyten ist eine erfolgreiche Anodisation bei geringen Spannungen bekannt. Abb. 19 zeigt die Abhängigkeit der Nanotube-Länge von der Wasserstoffperoxid-Konzentration bei 10 V und 20 V.

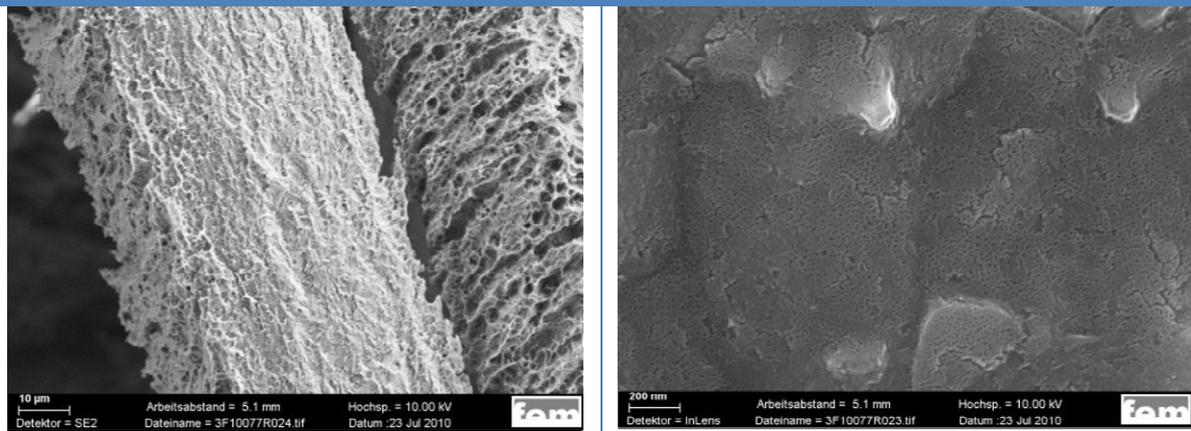


**Abb. 19: Durchschnittliche TiO<sub>2</sub> Nanotube-Länge als Funktion der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Konzentration mit einer Anodisation bei 10 V und 20 V für 1 h im wässrigen Elektrolyten mit 0,5 M HCl und 0,1-0,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Gri2009]**

#### Durchführung/Ergebnisse

Das Metallfaservlies MV.60 wurde in 10 %iger Oxalsäure bei 50 °C für 1 Stunde vorbehandelt. Als Elektrolyt wurde eine Lösung mit 0,5 M Salzsäure und 0,4 M Wasserstoffperoxid angesetzt. Es wurde bei verschiedenen Spannungen (10 V, 15 V und 20 V) und mit unterschiedlicher Zeit (2 h, 1 h, 30 Minuten, 15 Minuten) anodisiert. Als Kathoden dienten Elektroden aus Edelstahl.

### Im HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Elektrolyten anodisierte Titanfasern



REM-Aufnahmen: MV.60 anodisiert für eine Stunde bei 10 V mit vorhergehendem Beizangriff der 10%iger Oxalsäure bei 50 °C für eine Stunde

**Abb. 20: Im HCL/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Elektrolyten anodisierte Titanfasern**

Durch die Anodisation des Titans konnten Mikroporen erzeugt werden. Allerdings ergaben Messungen am ZBT zur Leitfähigkeit, dass die Vliese durch die entstandene dünne Oxidschicht eine schlechtere Leitfähigkeit aufwiesen. Die Leitfähigkeit ist jedoch ein maßgebliches Kriterium des idealen Stromverteilers. Weitere Versuche zur Anodisation wurden nicht durchgeführt.

In weiteren Versuchen erfolgte die galvanische Abscheidung direkt -ohne Vorbehandlung- auf dem Metallfaservlies. Es standen folgende Ausgangsstoffe für den Elektrolyten zur Auswahl:

Potenzielle Elektrolyt-Ausgangsstoffe
<b>Ammoniumhexachloroiridat und/oder Ammoniumhexachlororuthenat</b> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MCl <sub>6</sub> mit M = Ru oder Ir
<b>Ruthenium(III) chlorid Hydrat</b> Ruthenium-Nitrido-octaChloro-Komplex (RuNC)
<b>Kathodisch erzeugte RuO<sub>2</sub>-Schicht aus RuCl<sub>3</sub></b> Mitabscheidung von reinem Ru bzw. RuCl <sub>3</sub>
<b>Anodisch erzeugte RuO<sub>2</sub>-Schicht aus RuCl<sub>3</sub> oder Ruthenium(II)-Komplexe</b> keine Co-Abscheidung

**Tab. 20: Potenzielle Elektrolyt-Ausgangsstoffe**

Da bereits aus einem anderen AiF-Projekt („Ruthenium – Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten als Schichtwerkstoff“) die guten Eigenschaften des RuNC-Elektrolyten für Abscheidungen auf Titan bekannt sind, wurde Rutheniumchlorid als Ausgangsstoff ausgewählt.

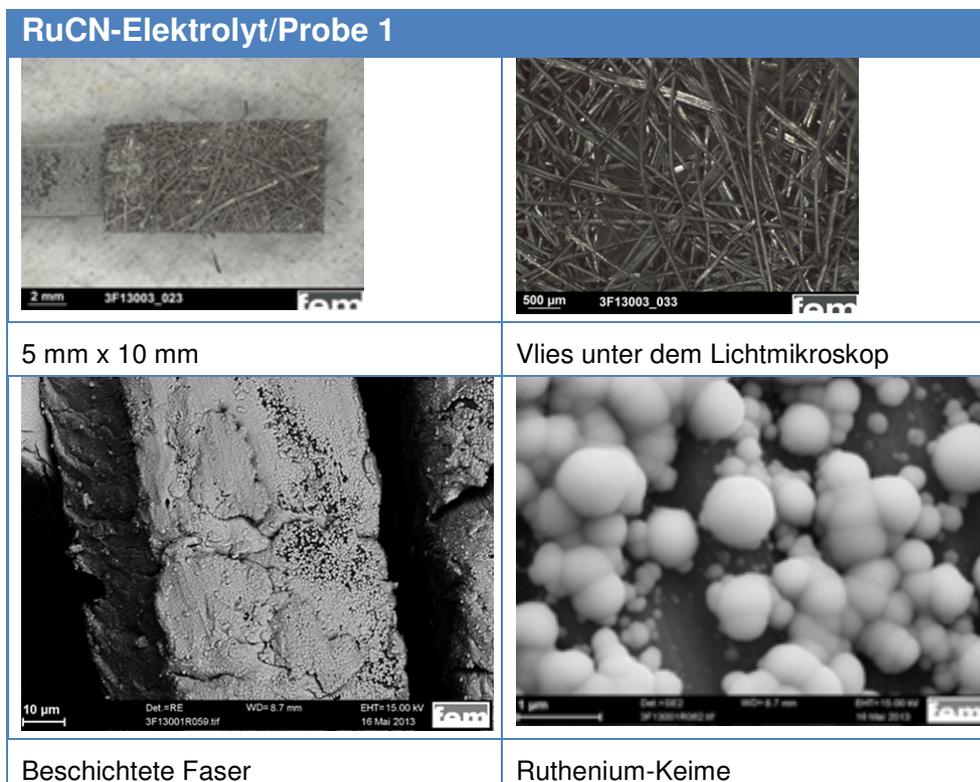
Durchführung

Dieser RuNC-Elektrolyt wurde aus Ruthenium(III)chlorid und Amidosulfonsäure in Anlehnung an die Beschreibung in der Literatur [Red1969] hergestellt. In der Zwei-Elektroden-Anordnung wurde platinisiertes Titanstreckmetall als Gegenelektrode verwendet. Die Probe diente als Arbeitselektrode. Die Metallfaservliese MV.60 wurden in VE-Wasser und Ethanol gereinigt bevor sie bei angelegter Spannung in den Elektrolyten eingetaucht wurden. Da Titan als schwer zu beschichten gilt, wurde zuerst versucht auf kleinen Proben Ruthenium abzuscheiden. Dann sollte eine schrittweise Vergrößerung der Proben erfolgen bis hin zum gewünschten Maß von 55mm x 55mm.

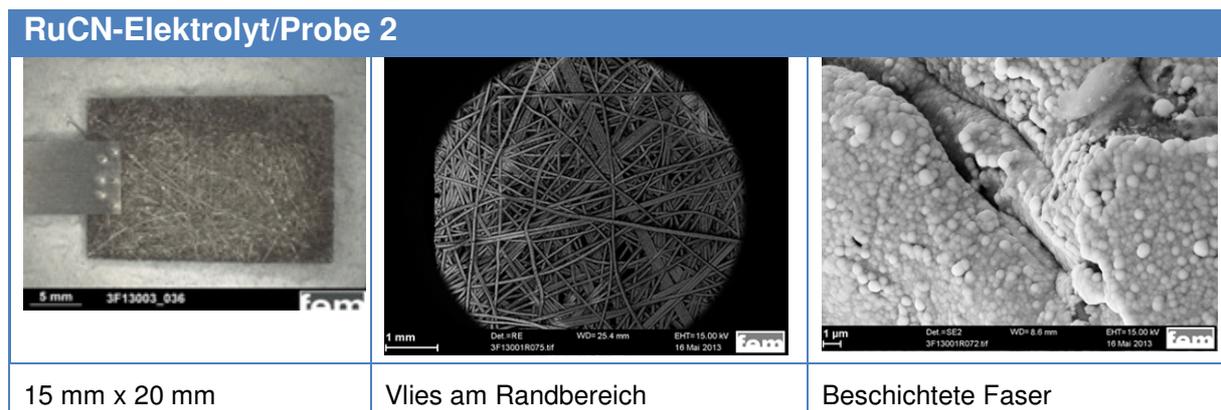
Parameter				
	Fläche	Spannung	Dauer	Stromstärke
<b>Probe 1</b>	5mm x 10mm	4 V	5 min	1,1 A
<b>Probe 2</b>	15mm x 20mm	4 V	5 min	1,5 A
<b>Probe 3</b>	30mm x 55mm	4 V	5 min	2,0 A

**Tab. 21: Paramter**Ergebnisse

Bei der Beschichtung der ersten Probe fand eine Gasentwicklung an der Kathode statt. Das Vlies hatte sich nach der Behandlung im Elektrolyten schwarz verfärbt.

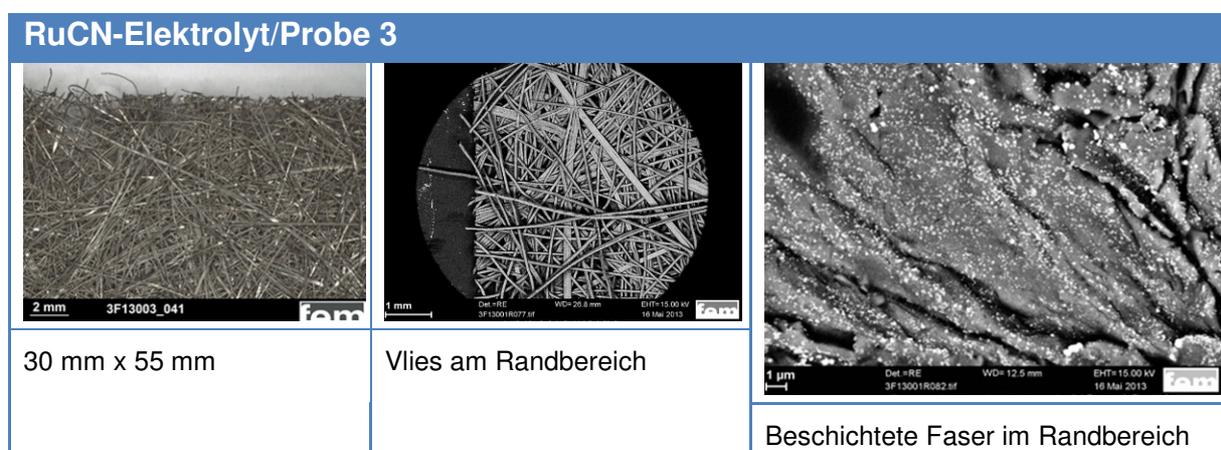
**Tab. 22: RuCN-Elektrolyt/Probe 1**

Die Lichtmikroskop-Aufnahmen bestätigten, dass das gesamte Vlies schwarz verfärbt war. Auch REM-Aufnahmen zeigten, dass die Fasern beschichtet wurden. Diese Beschichtung tritt jedoch nicht als kompakte Schicht auf. Es sind viele kleine kugelige Keime, die über die Zeit zusammenwachsen und eine Schicht bilden. EDX-Spektren bestätigen, die -hier weißen- Kugeln sind aus Ruthenium. Bei der Schwarzfärbung handelt es sich um eine Rutheniumbeschichtung. Bei der zweiten Probe war erneut eine Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten. Die schwarze Färbung war nicht über die gesamte Probe zu sehen, sondern nur am Randbereich des Vlieses (siehe LM-Übersichtsaufnahme).



**Tab. 23: RuCN-Elektrolyt/Probe 2**

Der optische Eindruck der Übersichtsaufnahme bestätigt sich im Rasterelektronenmikroskop mit dem RE-Detektor (Bild, Mitte). Die Beschichtung -hier hellgrau dargestellt- scheint nur am Rand der Probe vorhanden zu sein. Die Spektren belegen die Anwesenheit Rutheniums, die Peakhöhe nimmt gemessen vom Rand der Probe zum Zentrum hin ab. Bei der Beschichtung der dritten Probe zeigte sich eine nur sehr schwache Gasentwicklung. Eine Schwarzfärbung war nur noch an den Kanten des Vlieses zu erkennen.



**Tab. 24: RuCN-Elektrolyt/Probe 3**

Optisch sieht das Vlies unbeschichtet aus. RFA-Messungen bestätigen dies (siehe Tabelle). In der Nähe des Randes ergab sich ein deutlicher Ruthenium-Peak im

RFA-Spektrum. Wurde in der Mitte gemessen, konnte kein Ruthenium festgestellt werden.

