

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Elektrolyse auf Basis alkalischer Festelektrolytmembranen (AEM)***

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Nr. 2, Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT)

Nr. 3, Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (FEM)

Das IGF-Vorhaben 402ZN der Forschungsvereinigung Edelmetalle und Metallchemie wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Duisburg, Oktober 2014

Ort, Datum

Oberschachtsiek, ZBT

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

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Elektrolyse auf Basis alkalischer Festelektrolytmembranen (AEM)***

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Nr. 2, Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT)

Nr. 3, Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (FEM)

Das IGF-Vorhaben 402ZN der Forschungsvereinigung Edelmetalle und Metallchemie wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Stuttgart, Oktober 2014

Ort, Datum

Kerres, ICVT

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

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Elektrolyse auf Basis alkalischer Festelektrolytmembranen (AEM)***

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Nr. 2, Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT)

Nr. 3, Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (FEM)

Das IGF-Vorhaben 402ZN der Forschungsvereinigung Edelmetalle und Metallchemie wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Schwäbisch Gmünd, Oktober 2014

Ort, Datum

Freudenberger, FEM

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

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Bewertung der erzielten Ergebnisse .....</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse der Forschungsstelle ICVT .....</b>	<b>13</b>
4.1	Synthese von AEM's des Stands der Technik.....	13
4.2	Entwicklungsstrategie für das Polymer Rückgrat .....	13
4.3	Variation verschiedener Dihalogenalkane / Diamine .....	15
4.4	Entwicklung neuer AEM's und 4.5 Auswahl polymerer Komponenten als mechanisch stabile Additive.....	16
<b>5</b>	<b>Ergebnisse der Forschungsstelle fem .....</b>	<b>26</b>
5.1	Galvanische Beschichtung der Stromverteiler (Kathodenseite).....	26
5.2	Beschichtung der Stromverteiler (Anodenseite) .....	29
5.3	Bestimmung der Reaktionsüberspannung und REM-Untersuchungen an den beschichteten Stromverteilern.....	34
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der Forschungsstelle ZBT.....</b>	<b>66</b>
6.1	Entwicklung und Realisierung der AEM-Testzelle .....	66
6.2	Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme eines Versuchsstandes zum Betrieb der AEM-Elektrolysezellen .....	68
6.3	Untersuchungen der verschiedenen Stromverteiler-Beschichtungen .....	69
6.4	Performancetest Membranen mit Referenz-Stromverteiler .....	94
6.5	Stack: Design / Beschaffung /Fertigung / Aufbau .....	94
6.6	Testbetrieb Elektrolysestack.....	95
<b>7</b>	<b>Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse .....</b>	<b>95</b>
<b>8</b>	<b>Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....</b>	<b>96</b>
<b>9</b>	<b>Veröffentlichungen .....</b>	<b>98</b>
<b>10</b>	<b>Verwendung der Zuwendung .....</b>	<b>100</b>
10.1	Durchführende Forschungsstellen .....	100
10.2	Forschungsstelle 1 (ZBT).....	101
10.3	Forschungsstelle 2 (ICVT).....	101
10.4	Forschungsstelle 3 (fem).....	102

<b>11</b>	<b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....</b>	<b>102</b>
<b>12</b>	<b>Förderhinweis und Danksagung.....</b>	<b>102</b>
<b>13</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>103</b>
<b>14</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>105</b>
<b>15</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>107</b>

# 1 Zusammenfassung

Das Ziel dieses Vorhabens waren die Konzeption und Entwicklung einer Festelektrolyt-Wasserelektrolysezelle auf Basis im Projekt entwickelter anionenleitender Membranen und Stromverteiler. Die Schwerpunkte in diesem Vorhaben lagen in der Entwicklung angepasster Anionenaustauscher-Membranen (ICVT), der Entwicklung und Realisierung der AEM-Testzelle (ZBT), der Fertigung und analytischen Charakterisierung der beschichteten Stromverteiler (fem), der Auslegung, dem Aufbau und der Inbetriebnahme eines Versuchsstandes zum Betrieb der AEM-Elektrolysezellen (ZBT) sowie im Betrieb dieser Zellen (ZBT).

Die Hürden in diesem Vorhaben bestanden vor allem darin, aus den neuen Polymermischungen Membranen in einer für die Testzellgröße angepassten Abmessung und Beschaffenheit mit einer vergleichsweise hohen Ionenleitfähigkeit herzustellen sowie mit Hilfe der neu entwickelten Stromverteiler zusammen mit den Membranen leistungsfähige Membran-Elektroden-Einheiten (MEA – Membrane Electrode Assembly) zu entwickeln.

Sowohl für die Kathode als auch für die Anode wurden kommerziell erhältliche Substrate, welche sich potentiell für den Einsatz eignen, galvanostatisch mit dem jeweils als ideal angesehenem Katalysatormaterial beschichtet. Hauptaugenmerk war, dass sowohl Substrat als auch das eingesetzte Katalysatorsystem korrosionsstabil und kostengünstig sind sowie, dass die Katalysatorabscheidung mit einem einfachen Verfahren durchgeführt werden kann.

Durch insitu-Untersuchungen sollte die Leistungsfähigkeit der entwickelten Komponenten festgestellt werden. Dazu wurde auch ein Teststand aufgebaut, der einen dauerhaften Betrieb von Elektrolysezellen gewährleistet.

Beim Einsatz der entwickelten Stromverteiler mit anionenleitenden Membranen in der Testzelle konnten zwar mittels Impedanzspektroskopie geringe ohmsche Widerstände (hochfrequenter Widerstand im Spektrum) der Testzelle gemessen werden, jedoch waren die aufgezeichneten Ladungsdurchtrittswiderstände (niederfrequenter Widerstand im Spektrum), welche ein Maß für die Elektrodenleistungsfähigkeit in der Zelle sind, um eine Größenordnung zu hoch im Vergleich zu aktuellen Literaturwerten aus der Forschung. Die Stromdichten lagen durchweg bei unter  $0,1 \text{ A/cm}^2$  bei Verwendung von VE-Wasser. Lediglich mit Stromverteilern, welche mittels Sputterprozess mit Edelmetallkatalysatoren beschichtet wurden, konnten zusammen mit einer anionenleitenden Membran Stromdichten bis ca.  $0,4 \text{ A/cm}^2$  bei ungefähr  $2,9 \text{ V}$  erreicht werden.

Aufgrund der geringen Leistungsfähigkeit der Zellen wurde auf den Aufbau eines Elektrolyse-Stacks mit wenigen großen Zellen verzichtet, so dass zum Ende des Projektes kein Funktionsmuster präsentiert werden kann.

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

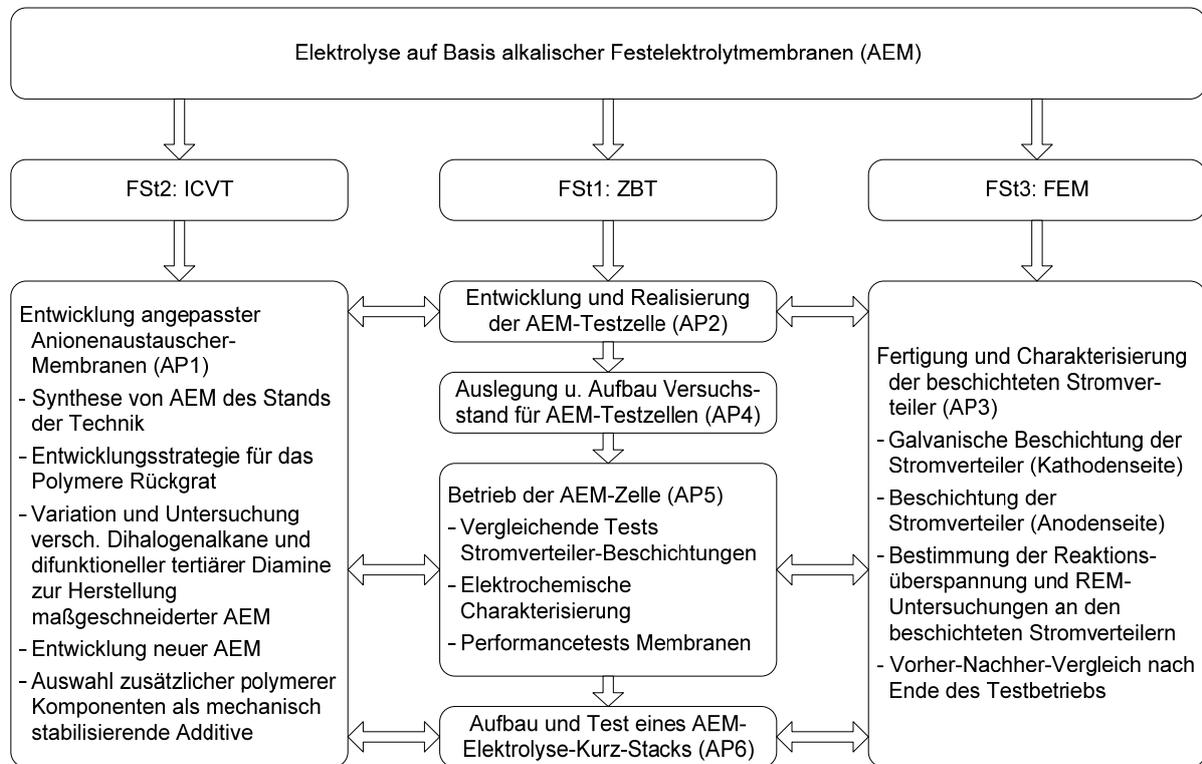
## 2 Einleitung und Zielsetzung

Derzeit werden immer mehr Pilot-Anlagen im Bereich der so genannten Hybridkraftwerke in Betrieb genommen. In diesen soll Strom, welcher mittels erneuerbarer Energie (größtenteils Windkraft) erzeugt wird, zur Herstellung von Wasserstoff genutzt werden, sofern kein anderweitiger Bedarf für diesen besteht. Die Wasserstoffherstellung findet dort in der Regel durch Elektrolyse von Wasser statt. Es werden hierbei zwei miteinander konkurrierende Methoden eingesetzt, welche jedoch jeweils signifikante Nachteile aufweisen. Bei der alkalischen Elektrolyse wird als Elektrolyt flüssige Kalilauge mit einer Konzentration von i. d. R. 25 bis 30 % genutzt. Dies wirkt sich positiv auf die Auswahl der einsetzbaren Katalysatoren aus, da günstige Nickel und Kobaltverbindungen verwendet werden können. Nachteilig ist die umfangreiche Anlagenperipherie, da die Produktgase (insbesondere der Wasserstoff) von Laugenbestandteilen gereinigt werden müssen. Auch müssen alle Regel- und Messkomponenten auf den Betrieb mit konzentrierter Lauge ausgelegt sein. Nachteilig ist weiterhin die mangelnde Flexibilität im Hinblick auf die Regelbarkeit bei schwankenden Lastzuständen, die insbesondere bei der Stromerzeugung durch erneuerbare Energien unvermeidbar sind. Lastzustände unter 20 % der Nennleistung sollen nach dem derzeitigen Stand der Technik vermieden werden, da es einerseits zu korrosionsbedingter Degradation an den Elektroden sowie andererseits zu einer erhöhten Wasserstoffkonzentration im entstehenden Sauerstoff kommen kann. Anders sieht dies bei der PEM-Elektrolyse aus, bei der eine protonenleitende Membran als Festelektrolyt verwendet wird. Diese kann über den gesamten Bereich der Nennleistung betrieben werden und folgt Schwankungen im Elektrolysestrom bereits innerhalb von Millisekunden. Aufgrund der im Vergleich zur alkalischen Elektrolysezelle höheren möglichen Stromdichte (ca. 1-2 A/cm<sup>2</sup> im Vergleich zu 0,5 A/cm<sup>2</sup>) kann eine Anlage bedeutend kleiner ausfallen, da vor allem auch die Anlagenperipherie sehr viel kleiner ausgelegt werden kann. Nachteilig bei dieser Technologie sind vor allem die hohen Investitionskosten, welche sich im Wesentlichen durch den zwingenden Einsatz von korrosionsstabilen Zellkomponenten und Edelmetallkatalysatoren ergeben.

Ziel dieses Projektes war die Entwicklung einer Elektrolysezelle, welche im Gegensatz zu bereits bestehenden PEM-Elektrolysezellen mit einer anionenleitenden Membran sowie mit unedlen Metall-Katalysatoren und unter Einsatz von reinem VE-Wasser arbeitet. Darauf aufbauend sollte in einem nächsten Schritt die aktive Fläche der Elektrolysezelle vergrößert werden, so dass höhere Elektrolyseströme nutzbar wären. Eine solche Elektrolysezelle könnte als Wasserstoffherzeuger in so genannten Hybridkraftwerken dienen. Dies hätte eine enorme Kosteneinsparung bei den Investitionen für industrielle Elektrolyseure 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.



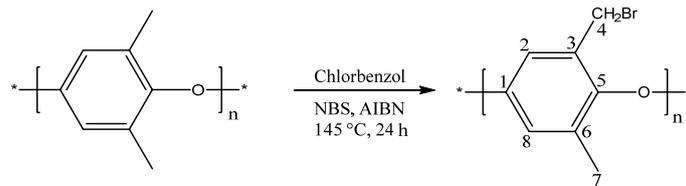
**Abb. 1: Arbeitsbereiche der Forschungsstellen**

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

#### AP 1: Entwicklung angepasster Anionenaustauscher-Membranen (ICVT)

##### AP 1.1: Synthese von AEM's des Stands der Technik

Die Synthese von brommethylisiertem PPO konnte erfolgreich in diesem Projekt reproduziert werden mit einer Ausbeute von 97 % und einem Substitutionsgrad von ca. 84 %.

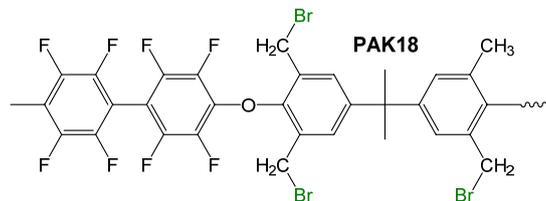


**Abb. 2: Synthese von Br\_PPO**

→ Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.

### AP 1.2: Entwicklungsstrategie für das Polymere Rückgrat

In diesem Projekt wurde erfolgreich ein neues Polymer synthetisiert, das an den Seitenketten bromiert ist. (Abb. 3) Die Synthese erfolgt durch eine Polykondensation von Decafluorbiphenyl mit Bisphenol A, das jedoch vier Methylgruppen enthält, die anschließend in einer Bromierungsreaktion mit NBS an den Seitenketten bromiert wird.



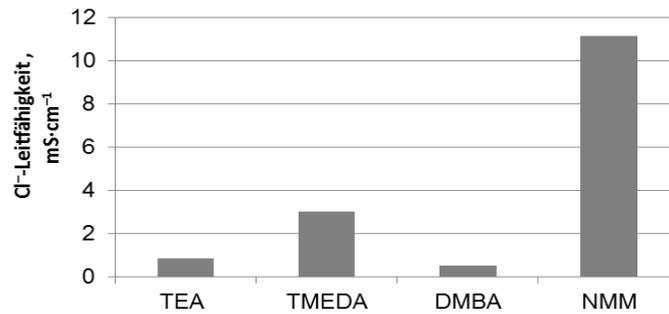
**Abb. 3: Chemische Struktur von PAK18**

Es konnten Ausbeuten von bis zu 90 % und Substitutionsgrade von ca. 73-85 % erreicht werden.

→ Die Zielstellung des Arbeitspaketes wurde erreicht.

### AP 1.3: Variation versch. Dihalogenalkane / Diamine:

Im Laufe des Projektes wurden verschiedene Mono- und Diamine sowie Benzimidazol- und Imidazolverbindungen zur Generierung der Anionenaustauschergruppen via Quaternisierung getestet wie z. B.: Dimethylbenzylamin, N-Methylmorpholin (NMM), Triethylamin, Tetramethylethylendiamin (TMEDA), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 1-Ethyl-2-Methylimidazol, 1-Methylimidazol und 1-Methylbenzimidazol



**Abb. 4: Leitfähigkeit verschiedener Amine**

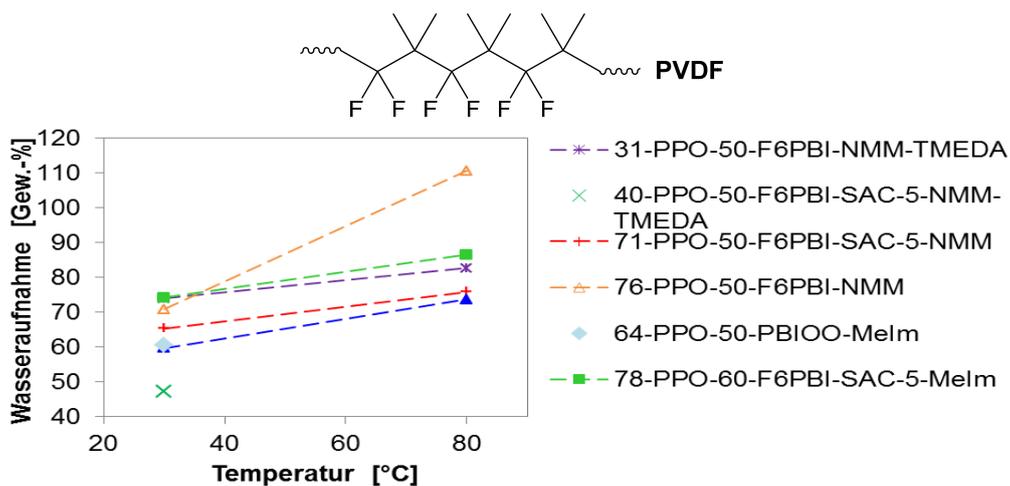
Mit den Aminen TMEDA und NMM konnten gute Leitfähigkeiten der Anionenaustauschermembranen erreicht werden (Abb. 4). Zwar besitzt Dimethylbenzylamin kein  $\beta$ -Wasserstoffatom, was zu einer höheren alkalischen Stabilität führt, jedoch weist es nur eine Leitfähigkeit von 0,54 mS/cm auf.

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

#### AP 1.4: Entwicklung neuer AEM's &

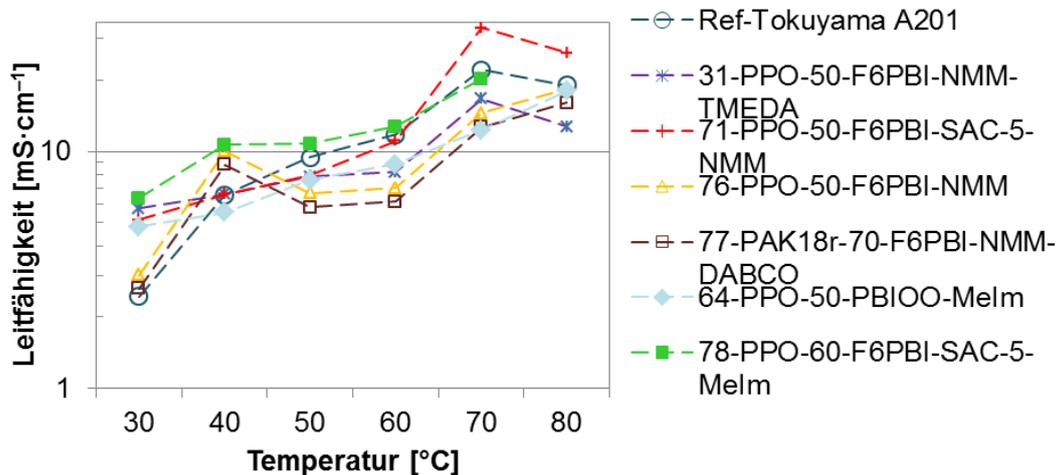
#### AP 1.5: Auswahl polymerer Komponenten als mech. stabil. Additive:

Zur Herstellung mechanisch stabiler Membranen wurde in diesem Projekt zu dem leitfähigen Polymer eine Polymermatrix hinzugefügt. Es wurden verschiedene Polymermatrizen untersucht, unter anderem PVDF, PFS028, PFS001 und PSU Radel. Als erstes wurde in diesem Projekt die Zugabe von PVDF untersucht. Mit Hilfe von PVDF konnten stabile Membranen hergestellt werden. In diesem Fall dient das Polymer als passive Matrix und übt keinen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der AEM aus. Es hat sich gezeigt, dass mind. 50 gew.-% von der Polymermatrix zugegeben werden muss, um eine stabile Membran zu erhalten. Im Laufe des Projektes wurden verschiedene PBIs untersucht, die ebenfalls als Polymermatrix dienen sollen.

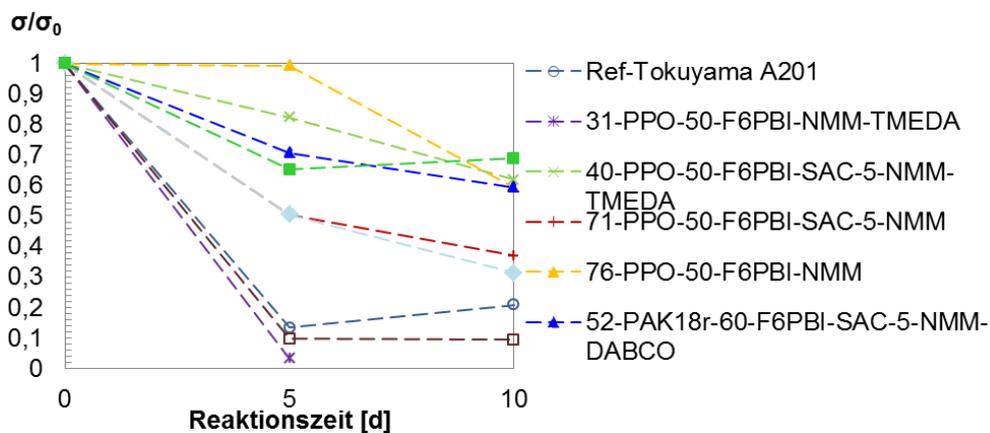


**Abb. 5: Wasseraufnahme in Abhängigkeit der Temperatur.**

Durch den Einsatz von PBI als Polymermatrix konnten Membranen hergestellt werden, die weitaus bessere Ergebnisse hinsichtlich der Leitfähigkeit und der alkalischen Stabilität aufweisen als die Stand-der-Technik-Membran von Tokoyama. Durch die Zugabe eines sauren Polymers (SAC) kann durch zusätzliche ionische Vernetzung mit dem PBI, die Wasseraufnahme der Membran verringert werden (Abb. 5).



**Abb. 6: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur.**



**Abb. 7: Abnahme der Leitfähigkeit der Membranen nach Behandlung mit 1 M KOH bei 90 °C in Abhängigkeit der Reaktionsdauer.**

Gleichzeitig wird die Leitfähigkeit der Membran verbessert (Abb. 6). Auch die alkalische Stabilität der Membranen kann durch die Zugabe von PBI und SAC deutlich verbessert werden (Abb. 7). Somit konnten innerhalb des Projektes Membranen entwickelt werden, die sowohl eine hohe Leitfähigkeit, als auch eine gute chemische Stabilität ausweisen.

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

## **AP 2: Entwicklung und Realisierung der AEM-Testzelle (ZBT)**

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

Es wurden mehrere Endplattenpaare für den Einsatz von AEM-Testzellen mit einer Größe von 85 cm x 100 cm und einem aktiven Bereich mit den Maßen von 5 cm x 5 cm aus 150 mm dicken Aluminiumplatten gefertigt.

Es stehen mehrere Endplattenpaare für den Zusammenbau von Elektrolyse-Testzellen zur Verfügung.

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

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

Aufgrund der guten Erfahrungen in einem anderen Projekt wurden auch hier Dichtungen auf PTFE-Basis ausgewählt. Es wurden unterschiedliche Foliendicken beschafft und diese per Laserschnitt an die Zellengeometrie angepasst.

Durch die Eigenschaften des Materials (sehr gute chemische Beständigkeit, sehr geringe Adhäsion, sehr geringe Wasseraufnahme, wieder verwendbar) sowie der Verfügbarkeit in den unterschiedlichen Materialstärken von ca. 100 µm, 200 µm, 300 µm und 500 µm eignet sich das Material gut für den Einsatz in der Testzelle. Zum Abdichten des Übergangs Einlass-/Auslasshülse Bipolarplatte wurden aufgrund der guten chemischen Beständigkeit O-Ringe aus FKM eingesetzt.

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

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

Es wurde ein paralleles Flow-Field für die Bipolar-Platten mit einem aktiven Bereich von 5 x 5 cm<sup>2</sup> entwickelt. Nachfolgend wurden mehrere Platten-Paare aus Edelstahl gefertigt und in ersten Versuchen eingesetzt.

Die eingesetzten Bipolar-Platten zeigten nach dem Einsatz in der Elektrolyse zum Teil deutliche Korrosionsspuren auf (Lochkorrosion). Es wird vermutet, dass dies im Zusammenhang mit der erforderlichen Aktivierung der anionenleitenden Membranen steht. Die Membranen werden in Bromid-Form (Br<sup>-</sup>) geliefert und müssen für den Einsatz in der Elektrolysezelle in die leitende OH<sup>-</sup>-Form konvertiert werden. Dies wurde aufgrund der starken Quellung der Membranen, welche durch die Befeuchtung dieser auftritt, bei in der Zelle eingebauter Membran durchgeführt. Durch diese Vorbehandlung wurden Br<sup>-</sup>-Ionen sowohl in die Elektrodenräume als auch in die Kanäle der Bipolarplatten gefördert. Ein weiterer Grund liegt in der hohen Oberflächenrauigkeit der eingesetzten Bipolar-Platten, welche durch das Sandstrahlen der Platten im Fertigungsprozess entstanden ist. Diese begünstigt Lochkorrosion. Aus diesem Grund haben die Platten daher im Projektverlauf eine Goldbeschichtung erhalten, die von einem Unternehmen aus dem projektbegleitenden Ausschuss aufgetragen wurde. Durch den Einsatz

goldbeschichteter Bipolarplatten konnten die zuvor beschriebenen Korrosionserscheinungen vermieden werden.

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

### **AP 3: Fertigung / analytische Charakterisierung beschichteter Stromverteiler (fem)**

#### **AP 3.1: Galvanische Beschichtung der Stromverteiler (Kathodenseite)**

Auf Nickel- und Stahloberflächen konnten elektrolytisch abgeschiedene Metalllegierungen und Dispersionen mit stabiler Haftung deponiert werden. Das Substratmaterial wurde vorab elektrolytisch entfettet und dekapiert, um eine saubere Oberfläche zu schaffen. Die Abscheidung des Edelmetallkatalysators erfolgte galvanostatisch oder potentiostatisch. Ziel war es, einen geeigneten Elektrolyten und den dazu passenden Verfahrensmodus zu ermitteln.

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

#### **AP 3.2: Beschichtung der Stromverteiler (Anodenseite)**

Bei der Sol-Gel-Beschichtung wurden metallorganische Komponenten im gewünschten Mischungsverhältnis vorgelöst. Nach einem Homogenisierungsschritt wurden die Stromverteiler in diese Lösung getaucht, getrocknet und wärmebehandelt. Diese Filmbildung wurde so lange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht wurde. Danach wurden die organischen Komponenten thermisch zersetzt; die oxidische Belegung entstand. Für die Beschichtung wurde ein auf Eisessig/Ethanol basiertes System ausgewählt. Nanoskalige Mono- und Mischoxide konnten erfolgreich auf der Faseroberfläche deponiert werden. Schwankungen in den Ergebnissen machten es schwierig, konkrete Beschichtungsparameter oder Systeme zu favorisieren.

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

#### **AP 3.3: Reaktionsüberspannungen und REM-Untersuchungen**

Die Charakterisierung der Stromverteiler und dessen Oberflächenbelegung mit Katalysatormaterial erfolgt in einem hochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (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.

Um die katalytische Aktivität der Stromverteiler zu charakterisieren, wurden elektrochemische Funktionstests zur H<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Entwicklung durchgeführt. Alle Proben wurden in einer elektrochemischen Dreielektrodenzelle bei galvanostatisch stationären Bedingungen mit einer Electrochemical Workstation IM 6, Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG oder mit dem Potentiostat SP-150 der Firma Bio-Logic betrieben. Ein Vergleich der Legierungen und der Substrate konnte ausgeführt werden.

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

#### **AP 4: Aufbau eines Versuchsstandes zum Betrieb AEM-Elektrolysezellen (ZBT)**

Die für den Aufbau des Versuchsstands benötigten Komponenten wurden den Erfordernissen nach ausgelegt und bestellt. Da es bei der Auslieferung der Komponenten zu teilweise langen Verzögerungen kam, wurde ein bestehender Teststand umgebaut und provisorisch für Messungen verwendet. Nach Auslieferung aller Komponenten wurde der beantragte Teststand fertig gestellt und wie vorgesehen genutzt.

Zusätzlich zu den beantragten Komponenten wurde eine Schlauchpumpe der Fa. Thölen Pumpen zum Spülen der Testzelle mit KOH verwendet. Des Weiteren wurden elektrochemische Impedanzspektren mit einer Electrochemical Workstation IM 6 von Zahner-Elektrik durchgeführt.

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

#### **AP 5: Betrieb der AEM-Elektrolysezelle (ZBT)**

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

Es wurden U-j-Kennlinien für unterschiedliche Testzellkonfigurationen mit unterschiedlichen Stromverteilern aufgenommen. Dabei wird die Zellspannung für einen eingestellten Strom durch die Zelle gemessen. Aus der aktiven Fläche der Zelle ergibt sich zusammen mit dem Wert für den Strom die Stromdichte. Des Weiteren wurden Messungen durchgeführt, bei denen der Stromdichte- und Zellspannungsverlauf in Abhängigkeit von der Betriebszeit aufgezeichnet wurde. Auch wurden Langzeitmessungen mit einer Elektrolysedauer von >150 Stunden durchgeführt. Zusätzlich wurden teilweise Impedanzmessungen für unterschiedliche Stromverteiler aufgenommen

Mit keinen Stromverteilern konnten in der Testzelle Stromdichten über 50 mA/cm<sup>2</sup> erreicht werden. Dies steht im Gegensatz zu den vom fem ermittelten Werten. Als Hauptgrund dafür ist der große Kontaktwiderstand zwischen der Katalysatorschicht

auf den Stromverteilern und der Membran verantwortlich, welcher mittels Impedanzmessungen bestimmt wurde.

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

### **AP 5.2: Performancetests Membranen mit Referenz-Stromverteilern**

Es wurden mehrere unterschiedliche Membranen in Testzellen verbaut und im Betrieb getestet. Die Untersuchungen mit den Membranen der Firma fumatech zeigten erhebliche Alterungsvorgänge. Aus diesem Grund wurden kommerzielle anionenleitende Membranen für Brennstoffzellenanwendungen beschafft. Diese wurden sowohl mit kommerziellen Elektroden für die alkalische Elektrolyse als auch mit Stromverteilern vom fem getestet. Auch die kommerziellen Membranen zeigten in der Testzelle eine ungenügende Leistung mit Stromdichten unter  $50 \text{ mA/cm}^2$ .

Um die Leistungsfähigkeit der Testzelle und des Versuchsstandes zu beurteilen wurde die Testzelle mit einer kommerziellen PEM-CCM (mit Katalysator beschichteten Membran) aufgebaut. Es wurden hierbei Stromdichten bis zu  $2 \text{ A/cm}^2$  gemessen ( $1 \text{ A/cm}^2$  bei ca.  $1,9 \text{ V}$  Zellspannung). Zusätzlich wurde auch untersucht, ob der Aktivierungsprozess innerhalb der Testzelle zu einer ausreichenden Leitfähigkeit der Membran führt. Impedanzmessungen zeigten, dass die Membran nach dem Aktivierungsprozess eine befriedigende Leitfähigkeit aufweist.

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

### **AP 6: AEM-Elektrolyse-Kurz-Stacks mit größerer Membranfläche (ZBT)**

#### **AP 6.1: Stack: Design / Beschaffung / Fertigung / Aufbau**

Es wurden Arbeiten zur Entwicklung eines ersten Testzellen-Designs mit einer aktiven Fläche von ca.  $100 \text{ cm}^2$  durchgeführt. Das Design wurde auch für den Bau eines Kurz-Stacks angepasst. Aufgrund der geringen erreichbaren Stromdichten der getesteten Elektrolyse Membran-Elektroden-Einheiten wurde auf die Fertigung von größeren Testzellen jedoch verzichtet.

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

#### **AP 6.2: Testbetrieb Elektrolysestack**

Aufgrund der geringen erzielten Leistungsfähigkeit der Testzellen in Bezug auf die Stromdichte wurde kein Elektrolysestack aufgebaut.

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

## 4 Ergebnisse der Forschungsstelle ICVT

### 4.1 Synthese von AEM's des Stands der Technik

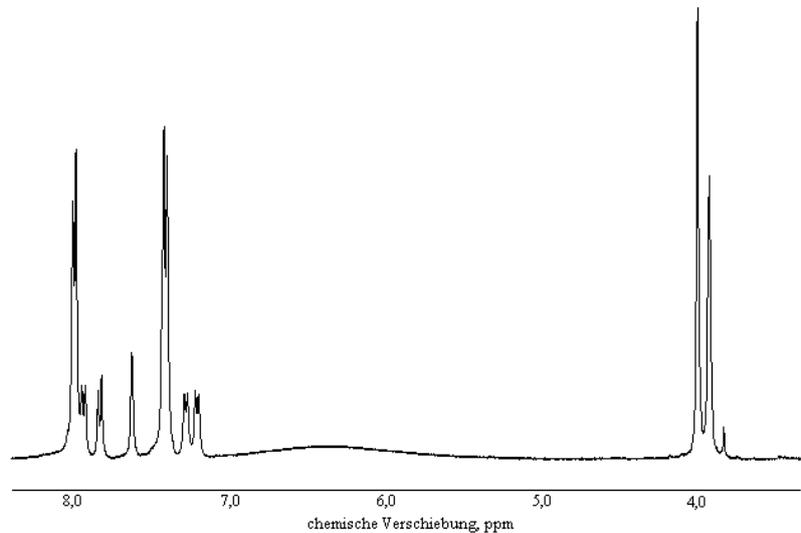
Die Synthese von Br-PPO beginnt mit einem Halogenierungsschritt. Die Synthese ist bereits sehr ausgereift, und wir konnten diese in diesem Projekt erfolgreich reproduzieren mit einer Ausbeute von 97% und einem Bromierungsgrad von ca. 84%, bezogen auf die Anzahl der im Polymer zur Verfügung stehenden Methylgruppen. Durch die Verwendung von N-Brom-Succinimid (NBS) kann auf die Verwendung des extrem giftigen und ätzenden elementaren Broms verzichtet werden. Darüber hinaus kann mit NBS eine ausschließliche und erwünschte Seitenkettenbromierung erreicht werden, wohingegen es bei der Verwendung von elementarem Brom immer zum Teil zu unerwünschten Bromierungen am aromatischen Kern kommt.

### 4.2 Entwicklungsstrategie für das Polymer Rückgrat

Aufgrund der hohen thermischen und chemischen Stabilität haben wir in diesem Projekt Polybenzimidazol (PBI) versucht an den Seitenketten zu methylieren bzw. zu bromieren. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von PBI und der eingeschränkten Löslichkeit wird dieses oft für die Membrandarstellung, sowohl für Kationenaustauschermembranen als auch für Anionenaustauschermembranen, eingesetzt, um die Membranen chemisch und mechanisch zu stabilisieren. PBI wird als Blendkomponente verwendet oder als reine Membran. Für die Verwendung als AEM wird die PBI-Membran mit KOH dotiert und kann dann sowohl in einer H<sub>2</sub>-Brennstoffzelle als auch in einer Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle eingesetzt werden.

Durch Modifizierungen der Struktur von PBI können Wechselwirkungen innerhalb der Kette verringert werden, um die Reaktivität zu erhöhen. Deshalb wurde in diesem Projekt mit dem modifiziertem PBIOO gearbeitet. Dieses weist mit den zwei zusätzlichen Sauerstoffbrücken eine leichtere Löslichkeit in Lösungsmitteln auf. Weiterhin sollte PBIOO reaktiver sein, da die kettenübergreifenden Wasserstoffbrücken in der Struktur verringert werden. Die Substitution des Protons am Stickstoff durch eine Methylgruppe wird durch die erhöhte Reaktivität vereinfacht. Die Methylgruppe am Stickstoffatom anzubinden, ist der erste Schritt zur Bildung einer quartären Ammoniumgruppe. Diese entsteht durch Zugabe von weiteren Additiven direkt bei der Membranherstellung. Methylierungsreaktionen werden in der Literatur üblicherweise mit dem Reagenz Methyljodid (MeI) durchgeführt. Diese sehr giftige und krebserregende Substanz wurde in diesem Projekt nicht verwendet, sondern DABCO und Dimethylkarbonat (DCM). Dabei wirkt DABCO als nucleophiler Katalysator und Dimethylkarbonat als Methylierungsreagenz. Die Reaktion konnte mit guten Ausbeuten von ca. 93% erfolgreich durchgeführt werden. Die Bestimmung des Substitutionsgrads erfolgte über die Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR Spektrums, welches in Abbildung 5 dargestellt ist. Das Signal für die Methylgruppe erscheint bei

ca. 4,0 ppm. Die Intensität dieses Signals wird in Relation zu der Intensität eines Peaks gesetzt, welcher ein aromatisches Wasserstoffatom an einem unsubstituierten Ring darstellt. In Abb. 8 entspricht das dem Signal bei 7,9 ppm. Es wurde ein Substitutionsgrad von 66% erreicht, welcher reproduzierbar war.