Bezeichnung	Element	MP 1	MP 2	MP 3	MP 4	Mittelwert
<b>Probe 1</b>	Titan	96,9 %	95,8 %	99,6 %	98,2 %	97,6 %
	Ruthenium	3,1 %	4,2 %	0,4 %	1,8 %	2,4 %
<b>Probe 2</b>	Titan	98,3 %	100,0 %	97,6 %	100,0 %	99,0 %
	Ruthenium	1,7 %	0,0 %	2,4 %	0,0 %	1,0 %
<b>Probe 3</b>	Titan	100,0 %	100,0 %	99,9 %	100,0 %	100,0 %
	Ruthenium	0,0 %	0,0 %	0,1 %	0,0 %	0,0 %

**Tab. 25:RFA-Messungen; Parameter: 50 s Messzeit, 4 Messungen an unterschiedlichen Stellen; Kollimator 1 (0,1 Dm)**

Es gelang, Ruthenium auf den Fasern abzuscheiden. In verschiedenen Spektren konnten Ruthenium, Chlor, Titan, Schwefel und Sauerstoff ermittelt werden. Die Größe der Probe hatte direkten Einfluss auf die Beschichtungsqualität. Vliesproben mit kleinen Abmessungen konnten komplett, größere nur am Randbereich mit Ruthenium beschichtet werden. Dies lag an den stark variierenden Stromdichten:

Probe 1 mit 100 mm<sup>2</sup> und 1,1 A: 110 A/dm<sup>2</sup>

Probe 2 mit 600 mm<sup>2</sup> und 1,5 A: 25 A/dm<sup>2</sup>

Probe 3 mit 3300 mm<sup>2</sup> und 2,0 A: 6 A/dm<sup>2</sup>

Eine gleichmäßige Beschichtung ist demnach erst bei extrem hohen Stromdichten von über 100 A/dm<sup>2</sup> möglich.

### Zusammenfassung

Die Erzeugung von Mikroporen konnte durch die Anodisation des Titans erreicht werden. Die schlechte Leitfähigkeit der so präparierten Vliese machte sie für weitere Versuchsreihen unattraktiv. Die Vliese konnten mit Ruthenium beschichtet werden. Ein Upscaling der Proben ist jedoch erst nach einem Ausbau der Anlagentechnik möglich, da bei den gewünschten Abmessungen der Stromverteiler Stromdichten von über 100 A/dm<sup>2</sup> notwendig sind. Dies ist im Rahmen des aktuellen Forschungsvorhabens nicht vorgesehen.

## **5.5 REM-Untersuchung zum Vorher-Nacher-Vergleich von Stromverteilern, Membran und Bipolar-Platten**

Mittels REM-Untersuchung sollen im Elektrolyseverfahren verwendete Stromverteiler, Membran und Bipolar-Platten charakterisiert werden.

### Elektroden

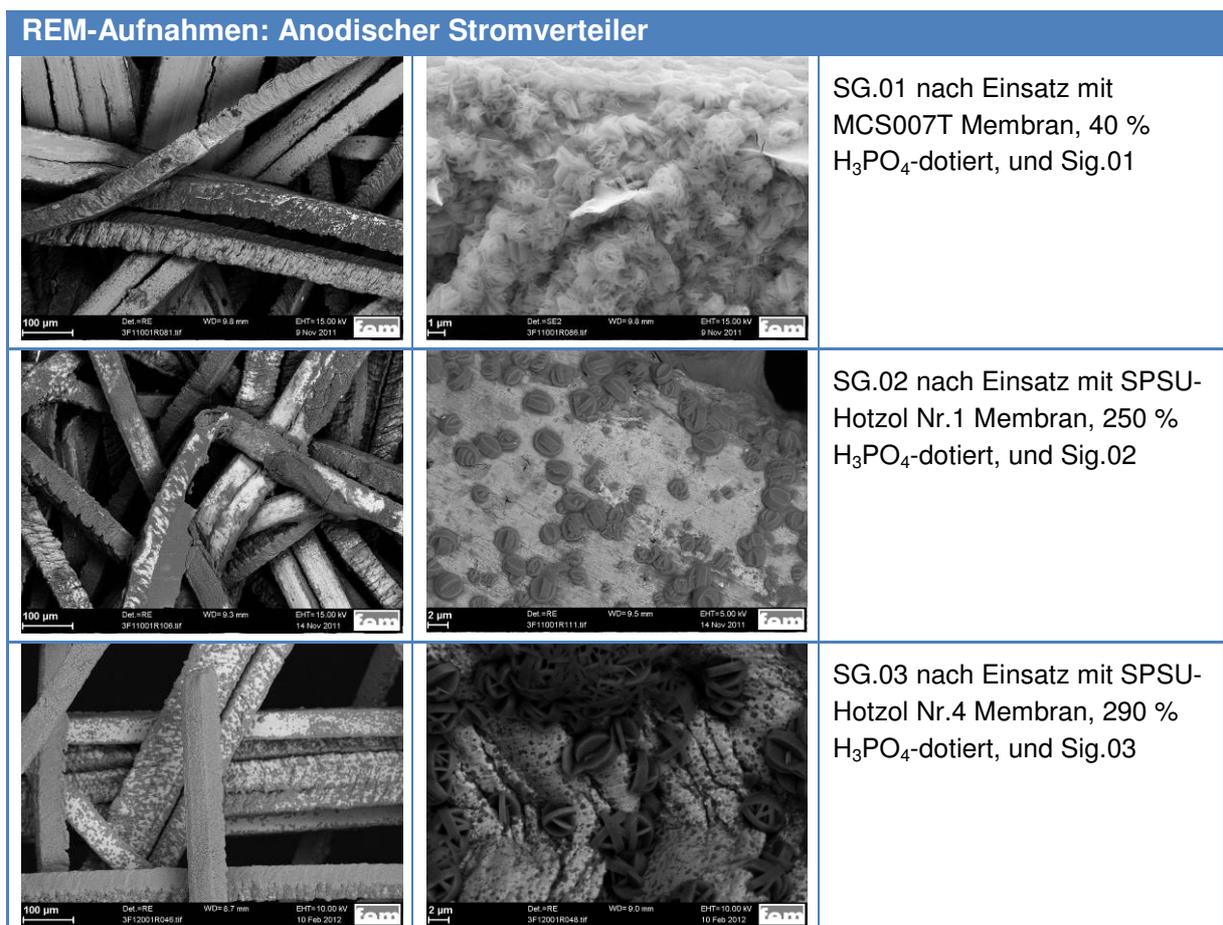
Es wurden drei anodische und drei kathodische Stromverteiler untersucht. Der kathodische Stromverteiler war in allen drei Fällen Sigracet S10BC (Fa. QuinTech, Deutschland) mit einer Platinbeladung von 0,5 g/cm<sup>2</sup>. Er wird im Folgenden mit „Sig“

abgekürzt. Der anodische Stromverteiler war ein mit Iridiumoxid beschichtetes Metallfaservlies MV.60. Der Auftrag erfolgte mit dem Sol-Gel-Verfahren, die Beschichtungshäufigkeit variierte. Der anodische Stromverteiler wird im Folgenden mit „SG“ abgekürzt. In der nachstehenden Tabelle sind die in der Elektrolysezelle verwendeten Komponenten dargestellt. Demnach wurde in System 1 neben dem kathodischen Stromverteiler Sig.01 und dem anodischen Stromverteiler SG.01, ein MCS007T Membran mit 40 %iger Phosphorsäure-Dotierung verwendet.

Elektrolyse	Membran	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Dotierung	Anode	Kathode
System 1	MCS007T	40%	SG.01	Sig.01
System 2	SPSU-Hotzol Nr.1	240-250%	SG.02	Sig.02
System 3	SPSU-Hotzol Nr.4	290%	SG.03	Sig.03

Tab. 26: Systeme

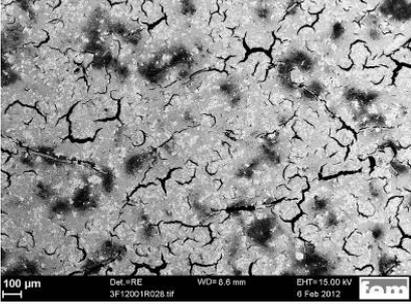
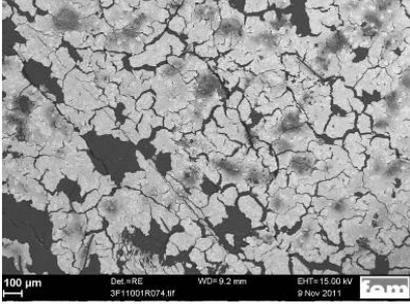
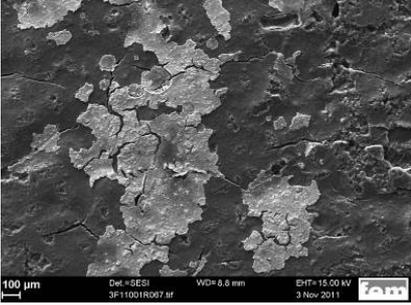
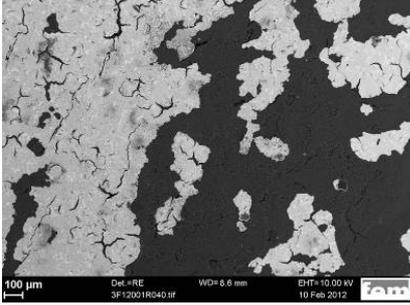
Ein dunkler Belag (im RE-Detektor so dargestellt) war auf den Fasern zu erkennen. Auffällig ist, dass es zwischen System 1 und den beiden anderen, System 2 und System 3, einen Unterschied geben muss. Die Beläge des im System 1 verwendeten Stromverteilers waren nicht so ausgeprägt.



Tab. 27: REM-Aufnahmen von anodischen Stromverteilern

EDX-Spektren an einer vermeintlich, mit Iridium beschichteten Stelle (erscheint weiß im RE) bestätigten dies. Messungen an mehreren schwarzen Stellen ergaben einen sehr hohen Phosphorpeak. Da neben dem Phosphor und dem Grundmaterial Titan auch ein erheblicher Teil an Sauerstoff gefunden wurde, könnte es sich hierbei um eine Phosphat-Verbindung handeln. Die unterschiedliche Belagsmenge könnte daher von den unterschiedlich hohen Phosphorsäure-Dotierungen herrühren. Bei höheren Vergrößerungen zeigte sich, dass die Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit dem Titan knospenähnlich Gebilde formen, auf denen dünne, speerförmige Kristalle aufwachsen. An anderen Stellen konnte man erkennen, wie sich die Phosphorsäure wie eine Art zweite Beschichtung über die Fasern legte.

Der kathodische Stromverteiler war ein mit Platin beschichtetes Kohlenstofftuch. Der im System 1 eingesetzte Stromverteiler zeigte erste Bereiche, in denen das Platin, die hellgraue, leicht rissige obere Schicht, sich von dem schwarzen, schwammartig erscheinenden Kohlenstoffsubstrat abzulösen beginnt. Im System 2 und 3 fand ein deutlich stärkerer Angriff statt als in dem zuvor untersuchten Elektrolysesystem. Es wurde deutlich mehr Platin herausgelöst. Dieses Ablösen der Platinbeschichtung war auf den Ausbau aus der Zelle zurückzuführen. Die Stromverteiler klebten so stark an der Membran, dass ein kraftvolles Abziehen notwendig wurde. Dabei bleiben große Teile des Katalysators an der Membran haften. Ob sich die beschriebenen Unterschiede durch ein unterschiedliches Trennen der Stromverteiler von der Membran, eine membranspezifische Reaktionen mit der Säure oder durch den Grad der Phosphorsäure-Dotierung ergeben, kann nicht gesagt werden.

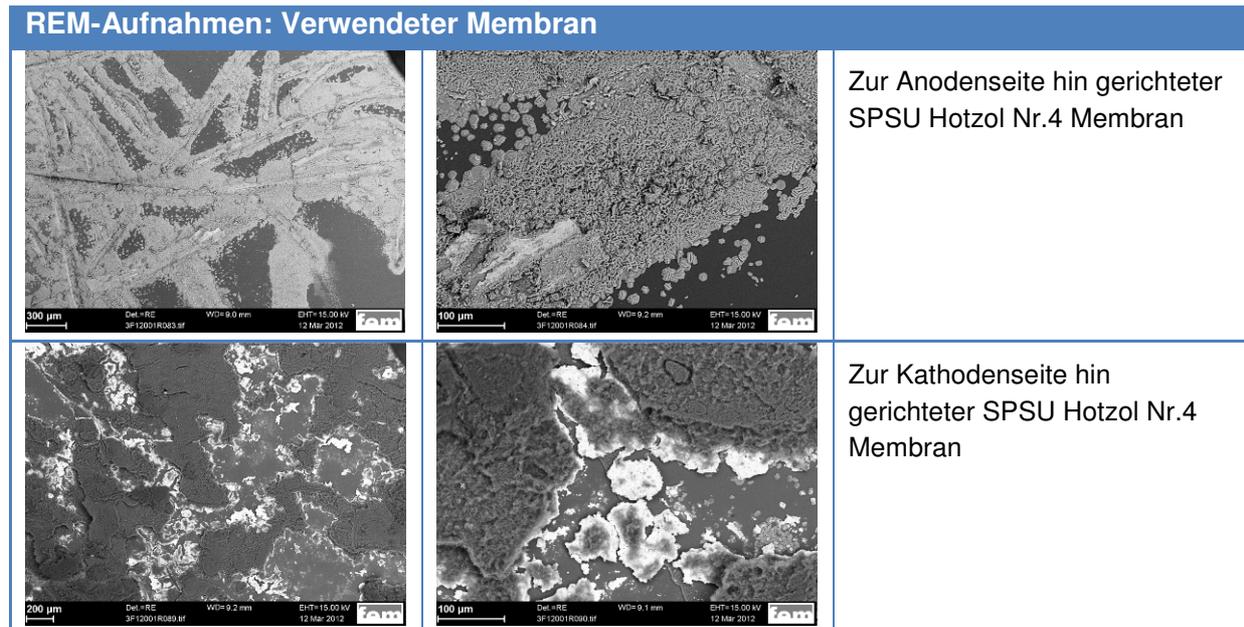
REM-Aufnahmen: Kathodischer Stromverteiler	
	
Referenz: Sigracet S10BC	Sig.01 nach Einsatz mit MCS007T Membran, 40 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -dotiert, und SG.01
	
Sig.02 nach Einsatz mit SPSU-Hotzoll Nr.1 Membran, 250 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -dotiert, und SG.02	Sig.03 nach Einsatz mit SPSU-Hotzoll Nr.4 Membran, 290 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -dotiert, und SG.03

**Tab. 28: REM-Aufnahmen von kathodischen Stromverteilern**

Der anodische Stromverteiler war nach dem Einsatz in der Testzelle mit Phosphorsäure benetzt. Die entstandenen Reaktionsprodukte verkleinerten die katalytisch aktive Oberfläche. Beim kathodischen Stromverteiler lösten sich Platinstücke beim Trennen von der Membran vom Kohlenstoffsubstrat ab. Wird diese Elektrode erneut eingesetzt, muss mit einer Verschlechterung der katalytischen Eigenschaft gerechnet werden.

### Membran

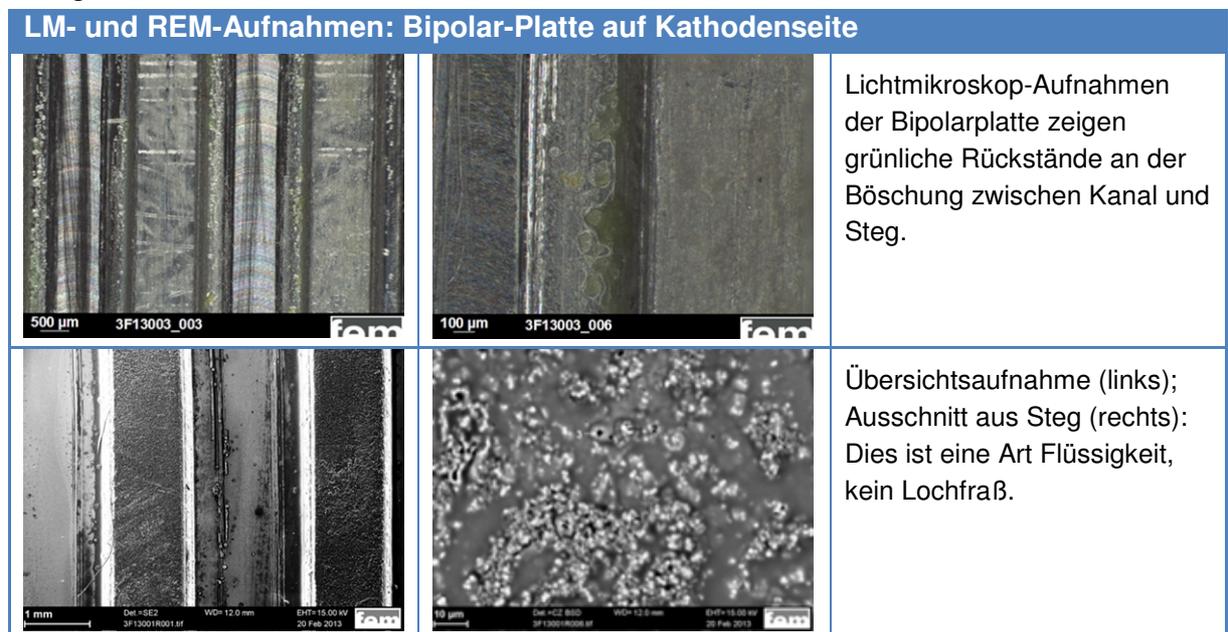
Beim Ablösen der Elektroden von der Membran kam es zu beidseitigen Verlusten. Die Klebekraft der Folie war so stark, dass sie Fasern aus dem Vlies, sowie Teile der Platinbeschichtung aus dem Tuch herausriss. Die Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen waren wie in einem Negativ auf der Membran abgedrückt (siehe Bild) und ließen so die ursprüngliche Faserstruktur des Titanvlieses gut erkennen. Die Phosphorsäure der ist auf der Oberfläche mit einer Knopfähnlichen Struktur auskristallisiert. Im Spektrum konnten Phosphor, Sauerstoff und Titan nachgewiesen werden. Bei dem Stromverteiler auf der Kathodenseite lösten sich Teile des Papiers sowie Platinreste ab. Platin und Kohlenstoff ließen sich in Spektren nachweisen.



**Tab. 29: REM-Aufnahmen einer verwendeten Membran**

### Bipolar-Platten

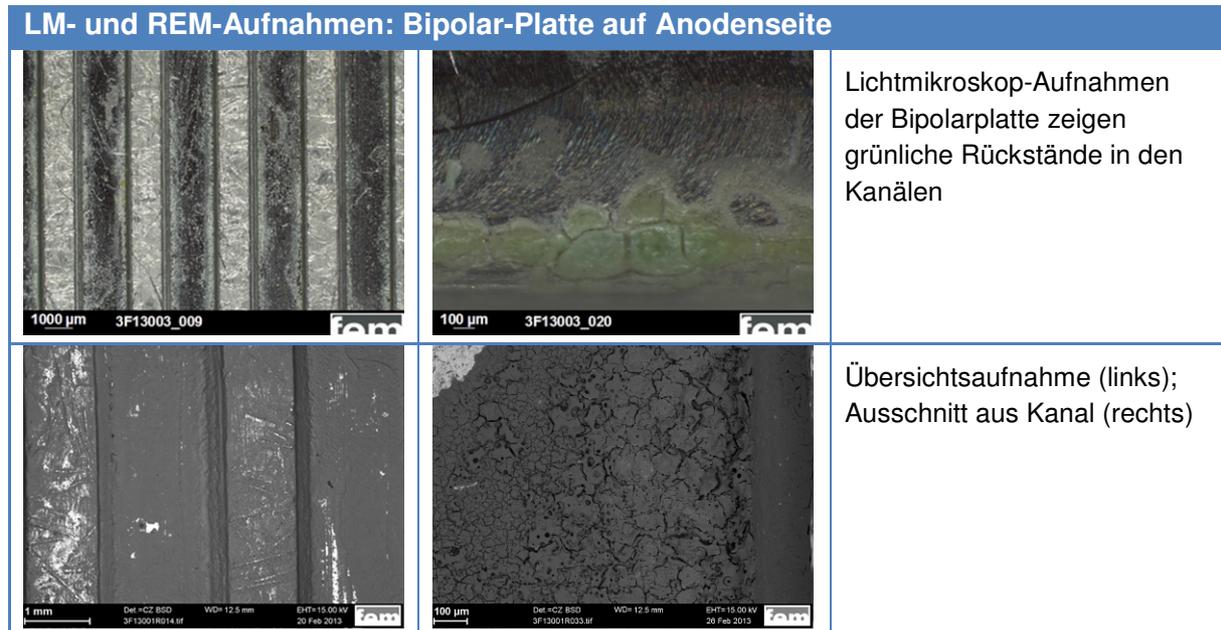
Zwei Bipolar-Plattenpaare mit der Bezeichnung 01 und 02 wurden nach ihrem Einsatz im Elektrolyseur untersucht. Beide BPP-Paare zeigten die gleichen Ergebnisse. Bei den Platten auf der Kathodenseite waren hauptsächlich die Stege, auf der Anodenseite die gesamte Platte mit einer Phosphor-Sauerstoff-Verbindung belegt.



**Tab. 30: LM- und REM-Aufnahmen: Bipolar-Platte auf Kathodenseite**

Unter dem Lichtmikroskop konnten grünliche Rückstände -meist in den Kanälen- auf den Platten festgestellt werden. Diese Rückstände wurden auf ein Leittab übertragen und rasterelektronen-mikroskopisch untersucht. Im EDX-Spektrum zeigte sich neben

Phosphor und Sauerstoff auch Eisen, Chrom, Titan. Es ist wahrscheinlich, dass es sich bei den Rückständen um Eisen-, Chrom- und Titanphosphate handelt.



**Tab. 31: LM- und REM-Aufnahmen: Bipolar-Platte auf Anodenseite**

Mit Hilfe der elektrolytischen Entfettung ist es möglich, die recht fest sitzenden Beläge zu entfernen. EDX-Messungen zeigten keine Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mehr.

## 6 Ergebnisse der Forschungsstelle ZBT

### 6.1 Entwicklung und Realisierung von zwei HT-PEM-Elektrolysezellen

Da die Anforderungen an eine HT-PEM-Elektrolysezelle sich drastisch von denen einer Brennstoffzelle unterscheiden, mussten in diesem Projekt viele Zellkomponenten neu ausgelegt, gefertigt oder beschafft werden.

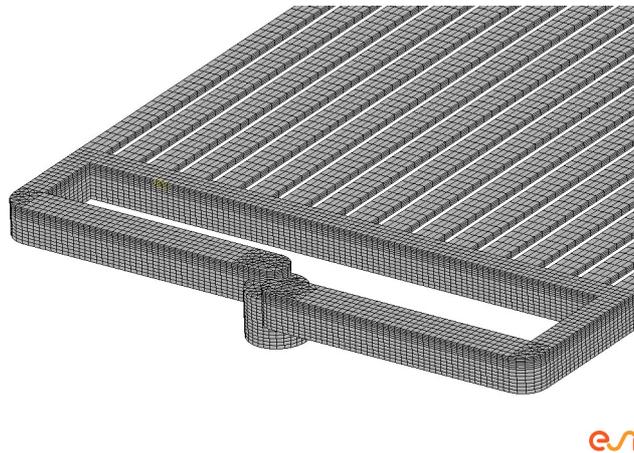
Zum Verspannen und Temperieren der Bipolarplatten wurden 15 mm dicke Platten aus einer hitzebeständigen Aluminiumlegierung (EN AW-5083/6063) zugeschnitten und mit jeweils zwei Bohrungen zur Medienzu- bzw. abfuhr und sechs Bohrungen zum Verspannen der Zellen sowie längs jeweils zwei Bohrungen versehen. Die längsseitigen Bohrungen durch die Platte wurden zur Aufnahme von Heizkartuschen der Firma HEWID Heizelemente GmbH mit einer Leistung von jeweils 350 W verwendet.

Bei der Ausarbeitung des Dichtungskonzeptes wurden für den Bereich zwischen den medienführenden Hülsen und den Bohrungen in den Bipolarplatten von Anfang an O-Ringe vorgesehen. Damit diese den Anforderungen in Bezug auf Heißdampf- und Phosphorsäurebeständigkeit genügen, mussten diese aus einem FFKM-Elastomer

gefertigt sein. Dieses zeigte dann auch im Betrieb gute Eigenschaften. Lediglich bei der mehrfachen Verwendung eines O-Rings konnte eine Dichtungswirkung an dieser Stelle nicht mehr gewährleistet werden.

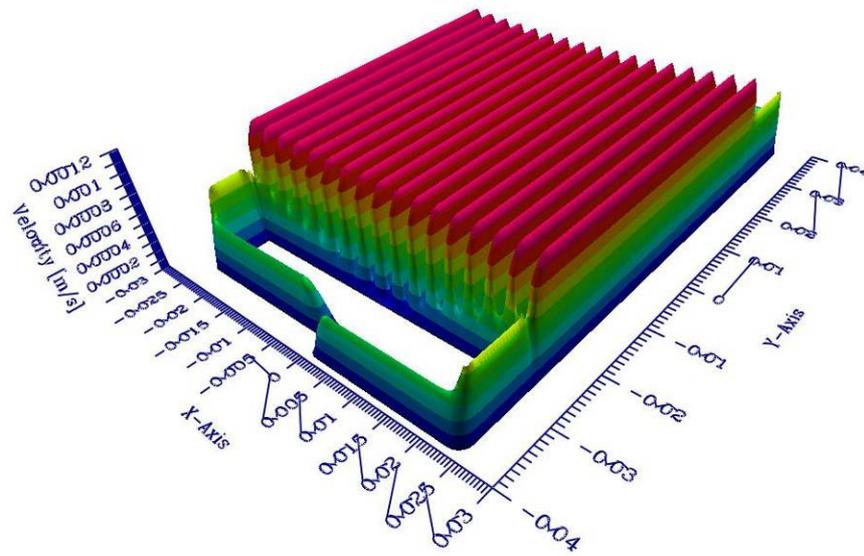
Um die Bipolarplatte und den Elektrodenraum gegenüber der Membran abzudichten, wurden zuerst flache Elastomerdichtungen bzw. dünne PTFE-Folien getestet. Das Projekt setzte voraus, dass unterschiedlich dicke Stromverteiler in die Zellen eingebaut werden konnten. Dafür war es nötig, nach Dichtungsmaterial zu suchen, welches entweder mehrfach übereinander gelegt werden kann, um die benötigte Dichtungshöhe aufzuweisen oder aber in vielen unterschiedlichen Dicken verfügbar ist. Aus diesen Gründen wurde letztendlich Moldflon® der Firma EtringKlinger als Flachdichtung verwendet. Es handelt sich dabei um ein thermoplastisch verarbeitbares PTFE, welches in diversen Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich lieferbar ist. Mit Hilfe dieser Dichtungen war es bei Versuchen mit Druckluft möglich einen Differenzdruck von bis zu 6 bar zwischen beiden Elektrodenräumen über mehrere Minuten aufrecht zu erhalten.

Neben dem Dichtungskonzept wurde auch ein simples und kostengünstiges Bipolarplattendesign entwickelt. Dies geschah in Kooperation mit der Firma Olbrich Know How. Um eine möglichst homogene Versorgung der geplanten Flow Field-Kanäle zu gewährleisten wurden entsprechende Zu- und Ablaufkanäle ausgelegt und diese mittels einer Simulation für Wasserdampf-Durchflüsse von 0,77 ml/min bis 4,80 l/min strömungsmechanisch untersucht. Abb. 21 stellt die Gitternetzstruktur des Bipolarplatteneinlasses dar, welche für die o. g. Simulationen notwendig war.

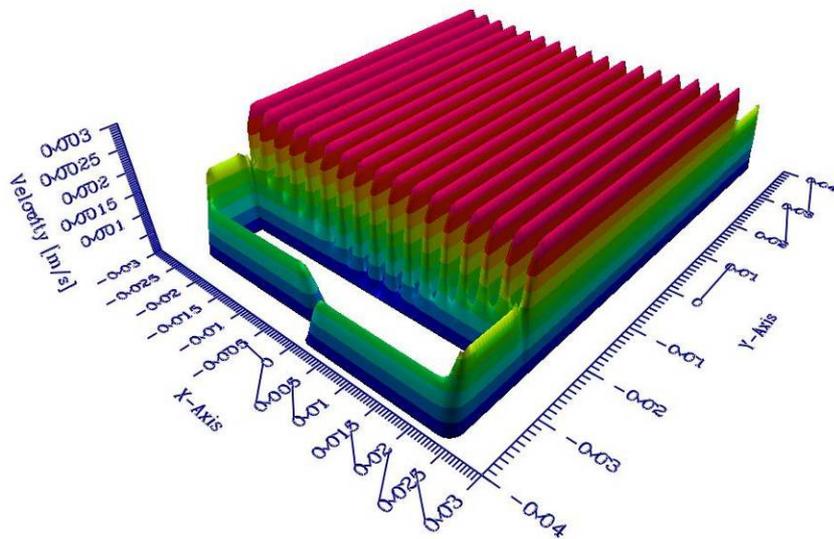


**Abb. 21: Gitternetzstruktur des Bipolarplatteneinlasses für Simulation**

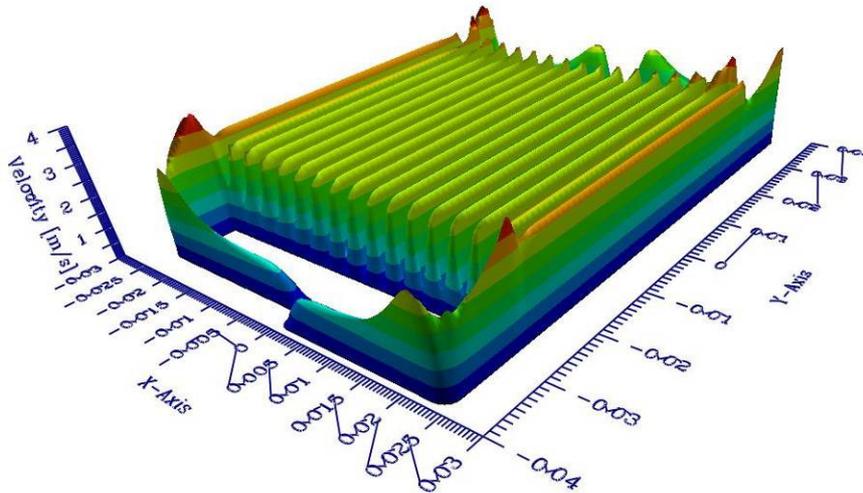
In den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 22 bis Abb. 25) wird die simulierte Strömungsverteilung für das entwickelte Flow Field samt Einlass- und Auslassbereich bei Zudosierung von Wasserdampf für mehrere unterschiedliche Durchflüsse gezeigt. Hieraus ist eine nahezu homogene Strömungsgeschwindigkeit über das gesamte Kanalprofil zu entnehmen. Dies ist eine Voraussetzung dafür, dass die Elektrolysereaktion in allen Kanälen gleichmäßig ablaufen kann.