**Abb. 8:**  $^1\text{H-NMR}$  von *mPBI-OO*

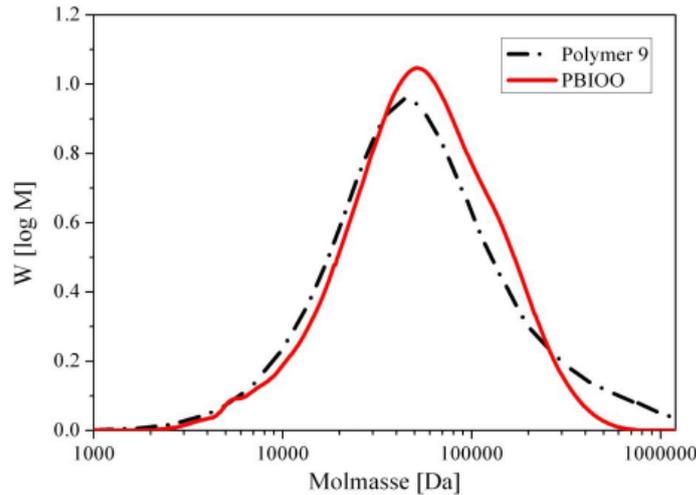
In Tab. 1 sind die mittleren Molmassen des Eduktes PBI-OO und des Produktes *mPBI-OO* dargestellt. Im Vergleich zur zahlenmittleren Molmasse von PBI-OO sinkt die von *mPBI-OO* leicht ab. Die gewichtsmittlere Molmasse von *mPBI-OO* ist hingegen deutlich größer als die des Eduktes. Die Erhöhung des PDI-Wertes lässt darauf schließen, dass eine leichte Degradation während der Reaktion stattfindet. Die Degradation der Methylierung fällt aber geringer aus als die Verringerung der Molmasse von PPO nach der Bromierung. Die Reaktion von PBI-OO zu *mPBI-OO* verläuft schonender und ohne großen Molmassenverlust.

Bei dem Polymer PAK 18 haben wir Ausbeuten von bis zu 90% und Substitutionsgrade von ca. 73-85% erhalten.

Polymer	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI
PBI-OO	33 000	77 000	2,3
<i>mPBI-OO</i>	30 000	103 000	3,5

**Tab. 1:** Mittlere Molmasse des Edukts PBI-OO und des Produkts *mPBI-OO*

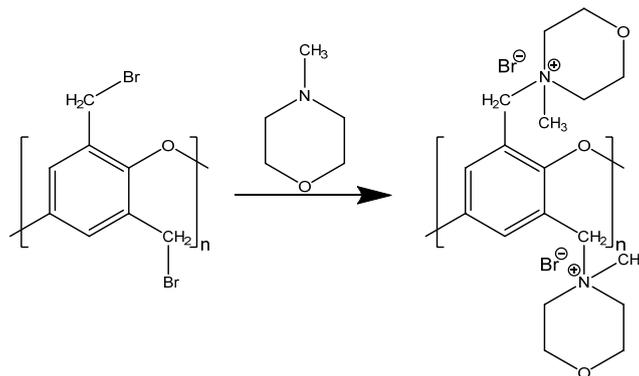
In Abb. 9 sind die Molmassenverteilungskurven von PBI-OO und *mPBI-OO* dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Signalintensität von *mPBI-OO* etwas geringer ist, und sich der Peak zu niedrigeren Molmassen verschoben hat. Dies zeigt, dass lediglich eine geringe Degradation des Polymers während der Reaktion stattgefunden hat.



**Abb. 9: Molmassenverteilungskurven von PBI-OO und mPBI-OO (Polymer 9) in DMAc + 5 Gew.-% LiBr und Polystyrol-Standard**

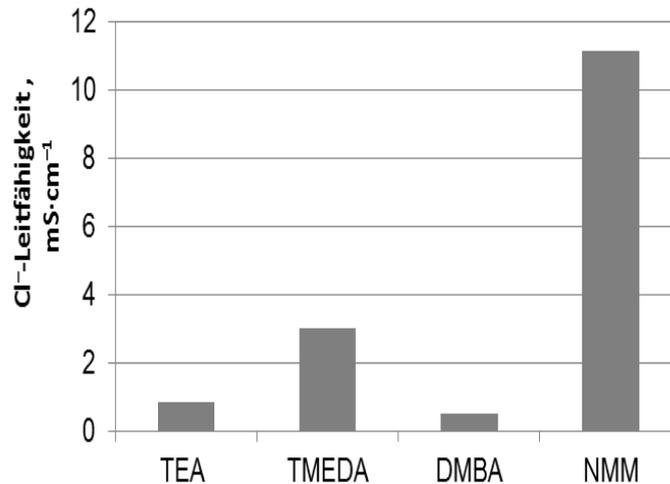
### 4.3 Variation verschiedener Dihalogenalkane / Diamine

In Abb. 10 wird die Quaternisierung von PPO-Br mit N-Methylmorpholin (NMM) als Beispiel gezeigt.



**Abb. 10: Quaternisierung von PPOBr mit NMM**

In Abb. 11 sind die verschiedenen zur Quaternisierung eingesetzten Amine und deren Auswirkung auf die Chloridleitfähigkeit einer Membran derselben Zusammensetzung (40 % PPO-Br, 60% PBIF<sub>6</sub>) dargestellt. TMEDA und NMM zeigen unter dieser Membranzusammensetzung die besten Ergebnisse, daher wird mit diesen



**Abb. 11: Einfluss der Struktur des Amins auf die Chloridleitfähigkeit (1 M NaCl) von Polymerblends aus 40 % PPO-Br und 60 % PBIF<sub>6</sub> (TEA=Triethylamin, TMEDA=Tetramethylethylendiamin, DMBA=Dimethylbenzylamin, NMM=N-Methylmorpholin)**

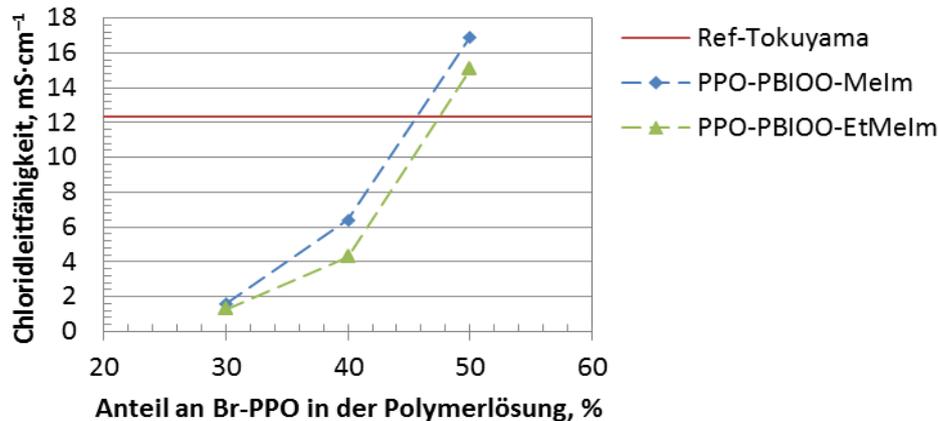
Aminen weitergearbeitet. Im Hinblick auf N-Methylmorpholin (NMM) kann die zyklische Struktur – analog zu DABCO - zu einer erhöhten chemischen Stabilität führen. NMM, TEA, TMEDA und DABCO sind jedoch für die Hofmann-Eliminierung anfällig, da diese Amine  $\beta$ -Wasserstoffatome besitzen. Dimethylbenzylamin (DMBA) weist im Gegensatz dazu kein  $\beta$ -Wasserstoffatom auf und führt eventuell zu einer besseren alkalischen Stabilität der Membran, aber die entsprechende Ionenleitfähigkeit beträgt lediglich 0,54 mS/cm und ist nicht ausreichend, weshalb dieses Amin nicht weiter untersucht wird. TEA wirkt sich ebenfalls schlecht auf die Ionenleitfähigkeit aus, sodass auch hier keine weiteren Versuche mit diesem Amin durchgeführt werden.

#### **4.4 Entwicklung neuer AEM's und 4.5 Auswahl polymerer Komponenten als mechanisch stabile Additive**

Als erstes wurde in diesem Projekt die Zugabe von PVDF untersucht. Mit Hilfe von PVDF konnten stabile Membranen hergestellt werden. In diesem Fall dient das Polymer als passive Matrix und übt keinen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der AEM aus. Es hat sich gezeigt, dass mind. 50 Gew% von der Polymermatrix zugegeben werden muss, um eine mechanisch stabile Membran zu erhalten. Im Fall von PFS001 konnte trotz Variation der Gewichtsprozente keine mechanisch stabile Membran erhalten werden.

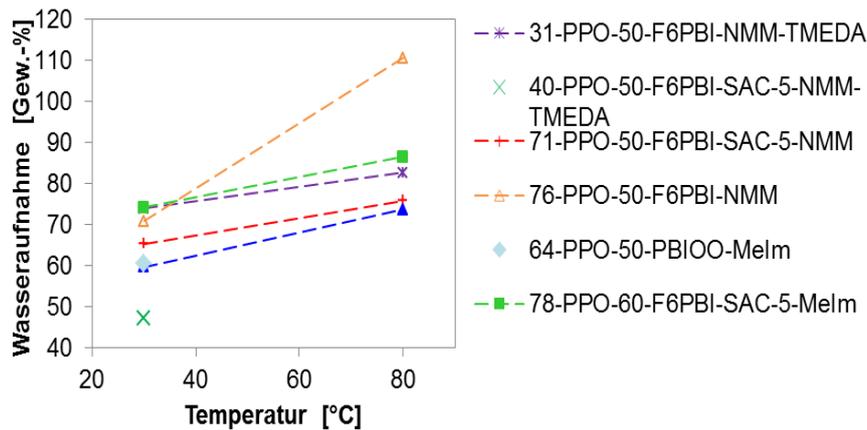
Mit dem Polymer PFS028 wurden mechanisch stabile und flexible Membranen ab 90 Gew.-% PFS028 erhalten. Der IEC-Wert betrug aufgrund des hohen Anteils an Matrixpolymer nur 0,4 meq/g. Daraufhin wurden Membranen mit 75 und 85 Gew.-% PFS028 hergestellt. Leider konnten in diesem Fall keine mechanisch stabilen Membranen erhalten werden. Das Polymer PFS028 wurde in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert und konnte zum Zeitpunkt dieses Projektes nur mit einer Molmasse von

70 000 g/mol hergestellt werden. Durch eine Erhöhung der Molmasse, könnte eine geringe Menge an PFS028 eingesetzt werden, wodurch sich die Ionenleitfähigkeit deutlich verbessern lassen würde. Bessere Ergebnisse wurden mit dem kommerziellen PSU Radel als Matrixpolymer erzielt. In diesem Fall mussten mindestens 75 bzw. 85 Gew.- von PSU Radel eingesetzt werden um mechanisch stabile Membranen zu erhalten. Die Versuche mit PVDF verliefen am besten. Nach Herstellerangaben besitzt das Polymer eine Molmasse von 534 000 g/mol was ausreichend ist, um eine mechanisch stabile Membran zu erhalten. Doch trotz der hohen Molmasse muss auch hier mindestens 50 Gew.-% von PVDF eingesetzt werden. Im Laufe des Projektes wurden dann noch verschiedene PBI's untersucht, die ebenfalls als Polymermatrix dienen sollen. Durch den Einsatz von PBI als Polymermatrix konnten Membranen hergestellt werden, die weitaus bessere Ergebnisse hinsichtlich der Leitfähigkeit und der alkalischen Stabilität aufweisen als die Stand-der-Technik-Anionenaustauschermembran von Tokoyama. Exemplarisch ist in **Abb. 12** dargestellt, welcher Anteil an Ionomer je nach Polymermatrix noch eine gute mechanische Stabilität hervorruft. Die Art der Polymermatrix, ob PBI<sub>6</sub> oder PBI-OO, hat optisch keine Auswirkung auf die mechanische Stabilität (beide Membranen sind transparent und mechanisch stabil), solange die Membran nicht mehr als 50 Gew.-% Br-PPO bzw. 60 Gew.-% PAK18 enthält. Angesichts dessen werden weitere Versuche mit folgenden Ionomeranteilen im Polymerblend durchgeführt: 40–50 Gew.-% Br-PPO und 50-60 Gew.-% PAK18.



**Abb. 12: Einfluss der Variation des Anionenaustauscherpolymer(AEP)-Anteils auf die Leitfähigkeit (MeIm=1-Methyl-2-Ethylimidazol, MeIm=1-Methylimidazol)**

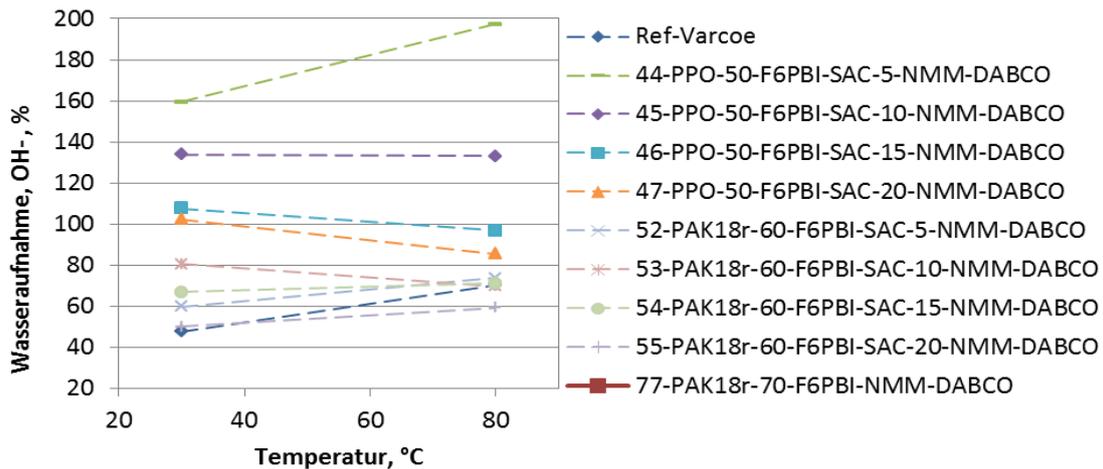
Durch die Zugabe eines sauren Polymer (SAC) kann durch zusätzliche ionische Vernetzung mit dem PBI, die Wasseraufnahme der Membran verringert werden (Abb. 13).



**Abb. 13: Wasseraufnahme von verschiedenen Membranen bei verschiedenen Temperaturen**

Des Weiteren zeigt sich, dass bei 30 °C die untersuchten Membranen, selbst die, die nicht gezielt vernetzt wurden, Wasseraufnahmen aufweisen, die geringer sind als 74 Gew.-%. Auch die kommerzielle Tokuyama Membran A201 weist eine Wasseraufnahme von 17 Gew.-% bei 30 °C auf. Die geringen Wasseraufnahmen sind zum Teil darauf zurückzuführen, dass das PBI-Netzwerk, in das das Anionenaustauscherpolymer (AEP) eingebettet ist, die Quellung vermindert. Die Membran 40-PPO-50-F<sub>6</sub>PBI-SAC-5-NMM-TMEDA weist sowohl ionische als auch kovalente Vernetzungen auf, wodurch die entsprechende Wasseraufnahme bei 80 °C nur 39 Gew.-% beträgt. Die Vernetzung bewirkt eine Verengung des Polymernetzwerks, sodass die Wasseraufnahme geringer ausfällt. Die Membran 76-PPO-50-F<sub>6</sub>PBI-NMM besitzt hingegen eine Wasseraufnahme bei 80 °C von 111 Gew.-%. Dies liegt daran, dass diese Membran weder kovalent noch ionisch vernetzt ist. Die Membran quillt auf. Kurzgefasst bewirkt eine ionische oder kovalente Vernetzung eine Herabsetzung der Wasseraufnahme, was sich positiv auf den Brennstoffzellenbetrieb auswirkt. Bei nichtvernetzten Membranen (76-PPO-50-F<sub>6</sub>PBI-NMM) sind intermolekulare Wechselwirkungen für die Aufrechterhaltung einer mäßigen Wasseraufnahme zuständig.

Aus Abb. 14 lässt sich schließen, dass die mit DABCO quaternisierten PPO-PBIF<sub>6</sub>-Membranen bereits bei 30 °C eine hohe Wasseraufnahme besitzen, was den Einsatz in Brennstoffzellen erschwert. Das Einbringen sulfonierter aromatischer Verbindungen (SAC) hat keine Auswirkung auf die Wasseraufnahme, da zwei gegenläufige Effekte sich gegenseitig aufheben: zum einen die Polarität des sulfonierten Polymers, welche eine erhöhte Hydrophilie der Membran auslöst, zum anderen die verbesserte chemische Stabilität, die auf zusätzliche ionische Vernetzungen und interne Wechselwirkungen zurückzuführen ist.



**Abb. 14: Wasseraufnahme der mit NMM/DABCO quaternisierten Membranen in der Hydroxidform**

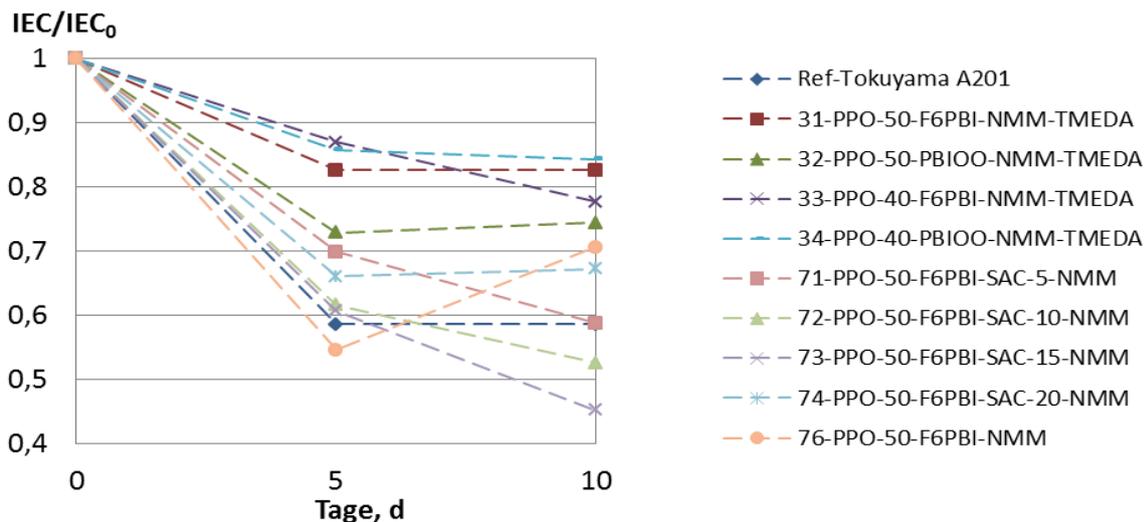
In Tab. 2 sind die Vernetzungsgrade relevanter Membranen aufgelistet. Für ähnliche Zusammensetzungen korreliert die Wasseraufnahme sehr gut mit dem Vernetzungsgrad. Membranen, die kovalent-ionisch vernetzt sind und daher einen hohen Vernetzungsgrad aufweisen, sind normalerweise durch eine geringere Wasseraufnahme gekennzeichnet (Tab. 2). Das liegt daran, dass die sämtlichen Vernetzungen eine Verengung der Transportkanäle hervorrufen. Die Membranserie 44–47 weist trotz kovalent-ionischen Vernetzungen eine hohe Hydrophilie auf. Dies ist hauptsächlich durch den hydrophilen Charakter von DABCO bedingt und führt zu einer teilweisen Auflösung der Festionen, wodurch Vernetzungsgrade unterhalb von 90 Gew.-% erreicht werden. Die Membran 33-PPO-40-F<sub>6</sub>PBI-NMM-TMEDA ist kovalent, aber nicht ionisch vernetzt und besitzt bei 30 °C eine Wasseraufnahme von 75 Gew.-%, wodurch der Massenverlust nach der Extraktion mit Lösungsmittel vergleichsweise groß ist.

Membran	Wasseraufnahme OH – 30 °C [Gew.-%]	Vernetzungsgrad [Gew.-%]
Ref-Varcoe	48	86
Ref-Tokuyama A201	19	95
31-PPO-50-F <sub>6</sub> PBI-NMM-TMEDA	74	86
32-PPO-50-PBIOO-NMM-TMEDA	37	85
33-PPO-40- F <sub>6</sub> PBI -NMM-TMEDA	75	79
34-PPO-40-PBIOO-NMM-TMEDA	43	90
40-PPO-50- F <sub>6</sub> PBI -SAC-5-NMM-TMEDA	47	k. A.
44-PPO-50- F <sub>6</sub> PBI -SAC-5-NMM-DABCO	159	80
45-PPO-50- F <sub>6</sub> PBI -SAC-10-NMM-DABCO	134	88
46-PPO-50- F <sub>6</sub> PBI -SAC-15-NMM-DABCO	108	88
52-PAK18r-60- F <sub>6</sub> PBI -SAC-5-NMM-DABCO	60	95
53-PAK18r-60- F <sub>6</sub> PBI -SAC-10-NMM-DABCO	81	93
54-PAK18r-60- F <sub>6</sub> PBI -SAC-15-NMM-DABCO	67	96
55-PAK18r-60- F <sub>6</sub> PBI -SAC-20-NMM-DABCO	50	95

71-PPO-50- F <sub>6</sub> PBI-SAC-5-NMM	65	95
72-PPO-50- F <sub>6</sub> PBI -SAC-10-NMM	70	95
73-PPO-50- F <sub>6</sub> PBI -SAC-15-NMM	44	99
74-PPO-50- F <sub>6</sub> PBI -SAC-20-NMM	36	93
76-PPO-50- F <sub>6</sub> PBI -NMM	71	87
77-PAK18r-70- F <sub>6</sub> PBI -NMM-DABCO	264	82
78-PPO-60- F <sub>6</sub> PBI -Melm	74	95

**Tab. 2: Abhängigkeit zwischen Wasseraufnahme und Vernetzungsgrad**

Um Informationen über die chemische Stabilität der Membranen im basischen Milieu zu erhalten, werden sehr harte Bedingungen gewählt: Einlagerung der Membranen bei 90 °C in einer 1 M-Kalilauge für eine Gesamtzeit von zehn Tagen. Anhand der IEC-Abnahmen im Laufe des alkalischen Stabilitätstests können Rückschlüsse auf die Stabilität der Festionen gezogen werden (Abb. 15, Abb. 17), während die Leitfähigkeitsabnahmen eine Analyse der gesamten Stabilität der Membran ermöglichen (Abb. 16 und Abb. 18).



**Abb. 15: Abnahme der IECs (1 M KOH, 90 °C) der mit NMM (und TMEDA) quaternisierten Membranen**

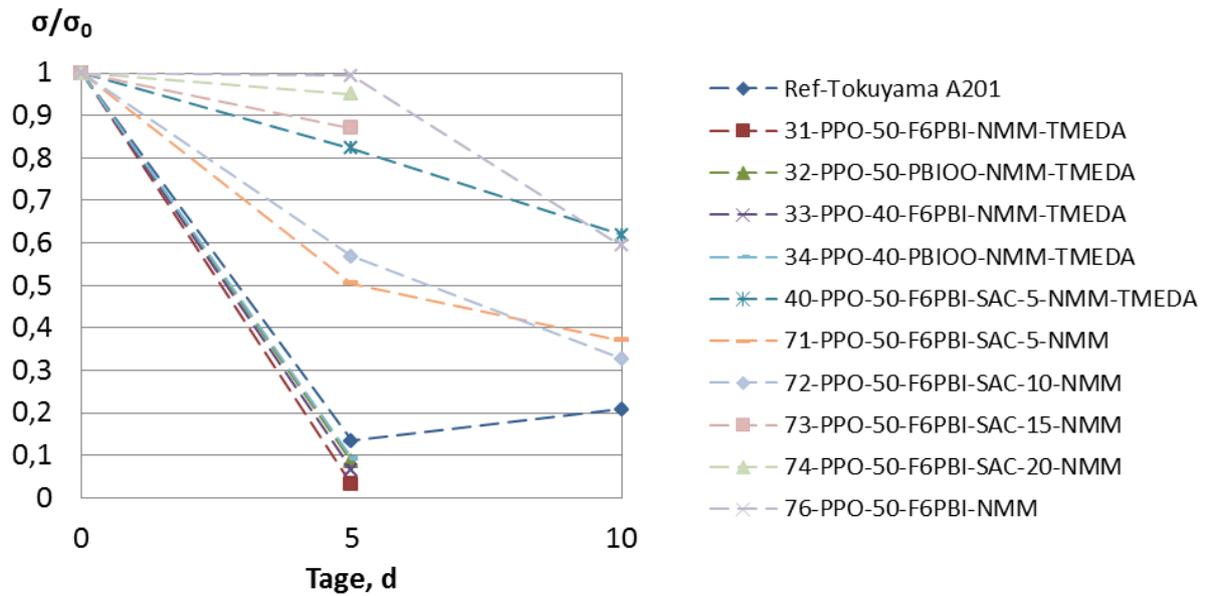


Abb. 16: Abnahme der Leitfähigkeiten (1 M KOH, 90 °C) der mit NMM (und TMEDA) quaternisierten Membranen

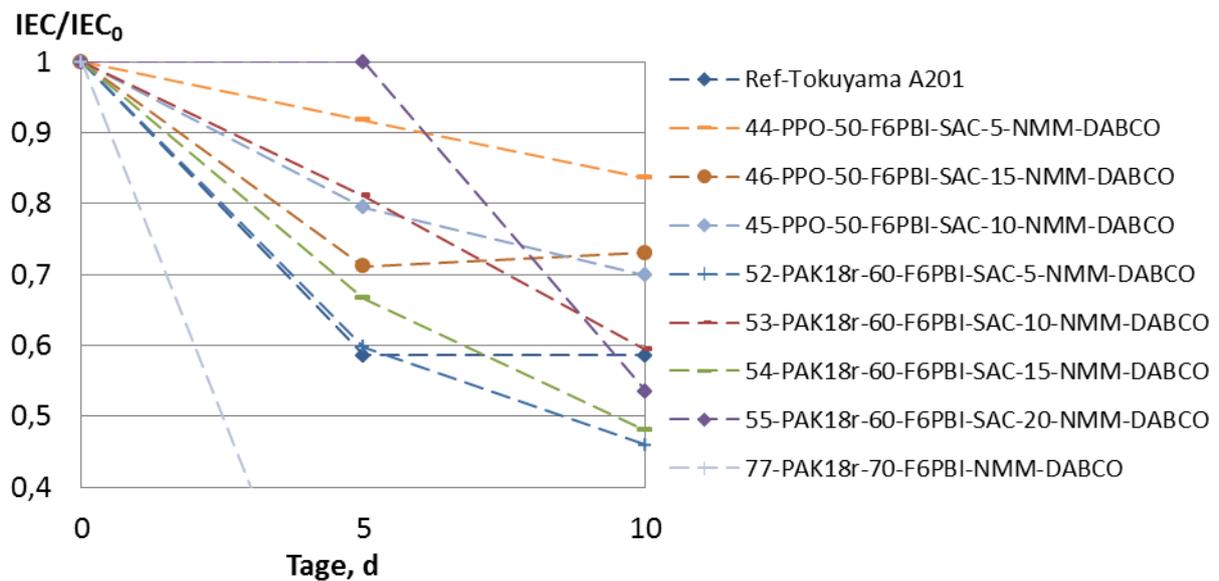
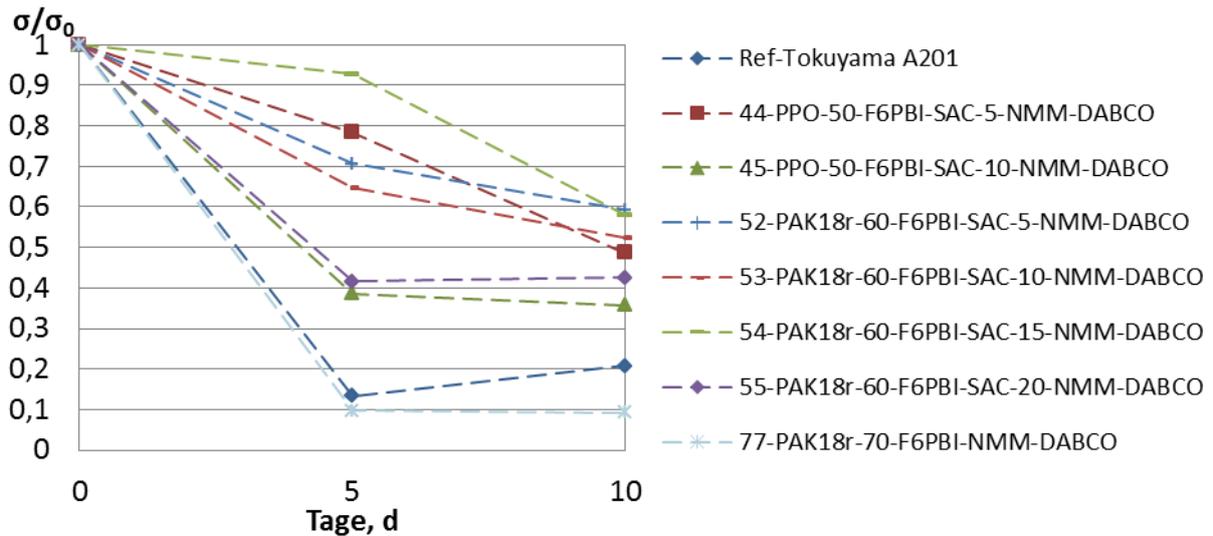


Abb. 17: Abnahme der IECs (1 M KOH, 90 °C) der mit NMM/DABCO quaternisierten Membranen



**Abb. 18: Abnahme der Leitfähigkeiten (1 M KOH, 90 °C) der mit NMM/DABCO quaternisierten Membranen**

Im Verhältnis zu den IECs verschlechtern sich die Leitfähigkeiten prozentuell stärker. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Aufrechterhaltung der Leitfähigkeit nicht nur von den austauschaktiven Gruppen, sondern auch vom Polymerbackbone abhängt, welcher durch nucleophile Hydroxidionen ebenfalls abgebaut werden kann. In der Regel gilt auch, dass die größte Leitfähigkeitsabnahme innerhalb der ersten Tage eintritt, da die sich an der Oberfläche der Membran befindlichen, besser zugänglichen Festionen als Erstes zersetzt werden.

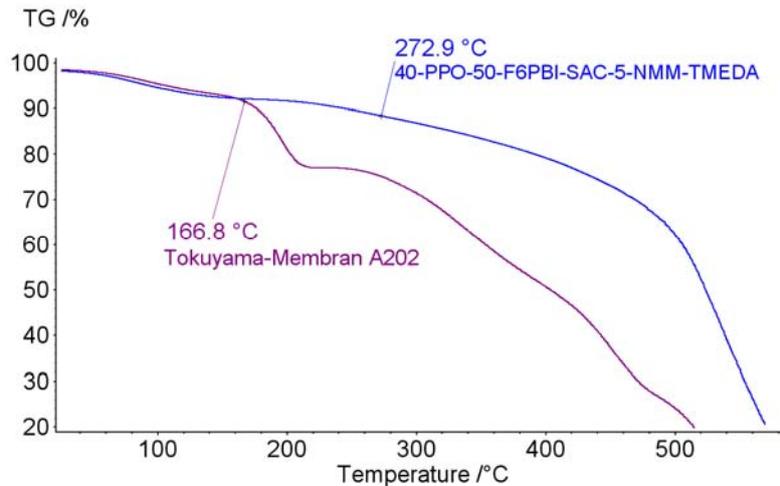
Die ammoniumtragenden Gruppen bauen sich nach zehn Tagen je nach Membranzusammensetzung in der Regel um 0 – 60 % ab (vgl. Abb. 15 und Abb. 17). Dennoch muss berücksichtigt werden, dass die chemische Stabilität im alkalischen Medium eine Schwachstelle von AEMs darstellt. Die Benchmark-Membran Tokuyama A201 schneidet mit am schlechtesten ab, was die alkalische Stabilität angeht, da nur 60 % des ursprünglichen IEC-Wertes und 20 % der ursprünglichen Leitfähigkeit nach 10 Tagen in Kalilauge erhalten bleiben. Im Gegensatz dazu sind die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Membranen bis auf einige Ausnahmen nach den 10 Tagen in alkalischem Medium mechanisch stabil, im Gegensatz zu der Tokuyama-Membran, deren Farbe sich bereits nach einem Tag deutlich verändert, von transparentweiß bis zu milchweiß. Diese Farbänderung ist ein Indiz dafür, dass auch das Polymerbackbone alkalisch angegriffen wird.

Die alkalisch stabilsten Membranen sind die Membranen 40, 52, 53, 54, 76 und 78. Sie halten nach zehn Tagen in einer wässrigen 1 M-KOH-Lösung 52 bis 69 % der ursprünglichen Leitfähigkeit aufrecht.

Werden nun die Abb. 15 bis Abb. 18 betrachtet, dann kann daraus entnommen werden, dass keine offensichtliche Beziehung zwischen Anteil (5, 10, 15, 20 Gew.-%) von sulfoniertem Polymer (SAC) und Verbesserung der chemischen Stabilität besteht. Ionische Vernetzungen tragen dennoch zur Erhöhung der alkalischen Stabilität bei und bereits 5 Gew.-% SAC scheinen auszureichen, denn die Membran

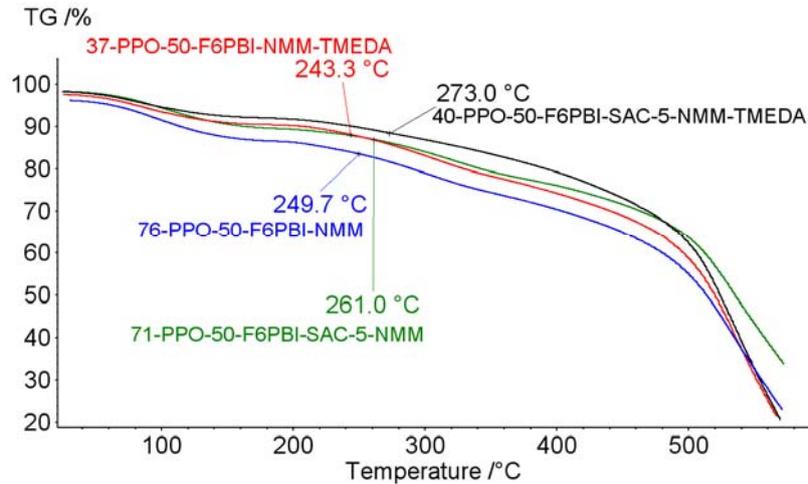
77-PAK18r-70-F<sub>6</sub>PBI-NMM-DABCO besitzt eine relativ schlechte chemische Stabilität nach fünf Tagen in KOH (nur 9,7 % der originalen Leitfähigkeit), weil diese Membran nicht ionisch vernetzt ist. Andererseits weist die kovalent-ionisch vernetzte Membran 44-PPO-50-F<sub>6</sub>PBI-SAC-5-NMM-DABCO trotz hoher Wasseraufnahme und geringem Vernetzungsgrad eine ausgezeichnete chemische Stabilität der Kationengruppen im alkalischen Milieu auf (Abb. 17, Abb. 18). Der entsprechende IEC-Wert beträgt am Ende des Tests noch 85 % des originalen IEC-Wertes. Dieser Wert muss allerdings mit Vorsicht behandelt werden, denn trotz der Aufrechterhaltung des IEC-Wertes halbiert sich die Leitfähigkeit nach zehn Tagen in Kalilauge (vgl. Abb. 18). Dies deutet in erster Linie auf den Abbau des Polymerbackbones hin. Bezüglich der Ammoniumgruppen werden vor allem diejenigen Festionen abgebaut, die für den Hydroxidangriff am ehesten zugänglich sind und daraufhin zu einer hohen Wasseraufnahme führen. Wird nach der alkalischen Behandlung weniger Wasser von der Membran aufgenommen, kann dies auch auf Kosten der Leitfähigkeit erfolgen, da die Beweglichkeit der Ionen deutlich beeinträchtigt wird. Im Hinblick auf das Polymerbackbone ist die Kombination PPO-F<sub>6</sub>PBI-SAC alkalisch stabiler als PAK18r-F<sub>6</sub>PBI-SAC. Dies liegt höchstwahrscheinlich daran, dass das teilfluorierte Polymer im alkalischen Milieu eine teilweise Dehalogenierungsreaktion eingeht, die auf Kosten der chemischen und mechanischen Stabilität erfolgt und schließlich zum Polymerabbau führt. Die Membranen 45-PPO-50-F<sub>6</sub>PBI-SAC-10-NMM-DABCO, 46-PPO-50-F<sub>6</sub>PBI-SAC-15-NMM-DABCO und 77-PAK18r-70-F<sub>6</sub>PBI-NMM-DABCO sind nach dem Trocknen spröde und werden daher als mechanisch nicht stabil betrachtet. Die Membran 47-PPO-50-F<sub>6</sub>PBI-SAC-20-NMM-DABCO kann nicht weiter charakterisiert werden, da sie nach dem Trocknen mechanisch instabil ist und in kleine Stücke zerfällt. Eine exzessive SAC-Zufuhr (z. B. 20 Gew.-% für Membran 47) wirkt sich auf die mechanische Stabilität der Membran negativ aus. Durch die hohe Hydrophilie dieser Membranen muss mit negativen Auswirkungen auf die mechanische Stabilität gerechnet werden.