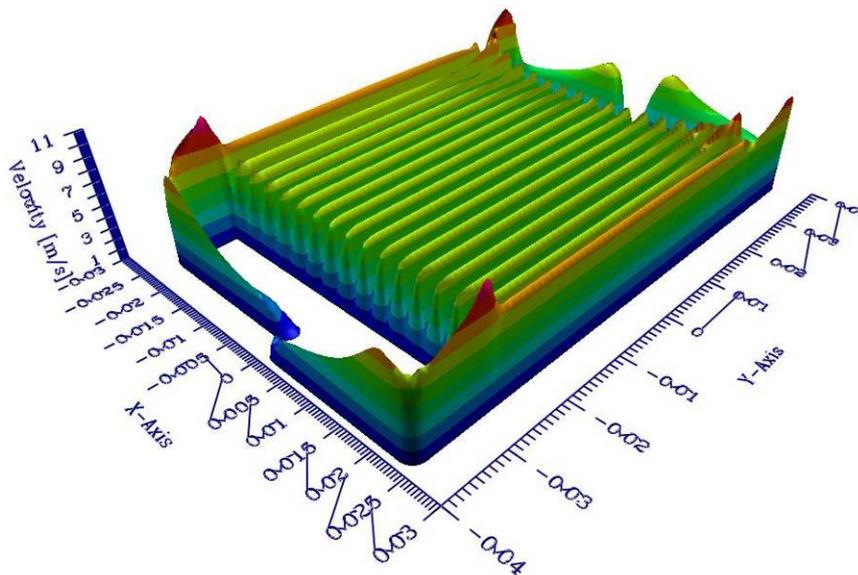
**Abb. 22:** Geschwindigkeitsverteilung des Wasserdampfstroms im Flow Field bei Zudosierung von ca. 0,77 ml/min



**Abb. 23:** Geschwindigkeitsverteilung des Wasserdampfstroms im Flow Field bei Zudosierung von ca. 1,92 ml/min



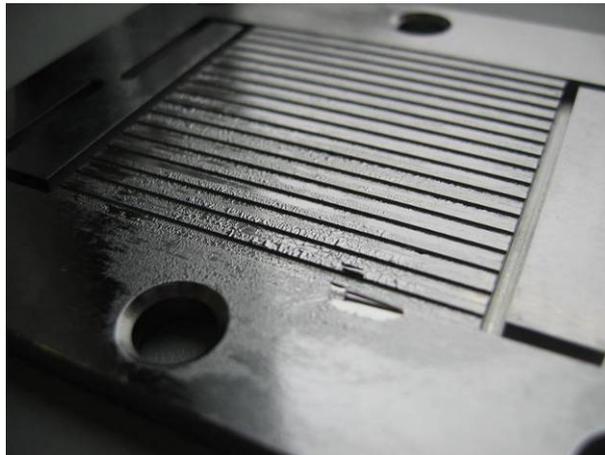
**Abb. 24: Geschwindigkeitsverteilung des Wasserdampfstroms im Flow Field bei Zudosierung von ca. 1,92 l/min**



**Abb. 25: Geschwindigkeitsverteilung des Wasserdampfstroms im Flow Field bei Zudosierung von ca. 4,8 l/min**

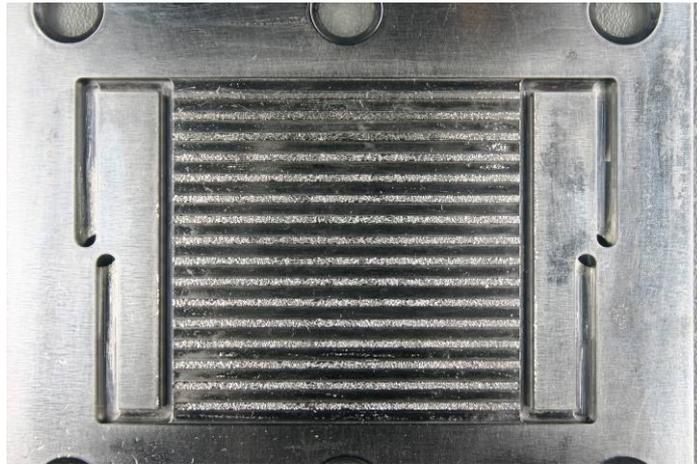
Aus Fertigungsgründen wurden Flow Field-Kanäle mit einer Tiefe von 0,5 mm und einer Breite von 2 mm in die Platten gefräst. Die Stege weisen eine Breite von 1 mm auf. Da Titan im ZBT aus Sicherheitsgründen nicht gefräst werden kann, wurde als

Bipolarplattenmaterial Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4404 verwendet. Da Edelstahl unter diesen Korrosionsbedingungen nicht stabil ist, wurden Versuche unternommen, um die gefertigten Platten mit beständigem Material zu beschichten. Dazu wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, die ergeben hat, dass Tantal gegenüber heißer Phosphorsäure eine deutlich höhere Beständigkeit aufweist als Titan. Aus diesem Grund wurden an der Universität Duisburg-Essen (Technische Physik/AG Buck) Versuche unternommen, um die Bipolarplatten mit einer Tantal-Schicht im  $\mu\text{m}$ -Bereich mittels Magnetron-Sputtering zu versehen. Jedoch neigten die hergestellten Schichten sehr stark dazu abzuplatzen, wie dies in Abb. 26 zu erkennen ist.



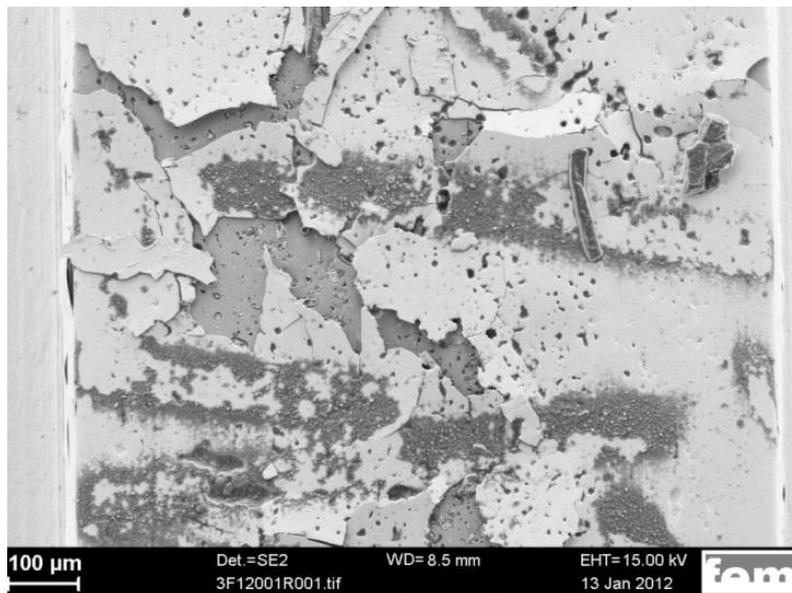
**Abb. 26: Abplatzen der aufgesputterten Tantal-Schutzschicht**

Da die Herstellung eigener Tantal-Schichten nicht möglich war, wurde die Firma PT&B SILCOR GmbH mit der Beschichtung eines Bipolarplatten-Paares beauftragt. Es wurde durch die Firma eine ca.  $2\ \mu\text{m}$  dicke Multilayer-Schicht bestehend aus jeweils zwei  $1\ \mu\text{m}$  dicken Tantal-Schichten mit einer Zwischenschicht aus Kohlenstoff im Nanometerbereich aufgesputtert. Bei diesen Schichten kam es im Betrieb der Zellen vor allem im Bereich der Stege im Flow Field zur Ablösung der Beschichtung. Dies ist in Abb. 27 an der Rauigkeit der Stege im Vergleich zur restlichen Platte zu erkennen.



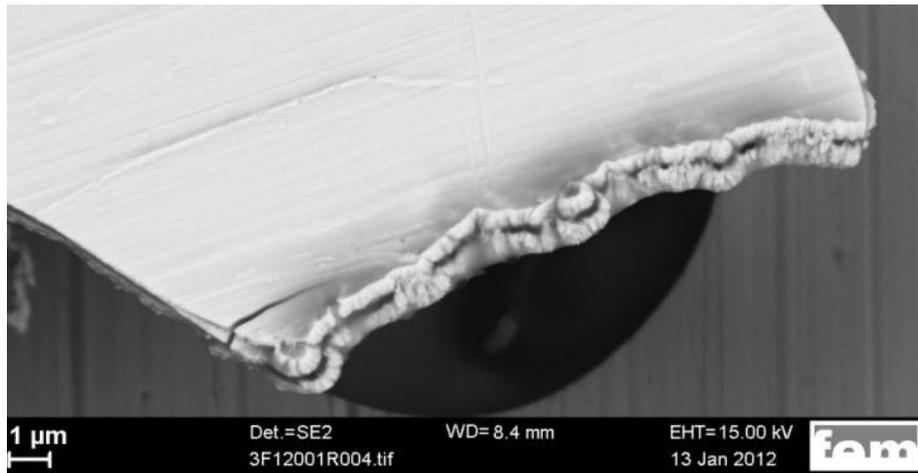
**Abb. 27: Bipolarplatte beschichtet mit einer Multilayer-Schicht**

Zusätzlich wurden REM-Aufnahmen angefertigt, die die Ablösung der Beschichtung zeigen. In Abb. 28 wird eine solche Aufnahme der Stegoberfläche gezeigt.



**Abb. 28: REM-Aufnahme: Stegoberfläche der anodenseitigen Bipolarplatte mit z. T. abgelöster Multilayer-Beschichtung und Phosphorrückständen**

Das Abplatzen der Beschichtung trat in den Versuchen nur auf den Stegen der anodenseitigen Bipolarplatte auf. Jedoch waren keine Korrosionsprodukte auf der Edelstahloberfläche zu erkennen. Somit war kein chemischer Angriff durch die Phosphorsäure auszumachen. Des Weiteren war auch keine anodische Auflösung des Eisens feststellbar. Dies kann den jeweils sehr kurzen Betriebsdauern der Testzellen geschuldet sein. Die nachfolgende Abb. 29 zeigt einen Querschnitt der hergestellten Multilayer-Schicht.



**Abb. 29: REM-Aufnahme: Querschnitt der Multilayer-Beschichtung**

Man erkennt die zwei ca. 1,1 µm dicke Tantal-Schichten, welche durch eine ca. 370 nm dicke Kohlenstoff-Schicht getrennt sind.

Erst kurz vor Ende der Projektlaufzeit konnte ein Bipolarplatten-Paar von der Firma Umicore galvanisch mit einer 2 µm dicken Gold-Schicht versehen werden.

## 6.2 Aufbau eines Versuchsstandes zum Betrieb eines HT-PEM-Elektrolyseurs

Im Rahmen dieses Projektes mussten Komponenten für einen Versuchsstand ausgelegt und entsprechend beschafft werden. Kernkomponenten dieses Versuchsstandes sind der Schalt- und Steuerschrank von EAS sowie die beiden Dosier- und Verdampfungssysteme von IAS zur Wasserdampfversorgung. Der Schalt- und Steuerschrank beinhaltet die notwendigen Systeme zur Ansteuerung und Datenaufnahme für die verschiedenen Komponenten des Versuchsstandes.

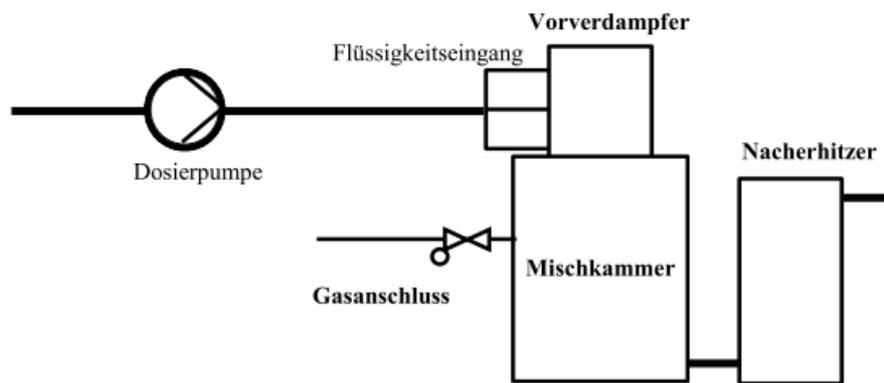
Die Dosiereinheit basiert auf der Ansteuerung von zwei unabhängigen Spritzenantrieben. Diese werden im Wechsel betrieben, so dass eine Spritze die Flüssigkeit dosiert, während die andere Spritze diese ansaugt. Die Dosiereinheit wird in Abb. 30 gezeigt.



**Abb. 30: Dosiereinheit HovaCAL® SP von IAS [IAS2009]**

Durch die Möglichkeit der Nutzung verschieden großer Spritzen können 0,5 µl/min bis 12,5 ml/min nahezu pulsationsfrei in die Elektrolysezellen dosiert werden. Somit können mit diesem System maximal 120 l/h Wasserdampf mit einer Temperatur von bis zu 180 °C hergestellt werden.

Die nachfolgende Abb. 31 zeigt den schematischen Aufbau des Dosier- und Verdampfungssystems. Das Verdampfungssystem besteht aus einem Vorverdampfer, in dem das zudosierte Wasser verdampft wird, einer Mischkammer, in der ein Trägergas wie z. B. Stickstoff oder Helium hinzugefügt werden kann, und einem Nacherhitzer, der den Wasserdampf bzw. das Wasserdampf-Trägergas-Gemisch auf die gewünschte Austrittstemperatur überhitzt.



**Abb. 31: Schematischer Aufbau des Dosier- und Verdampfungssystems [IAS2009]**

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil im aufgebauten Teststand sind die Heizschläuche von Horst, welche einen kondensationsfreien Transport des Wasserdampfes von der Verdampfungseinheit in die Testzelle gewährleisten. Die kurzen Verbindungen vor dem Heizschlauch (hinter der Verdampfungseinheit) und nach dem Heizschlauch (vor dem Testzelleneingang) wurden isoliert, um Kondensation an Kältebrücken zu verhindern.

Der VE-Wassertank des Teststandes wurde vor den Versuchen per Hand mit VE-Wasser mit einem spezifischen Widerstand von 18,2 MΩcm bzw. einer spezifischen Leitfähigkeit von 0,055 µS/cm aus einem Sartorius arium® Reinstwassersystem befüllt.

Ein Foto des Versuchsstandes ist in Abb. 32 zu sehen, der schematische Aufbau ist in Abb. 33 dargestellt. Der Schaltschrank wird hierbei nicht berücksichtigt.



Abb. 32: Foto des Versuchstandes

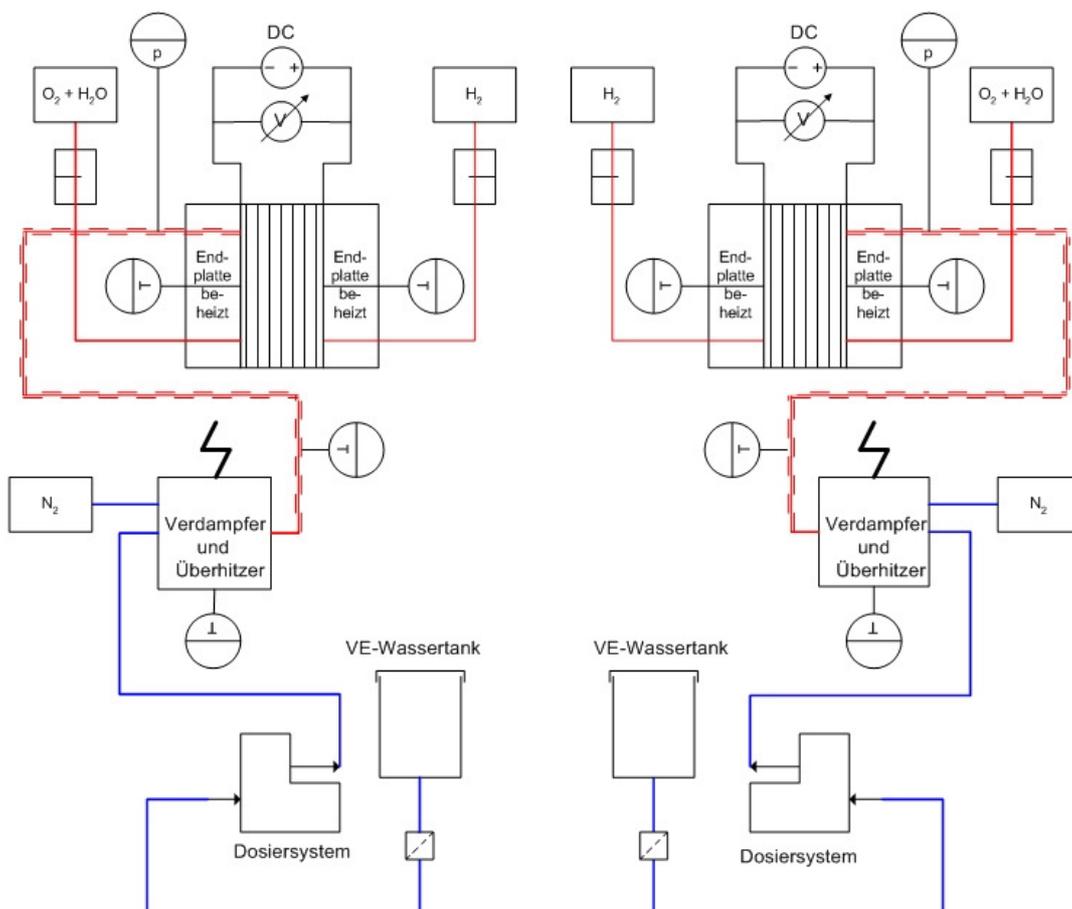


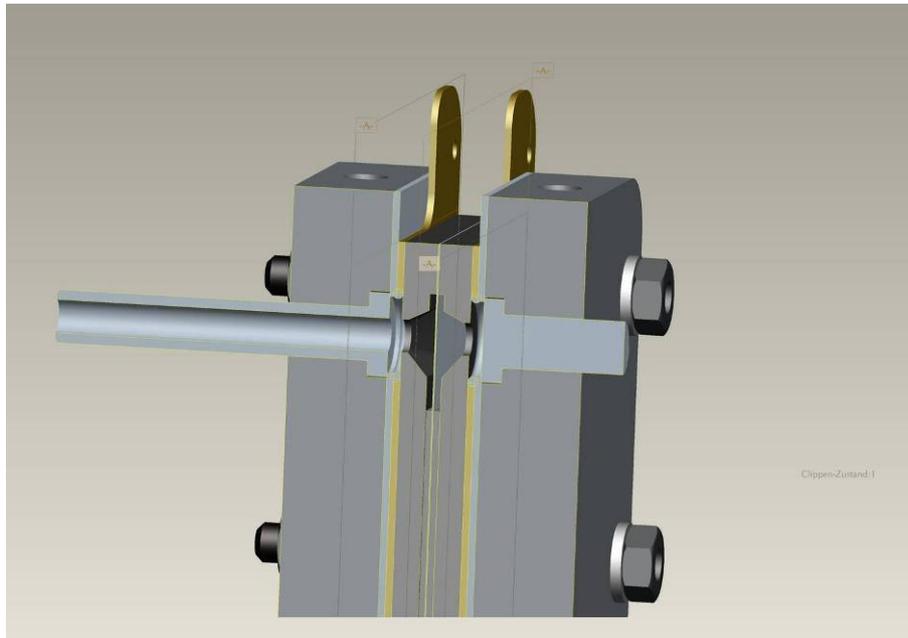
Abb. 33: Schematischer Aufbau des Teststands

### 6.3 Paralleler Betrieb der HT-PEM-Elektrolysezellen

Im Laufe des Projektes wurden verschiedene vom ICVT hergestellte Membranen sowie vom fem mit Katalysator beschichtete anodische Stromverteiler in Testzellen verbaut und hauptsächlich mittels Aufnahme von U-I-Kennlinien untersucht.

Vor dem Zusammenbau der Zellen wurden die eingesetzten Bipolarplatten mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt und danach mit VE-Wasser gespült sowie im Anschluss im Trockenschrank getrocknet. Die Stromverteiler und die Membranen wurden vor dem Einbau nicht vorbehandelt.

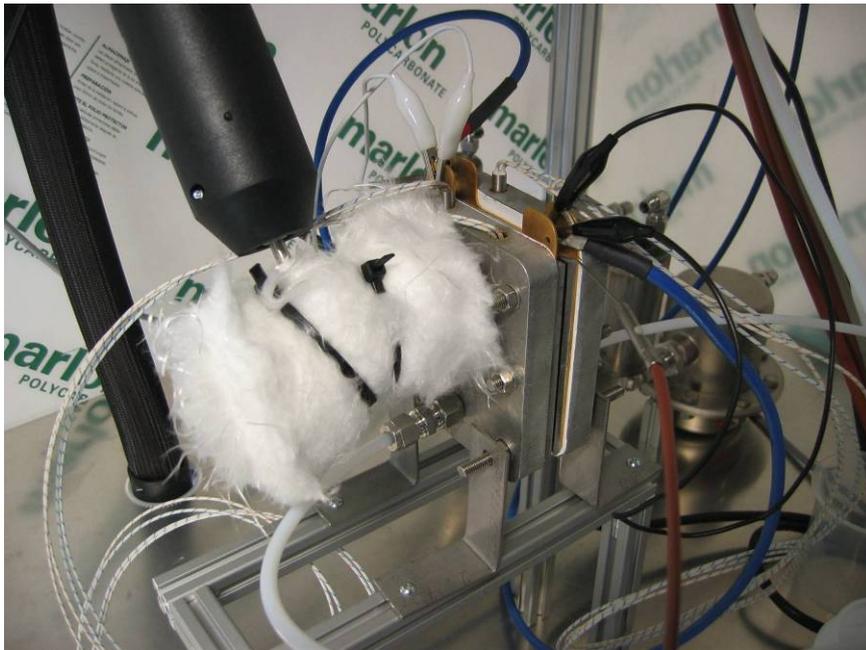
Während des Zusammenbaus der Zelle musste darauf geachtet werden, dass die einzelnen Zellkomponenten nicht verrutschen. Das Hauptaugenmerk lag dabei darauf, dass sowohl die aufgelegten Stromverteiler als auch die Dichtungen möglichst jeweils genau übereinander gelegt werden. Abb. 34 zeigt einen Querschnitt durch eine zusammengebaute Testzelle.



**Abb. 34: Querschnitt durch die Zelle**

Nach dem Zusammenbau der Zelle wurde diese auf Kurzschlüsse untersucht, in dem mit einem Multimeter der Widerstand der Zelle überprüft wurde. Kurzschlüsse können hauptsächlich entstehen, wenn die Membran beim Zusammenbau durch die Stromverteiler durchstochen wird, so dass es einen elektrischen Kontakt zwischen beiden Stromverteilern gibt. Ein Kurzschluss verhindert, dass an den Elektroden die elektrochemischen Reaktionen auftritt, wodurch auch keine Elektrolyse möglich ist. Des Weiteren wurde untersucht, ob der Kathodenraum dicht ist, insbesondere gegenüber dem Anodenraum, um eine Vermischung der beiden Produktgase und somit die Bildung eines explosiven Gasgemisches zu vermeiden. Die Dichtigkeitsprüfung wurde immer mit Druckluft durchgeführt, wobei vermieden werden musste, dass die Membran durch einen zu hohen Druck reißt. Dabei wurde

der Auslass des Kathodenraumes mit Druckluft beaufschlagt und dann wurde beobachtet, ob es einen Druckabfall gibt bzw. wie schnell dieser erfolgt. Danach erfolgte der Einbau in den Versuchsstand. Dabei wurde die kurze Verbindung zwischen dem Heizschlauch und der Testzelle mit Isoliermaterial versehen, um ein Kondensieren des Wasserdampfes vor der Zelle zu verhindern. Nachfolgend wurden die Stromzuführungsplatten der Testzelle mit dem Netzteil verbunden. Der Aufbau wird in Abb. 35 gezeigt.



**Abb. 35: Testzelle im Teststand**

Nach dem Einbau in den Versuchsstand wurden alle Geräte eingeschaltet. Die Temperaturregelung der Verdampfer- und Überhitzersysteme befand sich in einer externen dazugehörigen Regelungseinheit. Die Temperaturregelung des Heizschlauches und der Testzelle wurde von einem PC mittels LabVIEW durchgeführt. Die Bedienoberfläche wird in Abb. 36 dargestellt.

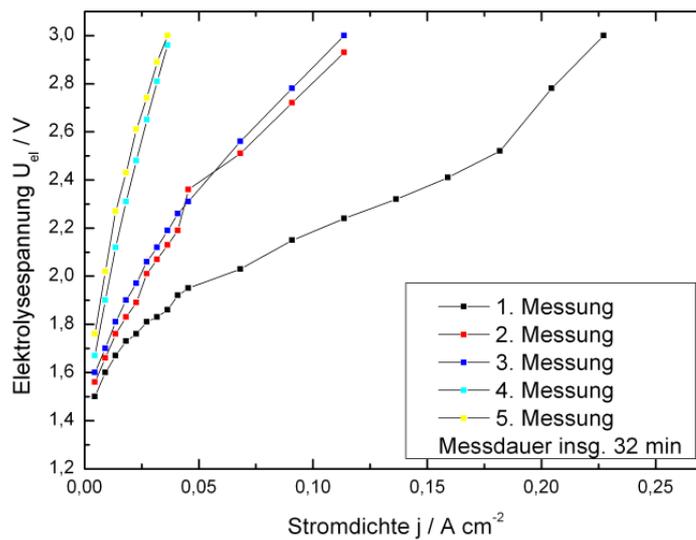


**Abb. 36: Temperaturregelung unter LabVIEW**

Vor den Messungen wurden zuerst die Überhitzereinheit, der Heizschlauch sowie die Testzelle langsam auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Nach dem Erreichen der Temperatur wurde die Dosierung des Wasserdampfes eingeschaltet. Dieser Zustand wurde für mehrere Minuten beibehalten. Es wurde somit sichergestellt, dass es keine signifikanten Temperaturschwankungen gab und dass die Zelle mit Wasserdampf gefüllt war. Erst danach wurden Messungen (U-I-Kennlinienaufnahme, Chronoamperometrie- bzw. Chronopotentiometriemessungen) an der Zelle durchgeführt. Nach dem Ende der Messungen wurde die Wasserdampfzufuhr immer gestoppt, die Testzelle wurde aber weiterhin beheizt, um durch die geöffneten Ein- und Auslässe der Zelle das darin vorhandene Wasser zu entfernen und ein Auskondensieren in der Zelle zu verhindern.

### Strom-Spannungs-Kennlinien:

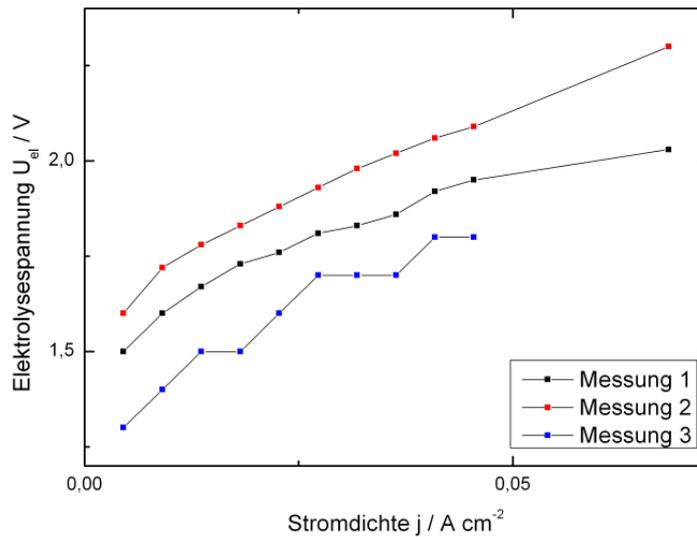
In Abb. 37 werden fünf Strom-Spannungs-Kennlinien einer Testzelle dargestellt. Bei der eingesetzten Membran handelte es sich um eine PBI-Hotzol Nr. 4 mit einem Dotiergrad von ca. 290 %. Als Stromverteiler wurde auf der Anodenseite ein SG-A-400.1-10x Titanvlies verwendet. Als Kathode diente das kommerzielle Sigracet 10BC mit einer Platinbeladung von 0,5 mg/cm<sup>2</sup> (Pt auf Advanced Carbon). Die Bipolarplatten wiesen eine Ta-C-Ta-Beschichtung auf. Die aktive Fläche betrug ca. 22 cm<sup>2</sup>.