Eine Gegenüberstellung zwischen einer im Rahmen dieses Projekts synthetisierten Membran (40-PPO-50-F<sub>6</sub>PBI-SAC-5-NMM-TMEDA) und der kommerziellen Tokuyama-Membran A202 ist in Abb. 19 dargestellt. Die Benchmark-Membran weist im Vergleich zu all den in diesem Projekt präsentierten Membranen die schlechteste thermische Stabilität auf. Durch die FTIR-Kopplung wird ein Kohlenstoffmonoxid-Peak bereits bei 167 °C bestimmt, welches auf den Abbau aromatischer Polymerketten hindeutet.

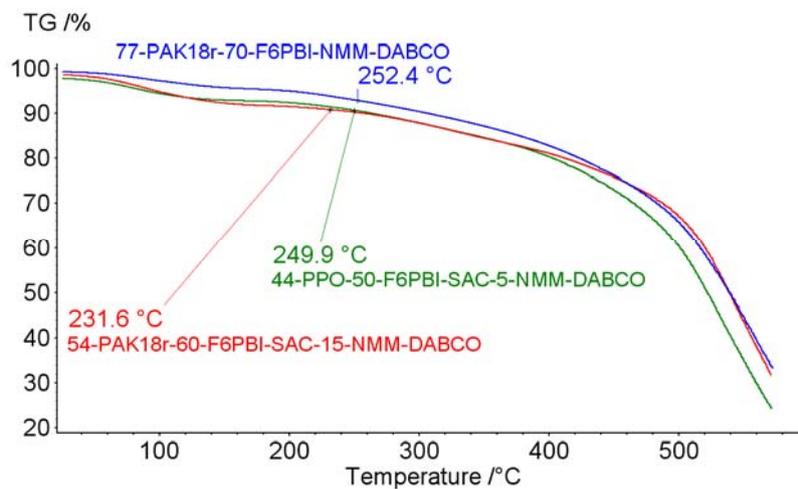


**Abb. 19: Thermische Stabilitäten der kommerziellen Membran Tokuyama A202 und der Membran 40**

Die thermischen Stabilitäten repräsentativer Membranen sind in Abb. 20 und Abb. 21 aufgeführt. Nach Funktionalisierung mit Aminen oder Imidazolverbindungen erhöht sich die Membranhydrophilie. Dies bewirkt eine größere Aufnahme von chemisch gebundenem sowie freiem Wasser als die eines unfunktionalisierten Polymerfilms. Dieses chemisch gebundene Wasser verdampft im Laufe der thermogravimetrischen Analyse als Erstes (Gewichtsverlust zwischen 50 und 120 °C erkennbar). Der zweite Gewichtsverlust, der für all die in diesem Projekt präsentierten Membranen nach 230 °C eintritt (abgesehen von der Tokuyama-Membran), bezieht sich auf den Abbau des Polymerbackbones des Ionomers. Durch die TGA-FTIR-Kopplung können die gasförmigen Abbauprodukte erfasst werden, sodass eine Temperatur dem Zersetzungsbeginn assoziiert werden kann. Insofern werden bei einer Wellenfrequenz von 2300 bis 2100  $\text{cm}^{-1}$  Vibrationen von Kohlenstoffmonoxid erfasst, die durch den Abbau von aromatischen Verbindungen bedingt sind. Auch das Vorkommen primärer Amine als gasförmige Abbauprodukte, welches auf den Abbau von Polybenzimidazol hindeutet, wird je nach Membran ab 300–400 °C bei 3300–3500  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet.



**Abb. 20: TGA-Kurven der mit NMM (und TMEDA) quaternisierten Membranen**



**Abb. 21: TGA-Kurven der mit NMM/DABCO quaternisierten Membranen**

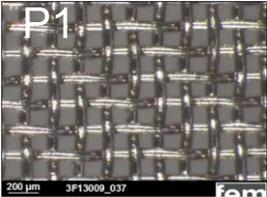
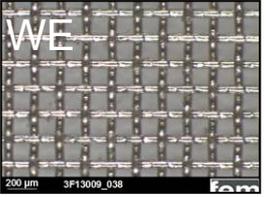
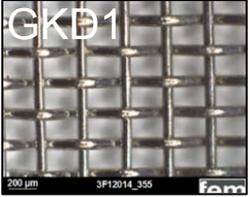
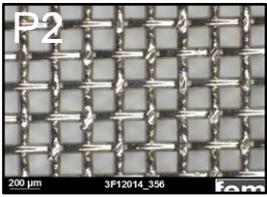
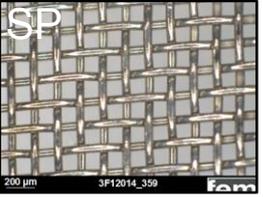
Die im Rahmen dieses Projektes hergestellten Säure-Base-Blends stellen potenzielle Kandidaten für den Einsatz in alkalischen Brennstoffzellen dar. Sehr gute alkalische, mechanische und thermische Stabilitäten der Membran konnten erzielt werden, ohne dabei die Leitfähigkeit zu beeinträchtigen. Viele der hier dokumentierten Membranen übertreffen in verschiedenen Punkten die kommerzielle Tokuyama-Membran.

## 5 Ergebnisse der Forschungsstelle fem

### 5.1 Galvanische Beschichtung der Stromverteiler (Kathodenseite)

#### Auswahl und Beschaffung der Stromverteiler

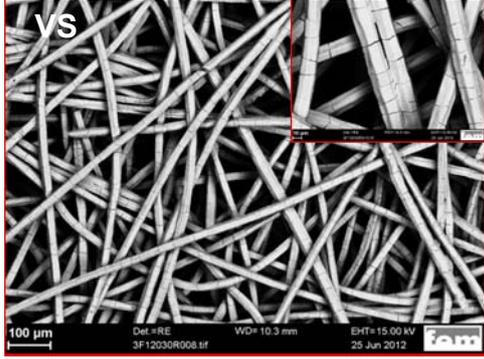
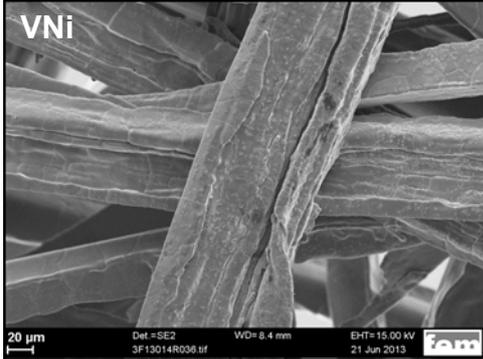
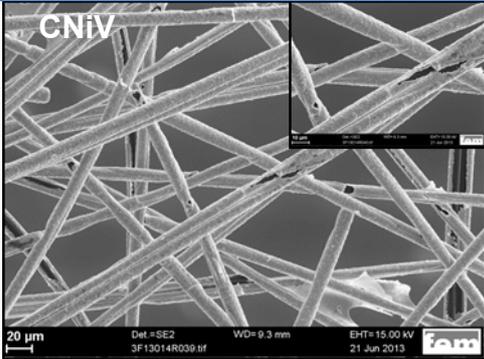
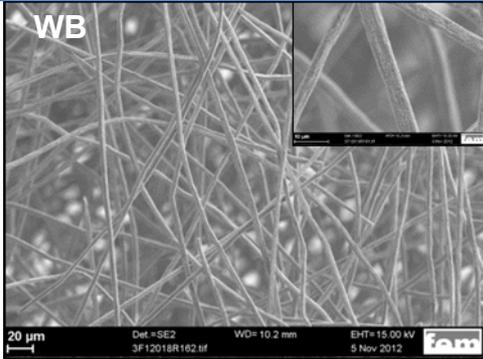
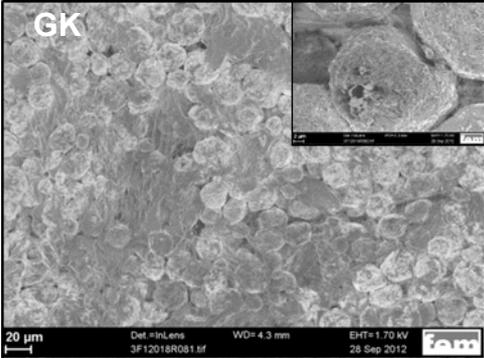
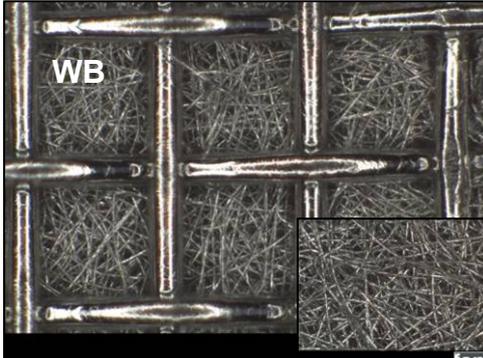
Aufgrund der hohen Beständigkeit gegen Korrosion wird bei der alkalischen Wasserelektrolyse auf der Wasserstoffseite häufig Nickel als Werkstoff für die Stromverteiler verwendet. Für die Anodenseite werden hauptsächlich Stahlwerkstoffe eingesetzt. Es wurden geeignete Stromverteiler aus Nickel, Stahl, vernickeltem Carbon und Gasdiffusionselektroden ausgewählt und beschafft. Zur Auswahl standen dabei verschiedene Gewebe und Faservliese. Der ideale Stromverteiler für dieses Projekt sollte eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen, weil diese für den Abtransport der Elektronen, die an den katalytisch aktiven Edelmetalloxiden übertragen werden, maßgeblich ist. Die Kosten der verwendeten Materialform, eine einfache Beschichtungsmöglichkeit und eine gute Stabilität des Stromverteilers gelten als weitere Auswahlkriterien.

Nickel-Drahtgewebe		
		
Fa. <i>PACO PAUL</i>	Fa. <i>Weisse&amp;Eschrich (WE)</i> oben; Fa. <i>Spörl (SP)</i> unten	Fa. <i>GKD</i>
Draht-Ø: 0,08 mm (P1) und (P2) Maschenweite: 0,09 (P1) bzw. 0,115 mm (P2)	Draht-Ø: 0,065 bzw. 0,063 mm Maschenweite: 0,1 bzw. 0,099 mm	Material-Nr. 10233800 (GKD1) Material-Nr. 12230250 (GKD2)
		

Tab. 3: Lichtmikroskop-Aufnahmen von Nickel-Drahtgewebe

Es wurden die folgenden Nickel Drahtgewebe (NiG) untersucht: P1 (Drahtdurchmesser 0,08 mm, Maschenweite 0,09 mm) und P2 (Drahtdurchmesser 0,08 mm, Maschenweite 0,115 mm) von der Firma *PACO PAUL GmbH & Co. KG*; WE (Drahtdurchmesser 0,065 mm, Maschenweite 0,1 mm) von der Firma *Weisse & Eschrich GmbH & Co. KG*; SP (Drahtdurchmesser 0,06 and 0,063, Maschenweite

0,099 und 0,101 mm) von *SPOERL KG*; GKD1 (Materialnummer 10233800) und GKD2 (Materialnummer 12230250) von der Firma *GKD - Gebr. Kufferath AG*.  
 Zusätzlich wurden andere Substrate getestet: Stahlvlies (VS) von der Firma *PACO PAUL GmbH&Co.KG*; Ni Vlies (VNi) von der Firma *NV BEKAERT*; Stahlvlies (VB) von der Firma *NV BEKAERT*; Kohlenstoff Ni Vlies (CNiV) von der Firma *Conductive Deposities*; Stahltextilien (WB) von der Firma *NV BEKAERT*; Gasdiffusionselektroden von der Firma *Gaskatel GmbH&Co.KG*.

Andere Substrate	
	
<p>Stahl Vlies (VS)  <i>PACO PAUL GmbH&amp;Co.KG</i></p>	<p>Ni Vlies (VNi)  <i>NV BEKAERT SA</i></p>
	
<p>C-Ni Vlies (CVNi)  <i>Conductive Composites ©</i></p>	<p>Stahl Textilien (WB)  <i>NV BEKAERT SA</i></p>
	
<p>Gasdiffusion Electrode (GK)  <i>Gaskatel GmbH&amp;Co.KG</i></p>	<p>Stahl Textilien (WB)  <i>NV BEKAERT SA</i></p>

Tab. 4: REM-Aufnahmen von verschiedenen Substraten

Alle Substrate wurden wie folgt behandelt: Elektrochemisch entfettet, mit deionisiertem Wasser gespült, dann in heißer HCl:H<sub>2</sub>O Mischung (1:1) für 10 s dekapiert, gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und in Elektrolyt eingetaucht.

### Katalysatormaterialien

Nach einer Literaturrecherche wurden nachfolgenden Katalysatormaterialien ausgewählt:

*NiWTiO<sub>x</sub>* Schicht: potentiostatisch abgeschieden bei  $E = -1.2 \text{ V vs. SCE}$  mit Electrochemical Workstation IM 6 von der Firma *Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG*. Für die galvanostatische Abscheidung wurde der Galvanostat LPS 301 der Firma *AMREL Inc.* benutzt - für NiG bei Stromdichte  $i = 240$  oder  $480 \text{ mA cm}^{-2}$ , für VS und WB der Strom war  $I = 1.28 \text{ A}$ .

Der Elektrolyt enthielt  $16 \text{ g/l Ni}^{2+}$  (Sulfamat-Lösung),  $90 \text{ g/l C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $30 \text{ g/l Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und eine Mischung aus  $\text{TiO} + \text{TiO}_2 + \text{Ti}_2\text{O}_3$  im Verhältnis 1:1:1. Das  $\text{TiO}_x$  Pulver ist feinstverteilt im Elektrolyt. Die Suspension wurde mit magnetischem Rührer bei  $\omega = 200 \text{ min}^{-1}$  [3, 4] gehalten. Die Arbeitstemperatur war  $50^\circ\text{C}$ , der pH-Wert 7 und die Abscheidungszeit 10 min. Ni Elektrode wurde als Anode benutzt.

*Co-Mn-B* Schicht: potentiostatisch abgeschieden bei  $E = -1.8 \text{ V vs. SCE}$ . Der Elektrolyt enthielt  $5 \text{ g/l Co}^{2+}$  (Sulfamat-Lösung),  $5 \text{ g/l Mn}^{2+}$  (Sulfamat-Lösung) und  $35 \text{ g/l H}_3\text{BO}_3$ . Die Abscheidung wurde für 10 min und bei  $40^\circ\text{C}$  Temperatur durchgeführt. Co Elektrode (99.9% Co) wurde als Anode benutzt.

*Poröse Ni* Schicht wurde aus einem Elektrolyt  $0.2 \text{ M NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ , pH 4.5, Temperatur  $25^\circ\text{C}$  und Stromdichte  $i = 1 \text{ A cm}^{-2}$  für 60 s [12] abgeschieden. *Poröse Ni* Schicht mit  $\text{TiO}_x$  wurde bei der Zugabe von der  $\text{TiO}_x$  Mischung (s.o.) zu diesem Elektrolyt hergestellt.

*CoNiMoW* wurde aus einem Elektrolyt ( $16 \text{ g/l Co}^{2+}$ ,  $16 \text{ g/l Ni}^{2+}$  (beide von Sulfamat-Lösungen),  $72 \text{ g/l C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $6 \text{ g/l Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $24 \text{ g/l Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) abgeschieden. Mit der Zugabe von  $\text{NH}_4\text{OH}$  wurde der pH-Wert auf 10.5 eingestellt. Die galvanostatische Abscheidung erfolgte bei  $I = 1.28 \text{ A}$ ,  $50^\circ\text{C}$  Temperatur, 15 min, gerührt bei  $\omega = 200 \text{ min}^{-1}$ . Das Ti-Pt Gewebe PLATINODE wurde als Anode benutzt.

Verfahren	Chemikalien	Abgekürzt
<b>Galvanische Beschichtung (Kathodenseite)</b>	Nickelsulfamat <sup>#</sup> Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>^</sup> Mischung Titanoxide: TiO <sub>x</sub> <sup>*</sup> Cobaltsulfamat <sup>#</sup> Mangansulfamat (MnCO <sub>3</sub> + HNH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) NH <sub>4</sub> Cl <sup>^</sup> NiCl <sub>2</sub> <sup>^</sup> Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>^</sup>	

**Tab. 5: Eingesetzte Materialien für die galvanische Beschichtung**

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

# Fa. Riedel de Haen Laboratory Chemicals

^ Fa. Merck KGaA

## 5.2 Beschichtung der Stromverteiler (Anodenseite)

Für die Anodenseite wurde bereits zu Beginn ein preiswertes Substrat mit hoher Oberfläche ausgewählt, das für alle Versuche verwendet wurde. Es handelt sich hierbei um das Stahlvlies (VS) von der Firma *PACO PAUL GmbH & Co KG*.

Produktname	PACOPOR ST 60 AL3
Werkstoff	Austenitischer Edelstahl EN 10088-3: 1.4404 AISI 316L X2CrNiMo17-12-2

Firma	Produkt	Kosten
<b>PACO PAUL GmbH &amp; Co KG</b>	VS	0,7 €
<b>NV BEKAERT SA</b>	WB	1,05 €
<b>NV BEKAERT SA</b>	VNi	3,36 €
<b>Gaskatel GmbH &amp; Co KG</b>	GK	7,00 €*

\*Aus Online-Katalog der Firma Gaskatel für Raney-Ni GDE

Die NiG- und GK- Substrate wurden als kostenlose Musterstücke von den Firmen bereitgestellt.

Verfahren	Chemikalien	Abgekürzt
<b>Sol-Gel</b> <b>(Anodenseite)</b>	<b>Cobalt (III) 2,4-pentandionat*</b> Co(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ; 356,26 g/mol; ca. 17% Co	<b>Co(acac)<sub>3</sub></b>
	<b>Nickel(II) 2,4-pentandionat hydrat*</b> Ni(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> xH <sub>2</sub> O; 256,93 g/mol; ca. 23% Ni	<b>Ni(acac)<sub>2</sub></b>
	<b>Cobalt(II) 2,4-pentandionat*</b> Co(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; 257,17 g/mol; ca. 23% Co	<b>Co(acac)<sub>2</sub></b>

**Tab. 6: Eingesetzte Materialien für die Sol-Gel-Beschichtung**

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

Für ein gleichmäßiges Herausziehen des Substratmaterials wurden ein Tauchbeschichter (RDC 21 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) verwendet. Die Temperatur und Luftfeuchtigkeit wurden mit dem Handmessgerätes (P655; Fa. Dostmann electronic GmbH) kontrolliert.

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 Ethanol-Eisessig-Lösung, gelöst und für mehrere Stunden gerührt. Um den Einfluss des Lösemittels untersuchen zu können, wurden vereinzelt Versuche mit einer Isopropanol-Eisessig-Lösung durchgeführt. Insgesamt wurden Lösungen mit hoher und geringer Konzentration, mit verschiedenen Lösemitteln und mit verschiedenen Ausgangsstoffen, ebenso wie Lösungen, bei denen nur eine der beiden Komponenten, Nickel oder Cobalt enthalten war, untersucht. Da -nach Literaturangaben- ein Mischungsverhältnis von 1 zu 1 die besten Ergebnisse erzielt, haben wir den Schwerpunkt unserer Arbeit auf die erst genannte Lösung, SG-T gelegt. Die untersuchten Lösungen sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Name	Precursoren [Acetylacetonate]			Molares Verhältnis	Konzentration [mol]	Lösemittel
SG-T	Co(III)	Ni(II)		2:1	0,2:0,1	Ethanol
SG-U	Co(III)	Ni(II)		2:2	0,2:0,2	Ethanol
SG-V	Co(III)				0,2	Ethanol
SG-Tt	Co(III)	Ni(II)		2:1	0,1:0,05	Ethanol
SG-W	Co(III)	Ni(II)	Co(II)	2:1:1	0,1:0,05:0,05	Ethanol
SG-X	Co(III)	Ni(II)		2:1	0,1:0,05	Isopropanol
SG-Y		Ni(II)			0,1	Ethanol
SG-Z		Ni(II)			0,1	Isopropanol

**Tab. 7: Überblick über die getesteten Lösungen**

Um die Metallfaservliese in den Tauchbeschichter einspannen zu können, wurde mittels Punktschweißung ein Stück Edelstahlfolie 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 6x wiederholt bis nach dem letzten Beschichtungs-Trocknungs-Zyklus die Sinterung erfolgte. Dies wurde bei verschiedenen Temperaturen -400°C, 600°C und 800°C- für eine Stunde geglüht. Die einzelnen Parameter sind in Tab. 8 dargestellt.

Überblick über die Beschichtungslösung und Parameterübersicht		
<b>Ausgangsstoffe</b>	Cobalt-Acetylacetonat; Co(acac) <sub>3</sub> Nickel-Acetylacetonat; Ni(acac) <sub>2</sub> Cobalt-Acetylacetonat; Co(acac) <sub>2</sub>	
<b>Lösemittel</b>	Ethanol	Im Verhältnis: 3
<b>Katalysator</b>	Eisessig; konzentrierte Essigsäure	2
<b>Metall-Ionenkonzentration</b>	0,05 – 0,2 mol/l	
<b>Beschichtungshäufigkeit</b>	1-mal bis 6-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; 800°C ;für 1 Stunde	

Tab. 8: Parameter-Übersicht

### Ergebnisse

Basierend auf den Erfahrungen aus dem Projekt AiF16590N wurde bei der Applikation auf die Verwendung von Materialien einfacher Geometrie wie Folien und Blechen verzichtet. Als Substratmaterial wurde wie oben beschrieben das Stahlvlies (VS) von der Firma *PACO PAUL GmbH & Co KG* verwendet.

Um die Chancen einer erfolgreichen Beschichtung zu erhöhen, wurden bewusst zwei Lösungen mit hoher Konzentration eingesetzt, SG-T und SG-U (Tab. 7). Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse wurde versucht, erste Zusammenhänge zwischen Glühtemperatur und Beschichtungshäufigkeit herzustellen, sowie eine sinnvolle Beschichtungsanzahl zu ermitteln (Tab. 9).

Laut Werkstoffdatenblatt kann der Edelstahl einen Nickelgehalt von bis zu 13% aufweisen. Da der gemessene Nickelgehalt des unbeschichteten Substrates ca. 10% betragen hat, können dennoch Rückschlüsse zugelassen werden. So ist ein Anstieg des Nickelgehaltes bei SG-U von 10,8% auf 14,4% ein starker Indikator und bestätigt, dass Nickel auf der Faser abgeschieden werden konnte. Bei Angaben zwischen 10-13% lässt sich das nicht in dieser Deutlichkeit sagen. Ein eindeutiger Nachweis für die erfolgreiche Beschichtung liefert hingegen Cobalt, da dieses Element nicht im Grundwerkstoff vorhanden ist.

Name		Eisen	Chrom	Nickel	Cobalt
Stahlvlies (VS)		69,6	17,0	10,2	0,0
SG-T	400-1x	69,1	16,9	10,7	0,2
	400-3x	65,9	16,2	13,2	1,8
	400-6x	65,2	16,3	13,8	2,0
	600-1x	69,4	16,7	10,6	0,4
	600-3x	67,9	16,6	11,5	0,9
	800-1x	79,3	11,7	5,9	0,1
SG-U	400-1x	69,1	16,7	10,8	0,2
	400-3x	65,2	16,2	14,4	1,3

**Tab. 9: Röntgenfluoreszenzanalyse. Mittelwert aus 3 Messungen, 40s pro Messpunkt**

Bei beiden Systemen und bei verschiedenen Glühtemperaturen zeigte sich bei den 1-maligen Beschichtungen ein geringer Anstieg des Cobaltgehaltes von 0,2-0,4%. Eine Erhöhung der Beschichtungshäufigkeit auf 3x konnte in allen Fällen eine deutliche Verbesserung erreichen. Einer Erhöhung der Beschichtungshäufigkeit sind jedoch Grenzen gesetzt. Dies lässt sich gut am Beispiel des SG-T bei 400°C Glühtemperatur erkennen. Ist bei einer 1-maligen Beschichtung der Cobaltgehalt mit 0,2% noch sehr gering, so steigt er bei einer 3-maligen Beschichtung auf 1,8% an. Eine weitere Erhöhung der Beschichtungshäufigkeit auf 6x lässt den Cobaltgehalt nur auf 2% ansteigen. Eine Verdopplung der Beschichtungshäufigkeit hatte somit nur den Effekt vergleichbar zu einer 1-maligen Beschichtung. Es ist nicht möglich beliebig viel Katalysatormaterial auf den Fasern zu deponieren, dieser Schritt ist limitiert. Aus diesem Grund wurden auch geringer konzentrierte Lösungen mit demselben Mischungsverhältnissen getestet. Die favorisierte Beschichtungshäufigkeit ist folglich 3x.

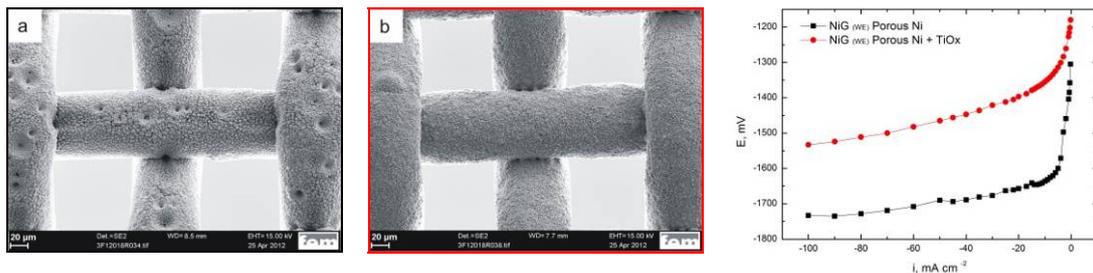
Die Daten zeigen, die Glühtemperatur hat großen Einfluss auf den Cobalt- und Nickelgehalt. So konnte bei einer 3-maligen Beschichtung bei 600°C nur ein Cobaltgehalt von 0,9% erreicht werden, dies entspricht der Hälfte des Cobaltgehaltes bei einer Glühtemperatur von 400°C. Bei 800°C Glühtemperatur ist ein starker Anstieg des Eisengehaltes, sowie ein geringer Nickel- und Cobaltgehalt gemessen worden. Ergebnisse aus EDX-Messungen belegen, die hohe Glühtemperatur hat zu einer Materialumwandlung geführt (siehe Ergebnisse EDX/REM-Aufnahmen). Vergleiche der beiden Lösungen SG-T und SG-U im Hinblick auf ihr Mischungsverhältnis sind aufgrund des ungenauen Nickelgehaltes nicht möglich.

### 5.3 Bestimmung der Reaktionsüberspannung und REM-Untersuchungen an den beschichteten Stromverteiltern

#### Charakterisierung der Kathoden

Poröse Schichtstrukturen:

Eine poröse Ni-Schicht wurde auf WE NiG abgeschieden (Abb. 22 a). Nach Zugabe von  $\text{TiO}_x$  zum Elektrolyten verlor die Schicht daraufhin die poröse Makro-Struktur (Abb. 22 b). Durch weitere Parametervariationen ist jedoch eine Einflussnahme auf die Struktur möglich.

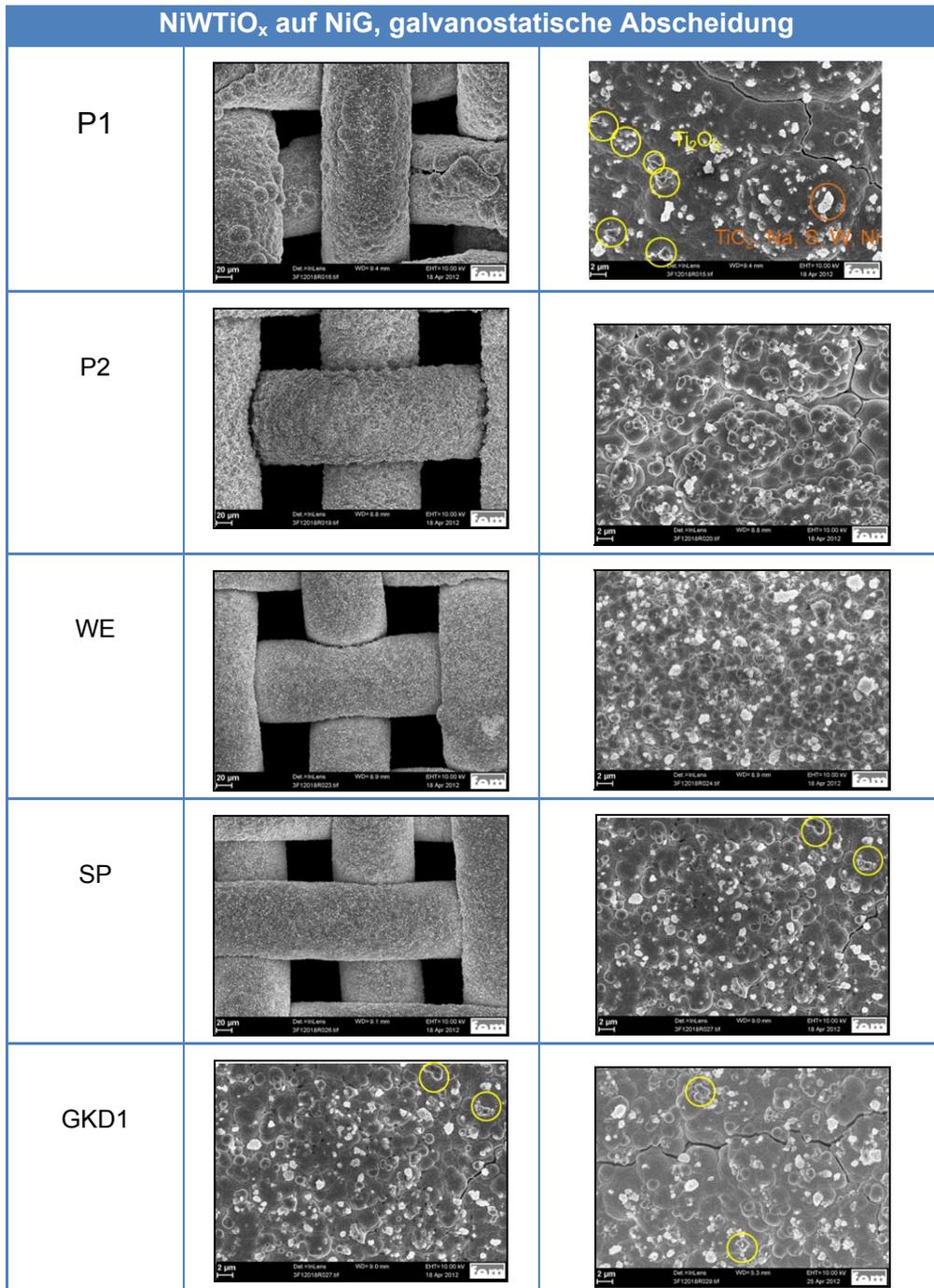


**Abb. 22:** Poröse Ni-Schicht (a); Poröse Ni-Schicht mit  $\text{TiO}_x$  (b); Elektrochemische Untersuchungen (c).

Alle Proben wurden elektrochemisch in einer klassischen Drei-Elektroden Zelle in 6 M KOH bei stationären galvanostatischen Bedingungen getestet. Als Referenzelektrode wurde bei allen Messungen die gesättigte Kalomel Elektrode verwendet. Für jede Probe wurden 5 Polarisationskurven (PK) aufgenommen. In allen Abbildungen, in denen elektrochemische Messungen gezeigt werden, wurden Kurven mit einem Mittelwert aus 5 Messungen verwendet.

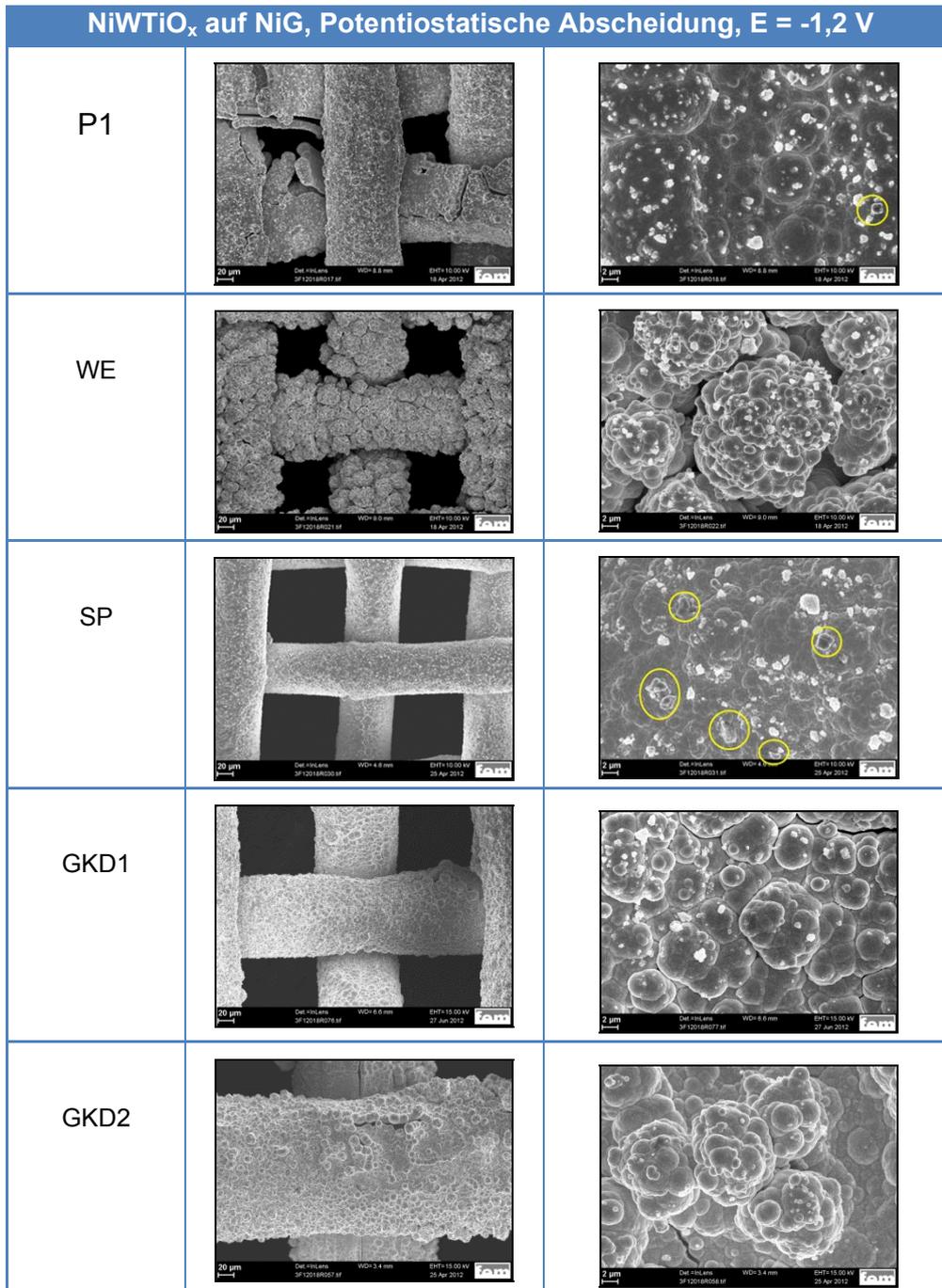
Die elektrochemischen Untersuchungen beider Schichten – Ni porös und  $\text{NiTiO}_x$  porös – zeigen bessere katalytische Eigenschaften für  $\text{NiTiO}_x$  im Vergleich mit Ni porös (Abb. 22 c). Die eindrucksvolle Wirkung der  $\text{TiO}_x$  auf die Wasserstoffentwicklung (Hydrogen Evolution Reaktion – HER) kann mit dem Mechanismus der Wasseradsorption und -Dissoziation auf  $\text{TiO}_2$  Oberflächen erklärt werden.

Aus dem  $\text{NiWTiO}_x$ -Elektrolyt ist es möglich, auf verschiedenen Substraten und mit unterschiedlichen Arbeitsparametern, Oberflächen mit differierender Struktur zu erzeugen. Die REM-Ergebnisse werden in den Tab. 10 und Tab. 11 vorgestellt.



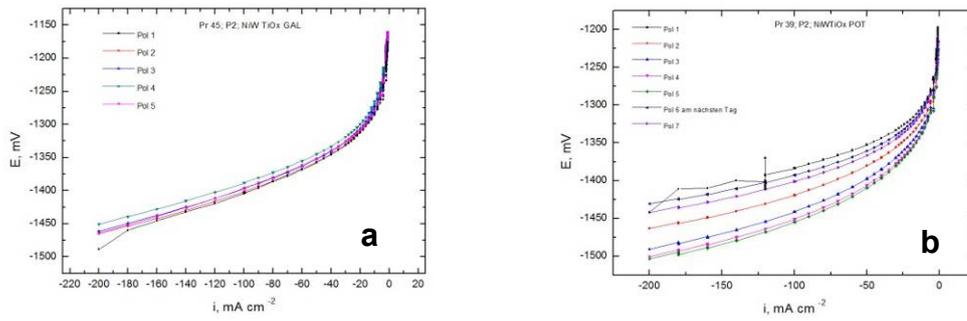
**Tab. 10: REM-Aufnahmen von der NiWTiO<sub>x</sub>-Schicht, galvanostatisch abgeschieden, auf verschiedenen NiG.**

Mit EDX wurde der Einbau von zwei TiO<sub>x</sub>-Partikeltypen bestätigt. Mit dem roten Kreis sind die TiO<sub>2</sub> markiert und mit dem gelben Kreis - die Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die TiO<sub>2</sub> sind regelmäßig auf der ganzen Oberfläche verteilt und erhöhen zusätzlich die Rauigkeit der Oberfläche. Die Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel sind relativ selten vorhanden oder fehlen bei manchen Proben. Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, dass die An- oder Abwesenheit der Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln keine große Wirkung auf die katalytischen Eigenschaften der NiWTiO<sub>x</sub> Legierung hat. Auf der Probe konnte kein TiO nachgewiesen werden.