**Abb. 37: Strom-Spannungs-Kennlinie**

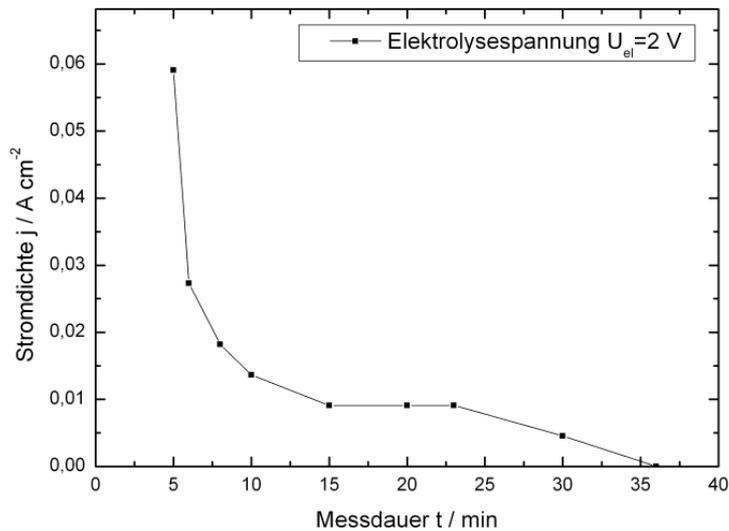
Bei der ersten Messung wird ein Elektrolysestrom von 4 A bei einer Spannung von ca. 2,5 V erreicht. Bei der zweiten und bei der dritten Messung beträgt der Elektrolysestrom bei gleicher Spannung nur noch ca. ein Viertel des ursprünglichen Wertes. Die vierte und die fünfte Messung weisen nur noch einen Elektrolysestrom aus, der unter 0,5 A liegt, was einer Stromdichte von ca. 22,7 mA/cm<sup>2</sup> entspricht. Aktuelle in der Literatur vorgestellte Nafion-basierte Elektrolysezellen, welche mit flüssigem Wasser betrieben werden, weisen bei einer Stromdichte von 1 A/cm<sup>2</sup> eine Spannung von ca. 1,8 V auf [XuC2012]. Verglichen mit der Testzelle ergibt dies ungefähr eine um den Faktor 40 höhere Stromdichte. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Zelle im Betrieb eine starke Degradation aufweist.

Auch weitere Messungen mit PBI-Hotzol Nr.4 Membranen und SG\_A-400.1-10x Stromverteilern lieferten geringe Stromdichten bei Spannungen unterhalb von 2 V, wie dies aus Abb. 38 zu erkennen ist.



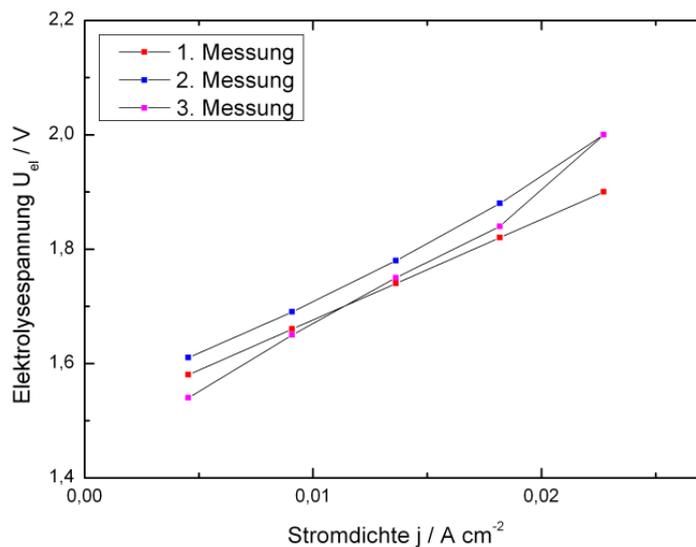
**Abb. 38: Strom-Spannungs-Kennlinie (Messung 1: Ta-C-Ta-beschichtete Bipolarplatten; Messung 2 & 3: reine 1.4404 Bipolarplatten)**

Abb. 39 zeigt noch mal deutlich die Degradation einer solchen Zelle im Betrieb auf. Binnen von ungefähr einer halben Stunden fällt die Stromdichte auf 0 A/cm<sup>2</sup> ab.



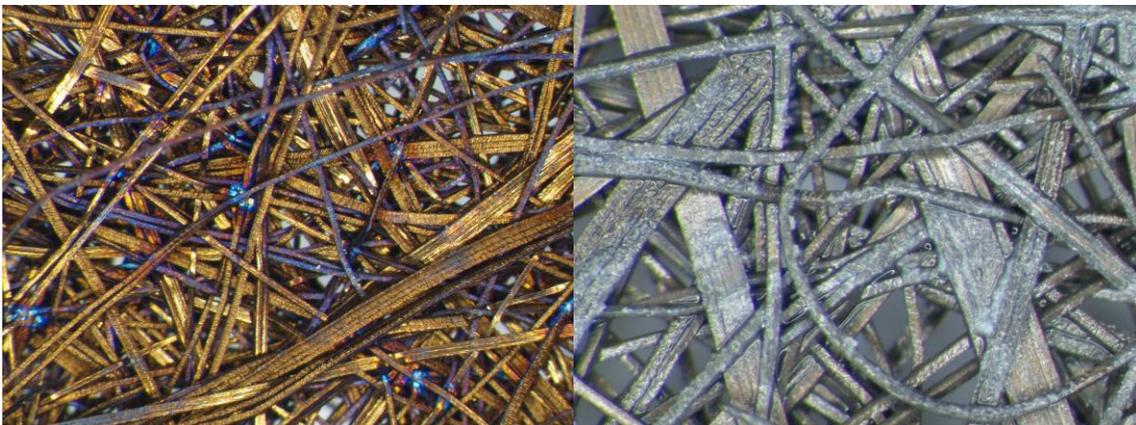
**Abb. 39: Stromverlauf in Abhängigkeit von der Betriebsdauer bei einer Zelle mit PBI Hotzol Nr. 4 Membran und SG\_A-400.1-10x Stromverteiler**

In Abb. 40 werden Strom-Spannungs-Kennlinien für Zellen mit einer weiterentwickelten PBI-Hotzol Membran dargestellt. Auch hier sind nur sehr geringe Stromdichten erzielt worden.



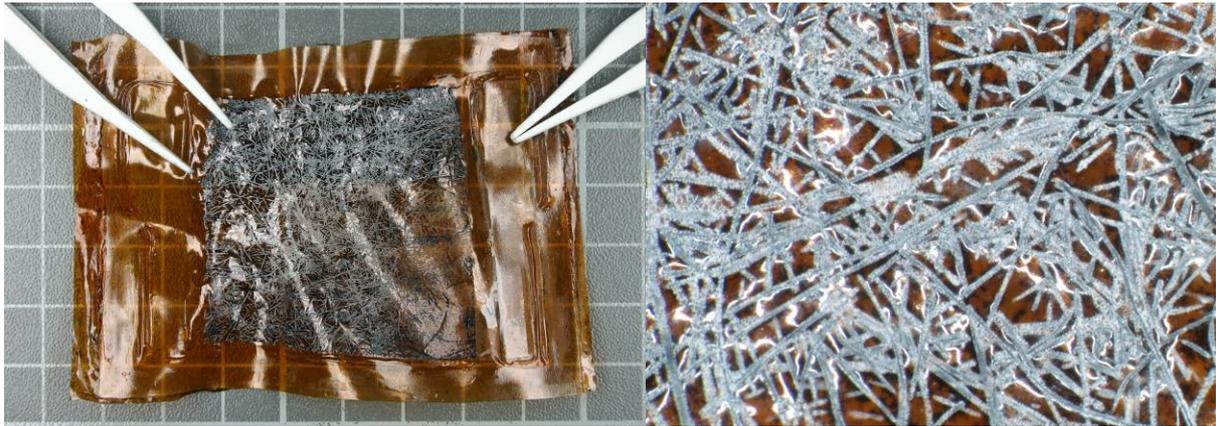
**Abb. 40: Strom-Spannungs-Kennlinie für Zelle mit PBI-Hotzol Nr. 6 Membran und SG\_A-400.1-10x Stromverteiler**

Im Folgenden werden Aufnahmen gezeigt, die die Zellkomponenten vor und nach dem Betrieb in der Testzelle zeigen. In der folgenden Abb. 41 wird links eine Mikroskop-Aufnahme eines anodischen Stromverteilers vor dem Einsatz in der Zelle dargestellt und rechts nach dem Betrieb in der Zelle. Man erkennt, dass sich auf den Fäden des Vlieses Ablagerungen gebildet haben.



**Abb. 41: Mikroskop-Aufnahmen des anodischen Stromverteilers, vor dem Betrieb (links) und nach dem Betrieb in der Zelle (rechts)**

Wie Untersuchungen am fem ergeben haben (siehe Tab. 27) handelt es sich hierbei um Phosphat-Verbindungen, die mit dem Phosphorsäureverlust der Membran im Zusammenhang stehen. Die nachfolgenden Abb. 42 und Abb. 43 zeigen die Membran nach dem Betrieb jeweils von der Anodenseite und von der Kathodenseite.



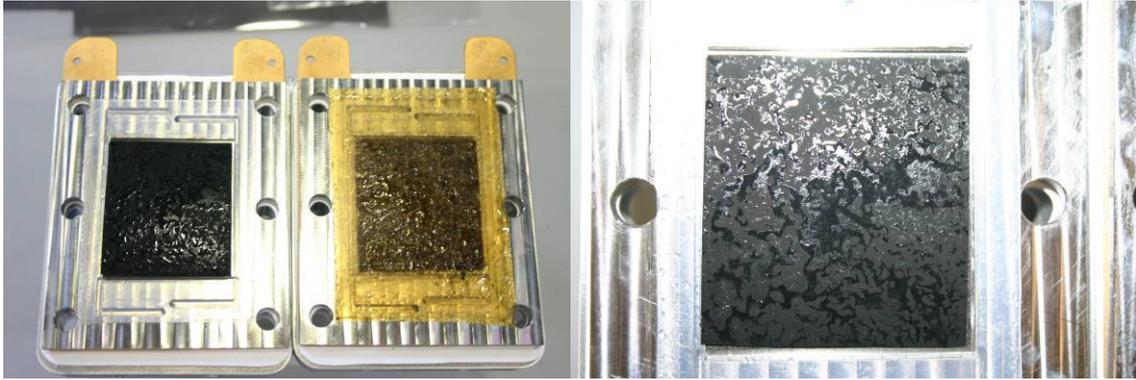
**Abb. 42: Membran nach dem Betrieb in der Zelle (Anodenseite)**



**Abb. 43: Membran nach dem Betrieb in der Zelle (Kathodenseite)**

Man erkennt Ablagerungen auf beiden Seiten der Membran. Anodenseitig sind diese metallisch und zeigen den Kontakt zwischen dem Stromverteiler und der Membran in der zusammengebauten Zelle. An diesen Stellen wurde vom fem Titan nachgewiesen. Das bedeutet, dass die Oberfläche der Stromverteiler durch die Phosphorsäure angegriffen wurde. Auf der Kathodenseite hat sich hauptsächlich die MPL (MultiPorous Layer) zusammen mit dem Katalysator von dem Stromverteiler abgelöst und auf die Membranoberfläche übertragen.

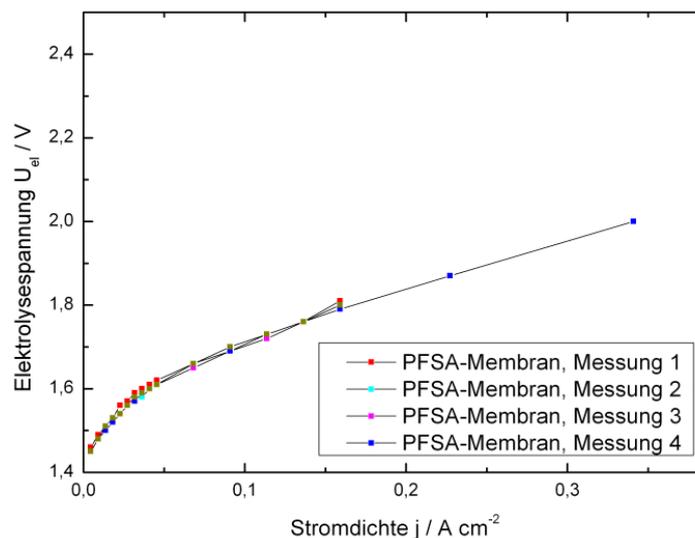
Um zu untersuchen, ob die Phosphorsäure, mit der die Membranen dotiert waren, nur während des Betriebes infolge der Dosierung von Wasserdampf austritt, wurde eine Zelle nach dem Zusammenbau wieder auseinander gebaut. Abb. 44 zeigt Aufnahmen, auf denen zu erkennen ist, dass alleine durch den Zusammenbau und das Verpressen der Membran in der Zelle eine signifikante Menge an Phosphorsäure austritt, welche die Stromverteiler benetzt.



**Abb. 44: Testzelle vor Betrieb wieder auseinander gebaut**

Dadurch kommt es zum einen zu einem sofortigen Angriff der Phosphorsäure auf die eingesetzten Materialien und zum anderen wird schon vor Messbeginn die Leitfähigkeit der Membranen herabgesetzt.

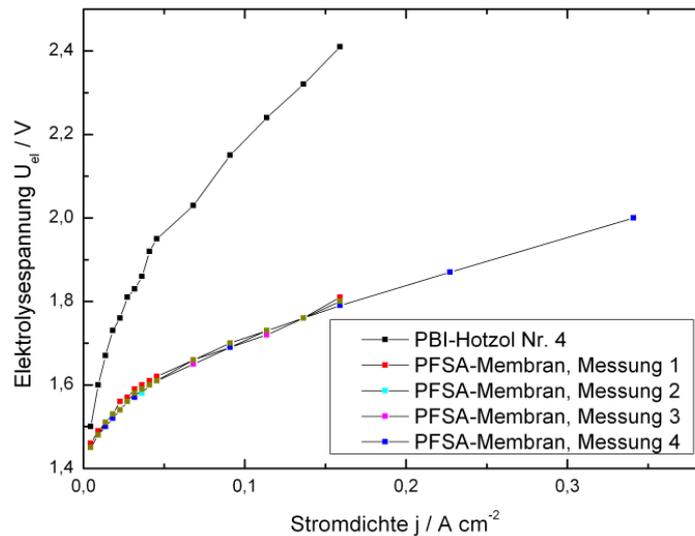
Um die Langzeitstabilität der Stromverteiler und der restlichen Komponenten zu überprüfen, wurde eine Zelle mit einer kommerziellen PFSA-Membran zusammengebaut und über mehrere Stunden betrieben. Abb. 45 zeigt vier Strom-Spannungs-Kennlinien, von denen Messung 1 unmittelbar nach dem Zusammenbau und die restlichen dargestellten Messungen vor dem Auseinanderbau der Zelle aufgenommen wurden. Dazwischen lag eine Zeitspanne von ca. 8 Wochen, in denen diese Zelle trocken gelagert wurde.