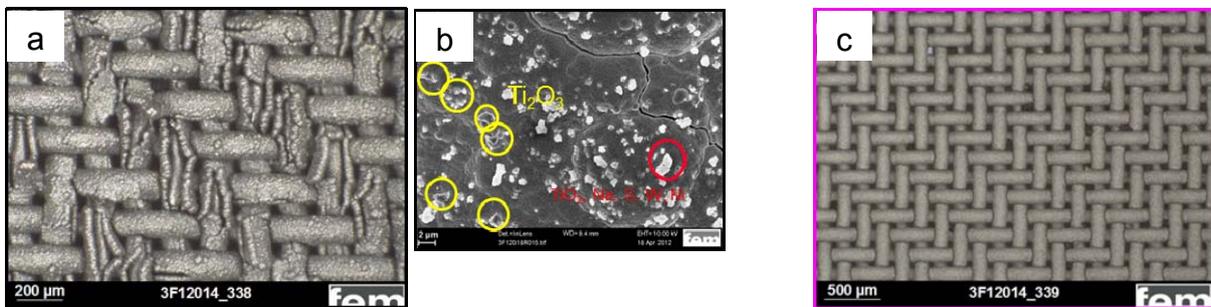
**Tab. 11: REM-Aufnahmen von der NiWTiO<sub>x</sub>-Schicht, galvanostatisch abgeschieden, auf verschiedenen NiG.**

Die elektrochemischen Tests ergaben, dass die meisten Proben stabile Eigenschaften zeigten (Abb. 23 a.). Bei einigen waren die Ergebnisse jedoch nicht eindeutig – die fünf Kurven liegen weit voneinander entfernt und die jeweils folgende war schlechter als die vorherige (Abb. 23 b). Dies bedeutet, dass sich die Schicht ändert, höchstwahrscheinlich während der Messung sogar auflöst. In solchen Fällen wurden die Proben nicht weiter untersucht.



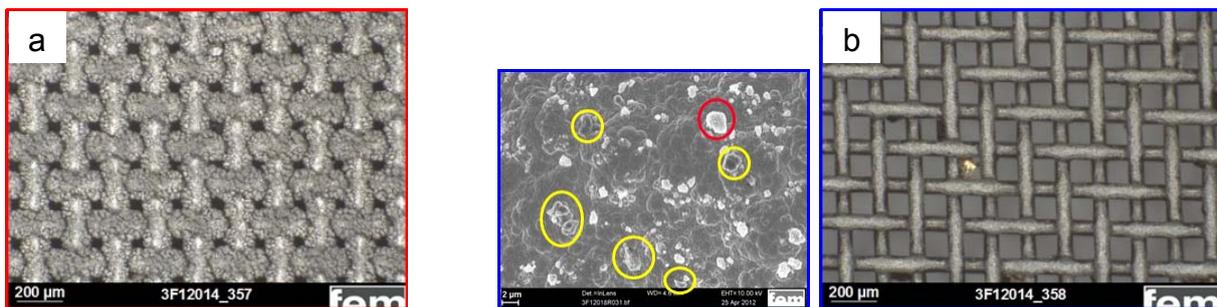
**Abb. 23: Elektrochemische Untersuchungen unterschiedlichen Proben. a) NiWTiO<sub>x</sub> auf P2, galvanostatisch abgeschieden; b) NiWTiO<sub>x</sub> auf P2, potentiostatisch abgeschieden.**

Eine raue, aufgerissene Struktur entstand bei der galvanostatischen Abscheidung mit niedrigen Stromdichten. Die Erhöhung der Stromdichte bei ansonsten gleichen Bedingungen ergab eine regelmäßige, glatte Oberfläche.



**Abb. 24: Lichtmikroskop- und REM-Bilder der NiWTiO<sub>x</sub>-Schicht, galvanostatische Abscheidung auf P1 NiG a) und b)  $i = 0,240 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  und c)  $i = 0,480 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .**

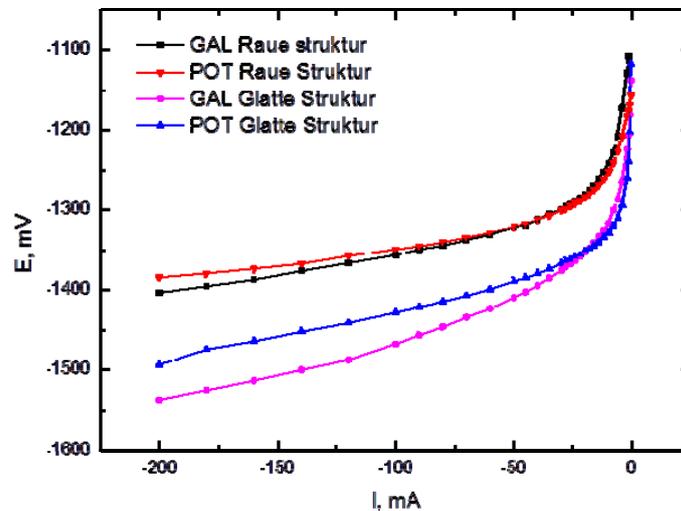
Bei der potentiostatischen Abscheidung bestimmte das Substrat die abgeschiedene Struktur. Bei gleichen Bedingungen wurde auf WE-Substraten eine raue, blumenkohlähnliche Struktur abgeschieden und auf Spörl-Material eine dünne, glatte Schicht. Die beiden TiO<sub>x</sub>-Typen sind wieder vorhanden (Abb. 25).



**Abb. 25: Lichtmikroskop- und REM-Bilder der NiWTiO<sub>x</sub>-Schicht, potentiostatische Abscheidung bei  $E = -1,2 \text{ V}$  auf zwei Substrate – a) WE und b) SP.**

Der Vergleich der Polarisationskurven der in Abb. 24 und Abb. 25 gezeigten Proben ergab, dass die galvanostatisch abgeschiedene, aufgerissene Struktur (schwarze Kurve) und die potentiostatisch abgeschiedene, knospige Struktur (rote Kurve) fast zur gleichen H<sub>2</sub>-Überspannung führen (Abb. 26). Die katalytischen Eigenschaften der

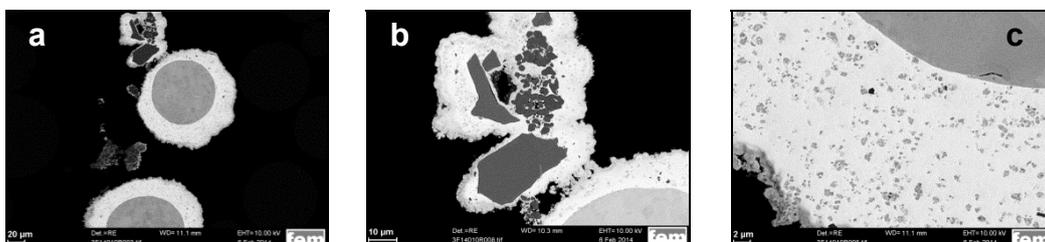
glatten Schichten im Vergleich zu den rauen Oberflächen sind bei gleicher geometrischen Fläche des Substrates um mehr als 100 mV geringer.



**Abb. 26:** Polarisationskurven von NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung auf: P1 NiG galvanostatisch abgeschieden mit  $i = 0,240 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , raue Struktur – schwarze Kurve; WE-Substrat, potentiostatische Abscheidung bei  $E = -1,2 \text{ V}$ , knospige Struktur – rote Kurve; P1 NiG, galvanostatisch abgeschieden mit  $i = 0,480 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , glatte Struktur – blaue Kurve; SP-Substrat, potentiostatische Abscheidung bei  $E = -1,2 \text{ V}$ , glatte Struktur – magenta Kurve.

Es wurde eindeutig festgestellt, dass die katalytische Aktivität der Schicht von der Struktur bestimmt wird; die raue Morphologie beschleunigt die Wasserstoffentwicklung.

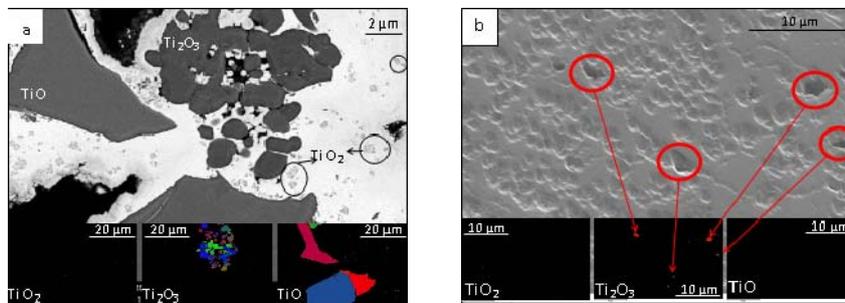
Um eine genaue Aussage zu machen, welche TiO<sub>x</sub> wirklich in der Schicht eingebaut sind, wurden Electron Backscatter Diffraction Measurements (EBSD) durchgeführt. Zuerst wurden die reinen TiO<sub>x</sub> Pulver untersucht. TiO und Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnten identifiziert werden und s.g. ‚maps‘ konnten erzeugt werden. Wegen der feinkristallinen Struktur (5 nm Kristallitgröße im Pulver) kam von TiO<sub>2</sub> kein Signal von der EBDS Messung und die ‚map‘ blieb folglich schwarz. Zwei verschiedene Stellen wurden untersucht – zum einen Bereiche zwischen den Drähten und zum anderen die Schicht auf den Drähten (Abb. 27).



**Abb. 27:** EBSD Messungen. a) REM-Aufnahme im großen Maßstab von dem Schliff; b) zwischen den Drähten festgeklammerten TiO<sub>x</sub> Partikeln, umgewickelt mit NiWTiO<sub>x</sub> Schicht; c) NiWTiO<sub>x</sub> Schicht, abgeschieden um den Draht des Gewebes.

Es wurde festgestellt, dass zwischen den Drähten alle drei Oxide abgeschieden wurden. TiO kann man nur in Form von großen Kristalliten (20 μm) und nur in

solchen Bereichen finden.  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  konnten identifiziert werden – an der Stelle bilden diese Oxide ein ganzes Konglomerat (Abb. 28 a.). Wie schon von der Untersuchung des reines Pulvers festgestellt wurde, konnte  $\text{TiO}_2$  mit der EBSD-Messung nicht identifiziert werden. Die grauen Positionen im REM-Bild können indirekt für dieses Oxid gehalten werden. (Abb. 28 a.)



**Abb. 28: EBSD Messungen von a) Stelle zwischen den Drähten; b)  $\text{NiWTiO}_x$ -Schicht.**

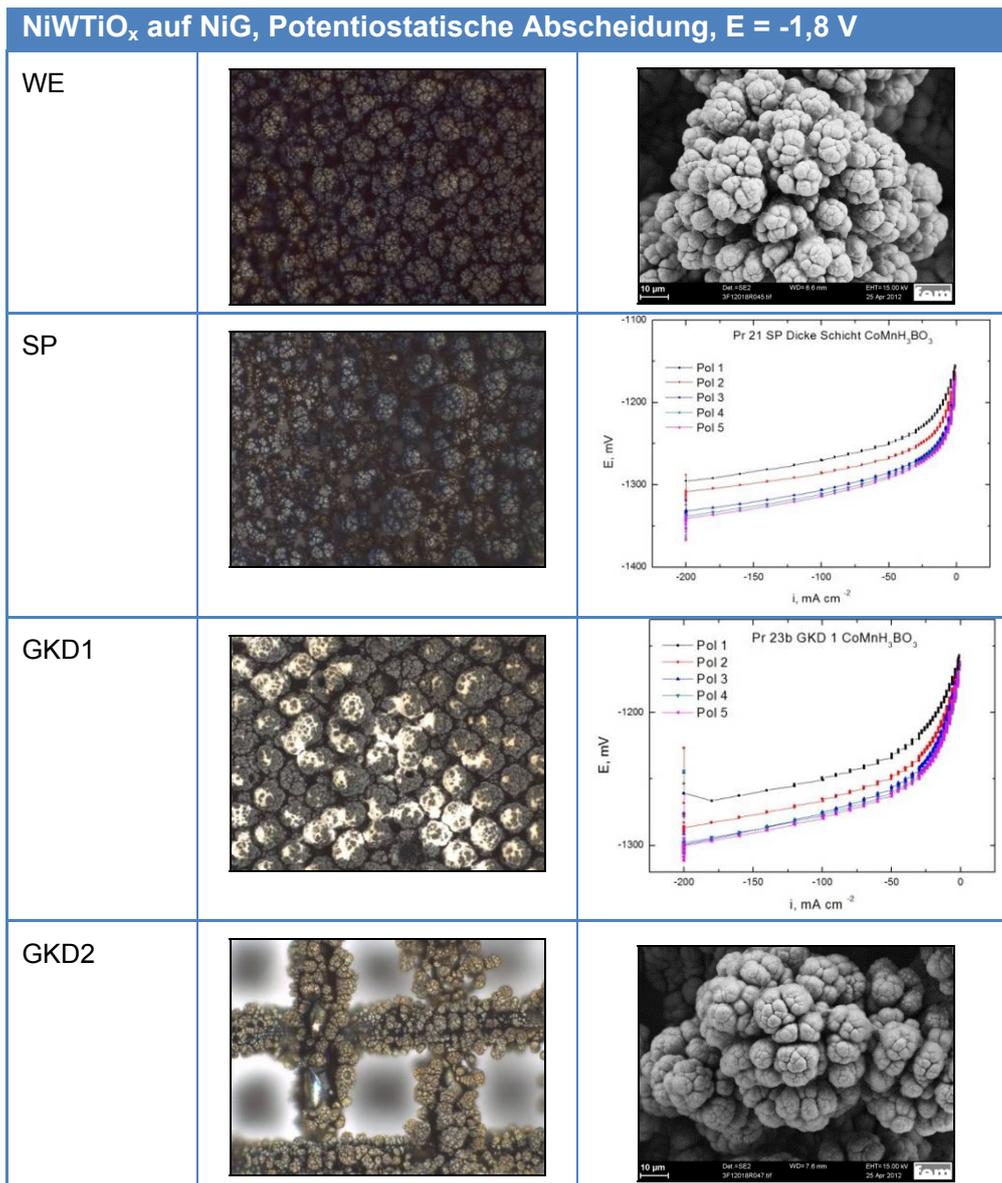
Abb. 28 b. zeigt die untersuchte  $\text{NiWTiO}_x$ -Schicht.  $\text{TiO}$  konnte in der Probe nicht gefunden werden (die ‚map‘ blieb schwarz), weil die Partikel zu groß für die Mitabscheidung in der Legierung sind. Nur einzelne  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  Partikel konnten in der Probe gefunden werden. Die mehreren grauen Positionen im REM-Bild können laut unseren früheren EDX-Untersuchungen indirekt für  $\text{TiO}_2$  gehalten werden. So wurde unsere frühere Aussage bestätigt, dass in dieser Legierung bei diesen Bedingungen hauptsächlich  $\text{TiO}_2$ , wenig  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und kaum  $\text{TiO}$  in der Schicht mitabgeschieden wurden.

Es wurde die Abscheidung der  $\text{CoNiMoW}$  Legierung auf  $\text{NiG}$  getestet. Keine regelmäßige reproduzierbare Schicht konnte auf diesem Substrat abgeschieden werden.

Es wurde die potentiostatische Abscheidung der  $\text{CoMn}$  Legierung getestet. Es war möglich, reproduzierbar eine dicke Schicht zu bekommen, die ganz schwarz und reich an Dendriten, Poren, Rinnen und Sphären ist. Diese besitzt eine gut entwickelte Oberfläche, die viele aktive Zentren für die Wasserstoffentwicklung anbietet.

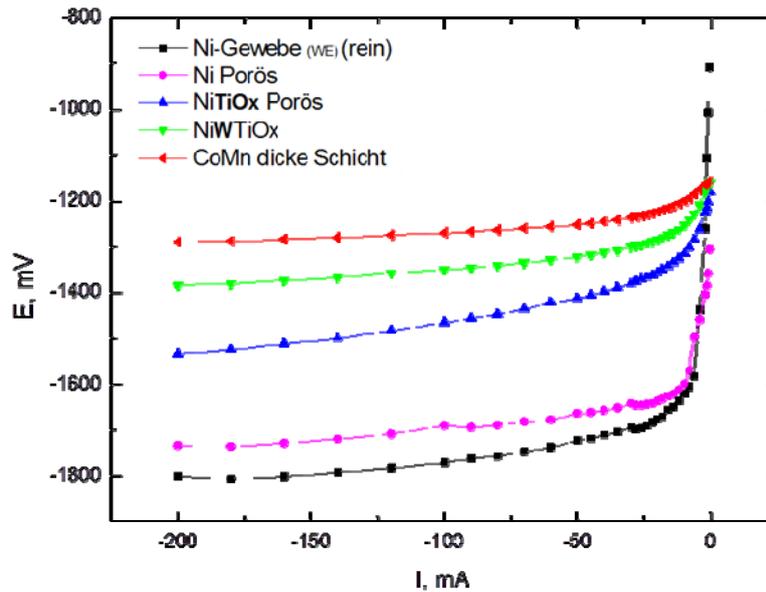
Der Anfangs pH-Wert des Elektrolyten ist 3,6 und steigt während der Abscheidung bis pH 5,7 an. Beim höheren Anfangs pH-Werten bildet sich auf der Schicht ein leicht rosafarbener Beleg, der vermutlich aus  $\text{Co(OH)}_2$  oder eine Mischung aus  $\text{Co(OH)}_2$  und  $\text{Co(OH)}_3$  besteht (Tab. 12 GKD1 Aufnahme). Diese Schicht ist leichtlöslich in  $\text{KOH}$  und hat keine weitere Wirkung auf den Elektrolyseprozess und die Wasserstoffentwicklung.

Die elektrochemischen Tests zeigen, dass nach der ersten Messung, bei der sich vermutlich eine dünne Oxidschicht auflöst, die Werte stabil bleiben.



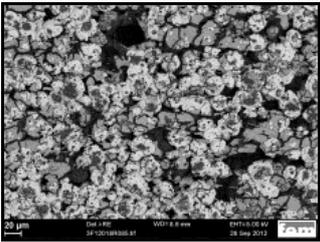
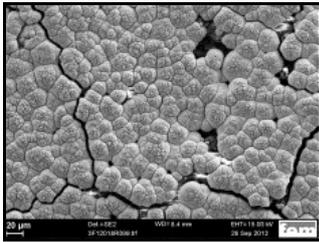
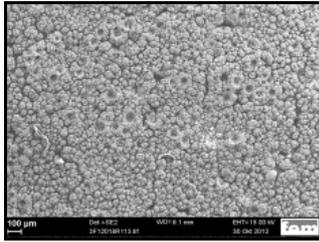
**Tab. 12: Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen von der CoMn-Schicht, potentiostatisch abgeschieden, auf verschiedenen NiG.**

Die Wirkung der verschiedenen Elektrolytkomponenten auf die katalytischen Eigenschaften der Kathode ist in Abb. 29 dargestellt. Die schwarze Kurve präsentiert die Eigenschaften des unbeschichteten NiG WE. Eine poröse Ni-Schicht reduziert die Hemmung der H<sub>2</sub>-Entwicklung um ca. 100 mV (Magenta Kurve). Die Wirkung der TiO<sub>x</sub> Partikeln ist deutlich, denn deren Zugabe erhöht die katalytische Leistung um weitere 200 mV, obwohl die Struktur geglättet wird (blaue Kurve). Der NiWTiO<sub>x</sub> Elektrolyt und die knospige Struktur beschleunigen die H<sub>2</sub>-Entwicklung um weitere 100 mV (grüne Kurve). Die dichte CoMn Schicht (rote Kurve) verbessert die katalytischen Eigenschaften der Kathode im Vergleich mit dem unbeschichteten Ni-Gewebe um ca. 500 mV.



**Abb. 29: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf NiG:** P1 NiG reines Substrat – schwarze Kurve; GKD2, galvanostatisch abgeschiedene poröse Ni-Schicht,  $I = 2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  – magenta Kurve; GKD2, galvanostatisch abgeschiedene poröse Ni-Schicht + TiOx,  $I = 2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  – blaue Kurve; WE, NiWTiOx-Legierung, potentiostatische Abscheidung,  $E = -1,2 \text{ V}$ , knospige Struktur – grüne Kurve; GKD1, CoMn, potentiostatische Abscheidung,  $E = -1,8 \text{ V}$  – rote Kurve.

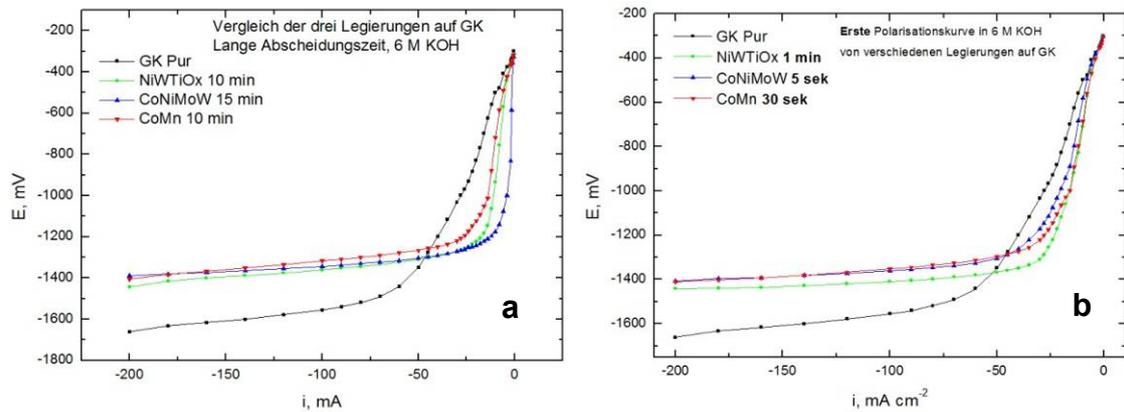
Das nächste getestete Substrat war die Gasdiffusionselektrode (GDE). Es wurden Schichten aus allen drei Elektrolyten erfolgreich abgeschieden (Tab. 13). Die Schichten besitzen die charakteristischen Eigenschaften der Legierungen – CoMn hat Poren, Dendriten und Risse, NiWTiOx ist reich an TiOx, CoNiMoW ist reich an Rissen und hat die in der Literatur beschriebene Struktur.

Galvanische Abscheidung auf Gasdiffusion Elektrode		
NiWTiO <sub>x</sub>	CoNiMoW	CoMn
		
$I = 1,28 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 10 min	$I = 0,27 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 15 min	$E = -1,8 \text{ V}$ 10 min

**Tab. 13: REM-Aufnahmen von der NiWTiO<sub>x</sub>-, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf GK Substrat.**

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigten (Abb. 30 a.), dass eine dichte Schicht die katalytischen Eigenschaften der GDE verschlechtert. Die Ursache liegt im Prinzip der GDE – das sind Elektroden, in denen sowohl hydrophile als auch hydrophobe Bereiche zur Verfügung stehen. Eine wichtige Voraussetzung für den Betrieb von Gasdiffusionselektroden ist, dass sowohl die flüssige als auch die

gasförmige Phase gleichzeitig im Porensystem der Elektroden vorliegen können. Wenn wir diese Elektrode mit einer kontinuierlichen Schicht bedecken, wird der Zugang der diffundierenden Gase und der Flüssigkeit zu den geeigneten Stellen verzögert und somit wird der Prozess (hauptsächlich bei niedrigen Stromdichten) inhibiert.



**Abb. 30: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf GK:** GK reines Substrat – schwarze Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve; CoMn– rote Kurve; CoNiMoW – blaue Kurve. a) Dicke Schicht; b) Beschichtung von Körner der GDE.

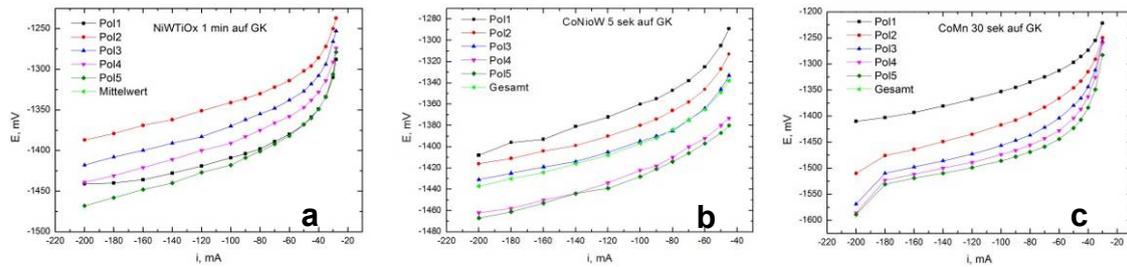
Deswegen haben wir nur die einzelnen Partikel dieser GDE mit unseren Katalysatoren beschichtet (Tab. 14).

Galvanische Abscheidung auf Gasdiffusion Elektrode		
NiWTiO <sub>x</sub>	CoNiMoW	CoMn
$I = 1,28 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 1 min	$I = 0,27 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 5 sek	$E = -1,8 \text{ V}$ 30 sek

**Tab. 14: REM-Aufnahmen von der NiWTiO<sub>x</sub>-, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf GK Substrat.**

Die elektrochemischen Tests ergaben eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften bei den niedrigeren Stromdichten. (Abb. 30 b).

Es wurde festgestellt, dass sich die katalytischen Eigenschaften der Elektrode nach jeder Polarisationskurve für alle 3 Legierungen verschlechtern. Wobei für CoNiMoW nach der dritter Messung die Werte stabil bleiben, bei NiWTiO<sub>x</sub> und CoMn ist jedes Ergebnis schlechter als das vorherige (Abb. 31).



**Abb. 31: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf GK:** a) NiWTiO<sub>x</sub>; b) CoNiMoW; c) CoMn; Erste Polarisationsmessung – schwarze Kurve; Zweite – rote Kurve; Dritte – blaue Kurve; Vierte – magenta Kurve; Fünfte – grüne Kurve.

Die REM-Untersuchungen zeigten, dass sich nach den Polarisationsmessungen die NiWTiO<sub>x</sub>- und CoMn-Schicht teilweise auflösen. Außerdem wurden die Körner der GDE mit einer weißer Fluorschicht (mit EDX bestätigt) bedeckt. Das bedeutet, dass sich bei diesen Bedingungen das Teflon vom Substrat ablöst, den hydrophoben Teil der GDE verlässt und die Körner bedeckt. So wurden die katalytischen Eigenschaften der Elektrode inhibiert. Die CoNiMoW-Legierung löst sich nicht auf, nur während der ersten drei Messungen bedeckt das Teflon teilweise die einzelnen Körner (Tab. 15) – deswegen bleiben die Werte für die HER auch nach dem Ende dieses Prozess stabil (Abb. 31 b).

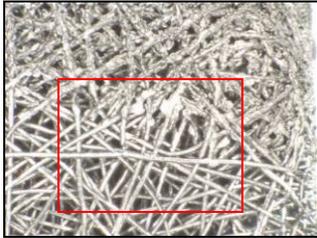
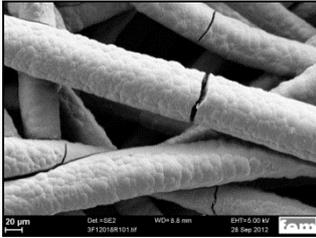
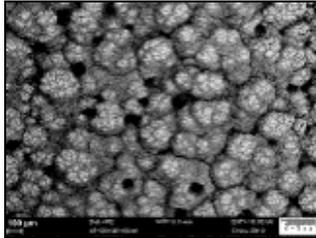


**Tab. 15: REM-Aufnahmen von der NiWTiO<sub>x</sub>-, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf GK Substrat nach 5 PK.**

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden CoMn und NiWTiO<sub>x</sub> auf GK nicht weiter untersucht.

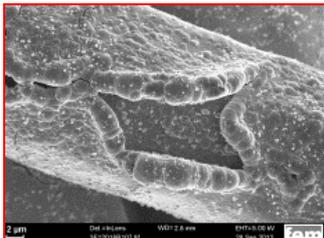
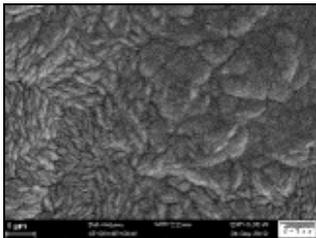
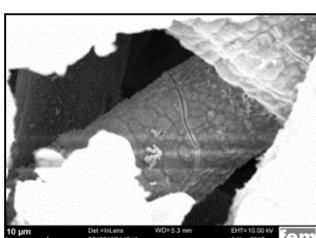
Das nächste untersuchte Substrat war das Stahlvlies (VS). Es wurde festgestellt, dass die Kontaktierung eine sehr wichtige Rolle sowohl für die Abscheidung als auch für die elektrochemischen Untersuchungen spielt. Bei diesem Substrat ist es schwierig einen guten stabilen Kontakt zwischen allen Fasern zu bekommen. Auch ein Zusammenpressen der Proben vor der Messung beeinflusste kaum die Kontaktierung. Die Proben konnten beschichtet werden, dies gelang jedoch nicht immer gleichmäßig (Tab. 16). Die Fasern im roten Viereck seien so aus als ob sie unbeschichtet wären. Das kann passieren, wenn während der Abscheidung an der Stelle die Fasern nicht (oder schlecht) in Berührung miteinander kommen. So wird dort kein (oder niedriger) Strom fließen, die Beschichtung wird fehlen oder dünner

bleiben. Um noch bessere Ergebnisse zu erhalten, müssen geeignete Halter für die Abscheidung und für die elektrochemischen Messungen entwickelt werden. Trotz diesen Schwierigkeiten ist dieses Substrat unser Favorit – es ist billig, leicht zu behandeln und zeigt ausgezeichnetes Verhalten in KOH. Aus allen drei Lösungen konnte genug Katalysatormaterial auf dem Substrat abgeschieden werden (Tab. 17).

Galvanische Abscheidung auf VS		
NiWTiO <sub>x</sub>	CoNiMoW	CoMn
		
I = 1,2 A 10 min	I = 1,2 A 15 min	E = -1,8 V 10 min

Tab. 16: Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen von der NiWTiO<sub>x</sub>-, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf VS Substrat.

Detaillierte REM-Untersuchungen zeigten, dass es im Bereich des roten Vierecks doch eine Beschichtung gibt, obwohl diese Schicht nicht so dick und teilweise aufgeplatzt ist. Wie schon oben diskutiert, wird erwartet, dass die raue Morphologie die Eigenschaften der Probe sogar verbessert. Die TiO<sub>2</sub> sind regelmäßig auf der ganzen Oberfläche verteilt, auch auf den Fasern im Probeninnern (Tab. 17).

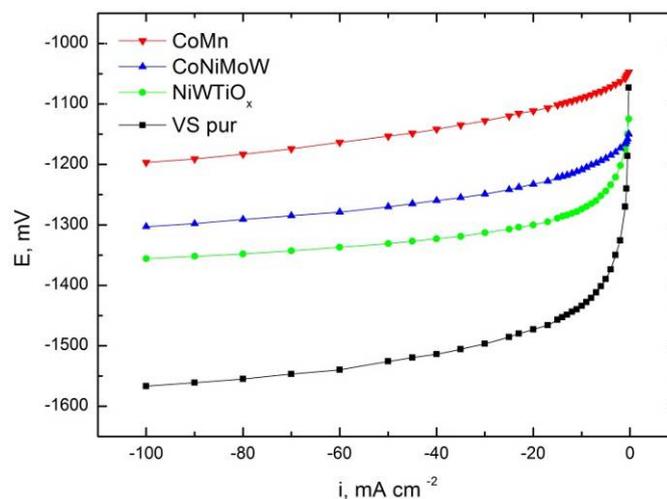
Galvanische Abscheidung auf VS		
NiWTiO <sub>x</sub>	CoNiMoW	CoMn
		

Tab. 17: Detaillierte REM-Aufnahmen von der NiWTiO<sub>x</sub>-, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf VS Substrat.

Die CoNiMoW-Legierung bildet eine kontinuierliche Schicht auf VS (Tab. 16). Da diese Legierung (laut Literatur) sehr hohe innere Spannungen besitzt, bilden sich viele Risse. Einerseits so wird die katalytisch aktive Oberfläche erweitert, andererseits ist es möglich, dass das Substratmaterial negative Wirkung auf den Eigenschaften der Probe haben könnte. Die REM-Aufnahmen mit größerer Auflösung zeigen, dass an den meisten Stellen entlang den Fasern auch eine feine nadelförmige Struktur

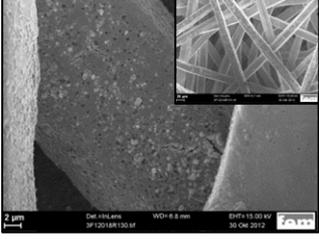
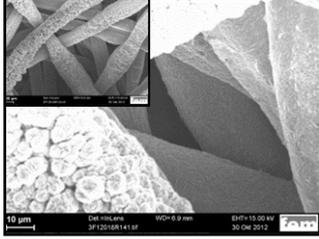
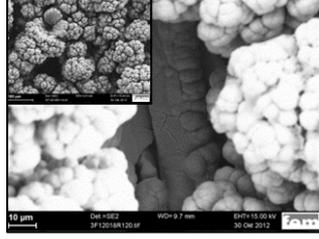
entsteht, die aus der Literatur bekannt ist, und die zusätzlich die katalytisch aktive Oberfläche erhöht (Tab. 17).

Aus dem CoMn-Elektrolyten wurde eine die für diese Legierung typische Schicht abgeschieden – reich an Dendriten, Poren, Rissen und Knubbel. (Tab. 16). Die Fasern in dem Probeninneren sind auch regelmäßig beschichtet (Tab. 17). Die Polarisationskurven in Abb. 32 zeigen die verbesserten katalytischen Eigenschaften der beschichteten Proben im Vergleich mit dem reinen Substrat. Die NiWTiO<sub>x</sub> Schicht reduziert die Hemmungen der H<sub>2</sub>-Entwicklung um 200 mV im Vergleich zu dem reinen VS; die CoNiMoW um weiteren 50 mV. Die beste Wirkung hat die CoMn Legierung – Stahlvlies, beschichtet mit dieser rauen Schicht, hat um fast 400 mV bessere katalytische Eigenschaften als das pure Substrat (Abb. 32).



**Abb. 32: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf VS:** VS reines Substrat – schwarze Kurve; CoMn – rote Kurve; CoNiMoW – blaue Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve.

Untersucht wurde auch das Substrat Stahlvlies VB. Interessant an dem Substrat ist, dass eine Probenseite aus Stahlgewebe, die andere aus Stahlvlies besteht (Tab. 4). Die Ergebnisse von Schichtstruktur, REM-Untersuchungen und elektrochemischen Eigenschaften waren ebenso reproduzierbar wie die auf VS. Die typischen Strukturen für die drei Legierungen wurden gebildet, die Fasern im Probeninneren wurden beschichtet (Tab. 18). Die besten katalytischen Eigenschaften besaß die CoMn-Schicht. CoNiMoW und NiWTiO<sub>x</sub> zeigten ähnliche Hemmungen für die HER (Abb. 33). Da dieses Substratmaterial viel teurer ist, als VS, wurde es nicht mehr verwendet.

Galvanische Abscheidung auf VB		
NiWTiO <sub>x</sub>	CoNiMoW	CoMn
		
I = 1,2 A 10 min	I = 1,2 A 15 min	E = -1,8 V 10 min

Tab. 18: Detaillierte REM-Aufnahmen von der NiWTiO<sub>x</sub>-, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf VB Substrat. Die Einfügungen sind in kleinerem Maßstab.

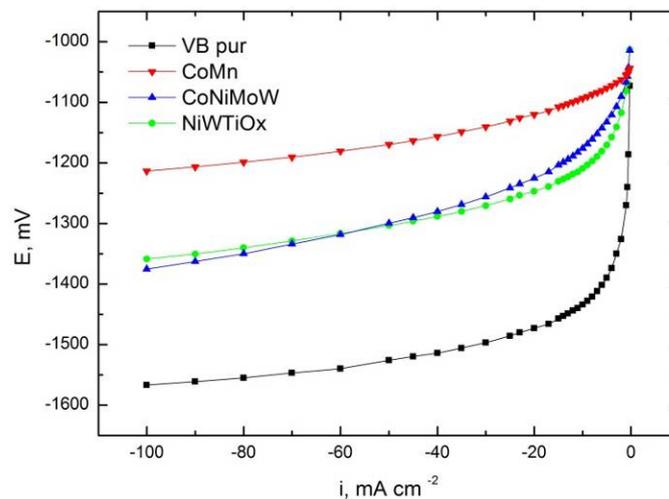
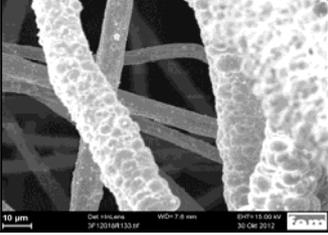
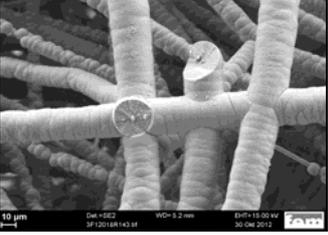


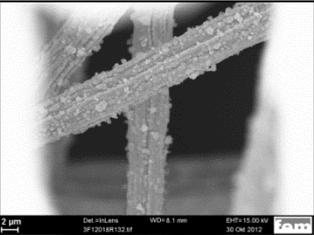
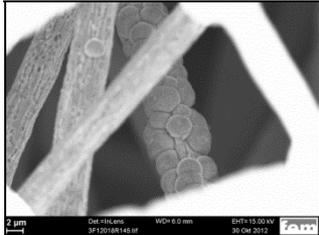
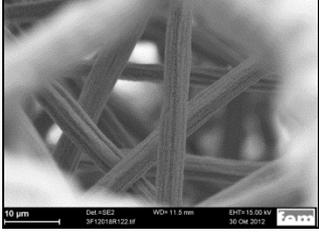
Abb. 33: Polarisationkurven verschiedener Legierungen auf VB: VB reines Substrat – schwarze Kurve; CoMn – rote Kurve; CoNiMoW – blaue Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve.

Als nächstes wurde Stahl Textilien (WB) getestet. Für das Präparieren der größeren Proben (5 x 5 cm<sup>2</sup>) wurde ein Halter konstruiert, da während der Abscheidung sehr viel Wasserstoff entwickelt wurde, der die Substratfasern auseinander gebracht hat, die Probe auf der Elektrolytoberfläche trieb und eine vernünftige Beschichtung nicht möglich war. Mit dem Halter konnten aus allen drei Elektrolyten Schichten mit der für die entsprechenden Legierungen typischen Strukturen abgeschieden werden (Tab. 19).

Galvanische Abscheidung auf WB		
NiWTiO <sub>x</sub>	CoNiMoW	CoMn
		
I = 1,2 A 10 min	I = 1,2 A 15 min	E = -1,8 V 10 min

Tab. 19: REM-Aufnahmen von der NiWTiO<sub>x</sub>-, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf WB Substrat.

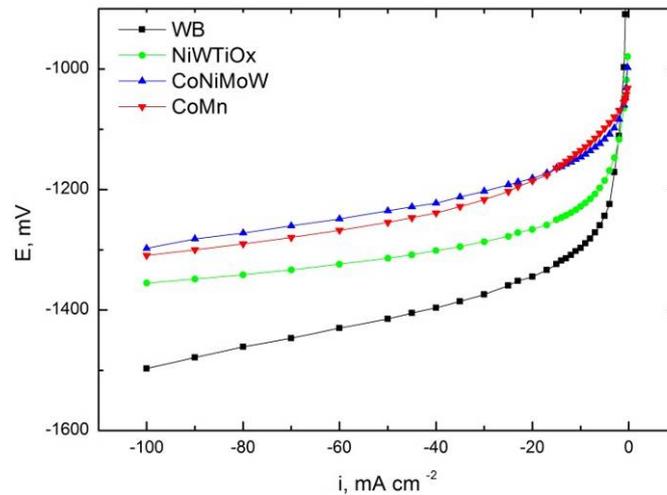
Detaillierte REM-Untersuchungen ergaben, dass es nur von der NiWTiO<sub>x</sub> Legierung möglich ist, die innen liegenden Fasern der Probe zu beschichten (Tab. 20). Die TiO<sub>2</sub> sind vorhanden und regelmäßig auf der Probenoberfläche verteilt.

Galvanische Abscheidung auf WB		
NiWTiO <sub>x</sub>	CoNiMoW	CoMn
		
I = 1,2 A 10 min	I = 1,2 A 15 min	E = -1,8 V 10 min

Tab. 20: Detaillierte REM-Aufnahmen von der NiWTiO<sub>x</sub>-, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf WB Substrat.

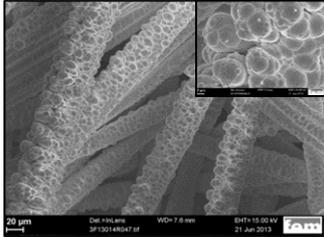
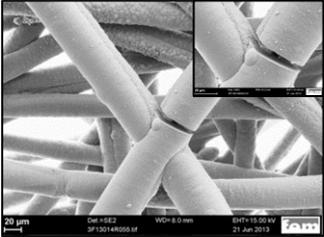
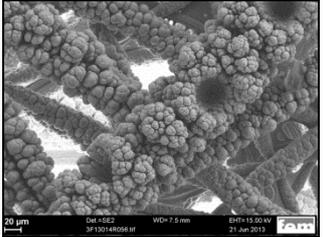
Die CoNiMoW Beschichtung bedeckt fast alle Fasern im Probeninneren (Tab. 20). Dort konnten auch Bereiche mit knospiger Struktur erkannt werden. Dies führt zu einer erweiterten aktiven Oberfläche und zu einer beschleunigten Wasserstoffentwicklung.

Mit CoMn war es möglich, nur die Fasern zu beschichten, die an der Oberfläche der Probe waren (Tab. 20). Das erklärt die schlechten Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen – weil nicht alle Fasern mit CoMn bedeckt sind, wurde durch die großen Bereiche unbeschichteten Substratmaterials die positive Wirkung dieser Legierung vermindert. Deshalb liegt die Polarisationskurve von CoMn unten der von CoNiMoW. Die NiWTiO<sub>x</sub> Schicht liegt -wie bisher immer- an der dritten Stelle (Abb. 34) mit einem Potentialwert von -1350 mV bei 100 mA·cm<sup>-2</sup>.



**Abb. 34: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf WB:** WB reines Substrat – schwarze Kurve; CoMn – rote Kurve; CoNiMoW – blaue Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve.

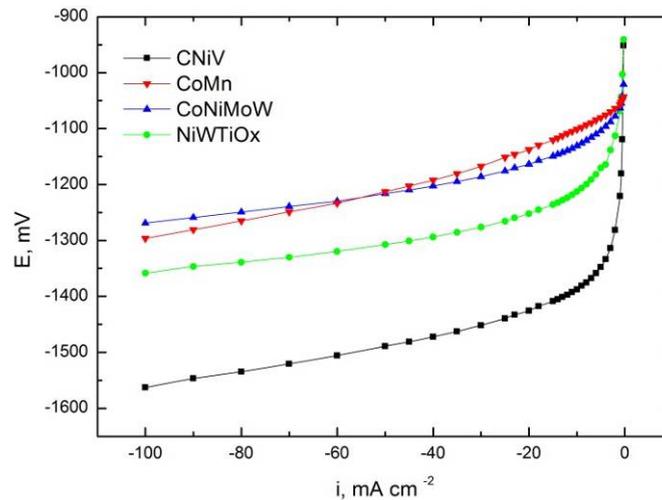
Auf mit Nickel beschichteten Kohlenstoff-Vlies (CNiV) wurden Schichten aus allen drei Elektrolyten erfolgreich abgeschieden (Tab. 21).

Galvanische Abscheidung auf CNiV		
NiWTiO <sub>x</sub>	CoNiMoW	CoMn
		
I = 1,2 A 10 min	I = 1,2 A 15 min	E = -1,8 V 10 min

**Tab. 21: REM-Aufnahmen von der NiWTiO<sub>x</sub>-, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf CNiV Substrat. Die Einfügungen sind in größerem Maßstab.**

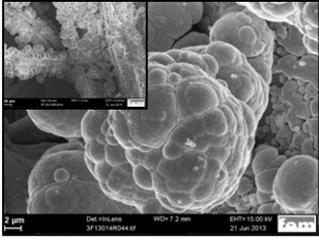
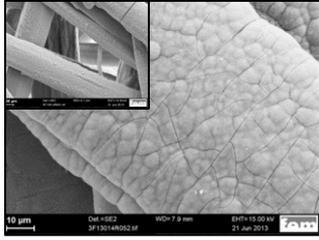
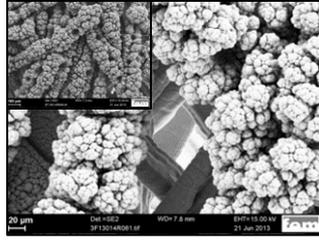
Bei NiWTiO<sub>x</sub> sind TiO<sub>2</sub> vorhanden, CoNiMoW hat wegen der höheren inneren Spannungen Risse, die CoMn-Schicht besteht aus Trichter, Dendriten und Poren. Die Schichtdicke von CoNiMoW kann aus dem kleinen, eingefügten Bild mit höherer Vergrößerung abgelesen werden – sie ist 22,1 μm.

Obwohl alle Schichten die charakteristischen Strukturen aufweisen, zeigten die elektrochemischen Tests, dass CoMn und CoNiMoW Legierungen auf CNiV ähnliche katalytische Eigenschaften besitzen. Weil die galvanostatische Abscheidung mit einfacher technischer Ausstattung durchzuführen ist, ist in diesem Fall die CoNiMoW Legierung der CoMn Schicht vorzuziehen. Die NiWTiO<sub>x</sub> Schicht ist an dritter Stelle zu nennen (Abb. 35) mit einem konstanten Potentialwert von -1350 mV bei 100 mAcm<sup>-2</sup>.



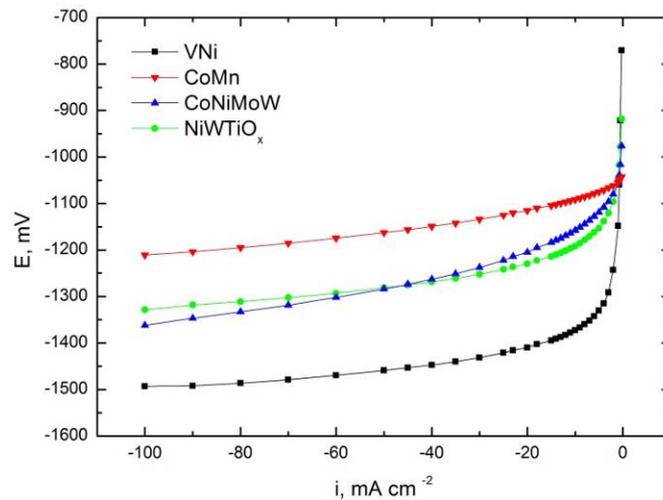
**Abb. 35: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf CNiV:** CNiV reines Substrat – schwarze Kurve; CoMn – rote Kurve; CoNiMoW – blaue Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve.

In einem alkalischen Elektrolyseur werden meistens Ni-Anoden verwendet. Deswegen haben wir auch ein speziell für uns von Firma Bekaert angefertigtes Ni-Vlies (VNi) getestet. Das Substratmaterial war nicht überall gleichmäßig dicht, der Kontakt zwischen den Fasern war schlechter als beim VS und der Preis ist im Vergleich zu VS um Faktor 4 höher.

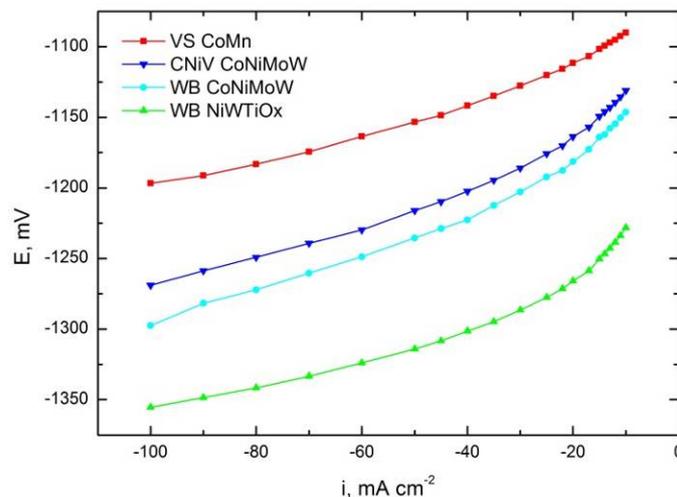
Galvanische Abscheidung auf VNi		
NiWTiO <sub>x</sub>	CoNiMoW	CoMn
		
I = 1,2 A 10 min	I = 1,2 A 15 min	E = -1,8 V 10 min

**Tab. 22: Detaillierte REM-Aufnahmen von der NiWTiO<sub>x</sub>-, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf VNi Substrat. Die Einfügungen sind in kleinerem Maßstab.**

Mit allen drei Elektrolyten war es möglich, auf diesem Substrat regelmäßige Schichten mit typischen Strukturen zu erzeugen (Tab. 22). Auf den eingefügten Bildern kann man deutlich sehen, dass die Substratdichte schlechter ist als mit VS als Substrat. Die elektrochemischen Untersuchungen ergaben, dass die CoMn Legierung wieder am besten die Hemmungen der Wasserstoffentwicklung reduziert – um 300 mV im Vergleich zu dem reinen VNi (Abb. 36).



**Abb. 36: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf VNi:** VNi reines Substrat – schwarze Kurve; CoMn – rote Kurve; CoNiMoW – blaue Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve.



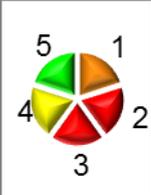
**Abb. 37: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf verschiedenen Substraten:** CoMn auf VS – rote Kurve; CoNiMoW auf CNiV – blaue Kurve; CoNiMoW auf WB – cyan Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve.

Nach dem Vergleich aller Ergebnisse wurde festgestellt, dass die besten katalytischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und bei relativ niedrigen Stromdichten die Kombination VS+CoMn besitzt. Auf dem zweiten Platz ist die CoNiMoW Schicht auf CNiV oder auf WB. An dritter Stelle ist die NiWTiO<sub>x</sub> Legierung auf VNi. Außerdem sind die Potentialwerte für CoMn unabhängig vom Substratmaterial – für VS, VB und VNi bei 100 mAcm<sup>-2</sup> ist das Potential fast konstant – ca. -1200 mV. Unserer Meinung nach können wir die Kombination VS-CoMn für Anwendung als Elektroden in Elektrolyseuren, die bei nicht sehr hohen Stromdichten und bei Raumtemperatur arbeiten müssen, weiterempfehlen, weil sie preiswerter (Substratmaterial) und katalytisch effektiver (Katalysatorschicht) im Vergleich mit den anderen untersuchten Systemen ist.

Als zweite Option für Industrieanwendung können die beiden anderen Legierungen – NiWTiO<sub>x</sub> und CoNiMoW- verwendet werden. Die Wasserstoffpolarisation für NiWTiO<sub>x</sub> ist auch kaum vom Substratmaterial abhängig und bleibt konstant mit E= -1350 mV

(bei  $100 \text{ mAcm}^{-2}$ ). Da dieser Elektrolyt leichter zu handhaben ist, ist er CoNiMoW für weitere Untersuchungen vorzuziehen.

In der Tab. 23 ist eine Übersicht der Kombinationen Substrat-Legierung dargestellt. Es werden die Arbeitsbedingungen, die Preise von Substrat und Elektrolyt, die Arbeitsbedingungen und die mechanischen und katalytischen Eigenschaften der Legierungen berücksichtigt.

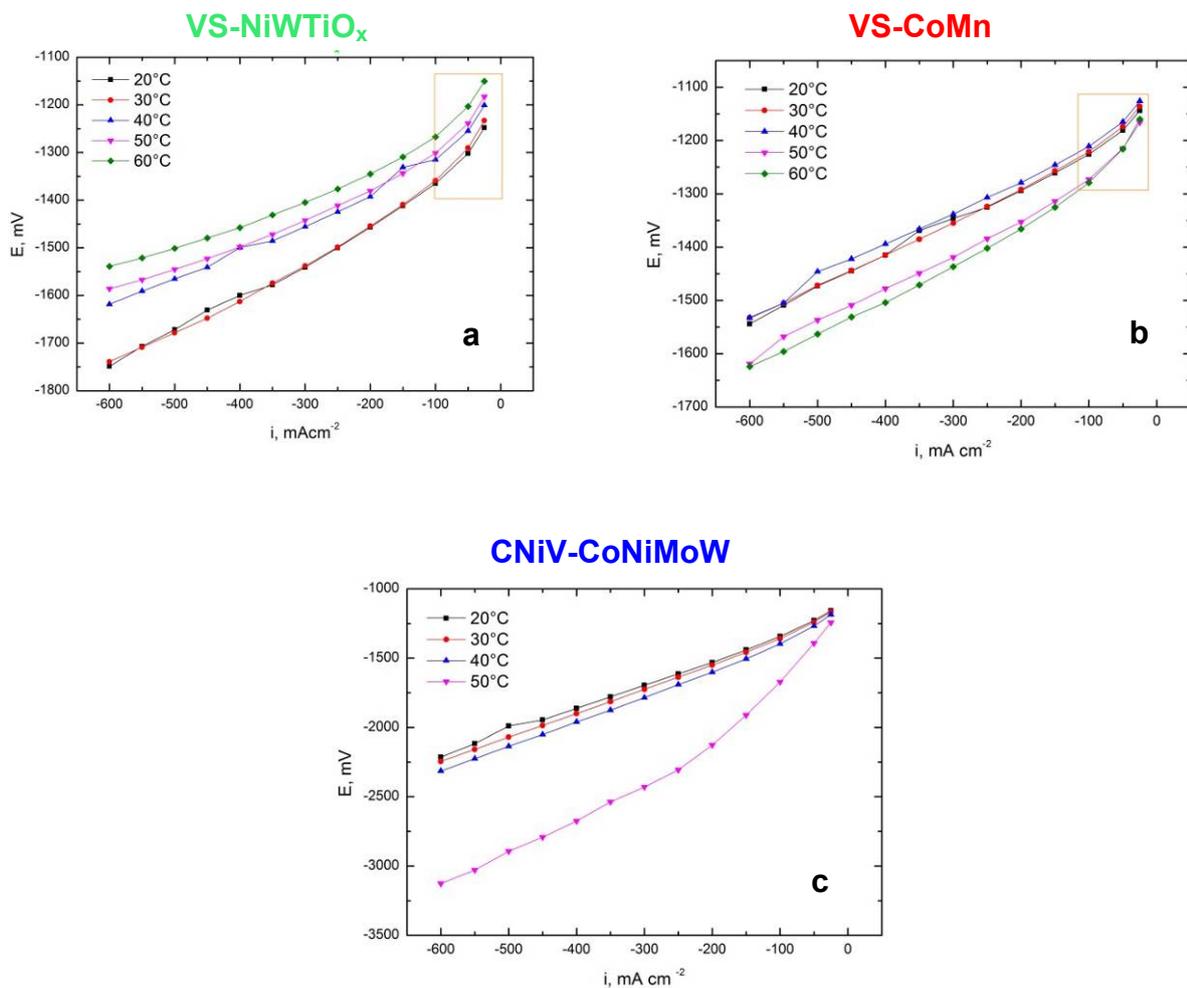
Ampeldiagramm der Kombinationen Substrat-Legierung							
	NiG	GK	VS	VB	VNi	WB	CNiV
CoMn							
CoNiMoW							
NiWTiO <sub>x</sub>							

**Tab. 23: Ampeldiagramm der Kombinationen Substrat-Legierung. Sehr gut** ; **befriedigend** ; **Schlecht** ; **Sehr schlecht** . 1. Substratpreis; 2. Elektrolyt (Arbeitsbedingungen); 3. Abscheidungsparameter; 4. Haftung; 5. Katalytische Eigenschaften.

Die bisherigen Ergebnisse für die katalytische Aktivität der verschiedenen Kombinationen Substrat/Material wurden bei  $20^\circ\text{C}$  und bis  $100 \text{ mAcm}^{-2}$  durchgeführt. Ein alkalischer Elektrolyseur arbeitet in realen Bedingungen oft bei höheren Temperaturen und höheren Stromdichten. Deswegen wurden die Elektroden auch bei unterschiedlichen Temperaturen –  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  und bei höheren Stromdichten – von  $-600$  bis  $-25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  getestet. Die Wirkung der erhöhten Temperatur ist in Abb. 38 dargestellt.

Für das System VS-NiWTiO<sub>x</sub> führt die Temperaturerhöhung zur Verbesserung der katalytischen Eigenschaften der Elektrode (Abb. 38 a). Für das System VS-CoMn im Temperaturintervall  $20 - 40^\circ\text{C}$  gibt es in den katalytischen Eigenschaften kaum Unterschiede, die Kurven liegen nebeneinander. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einer Verschlechterung der Elektrodeneigenschaften – die Schicht löst sich

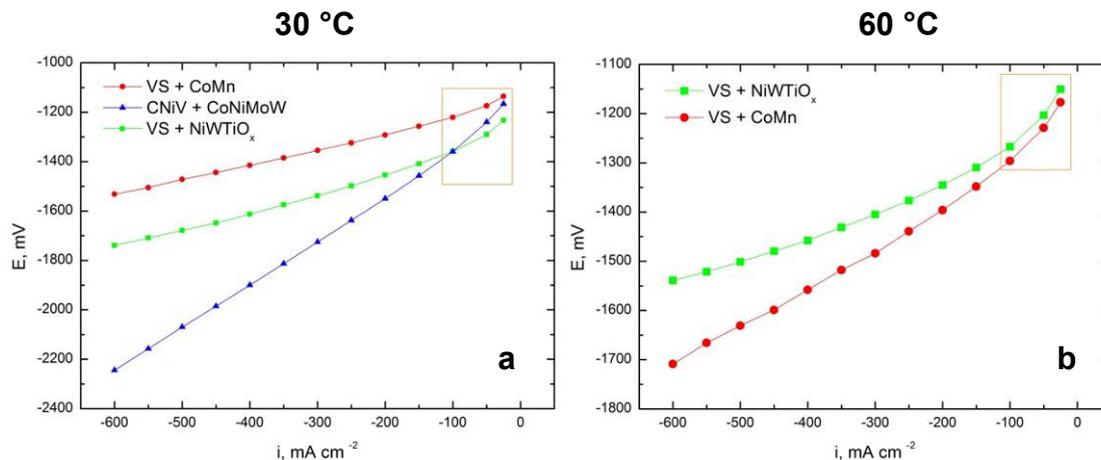
(obwohl sehr langsam) auf und jede weitere Messung zeigte schlechtere Eigenschaften als die vorherige (Abb. 38 b). Die Kombination CNiV-CoNiMoW ist am schlechtesten. Die ersten drei Kurven liegen dicht nebeneinander (Abb. 38 c). Eine Temperatur von 50°C hat aber eine dramatische Wirkung auf den katalytischen Eigenschaften. Es wurde festgestellt, dass sich bei dieser Temperatur an der Kontaktstelle Halter-Probe die Ni Schicht, die ursprünglich auf dem Carbon Vlies lag, aufgelöst hatte. Es lässt sich daraus ableiten, dass diese Kombination (CNiV-CoNiMoW) für höhere Stromdichten und Temperaturen nicht geeignet ist. Detaillierte Untersuchungen der CoNiMoW Legierung sind nach diesem Test nicht durchgeführt worden.



**Abb. 38: Polarisationkurven verschiedener Legierungen auf verschiedenen Substraten bei unterschiedlichen Temperaturen: 20 °C – schwarze Kurve, 30 °C – rote Kurve, 40°C – blaue Kurve, 50 °C – magenta Kurve und 60°C – grüne Kurve. a) VS-NiWTiO<sub>x</sub>; b) VS-CoMn; c) CNiV-CoNiMoW.**

Ein direkter Vergleich der verschiedenen Elektroden zeigt, dass bei 30°C VS-CoMn immer noch die besten katalytischen Eigenschaften besitzt (Abb. 39 a). An zweiter Stelle kann die NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung genannt werden. Die Kombination CNiV-CoNiMoW ist in einem Arbeitsbereich mit höheren Stromdichten ungeeignet. Bei

60 °C (Abb. 39 b) zeigt die Kombination VS-NiWTiO<sub>x</sub> – grüne Kurve – bessere katalytischen Eigenschaften als VS-CoMn – rote Kurve.



**Abb. 39: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf verschiedenen Substraten bei unterschiedlichen Temperaturen:** a) 30 °C – VS-CoMn - rote Kurve; VS-NiWTiO<sub>x</sub> – grüne Kurve; CNiV-CoNiMoW – blaue Kurve; b) 60 °C – VS-CoMn - rote Kurve; VS-NiWTiO<sub>x</sub> - grüne Kurve.

### Schlussfolgerungen:

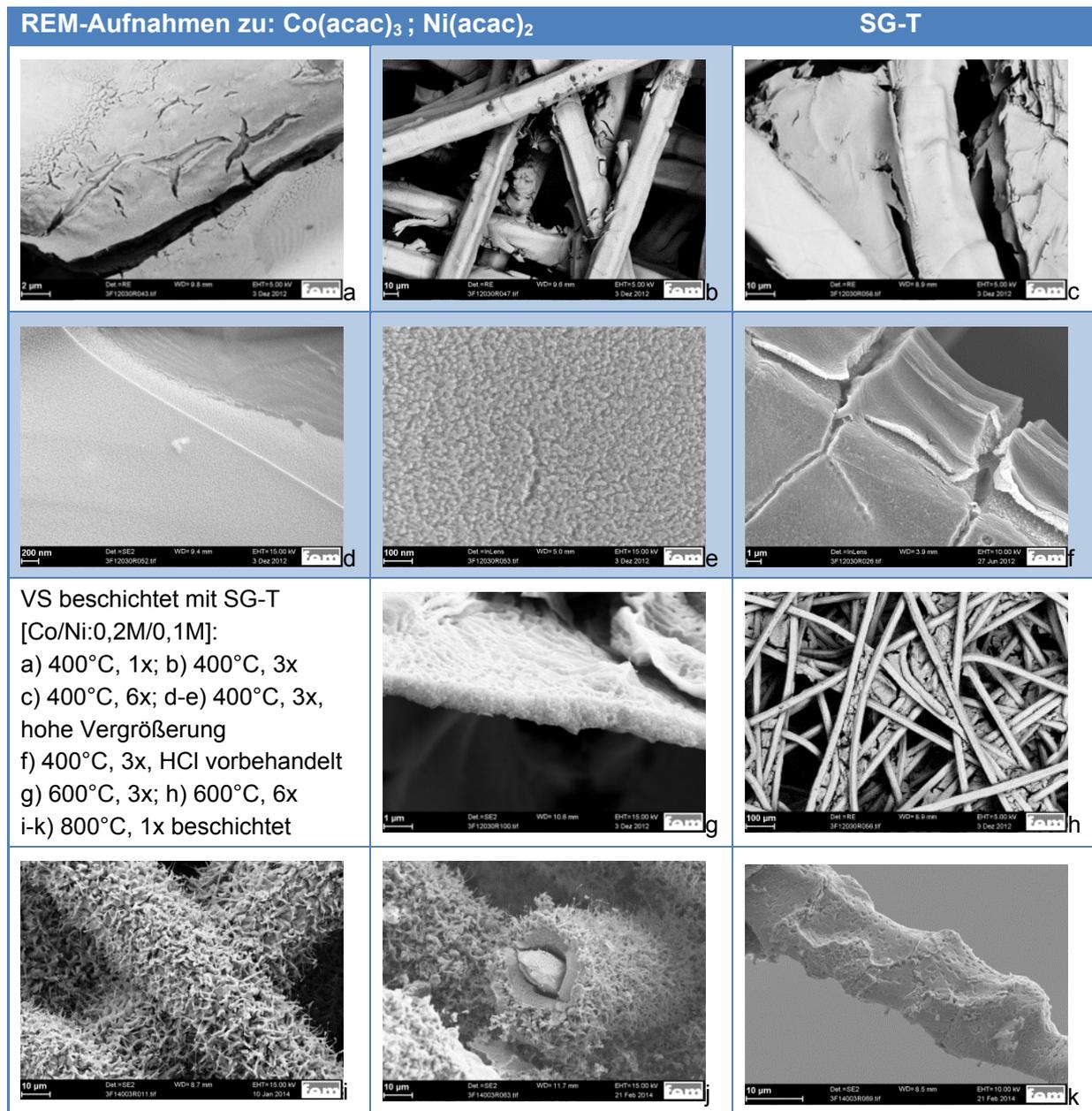
Bei niedrigen Stromdichten – bis 25 mAcm<sup>-2</sup> – zeigte aus allen untersuchten Systemen die Kombination GK-CoNiMoW die besten Eigenschaften.

Bei höheren Stromdichten und bis 30°C zeigt die Kombination VS-CoMn ausgezeichnete katalytische Eigenschaften. Es ist zu empfehlen, dass die Elektroden dicht gepresst bleiben, um eine hohe Stabilität der Elektrode bei den höheren Stromdichten zu gewährleisten.

Bei höheren Stromdichten und höheren Temperaturen zeichnet sich die Kombination VS-NiWTiO<sub>x</sub> durch ausgezeichnete katalytische Eigenschaften und Langzeitstabilität aus.

### Charakterisierung der Anoden

In Tab. 24 sind REM-Aufnahmen von SG-T beschichteten Proben dargestellt, die sich in Beschichtungshäufigkeit und Glühtemperatur unterscheiden.

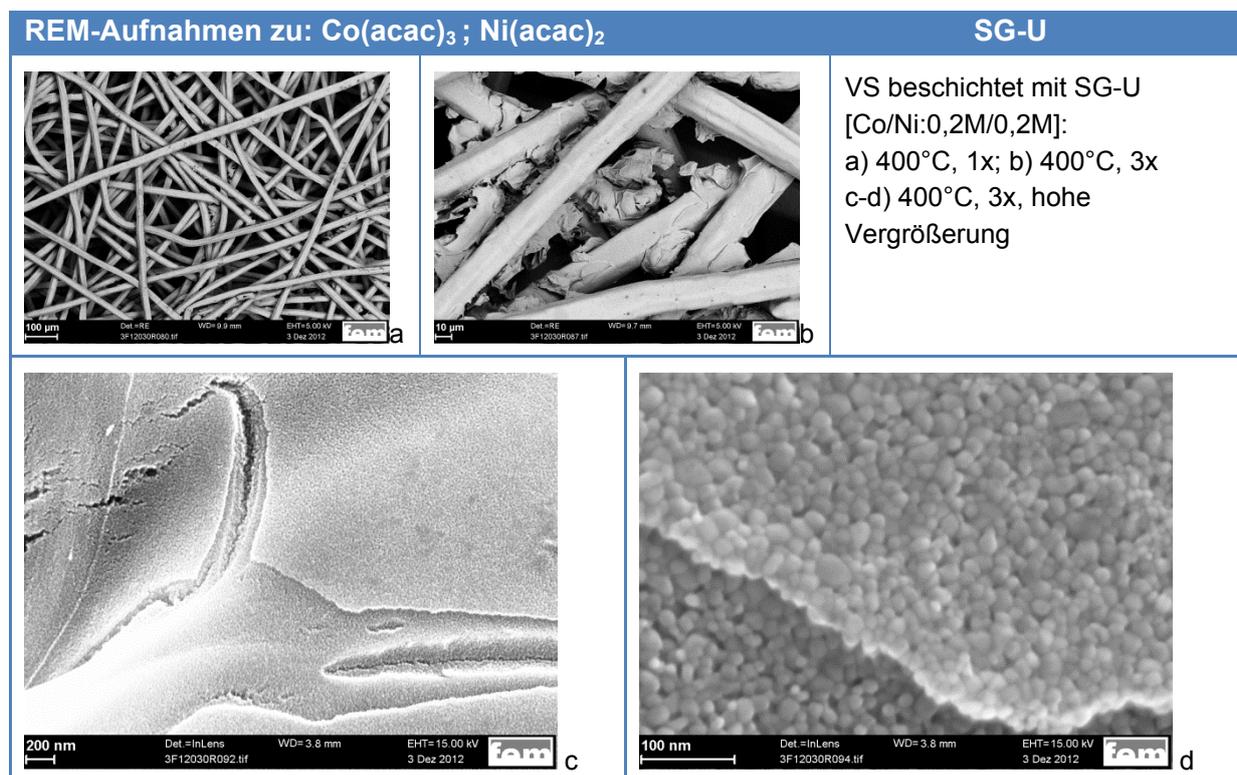


**Tab. 24: REM-Aufnahmen zu SG-T [Co/Ni:0,2M/0,1M] mit verschiedenen Glühtemperaturen und Beschichtungshäufigkeit**

Obwohl Nickel und Kobalt fast dieselben Ordnungszahlen haben und somit mit dem RE-Detektor praktisch nicht zu unterscheiden sind, ist bereits bei einer einmal beschichteten Probe eine Schicht in den Aufnahmen zu erkennen (Abb. a). Diese nimmt mit steigender Beschichtungshäufigkeit zu (Abb. b-c). Auch bei einer Sinter Temperatur von 600°C ist dies der Fall. Der Raum zwischen den Fasern ist fast komplett gefüllt, wie man in Abb. h) gut sehen kann. Die Schichtdicke beträgt hier ca. 1 Mikron (Abb. g). Aufnahmen mit höherer Vergrößerung (Abb. d-e) zeigen homogen verteilte, kantige kristallähnliche Partikel. Die Teilchen haben eine Größe von einigen Nanometern. Dass es möglich ist, die Oberflächenrauheit zusätzlich zu erhöhen, konnte mit einer Vorbehandlung mit Salzsäure gezeigt werden. Die Schicht reißt auf, es entstehen topographisch schluchtenartige Strukturen auf der Faser (Abb. f). Wie

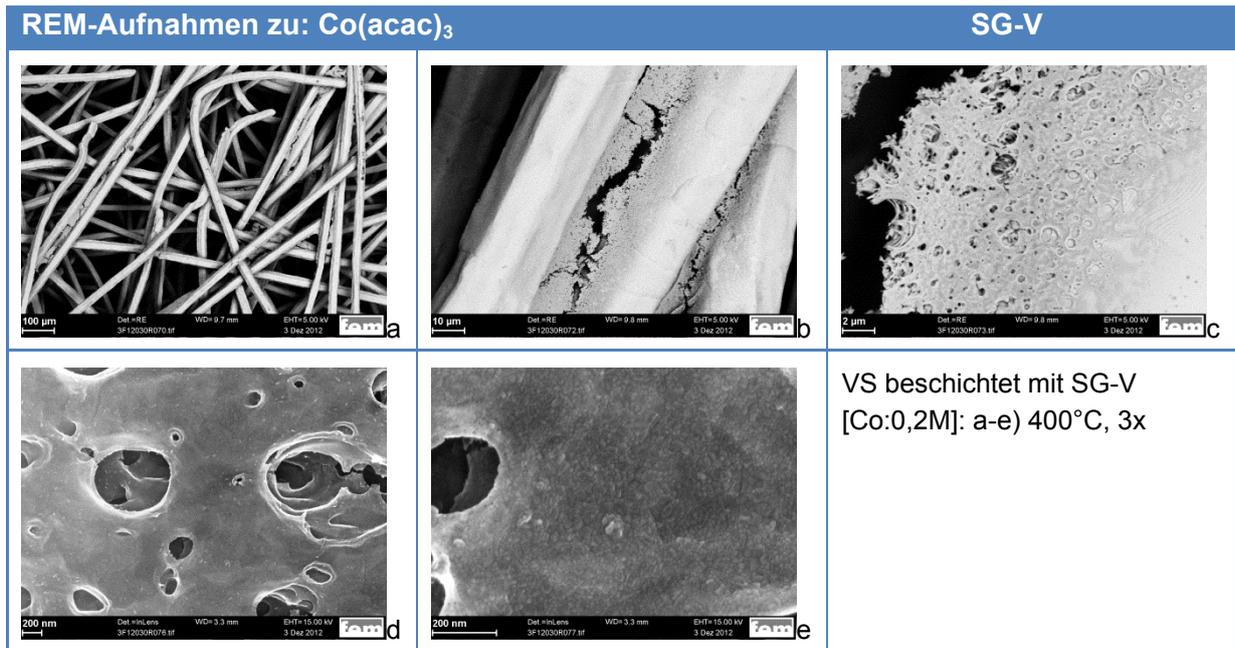
schon die Röntgenfluoreszenz-Analyse ergab, zeigen die Proben bei 800°C geglühten Proben ein anderes Verhalten. Die EDX-Analyse von der Faser stellte nur Fe und Cr, aber kein Nickel fest. Wie in Abb. j) zu sehen ist, wurden durch die Wärmebehandlung drei Bereiche in der Faser gebildet. Der äußere Bereich wird stark durch Oxidation verformt und enthält in der Tat nur Eisen und Chrom. In der Übergangszone liegen beiden Elemente und geringe Mengen an Nickel vor, während die ursprüngliche Faser noch im Inneren erhalten ist. Abb. k zeigt die, jetzt stark im Umfang reduzierte, deformierte Faser, in der Eisen, Chrom und Nickel in den gewohnten Gehalten vorhanden ist.

Einige Aufnahmen der SG-U beschichteten Proben sind in **Tab. 25** zusammengefasst. Es ist ein deutlicher Unterschied in der Faserbelegung zwischen der 1x und 3x Beschichtung erkennbar. Wie in Abb. b) gut zu erkennen ist, erfolgt die Sol-Gel-Beschichtung bevorzugt an Kreuzungspunkten zwischen den Fasern. Aufnahmen bei hoher Vergrößerung, zeigen das Aufreißen der Schicht (c) und die, einige Nanometer großen Partikel (d).