**Abb. 45: Strom-Spannungs-Kennlinien einer Zelle mit PFSA-Membran nach dem Zusammenbau und vor dem Auseinanderbau**

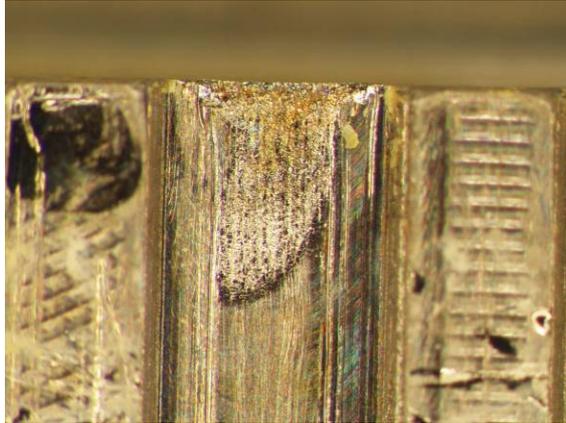
Im Gegensatz zu den PBI basierten Membranen wurde die Zelle bei unter 100 °C betrieben, so dass der Wasserdampf aus dem Heizschlauch in der Zelle kondensieren konnte. Es wurde eine Stromdichte von ca. 0,16 A/cm<sup>2</sup> bei ungefähr 1,8 V erreicht. In Abb. 46 sind Strom-Spannungs-Kennlinien dargestellt, die einen

Vergleich zwischen PBI-basierter Membran und PFSA-Membran möglich machen. Zu beachten ist jedoch, dass aufgrund der unterschiedlichen Membransysteme der Wasserdampf einmal bei ca. 140 °C am Zelleneinlass (PBI-basierte Membran) und einmal bei ungefähr 90 °C am Zelleneinlass (PFSA-Membran) in die Zelle geleitet wurde.



**Abb. 46: Strom-Spannungs-Kennlinien für zwei verschiedenen Membransysteme (aktive Fläche  $\sim 22\ cm^2$ )**

Gründe für die, im Vergleich zur Literatur, geringe Leistungsfähigkeit der Zelle mit PFSA-Membran sind zum einen die geringe Katalysatorbeladung auf den anodischen Stromverteilern, welche im Bereich von 0,025 bis 0,25  $mg/cm^2$  (einseitig) und damit mindestens um den Faktor 8 unter der üblichen Katalysatorbeladung (2  $mg/cm^2$ ) geringer ausfiel. Des Weiteren wurden aufgrund fehlender PFSA-Lösung keine MEA nach dem aktuellen Stand der Technik hergestellt, so dass der Kontakt zwischen Membran und Katalysator sehr schlecht war. Trotzdem waren auf Anhieb höhere Stromdichten sowie längere Betriebsdauern mit Hilfe von PFSA-Membranen möglich. Nach dem Auseinanderbau der Zelle wurden die Bauteile unter dem Mikroskop untersucht. Abb. 47 zeigt eine Mikroskop-Aufnahme eines Kanals im Flow Field der anodenseitigen Bipolarplatte.



**Abb. 47: Korrosion an einem Kanalende im Flow Field einer Bipolarplatte**

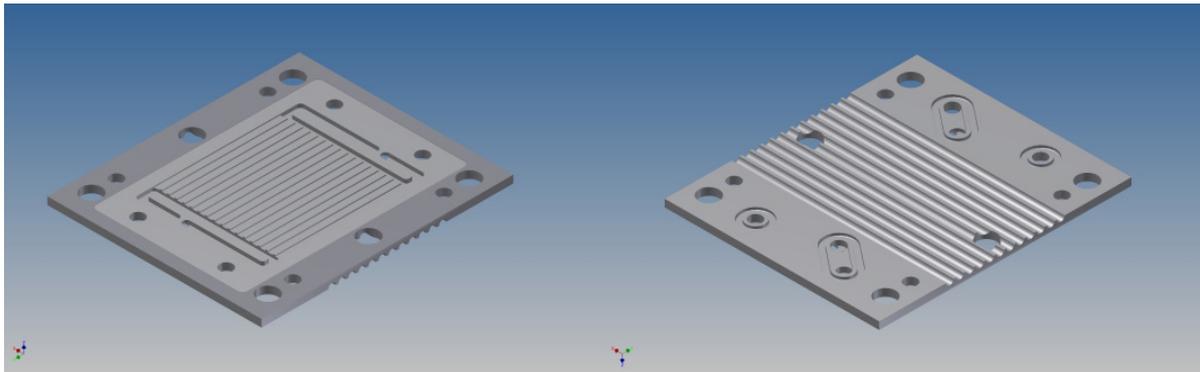
In der Bildmitte erkennt man das Kanalende zwischen zwei Stegen, an dem der Wasserdampf und der gebildete Sauerstoff in den tieferen Sammelkanal strömen und dann über die rückseitige Bohrung die Bipolarplatte verlassen. Dieses Kanalende weist deutliche Korrosionsspuren auf, was daran liegt, dass die eingesetzte Bipolarplatte aus Edelstahl keine Schutzschicht gegen Korrosion aufwies. Durch das angelegte positive Potential und den vorhandenen Sauerstoff im Kanal ist somit innerhalb einer Betriebsdauer von unter 10 Stunden ein signifikanter Bereich der Bipolarplatte korrodiert. Dieses Phänomen trat an allen Kanalenden (in Strömungsrichtung) des Flow Fields auf.

#### **6.4 Aufbau und Test eines Funktionsmusters HT-PEM-Elektrolysestack**

##### **Entwicklung eines Wärmemanagements und Design eines Stacks**

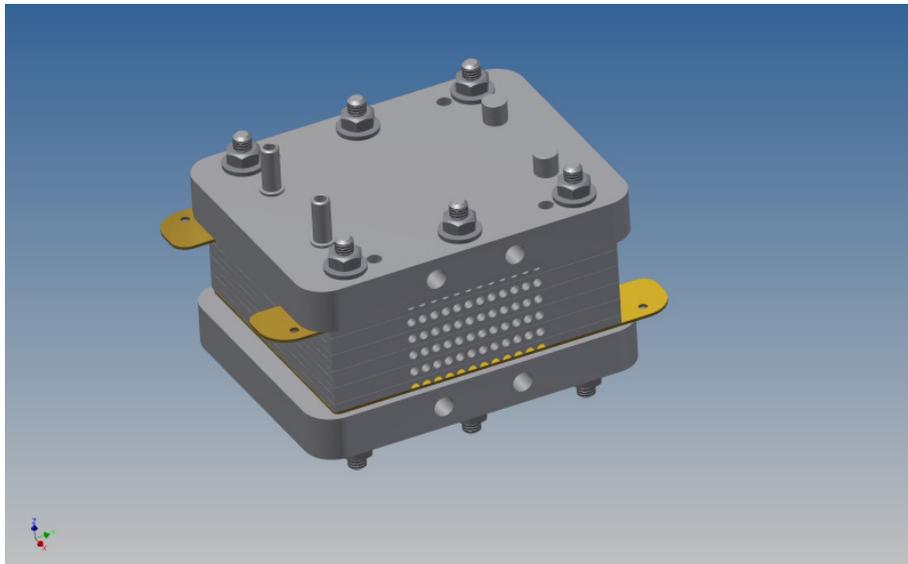
Für die Stack-Konstruktion musste das zuvor entwickelte Zelldesign angepasst werden, um eine entsprechende Wasserdampfzufuhr an allen Zellen zu ermöglichen. Des Weiteren wurden auch mehrere angepasste Lösungsansätze für ein Wärmemanagement für den Betrieb von Kurz-Stacks erarbeitet. Die Design-Veränderungen und die Varianten des Wärmemanagements werden nachfolgend diskutiert.

Um eine ausreichende Versorgung aller Zellen im Kurz-Stack zu gewährleisten, müssen die Zellen bezüglich der Wasserdampfdosierung parallel angeschlossen sein. Um dies zu realisieren zu können müssen zwei zusätzliche separate Mediendurchführung in die einzelnen Platten gebohrt werden, von denen aus dann jede Zelle auf der Anodenseite mit Wasserdampf versorgt werden kann und die entstehenden Produkte separat abgeführt werden können. Das neue Bipolarplattendesign wird in Abb. 48 dargestellt.



**Abb. 48: Flow Field Seite einer Bipolarplatte für den Stack-Aufbau (links), Rückseite der Bipolarplatte (rechts)**

Wichtig hierbei sind die dadurch zusätzlich entstandenen Dichtstellen an den Mediendurchführungen, die durch den gesamten Stack zu jeder Seite hin abgedichtet werden müssen. Auch hier wird der Einsatz von O-Ringen aus FFKM empfohlen. Da der gesamte Stack auf eine Temperatur von bis zu 180°C hochgeheizt werden muss, ist eine Temperierung der Zellen unumgänglich. Dabei gibt es verschiedene Lösungsansätze um eine solche Temperierung zu realisieren. Daher wurden die Rückseiten der Bipolarplatten derart konstruiert, dass sie halbrunde Rippen aufweisen. Eingebaut in einem Stack ergeben sich, wie in Abb. 49 zu erkennen ist, parallele Kanäle quer zu den Bipolarplatten, die zur Temperierung verwendet werden können.



**Abb. 49: Short-Stack mit Heizkanälen**

Dies kann einerseits mittels Heizlüfter erfolgen, der die aufgeheizte Luft durch die Kanäle im Stack befördert. Es besteht dadurch aber auch die Möglichkeit den Stack elektrisch zu heizen, indem Heizpatronen mit einem entsprechenden Durchmesser in die Kanäle gelegt werden. Weiterhin ergibt sich die Möglichkeit mittels Thermoöl zu heizen. Um wahrscheinliche Dichtigkeitsproblematiken zu umgehen, würde man bei diesem Ansatz ein Heizwendelrohr in die Heizkanäle der Bipolarplatten legen,

welches dann mit dem Thermoöl befüllt ist. Somit weist das entwickelte Konzept mehrere Lösungsvarianten auf, die im Betrieb getestet werden könnten, um die für den Einsatz geeignete Heizvariante auszuwählen.

## **7 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse**

Nach dem Stand der Technik waren und sind keine HT-PEM-Elektrolyseure mit protonenleitenden Membranen bei Betriebstemperaturen über 130 °C realisiert worden. Dies liegt darin begründet, dass die wissenschaftlich-technischen Hürden in solch einem Vorhaben hoch sind. Sowohl die Entwicklung der Komponenten wie auch der Zusammenbau in der Zelle und der Testbetrieb im Rahmen dieses Projektes stellten eine sehr große Herausforderung dar.

Wie berichtet, konnten sowohl Membranen als auch Stromverteiler hergestellt und charakterisiert werden, was für die entsprechenden Forschungsstellen aufgrund der Neuartigkeit der verfolgten Ansätze mit einem hohen Erkenntnisgewinn verbunden war. Gleiches gilt für die Konstruktion, den Aufbau und den Betrieb der Elektrolysezellen, insbesondere, da die Fragestellungen hinsichtlich Dichtigkeit, Korrosionsstabilität und Schutzschichten auch bei der NT-PEM-Elektrolyse hohe Bedeutung besitzt.

Die erzielten Ergebnisse können somit in die Gestaltung neuer wissenschaftlicher Projekte einfließen und sind daher auch wirtschaftlich von Bedeutung.

Die prinzipielle Funktionsfähigkeit der HT-PEM-Elektrolyse konnte demonstriert werden, jedoch gab es sowohl bei der Leistungsfähigkeit wie auch bei der Haltbarkeit noch grundlegende Probleme, die während der Projektlaufzeit nicht bewältigt werden konnten. Es zeigte sich, dass eine mögliche wirtschaftliche Nutzung dieser Technologie noch in weiter Ferne liegt und zuvor noch erhebliche wissenschaftliche Hürden zu nehmen sein werden.

## **8 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft**

Im Folgenden wird eine tabellarische Übersicht über die planmäßig durchgeführten Transfermaßnahmen gegeben:

<b>Tabelle: Ergebnistransfer in die Wirtschaft während der Projektlaufzeit</b>			
Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeit- raum
<b>Maßnahme A:</b> Präsentationen auf Messen und Workshops	Information von kleinen und mittleren Unternehmen, die sich mit Systembau oder Katalyse beschäftigen.	<b>A1:</b> Vortrag beim 4. Workshop „AiF-Brennstoffzellen-Allianz“, Duisburg	04.05.2011
		<b>A2:</b> Präsentation Zwischenergebnisse als Posterpräsentation beim 5. Workshop "AiF-Brennstoffzellen-Allianz", Duisburg	08.05.2012 - 09.05.2012
		<b>A3:</b> Präsentation Zwischenergebnisse als Posterpräsentation beim 6. Workshop "AiF-Brennstoffzellen-Allianz", Duisburg	23.04.2013 - 24.04.2013
<b>Maßnahme B:</b> Veröffentlichung in wissenschaftlichen Fachzeitschriften und Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	<b>B1:</b> Posterpräsentation European Fuel Cell Forum, Luzern	28.06.2011 - 01.07.2011
		<b>B2:</b> Posterpräsentation ZVO Oberflächentage, Düsseldorf	21.09.2011 - 23.09.2011
		<b>B3:</b> Vortrag bei den ZVO Oberflächentagen, Düsseldorf	23.09.2011
		<b>B4:</b> Posterpräsentation Thementage Grenz- und Oberflächentage (ThGOT), Leipzig	04.09.2012 - 05.09.2012
		<b>B5:</b> Vortrag auf der Tagung der Electrochemical Society, Hawaii	09.10.2012
		<b>B6:</b> Veröffentlichung im „European Polymer Journal“	2013
<b>Maßnahme C:</b> Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre	Information von Studierenden vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	<b>C1:</b>	Ab 10/ 2012
<b>Maßnahme D:</b> Projektbegleitender Ausschuss	Die Forschungsergebnisse sollen fortlaufend im PA ausführlich diskutiert werden	<b>D1:</b> Vorstellung des Projektes in Form einer ausführlichen Präsentation durch die beteiligten FS (Kick-Off-Meeting) und Diskussion der geplanten Arbeiten am ICVT in Stuttgart	30.11.2010
		<b>D2:</b> Vorstellung der ersten Ergebnisse sowie Diskussion bisheriger Ergebnisse am ZBT in Duisburg	03.05.2011
		<b>D3:</b> Vorstellung der weiteren Ergebnisse sowie Diskussion bisheriger Ergebnisse am fem in Schwäbisch Gmünd	21.06.2011
		<b>D4:</b> Vorstellung der weiteren Ergebnisse sowie Diskussion bisheriger Ergebnisse am ZBT in Duisburg	16.02.2012
		<b>D5:</b> Vorstellung aller bis dahin erzielten Ergebnisse in einer Präsentation sowie Diskussion aller Ergebnisse am fem in Schwäbisch Gmünd	24.01.2013