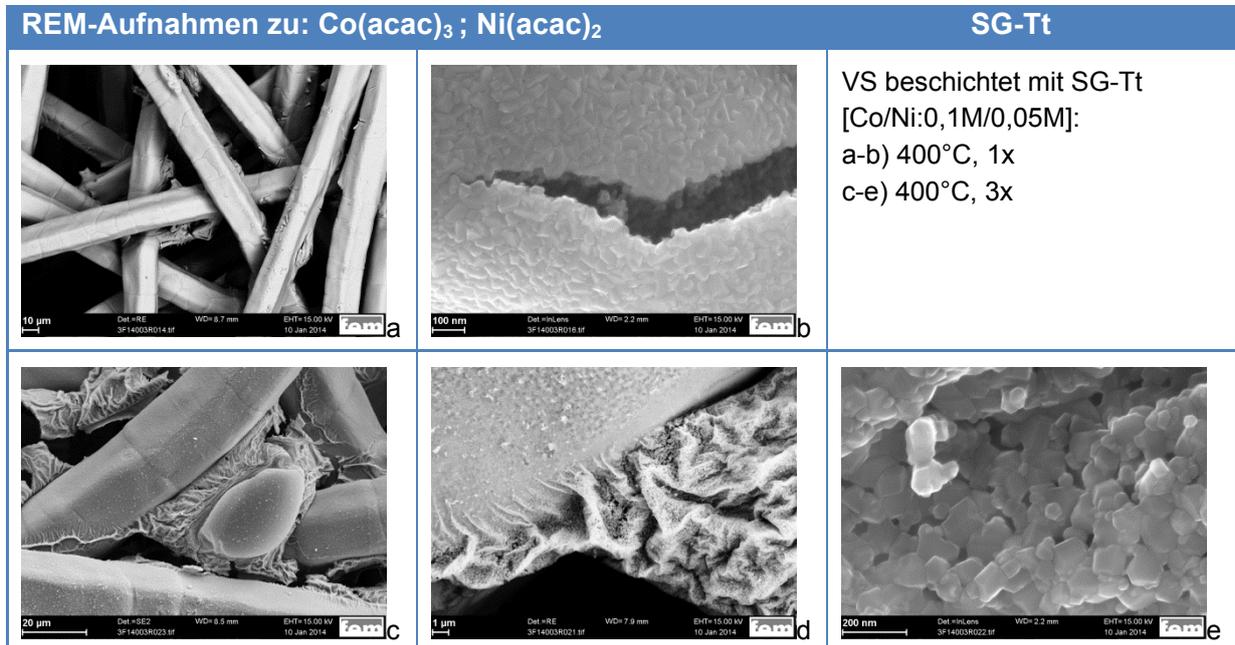
**Tab. 25: REM-Aufnahmen zu SG-U  $[\text{Co}/\text{Ni}:0,2\text{M}/0,2\text{M}]$  mit verschiedenen Glühtemperaturen und Beschichtungshäufigkeit**

In **Tab. 26** sind die, nur mit SG-V beschichteten Substrate dargestellt. Dies ist das erste System, das mit nur einer Ausgangskomponente getestet wurde. Interessant ist, dass diese Mono-Schicht nicht stabil zu sein scheint. Wie in b-e) gut zu erkennen, sind in der Schicht große Löcher zu erkennen. Besonders im Randbereich ist der Zusammenhalt nicht vollständig ausgebildet.



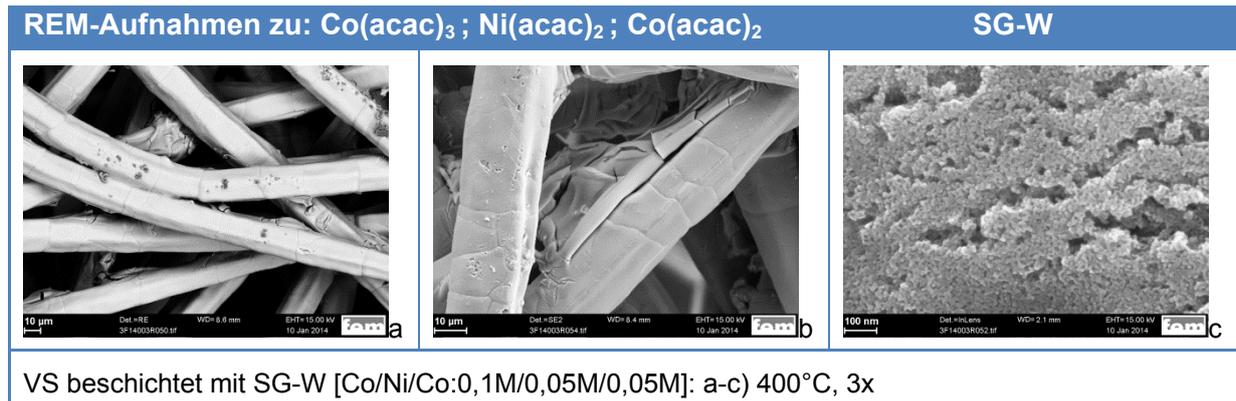
**Tab. 26: REM-Aufnahmen zu SG-V [Co:0,2M] mit 3-maliger Beschichtung bei 400°C**

Obwohl die SG-Tt Lösung im Gegensatz zu SG-T die halbe Konzentration aufweist, wurden die Fasern bereits bei einer 1x Beschichtung sichtbar beschichtet, wie in **Tab. 27** aufgeführt (a-b). Die untersuchten Oxidpartikel einer 1x und 3x Beschichtung unterscheiden sich auch bei hoher Vergrößerung kaum (vgl. b mit e).



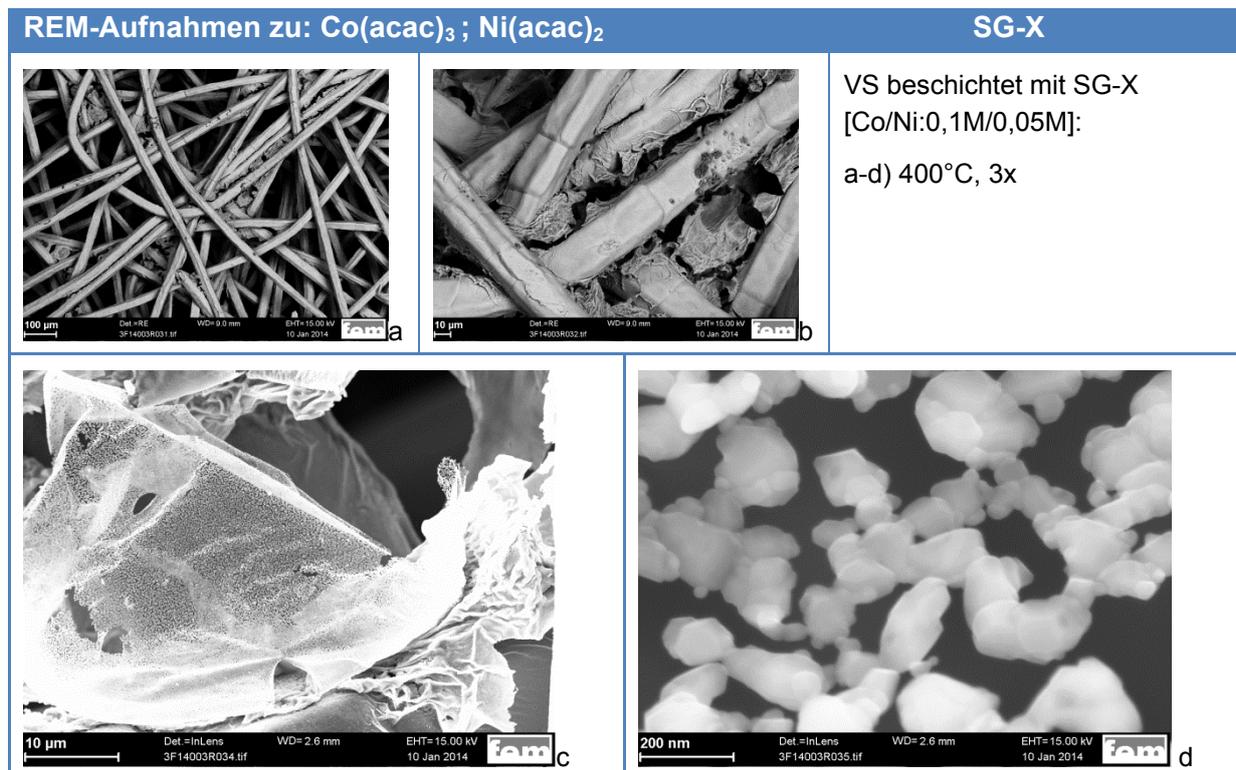
**Tab. 27: REM-Aufnahmen zu SG-Tt [Co/Ni:0,1M/0,05M] mit verschiedenen Glühtemperaturen und Beschichtungshäufigkeit**

Etwas anders verhält es sich mit SG-W. Wie in **Tab. 28** dargestellt, sind die Oxide deutlich kleiner (c). Rein optisch ist eine Beschichtung auf der Faser nur schlecht zu erkennen.



**Tab. 28:** REM-Aufnahmen zu SG-W [Co/Ni/Co:0,1M/0,05M/0,05M] mit 3-maliger Beschichtung bei 400°C

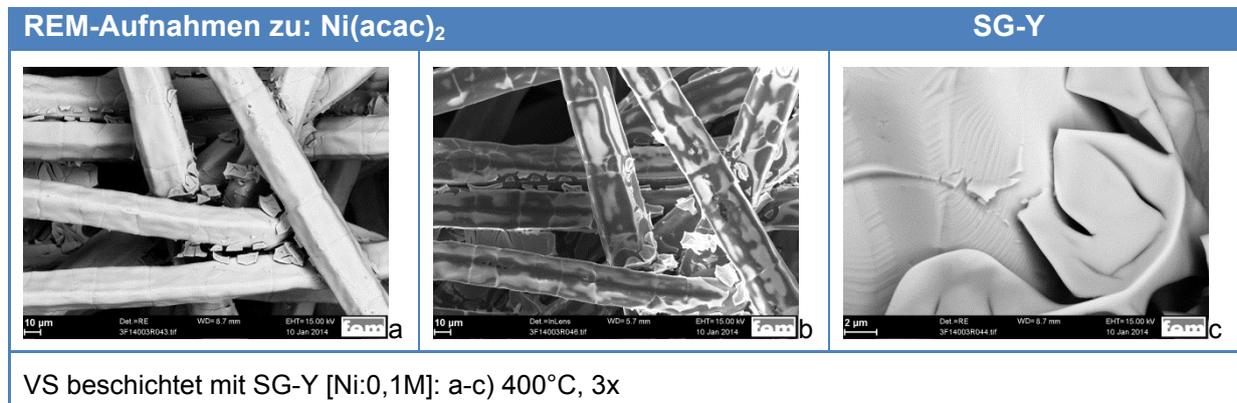
Die Aufnahmen der SG-X Beschichtung sind in *Tab. 29* zusammengestellt. Die Schichtdicke beträgt ca. 200nm (c-d). Diese beiden Bilder zeigen den Netzwerkcharakter der Schicht besonders gut. Da die Beschichtungsparameter bei allen untersuchten Systemen die gleichen bleiben, aber diese Ausbildung nicht bei einer hochkonzentrierten Lösung mit geringer Beschichtungshäufigkeit auftritt, liegt der Schluss nahe, dass das System die Schichtdicke mehr als vermutet beeinflussen kann.



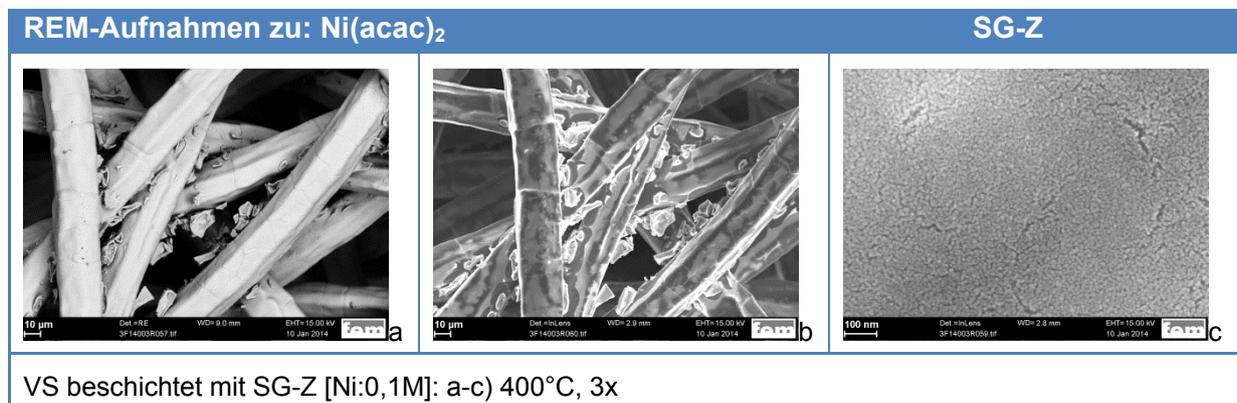
**Tab. 29:** REM-Aufnahmen zu SG-X [Co/Ni:0,1M/0,05M in Isopropanol] mit 3-maliger Beschichtung bei 400°C

Analog zu SG-V wurde bei den letzten beiden untersuchten Systemen nur eine Komponente als Ausgangsstoff verwendet. Beschichtungen zu SG-Y sind in *Tab. 30*, Beschichtungen zu SG-Z in *Tab. 31* dargestellt. Optische Unterschiede zwischen

beiden Typen konnten nicht festgestellt wurden. Die unterschiedlichen Lösemittel haben keine signifikanten Unterschiede aufgezeigt. Die Schichten zeigen im Gegensatz zu SG-V eine dichte Oberfläche, die keine Löcher o.ä. aufweist.

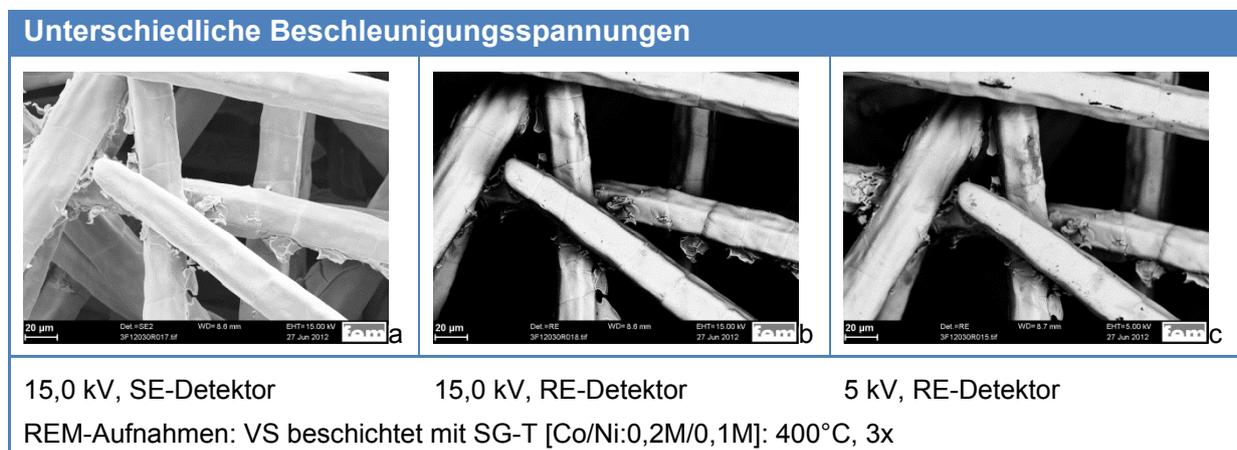


Tab. 30: REM-Aufnahmen zu SG-Y [Ni:0,1M] mit 3-maliger Beschichtung bei 400°C



Tab. 31: REM-Aufnahmen zu SG-Z [Ni:0,1M] mit 3-maliger Beschichtung bei 400°C

Um die Schicht im Rasterelektronenmikroskop besser erkennen zu können, wurde in einem Versuch die Beschleunigungsspannung von 15 auf 5kV reduziert. Dies war teilweise erfolgreich. Im RE-Detektor konnten mehr beschichtete Bereiche identifiziert werden, jedoch war dieser Effekt beschränkt. Dünne Schichten wurden weiterhin überstrahlt.



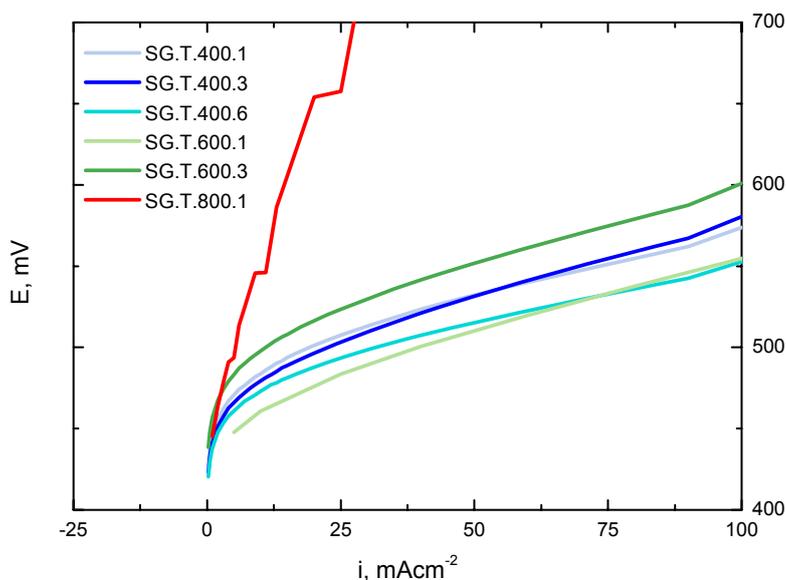
Tab. 32: Unterschiedliche Beschleunigungsspannungen

### Messung zur elektrochemischen Aktivität

Um die elektrochemische Aktivität der verschiedenen Beschichtungen untereinander vergleichen zu können, wurden elektrochemische Messungen durchgeführt. Es gilt: Je geringer das Potential ist, desto geringer ist die Sauerstoffüberspannung.

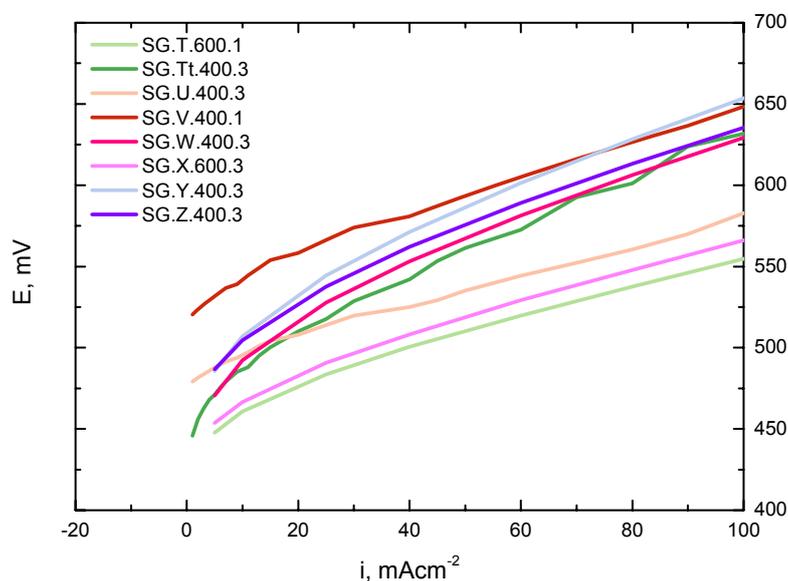
Die Messungen wurden mit einer Drei-Elektroden-Messanordnung in verdünnter Kaliumhydroxid-Lösung durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde ein platinirtes Titanstreckmetall, als Referenzelektrode wurde eine Kalomel-Elektrode verwendet. Die beschichtete Probe diente als Arbeitselektrode. Der verwendete Potentiostat (VMP3 Booster, SP-150; Fa. Bio-Logic SAS) wurde mit der dazugehörigen Software *EC.Lab* betrieben. Die 1 M KOH wurde vor den Messungen für 30 Minuten mit Stickstoff gespült. Das Ruhepotential wurde vor jeder Messung 2 min lang bestimmt. Die Stromdichte wurde stufenweise von 400 bzw. 100 mA/cm<sup>2</sup> auf 0 mA/cm<sup>2</sup> geregelt. Der jeweils letzte Potentialwert jeder Stufe wurde verwendet. An jeder Probe wurden bei stationären galvanostatischen Bedingungen 5 Polarisationskurven (PK) aufgenommen. Für die in den Abbildungen dargestellten Kurven wurde jeweils der Mittelwert aller Kurven verwendet.

Die Polarisationskurven für SG-T sind in Abb. 40 zusammengestellt. Trotz der Variation in der Glühtemperatur und Beschichtungshäufigkeit ergaben sich, mit Ausnahme der beschichteten Probe bei 800°C, relativ geringe Unterschiede für diese Beschichtungsvariationen. Die besten Ergebnisse bei 100mA/cm<sup>2</sup> liegen bei ca. 550 mV. Diese Werte lassen sich von keinem der getesteten Systemvariationen unterbieten. Dies bestätigt den Favoritcharakter der SG-T Beschichtung.



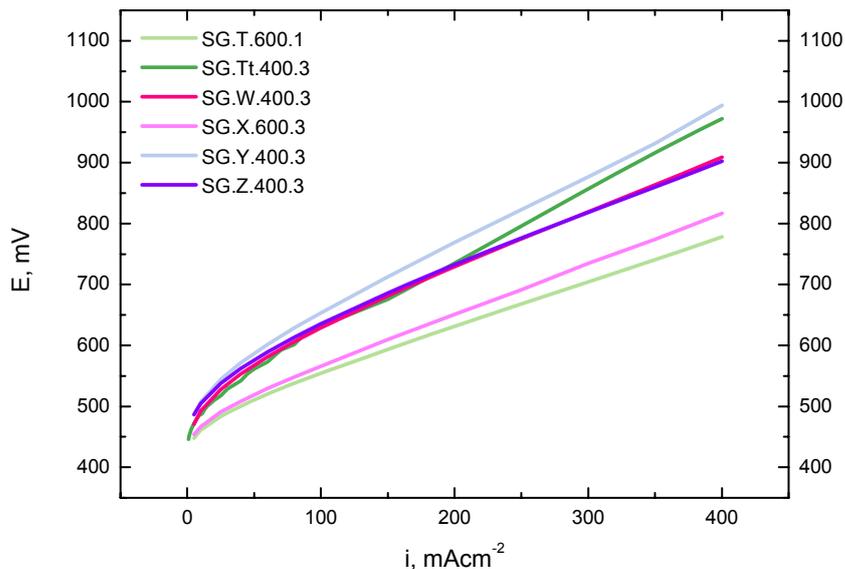
**Abb. 40: Polarisationskurven von SG-T beschichteten Proben zwischen 100–0mA/cm<sup>2</sup> in 1 mol/l KOH**

Die jeweils besten Polarisationskurven aller Systemvarianten wurden in **Abb. 41** zusammengefasst. So schnitten die beschichtete SG-T und SG-U Proben gut ab, während die geringer konzentrierten Proben diese Ergebnisse nicht immer erreichen konnten. Es ist interessant, dass ein Zusatz von Co(II)-Acetylacetonat (die SG-W Lösung) SG-Tt nicht übertreffen kann. Deutlich ist jedoch, dass Lösungen mit zwei Komponenten (wie T, U) bessere Ergebnisse erzielen als Systeme mit nur einer Komponente (wie V, Y, Z). Dennoch können allgemeine Schlussfolgerungen nur in einer begrenzten Maß vollzogen werden. Erstens kann die Fläche des Vliesstoffes nicht genau festgelegt werden, das heißt, die Oberflächen können sich unterscheiden. Zweitens sind die Unterschiede nicht so signifikant wie aus vorherigen Charakterisierungsverfahren erwartet.



**Abb. 41: Polarisationskurven mit den besten Werten von allen Systemen zwischen 100-0mA/cm<sup>2</sup> in 1 mol/l KOH**

Anschließend wurden Polarisationskurven mit Stromdichten bis zu 400mA/cm<sup>2</sup> gemessen (**Abb. 42**). Bei diesen höheren Stromdichten wurde ein ähnlicher Effekt beobachtet: Weniger gute Ergebnisse in den Mono-Systemen, bessere Ergebnisse bei SG-T und SG-X. Es wurde eine Differenz von 200 mV festgestellt.



**Abb. 42: Polarisationskurven einiger Systeme zwischen 400-0mA/cm<sup>2</sup> in 1 mol/l KOH**

### Röntgendiffraktometrie

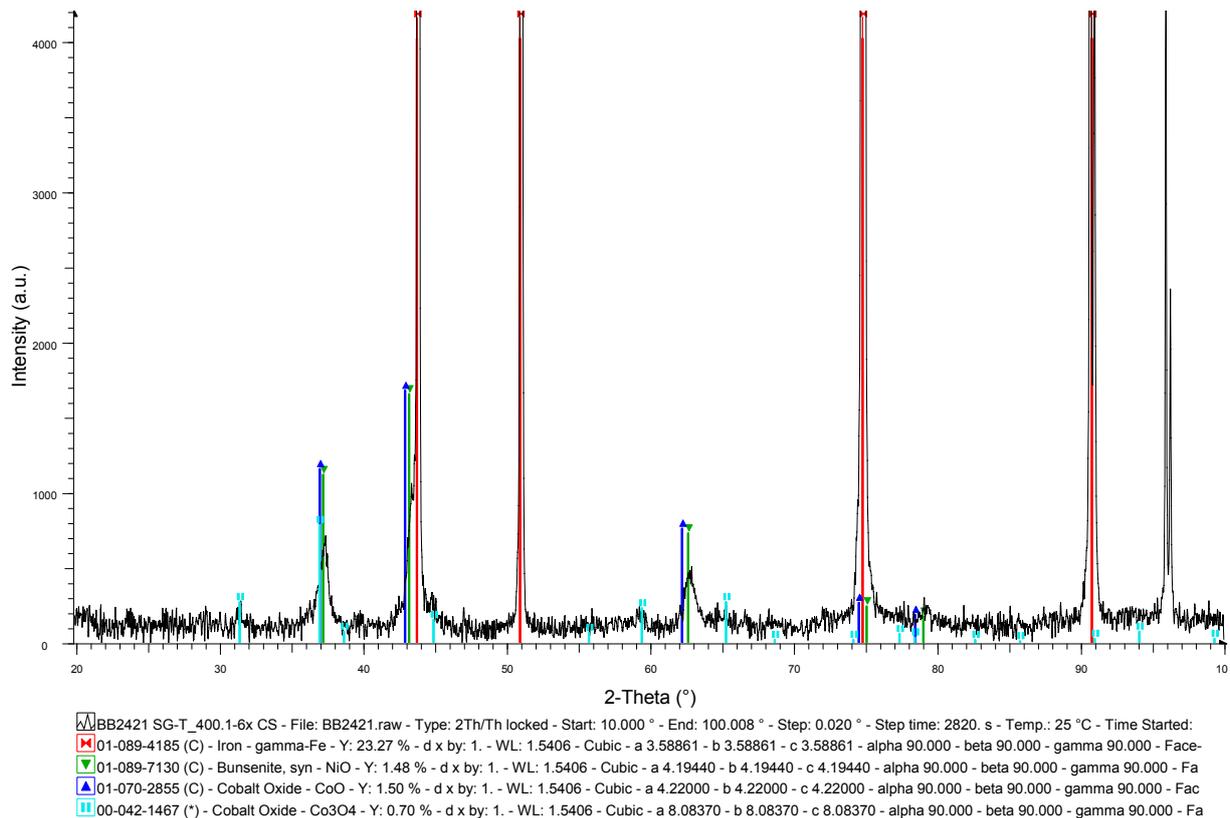
Für eine qualitative Bestimmung des Phasenbestandes wurde eine Analyse mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme wurden an einem Röntgendiffraktometer D8 Discover von Bruker AXS in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen. Die Messung erfolgte mit folgenden Parametern:

Röntgenröhre	Cu K $\alpha$ 40kV/40mA
Messbereich	10-100° 2 $\theta$
Schrittweite	0,02° 2 $\theta$
Zählzeit	10s
Sollerblenden	2,5° primär und sekundär
Divergenzblende	0,6°
Goniometerradius	300,0 mm
K $\beta$ -Filter	Ni-Filter sekundärseitig
Detektor	Lynxeye 1D Fe-Diskriminierung

**Tab. 33: Messbedingungen**

Die Messung bestätigte: Das Grundmaterial besteht aus gamma-Eisen mit veränderten Gitterparametern. Weitere Reflexe einer Nebenphase sind erkennbar, diese können den Phasen NiO bzw. CoO zugeordnet werden. Beide Phasen besitzen die gleiche Raumgruppe und unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Gitterparametern. Nach dem Gleichgewichtsphasendiagramm bilden beide Oxide bei höheren Temperaturen einen durchgehenden Mischkristall.

**Abb. 43** zeigt die Analyse einer bei 400°C geglähten, 6x beschichteten SG-T Probe. Darin sind der Eisen- (rot), NiO- (grün), CoO- (blau) und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Peak (hellblau) dargestellt. NiO und CoO sind deutlich nachweisbar. Da jedoch beide die gleiche Raumgruppe und dasselbe Reflexmuster haben, können sie nicht genau unterschieden werden. Die Intensität des gewünschten  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Spinell-Struktur) ist leider zu gering. Dies lässt vermuten, dass die Umwandlungsreaktion unvollständig abgelaufen ist.



**Abb. 43: SG-T 400-6x mit Reflexlage von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ICDD-PDF 42-1467)**

### Zusammenfassung

Es gelang, nanoskalige Cobalt- und Nickel-Oxide mittels Sol-Gel-Verfahren auf der Faser Oberfläche zu platzieren. Abhängig von der Beschichtungshäufigkeit und den Beschichtungsparametern kann die Schichtdicke bis zu 1 Mikrometer betragen.

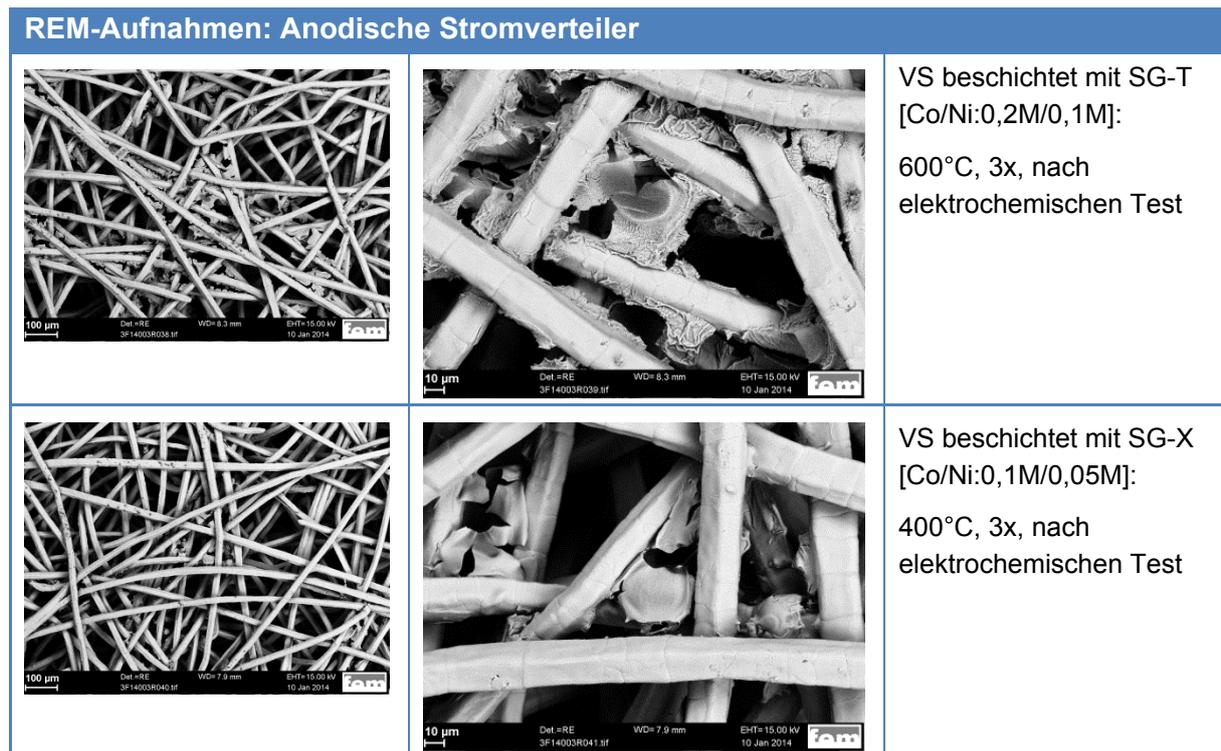
Für die Sauerstoffentwicklungsreaktion sind die Mischoxide die Katalysator-Favoriten. Kobalt und Nickel-Oxid allein können nicht so gute Ergebnisse erreichen. Beschichtungen mit dem Cobalt- zu Nickel-Verhältnis von 2:1 zeigten die besten Ergebnisse.

Die Überspannung für die OER ließ sich reduzieren, aber weniger als nach Literaturangaben erwartet. Dies liegt vermutlich an der geringen Spinell-Umwandlungsrate des  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Schwankungen in den Ergebnissen machten es schwierig, konkrete Beschichtungsparameter oder Systeme zu favorisieren.

## REM-Untersuchung zum Vorher-Nachher-Vergleich von Stromverteilern und Bipolar-Platten

### Stromverteiler

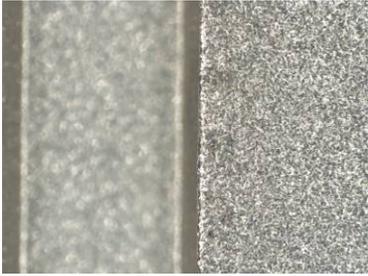
Es wurden zwei anodische Stromverteiler untersucht, die zuvor auf ihre Überspannung hin elektrochemisch untersucht wurden (siehe Polarisationskurven). Es konnte keine Veränderung zwischen den Aufnahmen vor und nach der elektrochemischen Charakterisierung festgestellt werden.



**Tab. 34:** REM-Aufnahmen von anodischen Stromverteilern nach elektrochemischen Untersuchungen

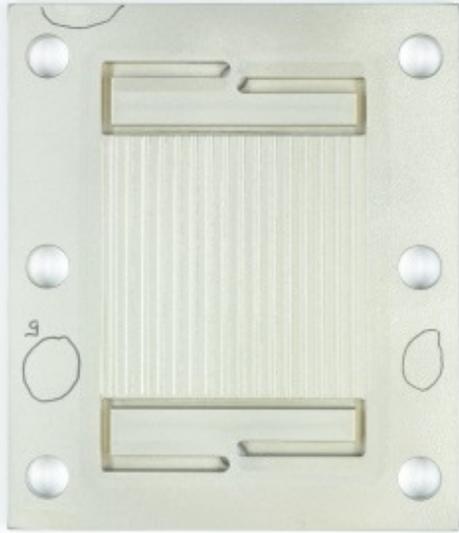
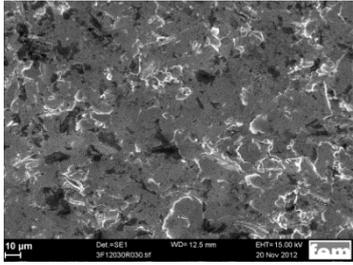
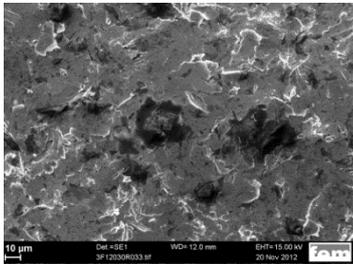
### Bipolar-Platten

Ein Bipolar-Plattenpaar wurde nach ihrem Einsatz im Elektrolyseur mehrfach untersucht. In **Tab. 35** sind einige Lichtmikroskop-Aufnahmen zusammengestellt, die die Platten nach ersten Einsätzen zeigen. Es konnten leichte Verfärbungen an Stegen, an dem Gaseinlass und an Verschraubungsstellen festgestellt werden.