## 9 Veröffentlichungen

Die hier beschriebenen Ergebnisse konnten während der Projektlaufzeit genutzt werden, um diese bei Konferenzen und Workshops zu präsentieren. Es konnten drei Vorträge gehalten werden:

- S. Stypka, B. Oberschachtsiek, A. Heinzel  
Entwicklung und Erprobung eines Elektrolyseurs auf Basis der Hochtemperatur-PEM-Technologie;  
AiF Workshop, 04.05.2011, Duisburg
- C. Schöberl, R. Freudenberger  
ZVO Oberflächentage, 23.09.2011, Düsseldorf
- C. Seyb, I. Haijdok, J. Kerres;  
Synthesis and Characterization of Different Partially Fluorinated and Sulfonated Polymers,  
222<sup>nd</sup> ECS Meeting, 7.-12. Oktober 2012, Honolulu (Hawaii)

Aufbauend auf diesen Arbeiten wurde bislang eine Publikation geschrieben, welche in referierten Journalen bereits veröffentlicht, angenommen bzw. eingereicht wurden:

- C. Seyb, J. Kerres;  
Novel Partially Fluorinated Sulfonated Poly(arylenethioether)s and Poly(aryleneether)s prepared from Octafluorotoluene and Pentafluoropyridine, and their Blends with PBI-Celazol,  
Europ. Poly. J. 2013, 49, 518-531

Weiterhin wurden 4 Poster präsentiert:

- S. Stypka, B. Oberschachtsiek, A. Heinzel;  
HT-PEM-Electrolysis  
15nd European Fuel Cell Forum, 28. Juni - 1. Juli 2011, Luzern (Schweiz)
- C. Seyb, J. Kerres;  
Preparation and characterization of new sulfonated partially fluorinated polyarylenethioether and their blends with a polybenzimidazole,  
15nd European Fuel Cell Forum, 28. Juni - 1. Juli 2011, Luzern (Schweiz)
- C. Schöberl, R. Freudenberger  
Posterpräsentation ZVO Oberflächentage, 21.09.2011 - 23.09.2011, Düsseldorf
- C. Schöberl, R. Freudenberger  
Posterpräsentation Thementage Grenz- und Oberflächentage (ThGOT),  
04.09.2012 - 05.09.2012, Leipzig

## 10 Verwendung der Zuwendung

### 10.1 Durchführende Forschungsstellen

#### Forschungsstelle 1

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Carl-Benz-Str. 201

47057 Duisburg

Tel.: 0203 / 7598-0

Fax: 0203 / 7598-2222

E-Mail: b.oberschachtsiek@zbt-duisburg.de

Leiterin der Forschungsstelle: Prof. Dr. rer.nat. A. Heinzl

Projektleiter: Dipl.-Ing. Bernd Oberschachtsiek

#### Forschungsstelle 2

Universität Stuttgart

Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT)

Böblinger Str. 72

70199 Stuttgart

Tel.: 0711 / 685-85244

Fax: 0711 / 685-85242

E-Mail: jochen.kerres@icvt.uni-stuttgart.de

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. U. Nieken

Projektleiter: Dr. rer. nat. J. Kerres

#### Forschungsstelle 3

Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (fem)

Katharinenstr. 17

73525 Schwäbisch Gmünd

Tel.: 07171 / 1006-0

Fax: 07171 / 1006-54

E-Mail: fem@fem-online.de

Leiter der Forschungsstelle: Dr. rer. nat. A. Zielonka

Projektleiter: Dr. rer. nat. R. Freudenberger

### 10.2 Forschungsstelle 1 (ZBT)

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte aller vom ZBT durchgeführten Arbeitsschwerpunkte wurden von 2 wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A), 1 wissenschaftlich-technischen Mitarbeiter (HPA B) und studentischen Hilfskräften durchgeführt.

	2010	2011	2012	2013
HPA A (in MM)	7,0	12,0	10,84	1,0
HPA B (in MM)	3,5	0,0	0,0	0,0
Studentische Hilfskraft (in Stunden)	579,25	318,25	406,75	59,42

Dieser Einsatz liegt innerhalb des Umfangs des bewilligten Einzelfinanzierungsplans der Forschungsstelle und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan ausführlich begründet.

Zur Durchführung der Arbeiten bzw. zum Erreichen des Forschungsziels wurden folgende Geräte beschafft und im Rahmen des Projektes genutzt:

Bezeichnung	Anzahl
Steuerungs- und Datenerfassungssystem	1
Programmierbares Labornetzgerät	2
Verdampfer	2
Dosiersystem	2

Es wurden im Zeitraum dieser Berichterstattung von der Forschungsstelle keine Dienstleistungen Dritter in Anspruch genommen.

### 10.3 Forschungsstelle 2 (ICVT)

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte aller vom ICVT durchgeführten Arbeitsschwerpunkte wurden von 3 wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A) und 5 studentischen Hilfskräften durchgeführt.

	2010	2011	2012	2013
HPA A (in MM)	3,0	14,0	14	4,75
Studentische Hilfskraft (in Stunden)	0,0	1085,75	725	-

Dieser Einsatz liegt oberhalb des Umfangs des bewilligten Einzelfinanzierungsplans der Forschungsstelle. Dieser erhöhter Umfang wurde benötigt, da sich im Laufe des Projektes herausgestellt hat, dass die Arbeitspakete umfangreicher waren als zuvor angenommen.

### 10.4 Forschungsstelle 3 (fem)

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte aller vom fem durchgeführten Arbeitsschwerpunkte wurden von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA A) über 20 Monate zu 100 % sowie über 4 Monate zu 50 % und einem technischen Mitarbeiter (HPA B) über 23 Monate zu 40 % sowie über 7 Monate zu 20 % der regulären Arbeitszeit durchgeführt.

---

	2010	2011	2012	2013
HPA A (in MM)	5,0	11,5	5,5	0,0
HPA B (in MM)	1,4	4,8	4,4	0,0

Dieser Einsatz liegt innerhalb des Umfangs des bewilligten Einzelfinanzierungsplans der Forschungsstelle und wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan ausführlich begründet.

Es wurden im Zeitraum dieser Berichterstattung von Forschungsstelle 3 keine Dienstleistungen Dritter in Anspruch genommen.

## **11 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die Ausgaben über die Haushaltsjahre 2010 bis 2013 waren für die Durchführung der geleisteten Arbeit notwendig und angemessen.

Die durchgeführten Arbeiten stellten die Umsetzung der im begutachteten und bewilligten Forschungsantrag vorgesehenen Arbeitsschritte dar.

## **12 Förderhinweis und Danksagung**

Das IGF-Vorhaben Nr. 16590 N des

**Instituts für Chemische Verfahrenstechnik ICVT, Stuttgart, des**

**Forschungsinstituts Edelmetall und Metallchemie fem, Schwäbisch Gmünd und des**

**Zentrums für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH, Duisburg**

wurde über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Für diese Förderung sei gedankt.

Die Forschungsinstitute danken außerdem den Teilnehmern aus der Wirtschaft für die Diskussionsbereitschaft und aktive Teilnahme an den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses, sowie die Unterstützung durch Sach- und Dienstleistungen.

## 13 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Arbeitsbereiche der Forschungsstellen.....	4
Abb. 2: Sulfonierung der Polystyrollderivate.....	4
Abb. 3: Thermische Stabilität von PBI OO, PαMSSA und MJK1684.....	5
Abb. 4: Ionische Vernetzung in der Membran.....	6
Abb. 5: Molmassen der Blendmembran MJK1684 vor und nach dem Fenton Test.....	7
Abb. 6: Monomer für ein teilfluoriertes Polymer .....	7
Abb. 7: Prinzipiell verwendbare Monomere für Polykondensation.....	7
Abb. 8: Thermische Stabilität einer Blendmembran aus PBI Celazol und des teilfluorierten Monomer.....	8
Abb. 9: Protonenleitfähigkeit der Blendmembrane im Vergleich zu Nafion im Temperaturbereich zwischen 100-180 °C.....	9
Abb. 10: Schematische Darstellung unterschiedlicher Anwendungsfelder der Sol-Gel-Technik [Brin1990] .....	19
Abb. 11: Schematische Darstellung des Trocknungsprozesses während des Tauchziehverfahrens [Gas2006].....	20
Abb. 12: Spektrum einer 8x beschichteten Faser mit 1-stündiger 400 °C Sinterung.....	23
Abb. 13: EDX-Spektren bei 1-stündiger Sinterzeit bei 600 °C (rechts) und 400 °C (links).....	25
Abb. 14: Unterschiedliche Beschleunigungsspannungen.....	29
Abb. 15: Zyklische Voltammogramme.....	30
Abb. 16: Polarisationskurven von Iridiumoxid und Iridium-Rutheniumoxid zwischen 1-1,45 V mit 100 mV/s in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	31
Abb. 17: Polarisationskurven beider Verfahren .....	38
Abb. 18: (a) Eine normale DS-Anode, (b) eine poröse TiO <sub>2</sub> Schicht auf Titan nach der Anodisation und (c) eine Ti/TiO <sub>2</sub> /Edelmetall Anode [deM2003] .....	39
Abb. 19: Durchschnittliche TiO <sub>2</sub> Nanotube-Länge als Funktion der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Konzentration mit einer Anodisation bei 10 V und 20 V für 1 h im wässrigen Elektrolyten mit 0,5 M HCl und 0,1-0,5 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [Gri2009] .....	40
Abb. 20: Im HCl/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Elektrolyten anodisierte Titanfasern.....	41
Abb. 21: Gitternetzstruktur des Bipolarplatteneinlasses für Simulation.....	50
Abb. 22: Geschwindigkeitsverteilung des Wasserdampfstroms im Flow Field bei Zudosierung von ca. 0,77 ml/min.....	51
Abb. 23: Geschwindigkeitsverteilung des Wasserdampfstroms im Flow Field bei Zudosierung von ca. 1,92 ml/min.....	51
Abb. 24: Geschwindigkeitsverteilung des Wasserdampfstroms im Flow Field bei Zudosierung von ca. 1,92 l/min.....	52
Abb. 25: Geschwindigkeitsverteilung des Wasserdampfstroms im Flow Field bei Zudosierung von ca. 4,8 l/min.....	52
Abb. 26: Abplatzen der aufgesputterten Tantal-Schutzschicht .....	53
Abb. 27: Bipolarplatte beschichtet mit einer Multilayer-Schicht .....	54
Abb. 28: REM-Aufnahme: Stegoberfläche der anodenseitigen Bipolarplatte mit z. T. abgelöster Multilayer-Beschichtung und Phosphorrückständen.....	54
Abb. 29: REM-Aufnahme: Querschnitt der Multilayer-Beschichtung .....	55
Abb. 30: Dosiereinheit HovaCAL® SP von IAS [IAS2009] .....	55
Abb. 31: Schematischer Aufbau des Dosier- und Verdampfungssystems [IAS2009] .....	56
Abb. 32: Foto des Versuchstandes .....	57
Abb. 33: Schematischer Aufbau des Teststands.....	57
Abb. 34: Querschnitt durch die Zelle .....	58
Abb. 35: Testzelle im Teststand .....	59
Abb. 36: Temperaturregelung unter LabVIEW .....	60
Abb. 37: Strom-Spannungs-Kennlinie .....	61

Abb. 38: Strom-Spannungs-Kennlinie (Messung 1: Ta-C-Ta-beschichte Bipolarplatten; Messung 2 & 3: reine 1.4404 Bipolarplatten) .....	62
Abb. 39: Stromverlauf in Abhängigkeit von der Betriebsdauer bei einer Zelle mit PBI Hotzol Nr. 4 Membran und SG_A-400.1-10x Stromverteiler.....	62
Abb. 40: Strom-Spannungs-Kennlinie für Zelle mit PBI-Hotzol Nr. 6 Membran und SG_A-400.1-10x Stromverteiler .....	63
Abb. 41: Mikroskop-Aufnahmen des anodischen Stromverteilers, vor dem Betrieb (links) und nach dem Betrieb in der Zelle (rechts).....	63
Abb. 42: Membran nach dem Betrieb in der Zelle (Anodenseite) .....	64
Abb. 43: Membran nach dem Betrieb in der Zelle (Kathodenseite).....	64
Abb. 44: Testzelle vor Betrieb wieder auseinander gebaut .....	65
Abb. 45: Strom-Spannungs-Kennlinien einer Zelle mit PFSA-Membran nach dem Zusammenbau und vor dem Auseinanderbau.....	65
Abb. 46: Strom-Spannungs-Kennlinien für zwei verschieden Membransysteme (aktive Fläche ~22 cm <sup>2</sup> ). 66	
Abb. 47: Korrosion an einem Kanalende im Flow Field einer Bipolarplatte .....	67
Abb. 48: Flow Field Seite einer Bipolarplatte für den Stack-Aufbau (links), Rückseite der Bipolarplatte (rechts).....	68
Abb. 49: Short-Stack mit Heizkanälen.....	68

## 14 Literaturverzeichnis

- [Brin1990] Brinker, J., & Scherer, G. (1990). *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press.
- [deM2003] de Mussy, J.-P. G., Macpherson, J. V., & Delplancke, J.-L. (2003). Characterisation and behaviour of Ti/TiO<sub>2</sub>/noble metal anodes. *Electrochimica Acta*, 48(9), 1131-1141.
- [Gas2006] Gasparro, G. (2006). *Herstellung und Untersuchung von Sb:SnO<sub>2</sub>-Schichten nach dem Sol-Gel Verfahren*. Dissertation, Universität des Saarlandes.
- [Gri2009] Grimes, C., & Mor, G. (2009). *TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Synthesis, Properties and Applications*. Heidelberg and London: Springer Verlag.
- [IAS2009] Angebot der Fa. IAS GmbH (2009)
- [Kro2004] Kroke, E. (2004). *Precursortechnik - Molekülchemische Konzepte zur Darstellung nicht-oxidischer, keramischer Materialien durch Sol-Gel-Verfahren und Hochdrucksynthesen* (1. Auflage). Berlin: TENEA Verlag.
- [Mue2009] Müller, S. K. (2009). *Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen zur Herstellung von Hafniumoxiden, Tantaloxiden und Zeolithen nach dem Sol-Gel-Prozess*. Dissertation, Universität Stuttgart.
- [Red1969] Reddy, G. S., & Taimsalu, P. (1969). Electrodeposition of Ruthenium. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 47, 187-193.
- [XuC2012] Xu, C.; Ma, L.; Li, J.; Zhao, W.; Gan, Z. (2012). *Synthesis and characterisation of novel high-performance composite electrocatalysts*

*for the oxygen evolution in solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy. 37(4):2985-92*

- [Brin1990] Brinker, J., & Scherer, G. (1990). *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press.