LM-Aufnahmen: Bipolar-Platte nach ersten Elektrolyseeinsatz		
		Lichtmikroskop-Aufnahmen der Bipolarplatten in der Übersicht, von Kanal und Steg, Gaseinlass und Verdingungs
		Leichte Verfärbungen

**Tab. 35:** LM-Aufnahmen der Bipolar-Platte

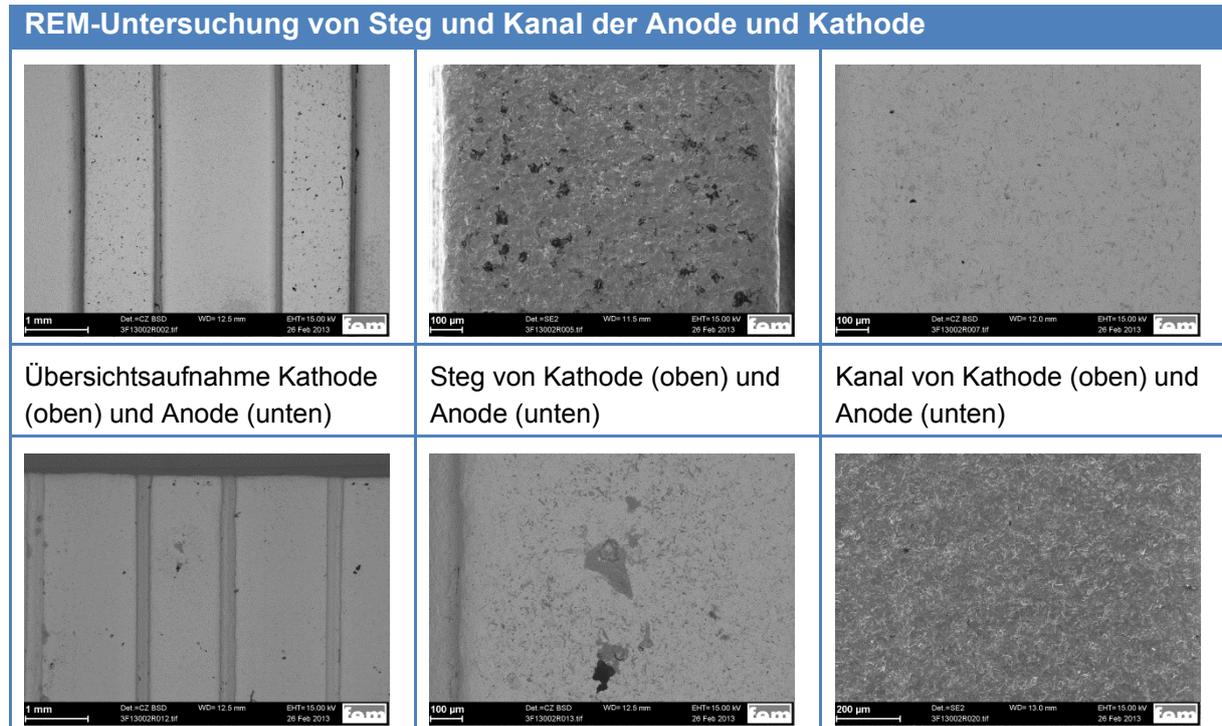
Eine weitere Untersuchung beschäftigte sich mit durch die Elektrolyse entstandenen Bereichen unterschiedlicher Topographie auf der Platte. So wurde ein glatt erscheinender Bereich (in **Tab. 36** Abb. a) mit ‚g‘ abgekürzt) und ein rauher Bereich untersucht (gegenüberliegender Kreis, rechts im Bild). Mit dem Rasterelektronenmikroskop konnte gezeigt werden, dass beide Bereiche über eine gewisse gleichartige Rauigkeit verfügen, wobei im rauhen Bereich diese stärker ausgeprägt ist.

Untersuchung der Rauigkeitsunterschiede		
		REM-Aufnahme „glatter“ Bereich
		REM-Aufnahme vom rauhen Bereich

**Tab. 36:** REM-Aufnahmen einer untersuchten Bipolar-Platte

Abschließend wurde das Plattenpaar nach mehrmaligem Elektrolyseeinsatz untersucht, um eventuell auftretende Veränderungen aufzeigen zu können (**Tab. 37**).

Auf dem Steg der Kathode sind im Gegensatz zum Kanal schwarze Bereiche auf der Oberfläche zu sehen, die vor der Benutzung nicht vorhanden waren. Laut EDX-Analyse handelt es sich hierbei um Kohlenstoff. Dieser wurden vermutlich durch den Membrankontakt auf den Steg übertragen. Auf den Stegen der Anodenseite konnten vereinzelte Löcher, sowie graue Produkte auf der Oberfläche beobachtet werden. Die EDX-Analyse konnte Chlor und Sauerstoff in diesen Bereichen nachweisen.



Tab. 37: REM-Aufnahmen der Bipolarplatten nach einigen Elektrolyseversuchen

## 6 Ergebnisse der Forschungsstelle ZBT

### 6.1 Entwicklung und Realisierung der AEM-Testzelle

Zum Verspannen der Bipolarplatten wurden 15 mm dicke Platten aus einer 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.

Bei dem Dichtungskonzept wurde sowohl auf O-Ringe als auch auf Flachdichtungen gesetzt. Für den Bereich zwischen den medienführenden Hülsen, welche aus dem Edelstahl 1.4571 gefertigt sind, und den Bohrungen in den Bipolarplatten wurden O-Ringe vorgesehen. Aufgrund der sehr guten chemischen Beständigkeit wurde als Material der O-Ringe FKM-Elastomer gewählt. Dieses zeigte dann auch im Betrieb gute Eigenschaften und war nach einer Reinigung in VE-Wasser wieder verwendbar. Zur Abdichtung der Elektrodenräume und Bipolarplatten gegenüber der Membran wurden Flachdichtungen aus Moldflon® der Firma ElringKlinger eingesetzt. Dies ist ein thermoplastisch verarbeitbares PTFE, welches in den Dicken 100 µm, 200 µm, 300 µm und 500 µm beschafft wurde.

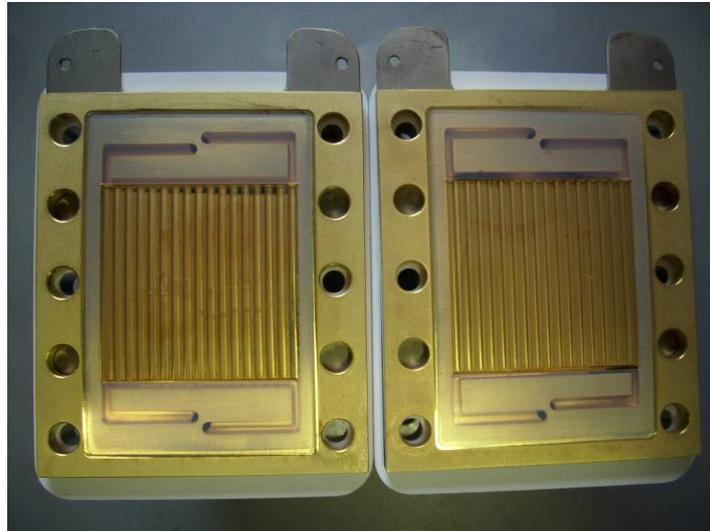
Für die Bipolarplatten wurde auf ein bestehendes Flow Field-Konzept gesetzt. Die Flow Field-Kanäle wiesen eine Tiefe von ca. 500 µm und eine Breite von 2 mm auf. Die Stege waren 1 mm breit. Als Werkstoff für die Bipolarplatten wurde 1.4404 verwendet. Tab. 38 zeigt im rechten Bild Lochkorrosion (Pitting) an den Bipolarplatten, welche nach dem Betrieb und Auseinanderbau zu erkennen ist. Maßgeblich verantwortlich dafür dürften die während des Aktivierungsprozesses der Membran aus dieser heraus gelösten Bromid-Ionen sein.



**Tab. 38: Auftretende Korrosion der Bipolarplatten nach Betrieb.**

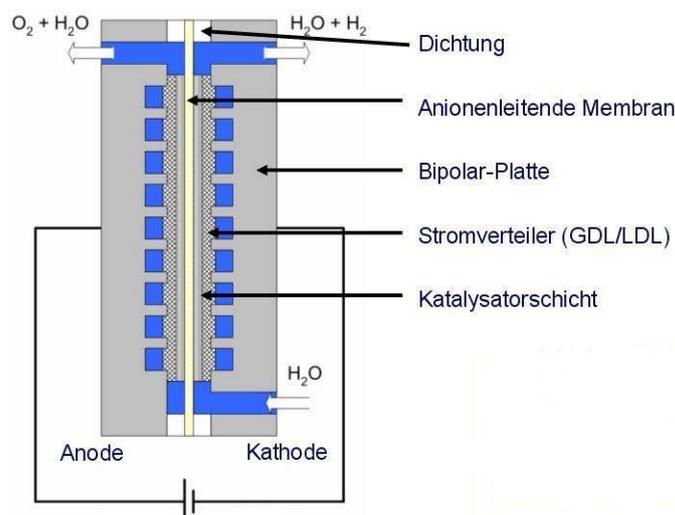
Um diese Probleme im weiteren Verlauf zu verhindern, wurde eine galvanische Beschichtung der Bipolarplatten mit Gold angestrebt. Dies konnte mit Hilfe der Fa. Umicore realisiert werden. Die Bipolarplatten wurden galvanostatisch mit einer ca. 20 nm dicken Goldschicht versehen. Somit konnte die Leitfähigkeit und die Korrosionsbeständigkeit der Platten verbessert werden. In Abb. 44 ist ein

Bipolarplattenpaar dargestellt. Um das Flow Field herum befindet sich die Flachdichtung von Moldflon. Unter den Bipolarplatten sind die vernickelten Stromzuführungsplatten zu sehen.



**Abb. 44: Vergoldetes Bipolarplattenpaar mit Moldflon Dichtung um das Flow Field herum.**

Um die verschiedenen Stromverteiler-Beschichtungen im Betrieb zu testen, wurden diese in die selbst entwickelte Testzelle eingebaut. Dazu wurden die Proben per Hand auf ein Maß von ca. 49 mm x 49 mm zugeschnitten. Abhängig von der Dicke des Stromverteilers wurden aus dem vorhandenen Sortiment an Flachdichtungen diese ausgewählt, die zusammen oder separat nur eine minimal geringere Höhe aufwiesen. In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 45) wird der Aufbau der Testzelle schematisch dargestellt. Der Zusammenbau erfolgte dabei ausgehend von einer liegenden Endplatte, auf die nacheinander die restlichen Komponenten gelegt wurden.

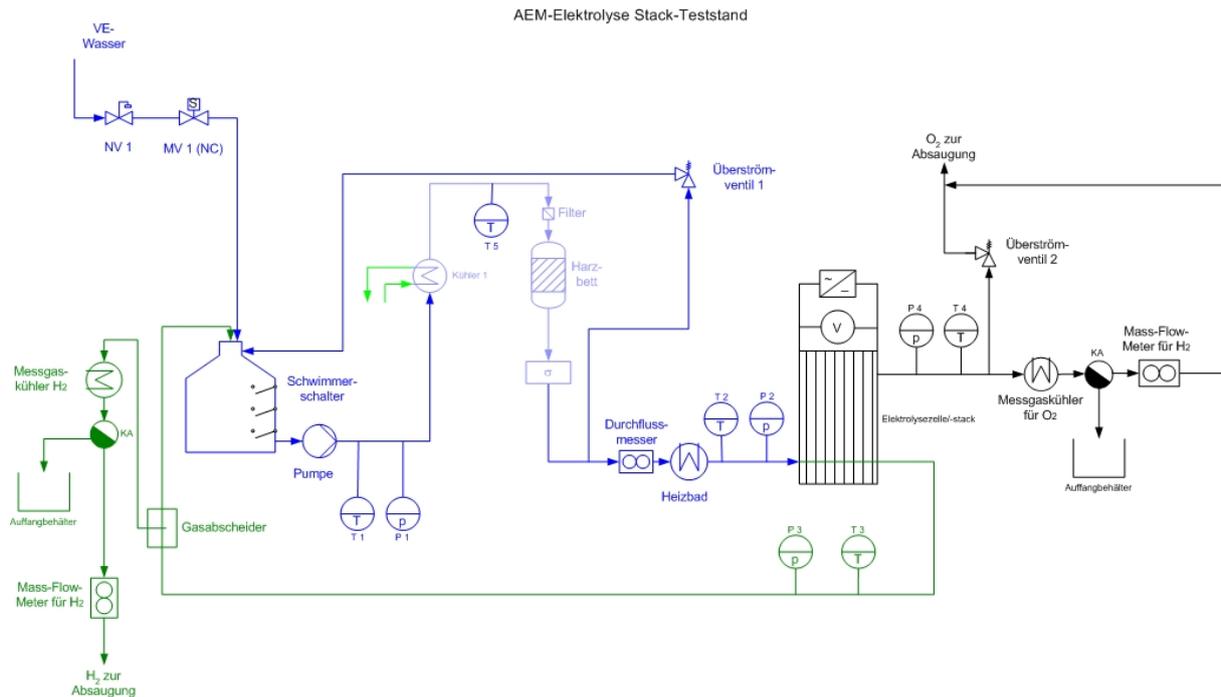


**Abb. 45: Aufbau der AEM-Testzelle**

Nach dem Auflegen der zweiten Endplatte wurde die Testzelle mittels 6 mm Gewindestangen verspannt. Anfangs erfolgte die Verspannung bis zum maximal möglichen Anzugsmoment der Muttern von ca. 15-20 Nm. Im weiteren Projektverlauf wurde das Anzugsmoment dann mit zwei Drehmomentratschen der Fa. Proxxon (1. Drehmomentbereich 0-5 Nm; 2. Drehmomentbereich 6-30 Nm) definiert eingestellt. Nach dem Zusammenbau wurde die Zelle auf Dichtigkeit und einen Kurzschluss untersucht. Aufgrund der Verwendung metallischer Stromverteiler und fehlender Randverstärkung bei den eingesetzten dünnen Membranen (< 50 µm Dicke im trockenen Zustand) ist es häufig schon bei geringen Verpressungen der Zelle zu einer Schädigung der Membran gekommen, da diese durch die Stromverteiler punktiert wurde. In diesem Fall ist die Gasdichtigkeit zwischen beiden Elektrodenräumen nicht gegeben. Außerdem kommt es dann teilweise zu einem Kurzschluss, so dass trotz hohem Stromfluss durch die Zelle das zur Wasserspaltung erforderliche Potential an der Anode nicht erreicht wird. Für die Dichtigkeitsmessung wurde jeweils eine Druckdifferenz zwischen Kathoden- und Anodenraum von ca. 0,6 mbar angelegt. Ein möglicher Kurzschluss wurde mit einem digitalen Handmultimeter untersucht, indem der Widerstand zwischen beiden Stromzuführungsplatten gemessen wurde.

## **6.2 Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme eines Versuchsstandes zum Betrieb der AEM-Elektrolysezellen**

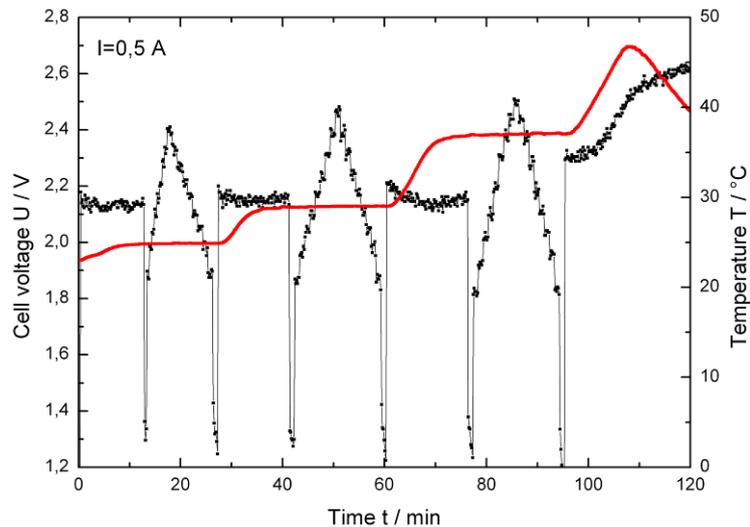
Es wurden Komponenten für einen Teststand ausgelegt, in der eine Elektrolyse-Testzelle mit einem Strom von bis zu 120 A dauerhaft betrieben werden kann. Zu den Kernkomponenten gehören ein Schalt- und Steuerschrank der Fa. EAS, eine Zahnradpumpe der Fa. Scherzinger, ein Labornetzgerät der Fa. Elektro-Automatik, ein Durchflussmesssystem der Fa. Bronkhorst sowie ein Umwälzthermostat der Fa. Lauda. Die Pumpe erlaubt Förderströme bis maximal 12,4 l/min. Das Durchflussmesssystem kann Wasserstoffdurchflüsse von 2,2 ml/min bis 1700 ml/min und Sauerstoffdurchflüsse von 1,2 ml/min bis 850 ml/min messen. Der Teststand ist an eine VE-Wasserleitung angeschlossen. Abb. 46 zeigt den schematischen Aufbau des Teststands.



**Abb. 46: Schematischer Aufbau des Teststandes**

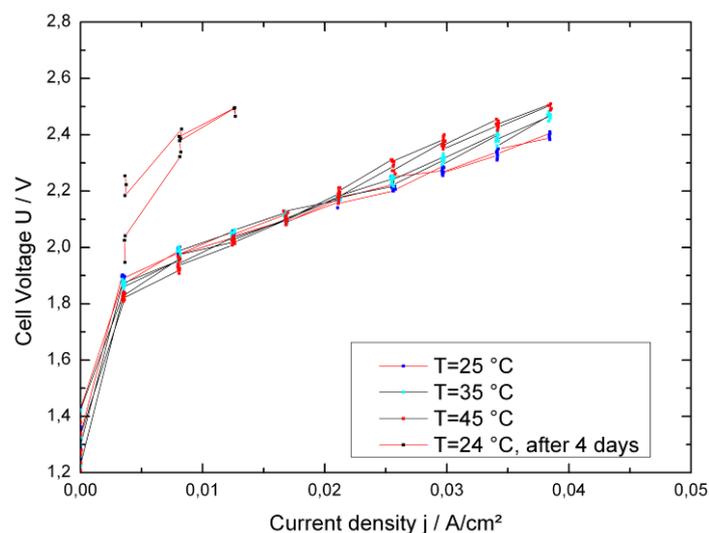
### 6.3 Untersuchungen der verschiedenen Stromverteiler-Beschichtungen

Am Anfang des Projektes wurden die vom fem entwickelten Elektroden in der Testzelle zusammen mit der kommerziell erhältlichen Membran fumasep® FAA von FuMA-Tech verbaut. Da die Membran bei Erhalt in Bromidform vorliegt, muss diese zunächst in eine leitende Form überführt werden. Dazu wurden beide Elektrodenräume der Testzelle vor Beginn der Messung für ca. 24 Stunden mit 0,5 bis 1 M KOH-Lösung gefüllt. Zur Herstellung der KOH-Lösung wurde VE-Wasser aus einem Sartorius arium® Reinstwassersystem verwendet. Im Anschluss wurde die KOH-Lösung aus der Zelle entfernt und diese in den Teststand eingebaut. Wie in Abb. 45 dargestellt, wurde die Testzelle auf der Kathodenseite an den Wasserkreislauf angeschlossen. Die Anodenseite blieb offen. Die Wassertemperatur wurde über das Heizbad eingestellt.



**Abb. 47: Betrieb der Testzelle bei konstantem Strom (Ausnahmen sind die drei U-j-Messungen) und unterschiedlichen Temperaturniveaus.**

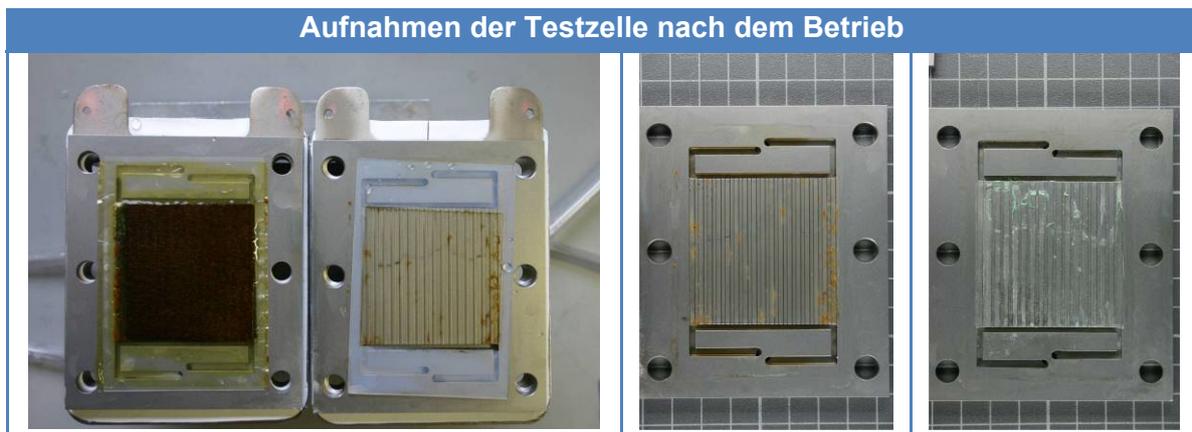
Abb. 47 zeigt den Verlauf der Spannung einer Testzelle mit fortschreitender Betriebsdauer und in Abhängigkeit von der Zellentemperatur. Als Anode wurde in dieser Zelle die Probe „ST.60; SG-T\_400.1\_3x\_HCl; Co(0,2M)+Ni(0,1M)“ und als Kathode die Probe „Pr 68; P1 GAL;  $i=8,3 \text{ A}$ “ (beide vom fem) verbaut. Nach mehreren Minuten stationären Betriebes bei einer Stromdichte von ca.  $0,22 \text{ A/cm}^2$  ( $I=0,5 \text{ A}$ ) wurden zusätzlich Spannungs-Stromdichte-Kennlinien (U-j-Kennlinien) aufgenommen, wobei der Strom durch die Zelle rampenartig von  $0 \text{ A}$  auf  $1 \text{ A}$  ( $44 \text{ mA/cm}^2$ ) erhöht und dann wieder auf  $0 \text{ A}$  zurückgefahren wurde. Abb. 47 zeigt, dass anfänglich keine Veränderung der Spannung mit steigender Temperatur gegeben ist. Erst bei einer Zellentemperatur von über  $40 \text{ °C}$  kommt es zu einer signifikanten Degradation der Zellenkomponenten. In der Literatur werden Stromdichten von  $50 \text{ mA/cm}^2$  bereits bei Zellspannungen von unter  $1,5 \text{ V}$  erreicht [Par2014].



**Abb. 48: Zellspannung in Abhängigkeit der Stromdichte durch die Testzelle.**

Abb. 48 zeigt die Kennlinien, welche sich aus der zuvor erklärten Messung ergeben. Aus diesen geht hervor, dass mit fortwährender Betriebsdauer die Leistungsfähigkeit der Testzelle zurückgeht. Die Kurven für die Temperaturen  $T=25\text{ °C}$  bis  $T=45\text{ °C}$  wurden wie aus Abb. 47 zu entnehmen ist innerhalb von ca. 100 min aufgenommen. Die Messkurve für die Temperatur  $T=24\text{ °C}$  wurde hingegen erst ca. 96 h später ermittelt. Der maximale Strom durch die Zelle bei ca. 2,5 V Zellspannung geht in dieser Zeit von ca. 0,9 A auf ca. 0,3 A zurück.

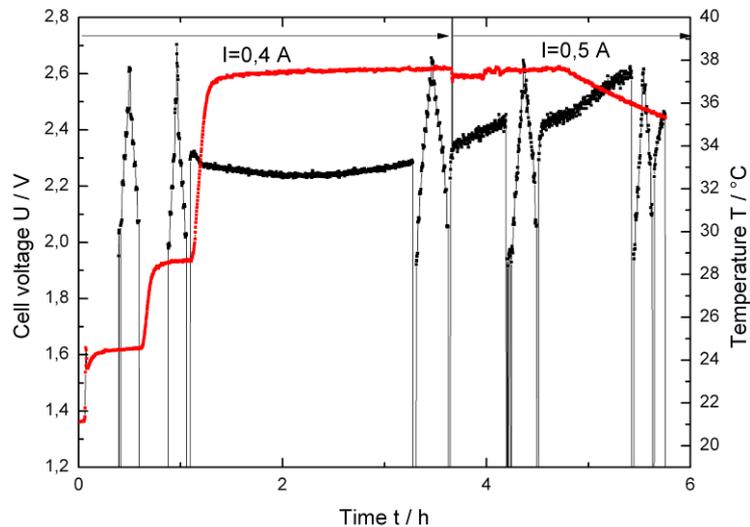
Nach dem Versuch wurde die Testzelle auseinandergelöst und die eingesetzten Komponenten gesichtet. Die Aufnahmen der Testzellkomponenten sind in Tab. 39 dargestellt.



**Tab. 39: Links: Testzelle nach dem Betrieb, Mitte: Bipolarplatte kathodenseitig, Rechts: Bipolarplatte anodenseitig.**

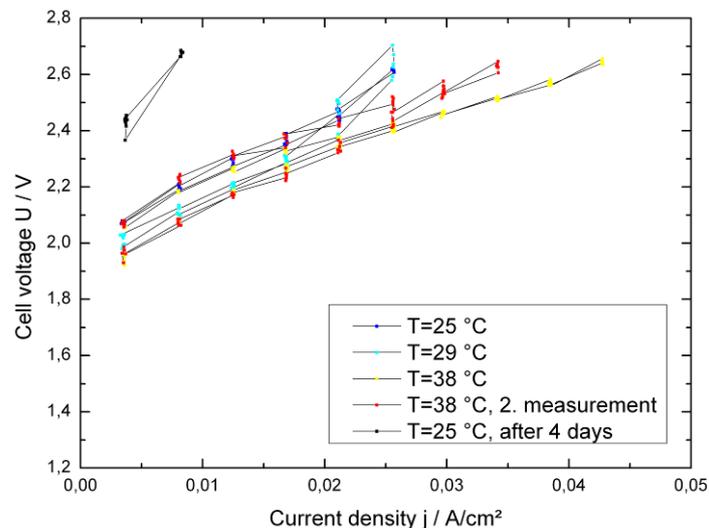
Das mittlere und das rechte Bild aus Tab. 39 zeigen Rückstände im Flow Field Bereich der Bipolarplatten. Es handelt sich hierbei um Verfärbungen, die durch bei der Membranaktivierung ausgetretene Bromid-Ionen entstanden sind, sowie um Polymerrückstände der eingesetzten Membran.

Abb. 49 stellt eine Messung mit der gleichen Membran (fumasep® FAA) aber mit unbeschichteten Stromverteilern dar. Das bedeutet, dass die Proben vom fem keine Katalysatorschicht aufwiesen. Damit sollte ein Vergleich der katalytischen Aktivität zwischen der beschichteten als auch der unbeschichteten Stromverteiler gezogen werden. Als Kathode diente hier Probe WE mit einer Dicke von ca.  $d=150\text{ }\mu\text{m}$  und als Anode Probe PPR mit einer Dicke von ca.  $d=630\text{ }\mu\text{m}$ .



**Abb. 49: Betrieb der Testzelle bei zwei unterschiedlichen Strömen (Ausnahmen sind die fünf U-I-Messungen) und unterschiedlichen Temperaturniveaus**

Auch bei dieser Messung wurde jeweils ein konstanter Strom von 0,4 A bzw. 0,5 A ( $22 \text{ mA/cm}^2$ ) eingestellt. Während dieser Messung wurden mehrere I-U-Kennlinien aufgezeichnet.

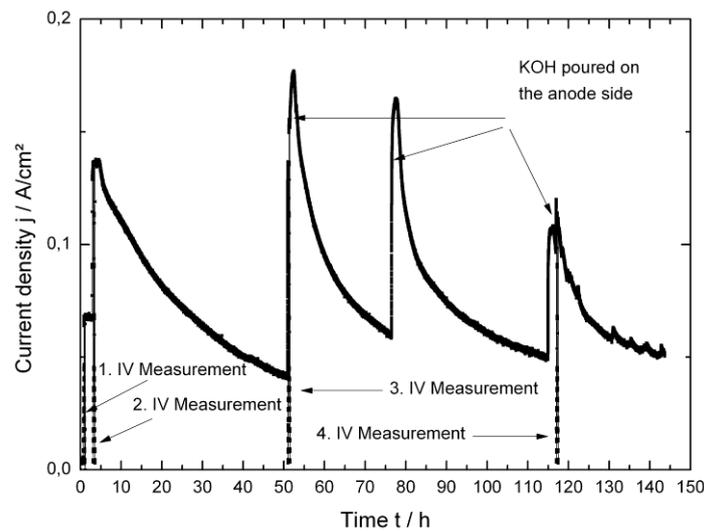


**Abb. 50: Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte durch die Testzelle.**

Abb. 50 zeigt die gemessenen U-j-Kennlinien. Auch bei diesen Messungen wurden keine nennenswerten Stromdichten erreicht. Nachfolgend erfolgt in Abb. 53 ein Vergleich dieser Messwerte mit den Messwerten aus der zuvor präsentierten Testzelle mit Katalysatorbeschichteten Stromverteilern.

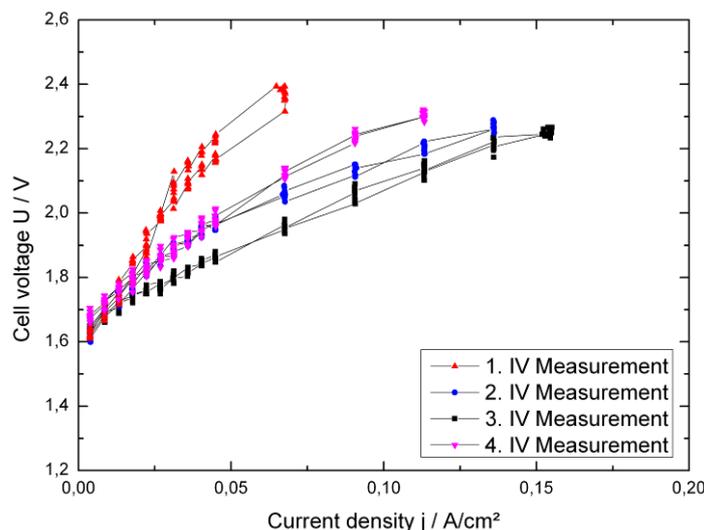
Abb. 51 zeigt den Stromverlauf einer Testzelle mit fumasep® FAA sowie Stromverteiler von Gaskatel bei einer konstanten Zellspannung. Die Stromverteiler weisen für die Kathodenseite Raney-Nickel (NIH33) und für die Anodenseite Cobalt-Graphit als Katalysator auf. Diese werden kommerziell für die konventionelle Alkalische Elektrolyse angeboten. Im Gegensatz zu den vorherigen Messungen

wurde hier zur Erhöhung der Leitfähigkeit in der Zelle 0,5 M KOH-Lösung in den Anodenraum der Testzelle zugefügt. Im Vergleich dazu werden konventionelle alkalische Elektrolysezellen mit einer ca. 4,5 M KOH-Lösung betrieben. Die Zugabe von KOH ist anhand der Spitzen im Stromverlauf zu erkennen. Jedoch sinkt der Strom durch die Zelle binnen weniger Stunden auf die Hälfte des Ausgangswertes ab. Nach ca. 120 h Betrieb kam es zu Schwankungen in der Stromdichte, die mit einer Schädigung der Membran einhergingen. Dies war erkennbar, weil große Mengen Wasser aus dem Kathodenbereich in den Anodenbereich der Zelle eindringen konnten. Die Membran hatte also durch Löcher bzw. Risse ihre separierende Wirkung verloren.



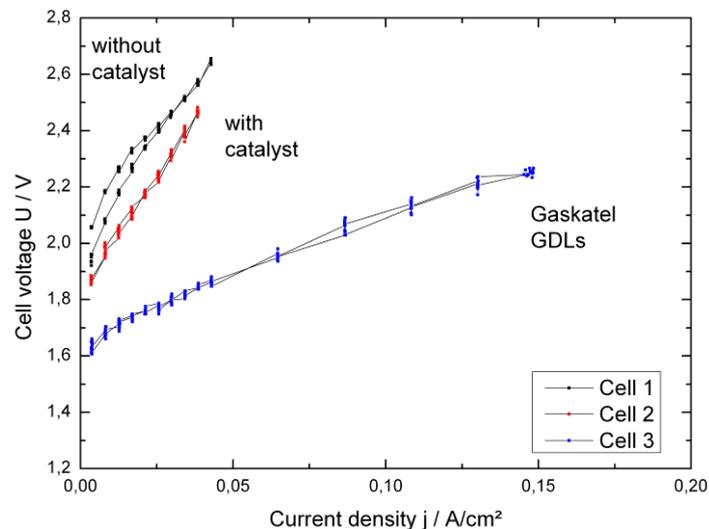
**Abb. 51: Betrieb der Testzelle mit konstanter Zellspannung.**

Abb. 52 zeigt I-U-Kennlinien, die während der in Abb. 51 präsentierten Langzeitmessung aufgezeichnet wurden. Es werden bei diesen Kurven Stromdichten von bis ca. 0,15 A/cm<sup>2</sup> bei ca. 2,3 V Zellspannung (2. U-I-Messung, I=3,5 A bei ca. 23 cm<sup>2</sup> aktiver Fläche) erreicht.



**Abb. 52: Zellspannung in Abhängigkeit der Stromdichte durch die Testzelle.**

In Abb. 53 werden nun die U-j-Kennlinien der drei oben beschriebenen verschiedenen Zellkonfigurationen miteinander verglichen.

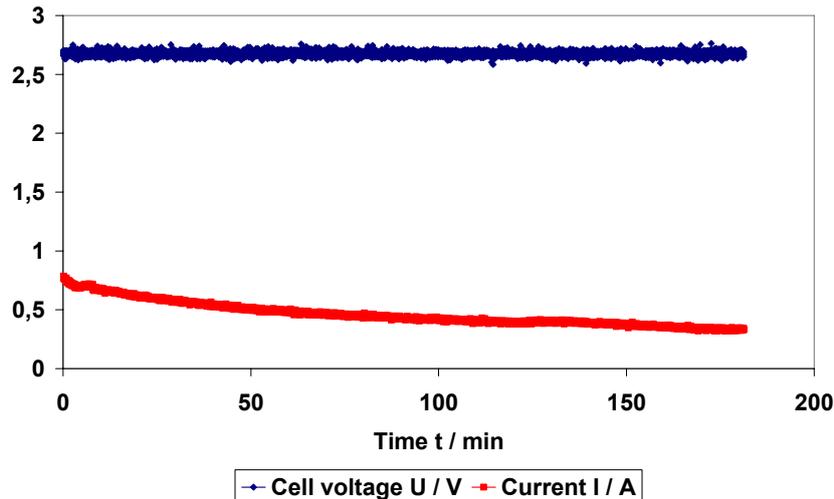


**Abb. 53: Vergleich von U-j-Kennlinien von unterschiedlichen Testzellkonfigurationen.**

Es zeigt sich, dass es bei den fem-Stromverteilern nur einen vergleichsweise geringen Unterschied macht, ob diese mit Katalysator beschichtet sind oder nicht. Das bedeutet, dass der Katalysator auf dem Stromverteiler nur bedingt zur Reaktion an der Grenzfläche mit der Membran beiträgt. Mit den Gaskatel-Stromverteilern wurden erstmalig Stromdichten über  $0,1 \text{ A/cm}^2$  erreicht, jedoch erst bei Zellspannungen von über  $2,1 \text{ V}$  und mit dem Einsatz von KOH.

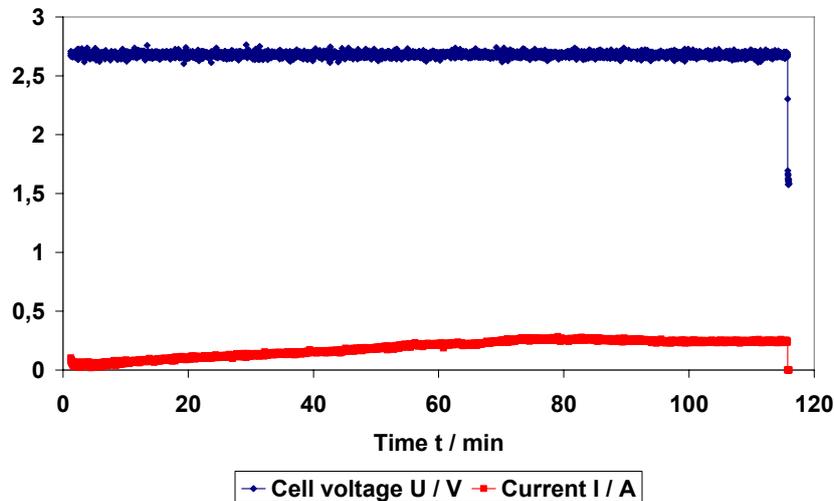
Nachfolgend wurden nur noch Tests mit einer kommerziellen Membran durchgeführt, welche erwiesenermaßen in Brennstoffzellen- und Elektrolyseanwendungen funktioniert, eine höhere ionische Leitfähigkeit aufweist und in der Literatur im Bereich der anionenleitenden Membranen daher als Benchmark verwendet wird.

Abb. 54 zeigt eine Messung des Strom- und des Zellspannungsverlaufs mit der Betriebsdauer für eine Testzelle mit fem-Stromverteilern (Kathode: Pr 170; CoNiMoW auf WB,  $I=14 \text{ A}$ ; Anode: SG-T\_400.1\_3x; Co(0,2M)+Ni(0,1M)). Trotz hoher Zellspannung von ca.  $2,6 \text{ V}$  war ohne den Einsatz von KOH im Betrieb lediglich eine Stromdichte von ca.  $30 \text{ mA/cm}^2$  zu Beginn der Messung zu erreichen. Nach 150 min betrug die Stromdichte ungefähr die Hälfte der Anfangsstromdichte. Aufgrund der geringen Leistungsfähigkeit wurde auf die Aufnahme von I-U-Kennlinien verzichtet.



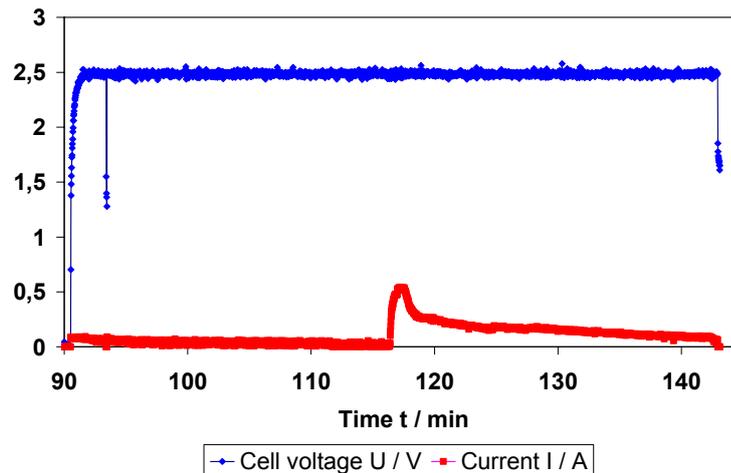
**Abb. 54: Betrieb der Testzelle mit fem-Stromverteilern.**

In Abb. 55 sind der Strom- und der Zellspannungsverlauf einer Zelle mit Gaskatel-Stromverteilern (Kathode und Anode: Gaskatel NiH33 mit Raney-Nickel-Katalysator) dargestellt. Bei einer konstanten Zellspannung von ca. 2,6 V wurde keine nennenswerte Stromdichte erreicht. Im Gegensatz zur zuvor präsentierten Messung mit Gaskatel-Elektroden wurde hierbei erstmalig die auf der vorherigen Seite beschriebene kommerzielle anionenleitende Elektrolyse-Membran verwendet.



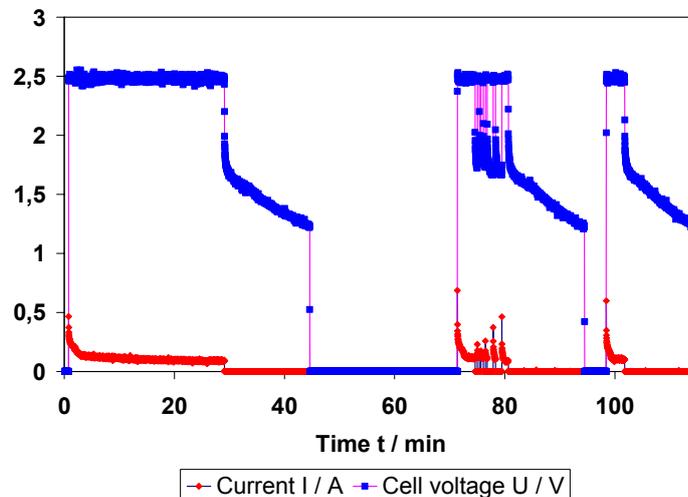
**Abb. 55: Betrieb der Testzelle mit Gaskatel-Stromverteilern.**

Um die ionische Leitfähigkeit einer Zelle mit anionenleitender Membran zu erhöhen wird dem Feed-Wasser häufig Calciumcarbonat hinzugefügt [Par2014]. Aus diesem Grund wurde auch hier eine Testzelle mit 1 gew.%  $K_2CO_3$  im Feed-Wasser betrieben. Es ergab sich jedoch keine Verbesserung der Stromdichte, wie aus Abb. 56 entnommen werden kann.



**Abb. 56: Betrieb der Testzelle mit Gaskatel-Stromverteilern und  $K_2CO_3$  im Feed-Wasser.**

Die Spitze von ca. 0,8 A in der Mitte des dargestellten Zeitraums ergab sich durch das Einbringen von KOH in den Anodenraum der Zelle, wie dies zuvor schon teilweise durchgeführt wurde. Beidseitiges Einfüllen von KOH vor Betriebsbeginn erhöhte die Stromdichte kurzfristig wie schon in Abb. 56 zu sehen, aber es wurde kein höherer Wert dadurch erreicht (siehe Abb. 57).

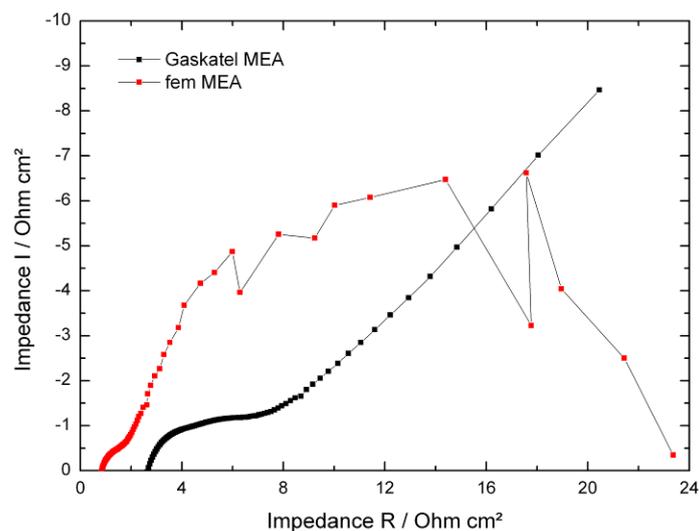


**Abb. 57: Betrieb der Testzelle**

Die kurzfristige Wirkung, die in den Versuchen beobachtet wird, hängt damit zusammen, dass das KOH nicht dem Feed-Wasser zugefügt wurde und sich die Konzentration durch Verdünnung im Laufe der Betriebsdauer schnell deutlich verringert hat. Aufgrund der Tatsache, dass die bislang erzielten Stromdichten nicht ansatzweise im Bereich der konventionellen alkalische Elektrolyse von 0,2 bis 0,5 A/cm<sup>2</sup> bei Zellspannungen von ca. 2 bis 2,2 V liegen, wurden Versuche unternommen, die Anbindung des Katalysators auf dem Stromverteiler an die Membran mittels Binder zu verbessern. Da es keinen geeigneten Binder gab, wurden

Versuche mit Nafion® unternommen, welches in PEM-Elektrolysesystemen zum Einsatz kommt und dort unerlässlich um eine hohe Leistungsfähigkeit zu gewährleisten. Jedoch handelt es sich bei Nafion® um ein rein protonenleitendes Material, welches daher als Ersatz für ein anionenleitendes Material keinen vernünftigen Ersatz darstellt. Zusätzlich konnten die Testzellen erstmals mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht werden. Dies ist hilfreich, da hiermit zusätzlich zu den Strom-Spannungs-Messungen die internen Widerstände einer Zelle analysiert werden können.

Abb. 58 zeigt Impedanzspektren von zwei verschiedenen Testzellen. Eine Testzelle wurde mit Gaskatel-Stromverteilern (Kathode und Anode: Gaskatel NiH33), die andere wurde mit fem-Stromverteilern (Kathode: 186 CoNiMoW auf WB,  $m=0,66$  g; Anode: SG-T\_400.1-3x, Co(0,2M)+Ni(0,1M)) aufgebaut.

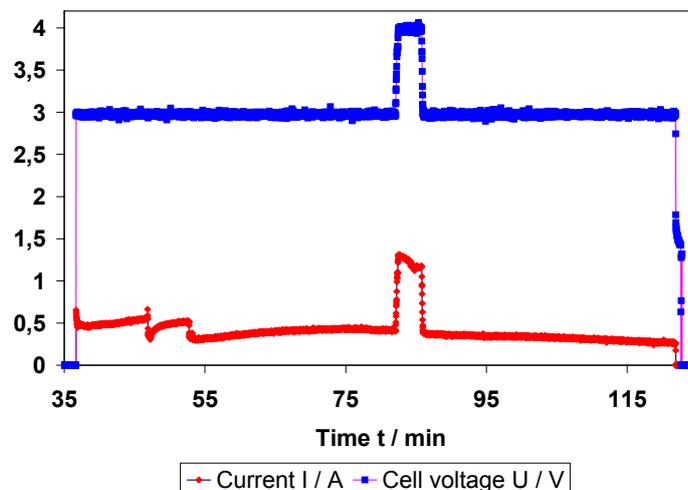


**Abb. 58: Vergleich zweier Impedanzspektren; Rot: fem MEA; Schwarz: Gaskatel MEA.**

Aus den Impedanzspektren entnimmt man für beide Testzellen einen ohmschen Widerstand (auch HFR für High Frequency Resistance) von mindestens  $1 \Omega \text{ cm}^2$  für die fem MEA und über  $2 \Omega \text{ cm}^2$  für die Gaskatel MEA. Da außerdem das Impedanzspektrum der Gaskatel MEA aufgrund des im  $45^\circ$  Winkel ansteigenden niederfrequenten Anteils einen instabilen Betrieb aufzeigt, ist die fem MEA in der Testzelle der Gaskatel MEA vorzuziehen.

Ein weiterer Versuch zur besseren Kontaktierung zwischen Membran und Stromverteiler war das Warmpressen dieser Komponenten bei einer Temperatur von ca.  $60^\circ \text{C}$  und einem Druck von  $10 \text{ N/cm}^2$ . Diese Methode ist in der Fertigung von PEM-Brennstoff- und Elektrolysezellen bei einer Temperatur von ungefähr  $140^\circ \text{C}$  ein etablierter Herstellungsschritt, um leistungsfähige Membran-Elektroden-Einheiten zu erhalten. Dieser Schritt knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur von ca.  $125^\circ \text{C}$  bei Nafion® wird zur Verbesserung der Grenzflächenstabilität durchgeführt. Eine längere Behandlung oberhalb der Glasübergangstemperatur führt jedoch zu einer Schädigung der Membran, so dass die Wasseraufnahmefähigkeit und die

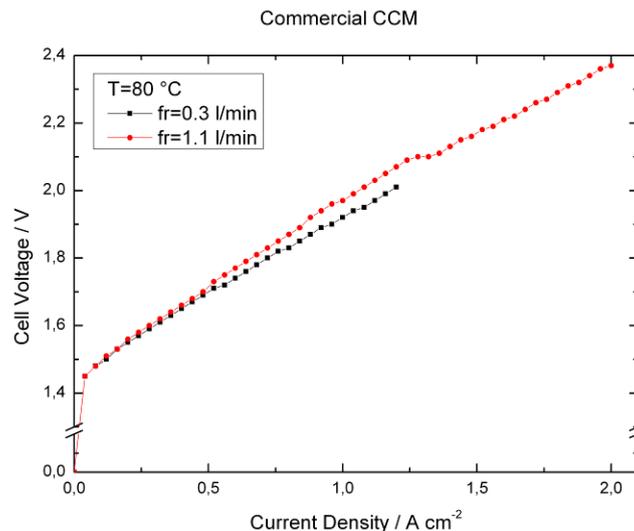
Protonenleitfähigkeit des Materials herabgesetzt werden. Die hier eingesetzten Membranen degradieren jedoch schon bei Temperaturen von über 60 °C, da es zur irreversiblen Zersetzung kommt. Daher wurde die Temperatur dementsprechend angepasst. Leider führte diese Methode hier nicht zum Erfolg, da es im Vergleich zu PEM-MEAs nicht bzw. nur zu einer schwachen „Klebeverbindung“ zwischen Membran und Stromverteiler gekommen ist. Abb. 59 zeigt den Strom- und Zellspannungsverlauf einer Testzelle mit fem-Stromverteilern (Kathode: 169 CoNiMoW auf WB; Anode: SG-T\_400.1-1x). Es konnte hierbei eine maximale Stromdichte von ca. 30 mA/cm<sup>2</sup> erreicht werden, wobei die Zellspannung hierbei sehr hohe 4 V betrug.



**Abb. 59: Betrieb der Testzelle mit fem-Stromverteilern.**

### Test mit protonenleitender Membran:

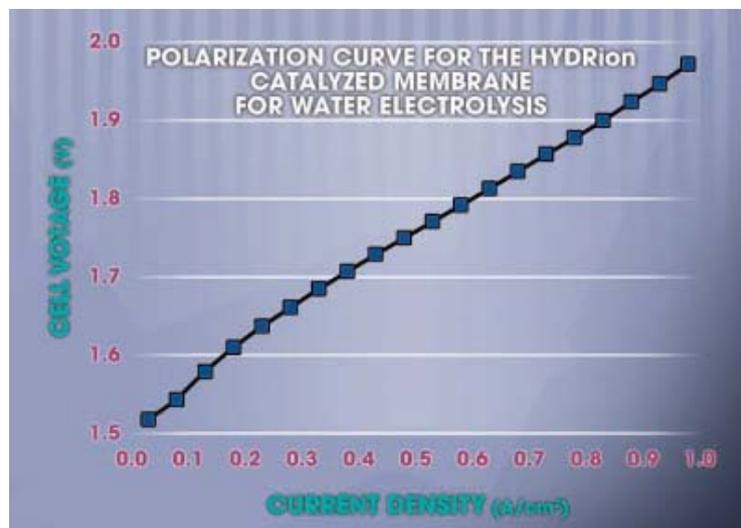
Da die erzielten Stromdichten weit unterhalb von 0,1 A/cm<sup>2</sup> liegen, wurden Tests durchgeführt, um einen konstruktiven Mangel der Testzelle bzw. der Testumgebung ausschließen zu können. Dazu wurde eine kommerzielle katalysatorbeschichtete protonenleitende Membran (HYDRion™ N115 von Ion) in die Testzelle eingebaut. Als Stromverteiler wurden für beide Elektrodenräume kommerzielle Kohlenstoffvliese (GDLs) ohne hydrophobe multiporöse Schicht (MPL) von Freudenberg eingesetzt. Obwohl das Kohlenstoffvlies auf der Anodenseite als Stromverteiler durch die drohende Kohlenstoffkorrosion grundsätzlich nicht geeignet ist, wurde dieser Aufbau trotzdem favorisiert, hauptsächlich um einer möglichen Schädigung der CCM durch einen metallischen Stromverteiler vorzubeugen. Außerdem bot dieser Aufbau einen Praxistest darüber, wie schnell und wie stark ein korrosionsunbeständiges Material im Betrieb degradiert. Abb. 60 zeigt zwei I-U-Kennlinien, welche mit unterschiedlichen Wasserdurchflussraten durch die Zelle aufgezeichnet wurden.



**Abb. 60: U-j-Kennlinie einer kommerziellen protonenleitenden CCM.**

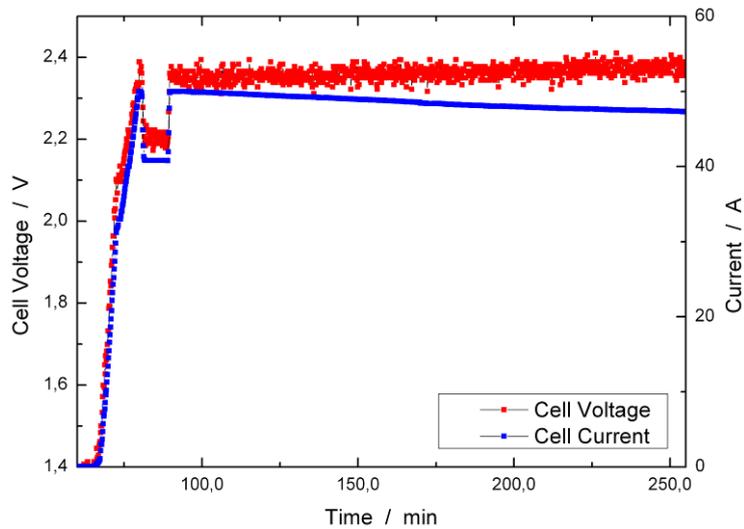
Die erste Kennlinie, welche mit einer Flussrate von 0,3 l/min und bei einer Temperatur von 80 °C gemessen wurde, erreichte eine Stromdichte von ca. 1,2 A/cm<sup>2</sup> bei 2 V Zellspannung. Bei der zweiten Messung wurde die Flussrate auf 1,1 l/min erhöht und die Stromdichte bis auf 2 A/cm<sup>2</sup> geregelt. Die Zellspannung lag hierbei bei ca. 2,4 V.

Abb. 61 zeigt die vom Hersteller veröffentlichte U-j-Kennlinie für die eingesetzte katalysatorbeschichtete Membran.



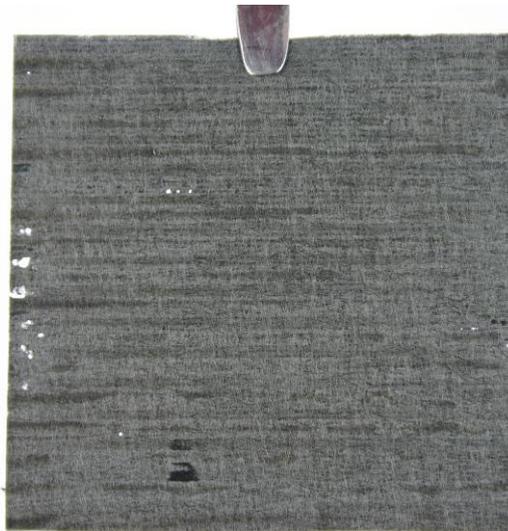
**Abb. 61: U-j-Kennlinie für eine HYDRion-CCM, Herstellerangabe [IPO2014].**

Hieraus ergibt sich, dass die vom Hersteller angegebenen Leistungswerte von 1 A/cm<sup>2</sup> bei einer Zellspannung von unter 2 V in der entwickelten Testzelle erreicht werden. Das bedeutet, dass sich die hier erzielten Leistungswerte mit den Herstellerangaben decken. Abb. 62 zeigt den zeitlichen Verlauf der Zellspannung und des dazugehörigen Elektrolysestroms. Nach ca. 80 min Betriebsdauer wurde eine konstante Zellspannung von ca. 2,35 V eingestellt um den Verlauf der Degradation zu ermitteln.



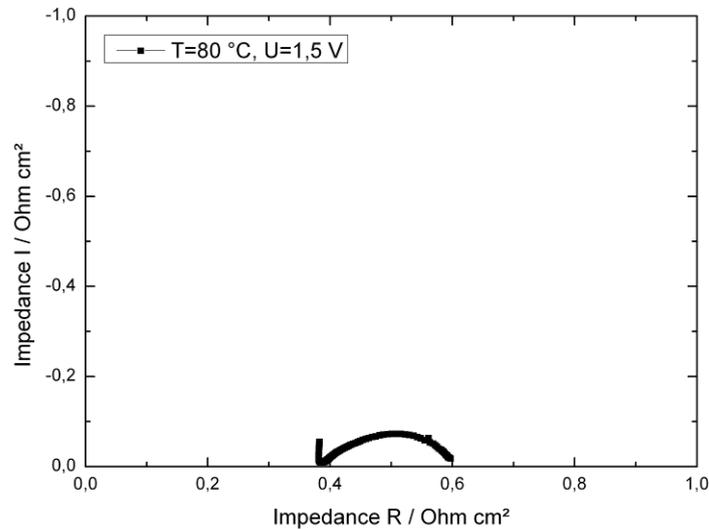
**Abb. 62: Strom- und Zellspannungsverlauf der kommerziellen protonenleitenden CCM in der Testzelle.**

Über einen Zeitraum von ca. 3 h Betriebsdauer ist ein Stromabfall von ungefähr 2,5 A sichtbar. Dies ergibt eine Degradationsrate von ca. 0,6 mA/(cm<sup>2</sup> min). Abb. 63 zeigt das Kohlenstoffvlies, welches anodenseitig eingesetzt wurde. Wie aufgrund der bekannten Unbeständigkeit des Kohlenstoffs im Anodenraum einer Elektrolysezelle erwartet, waren deutliche Löcher im Vlies nach dem Betrieb über ca. 260 min sichtbar. Diese resultieren aus der eingetretenen Kohlenstoffkorrosion, bedingt durch die hohe Zellspannung und den erzeugten Sauerstoff.



**Abb. 63: Anoden-Stromverteiler der Testzelle nach dem Betrieb.**

Abb. 64 zeigt ein bei einer Zellspannung von  $U=1,5\text{ V}$  und einer Temperatur von  $T=80\text{ °C}$  aufgenommenes Impedanzspektrum der Zelle zu Beginn der Versuche, also ohne Alterungseffekte. Die Stromdichte betrug hierbei ca.  $0,106\text{ A/cm}^2$ .

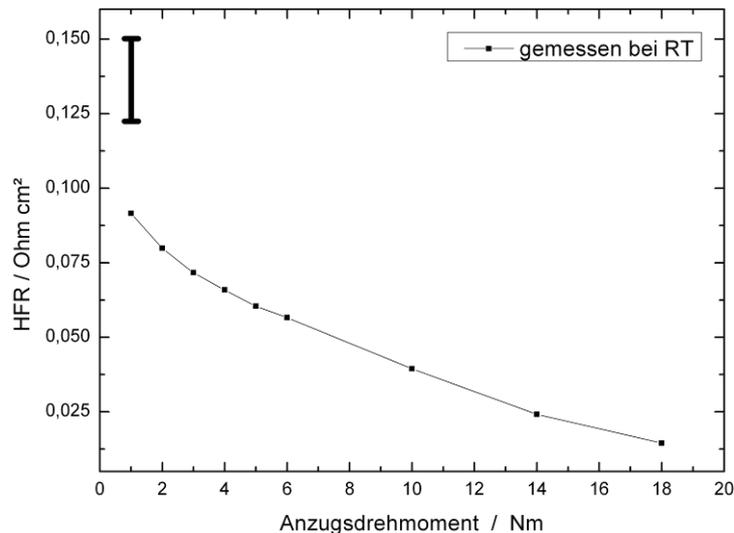


**Abb. 64: Impedanzspektrum der kommerziellen protonenleitenden CCM in der Testzelle.**

Aus dem Impedanzspektrum entnimmt man einen ohmschen Widerstand der Testzelle (auch HFR für High Frequency Resistance) von ca.  $0,38\ \Omega\ \text{cm}^2$  (erster Schnittpunkt des Impedanzbogens mit der horizontalen Koordinate) und einen Ladungsdurchtrittswiderstand (auch CTR für Charge Transfer Resistance) von ca.  $0,23\ \Omega\ \text{cm}^2$  (Differenz aus erstem und zweitem Schnittpunkt). Vergleichswerte in der Literatur findet man bei Su et. al. [Su2012]. Der HFR beträgt in der dort durchgeführten Messung mit einer vergleichbaren MEA ca.  $0,20\ \Omega\ \text{cm}^2$  und der CTR wird mit ca.  $0,19\ \Omega\ \text{cm}^2$  angegeben. Somit ergibt sich für den HFR eine Abweichung um den Faktor von 1,9 und für den CTR eine Abweichung um den Faktor von 1,2. Für eine nicht optimierte Zelle mit unangepassten Stromverteilern sind die hier gemessenen Werte als gut zu bewerten.

### Überprüfen der Kontaktierung in der Zelle:

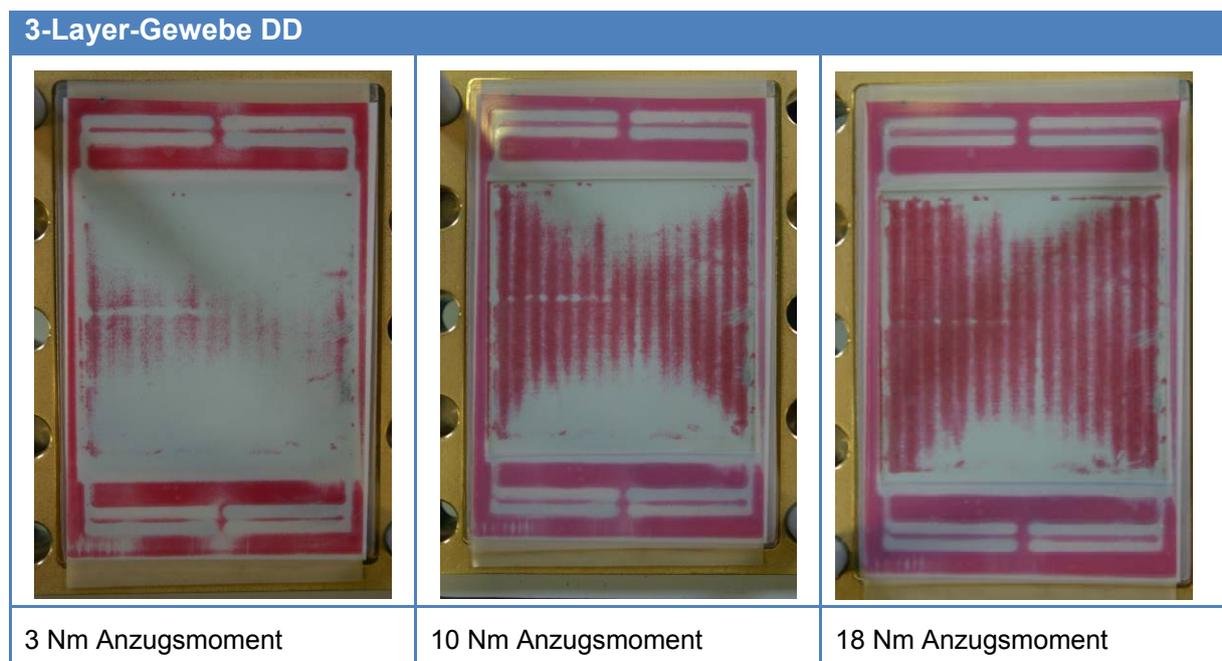
Da in diesem Projekt der Katalysator nicht auf der Membran, sondern auf dem Stromverteiler aufgetragen wurde, ist ein guter vollflächiger Kontakt zwischen Membran und Stromverteiler in der Testzelle wichtig. Um die elektrische Kontaktierung innerhalb der Testzelle beurteilen zu können, wurde eine Testzelle mit fem-Stromverteilern (Kathode und Anode: VS) aber ohne Membran zusammengesetzt. Dies bedeutet eine direkte elektrische Kontaktierung zwischen Kathode und Anode. Anschließend wurde die Impedanz dieser Zelle in Abhängigkeit des Anzugsdrehmoments der Gewindestangenmutter gemessen. Die sich ergebende Messkurve ist in Abb. 65 dargestellt.



**Abb. 65: Zellenimpedanz mit fem-Stromverteilern ohne Membran in Abhängigkeit vom Anzugsmoment der Gewindestangenmuttern.**

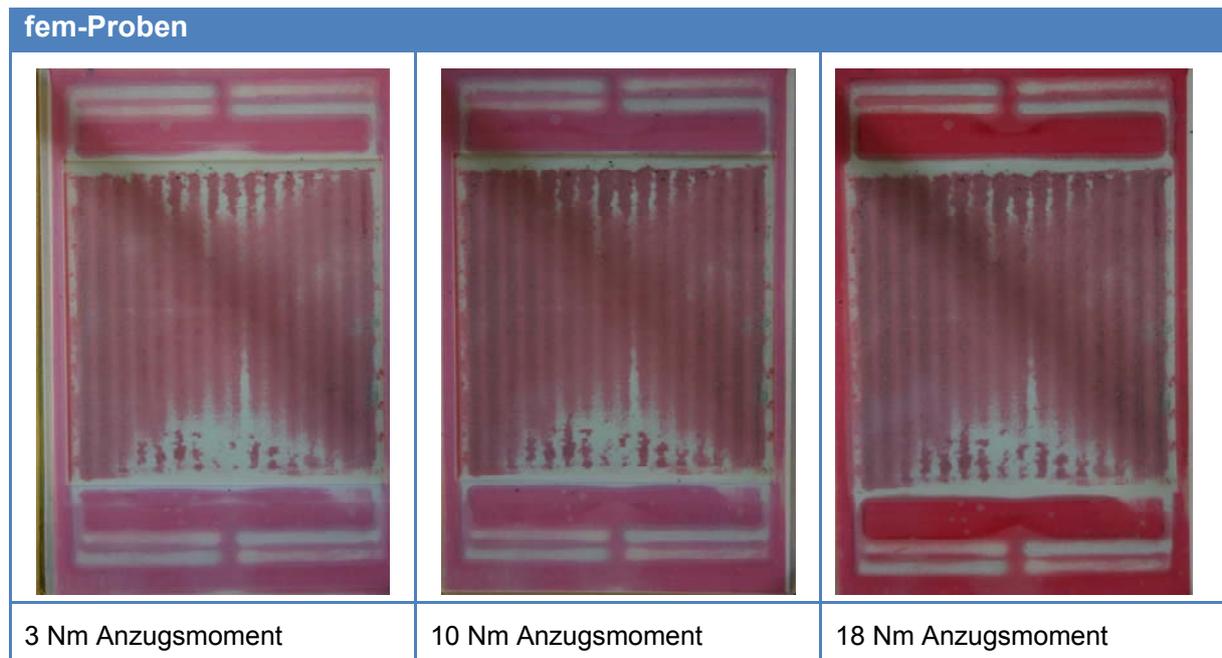
Der schwarze Balken stellt den in der Literatur am häufigsten Wertebereich für die Zellenimpedanz ohne Membran dar. Somit liegen die gemessenen Werte darunter, was eine gute elektrische Kontaktierung aller Zellkomponenten bedeutet.

Um nun die Homogenität der Anpressung der Stromverteiler an die Membran zu untersuchen, wurden verschiedene Stromverteiler in der Testzelle geprüft. Statt einer Membran wurde zwischen die Stromverteiler eine Fujifilm Prescale LLW Druckmessfolie mit einem Messbereich von 0,5 bis 2,5 MPa (=N/mm<sup>2</sup>) eingesetzt. Diese Folie verfärbt sich bei auftretendem Druck in dem jeweiligen Bereich rot. Es wurden für jedes Stromverteilerpaar verschiedene Anzugsmomente untersucht.



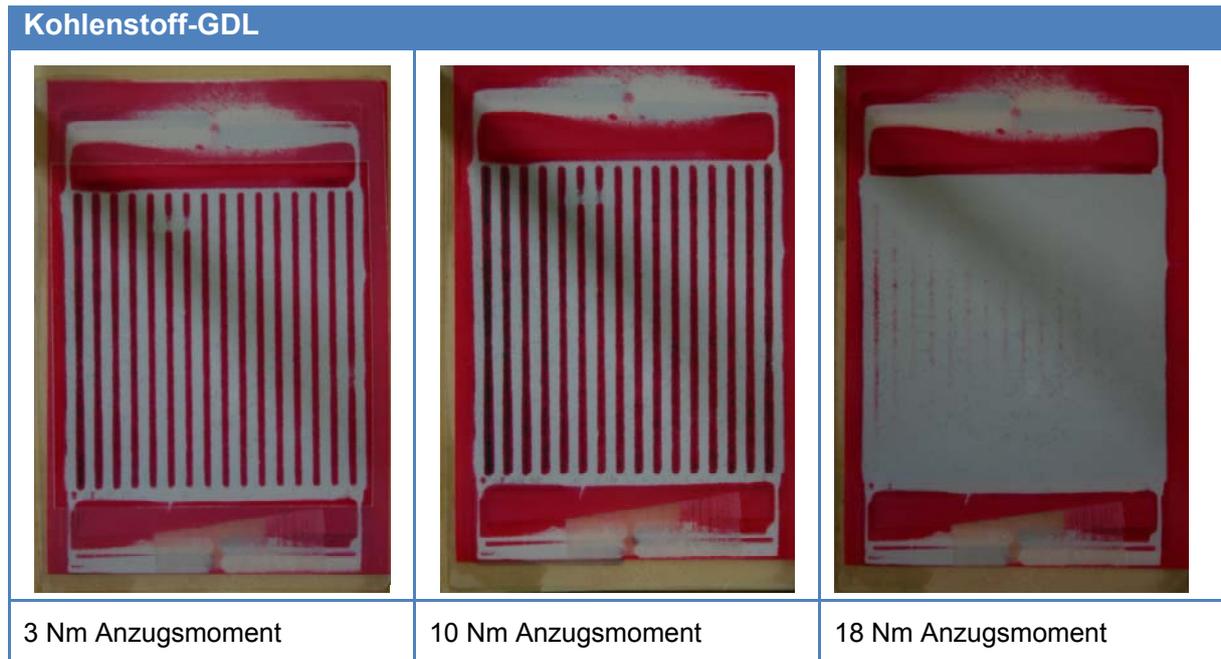
**Tab. 40: Verpressung einer Fujifilm Prescale Druckmessfolie zwischen zwei Geweben.**

Tab. 40 zeigt Aufnahmen für den Einsatz von dreilagigem Edelstahlgewebe, welches in Tests mit aufgesprühtem Katalysatormaterial verwendet wurde. Es ist zu erkennen, dass bei einem Anzugsmoment von 3 Nm kein bzw. nur ein sehr schwacher Kontakt zwischen Stromverteiler und Folie (als Membranersatz) besteht. Die Kontaktfläche nimmt mit steigendem Anzugsmoment zu, jedoch ist klar erkennbar, dass auch bei 18 Nm Anzugsmoment große Teile der Druckmessfläche aufgrund des starren Gewebes nicht kontaktiert sind.



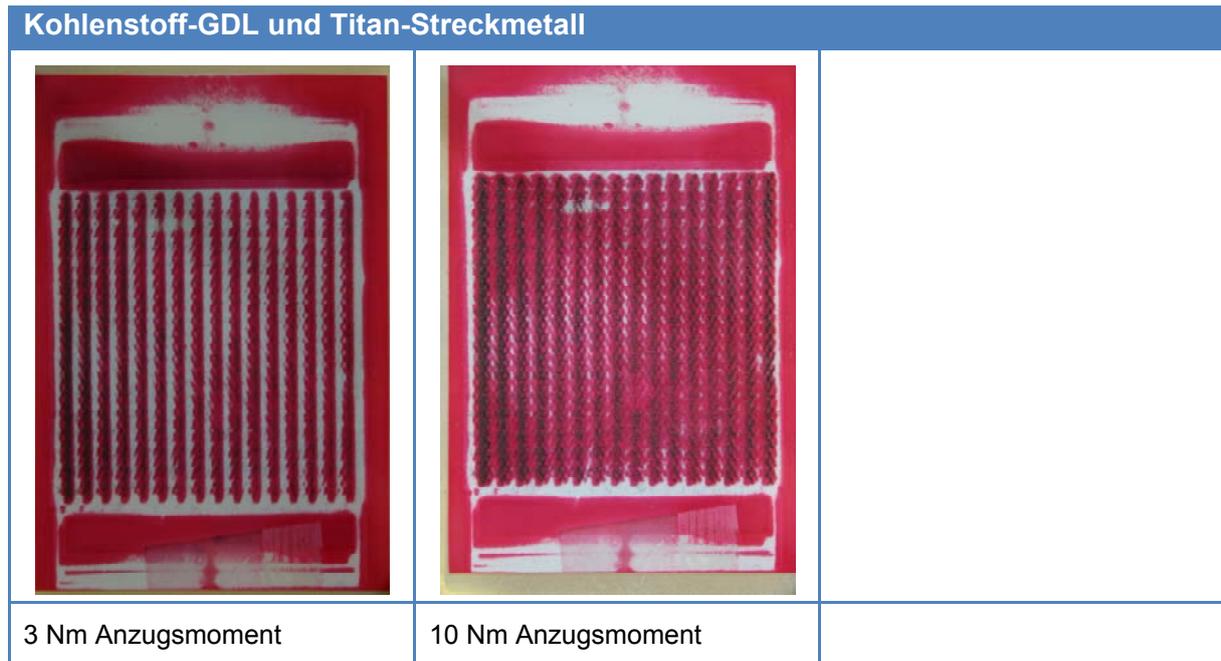
**Tab. 41: Verpressung einer Fujifilm Prescale Druckmessfolie zwischen zwei fem-Stromverteilern (es wurde die zuvor schon eingesetzte Folie verwendet).**

In Tab. 41 sind Aufnahmen dargestellt, welche nach dem Einsatz von fem-Stromverteilern (Kathode: VS) in der Testzelle entstanden sind. Aufgrund der geringen Menge an verfügbaren Messfolien wurde hier die zuvor schon verwendete Folie eingesetzt. Man erkennt, dass im Vergleich zu den vorherigen Stromverteilern nun auch die Bereiche zwischen den Kanälen der Bipolarplatten eine bessere Kontaktierung erfahren haben. Auch die Bereiche, die zuvor überhaupt nicht kontaktiert wurden (mittlerer Kanal-Steg-Bereich oben und unten) weisen nun im Bereich der Stege eine Kontaktierung auf.



**Tab. 42: Verpressung einer Fujifilm Prescale Druckmessfolie zwischen zwei Kohlenstoff-GDL von Freudenberg; das rechte Bild zeigt die Verpressung der Folie bei Verwendung einer zu dicken Dichtung.**

Tab. 42 zeigt die Verpressung der Druckmessfolie bei Verwendung kommerzieller Kohlenstoff-GDL von Freudenberg als Stromverteiler in der Testzelle. Es ist erkennbar, dass schon bei geringen Anzugsmomenten die Folie im Bereich der Stege der Bipolarplatten eine Verfärbung erfährt. Der verpresste Bereich der Folie ändert sich auch bei höheren Anzugsmomenten nicht. In den Bereichen über den Kanälen der Bipolarplatten kommt es zu keiner nennenswerten Verpressung der Folie.



**Tab. 43:** Verpressung einer Fujifilm Prescale Druckmessfolie zwischen zwei Kohlenstoff-GDL, welche jeweils mit einem Titanstreckmetall unterlegt sind.

Tab. 43 zeigt wie zuvor Tab. 42 die Verpressung der Folie bei Einsatz der gleichen Kohlenstoff-GDL. Der Unterschied besteht darin, dass hier zusätzlich jeweils noch ein Titanstreckmetall mit einer geringen Dicke von ca. 0,1 mm zwischen Kohlenstoffvlies und Bipolarplatte eingesetzt wurde. Schon bei einem Anzugsmoment von 3 Nm ist die stützende Wirkung des Streckmetalls sichtbar. Der verpresste Bereich über den Kanälen ist breiter. Bei 10 Nm Anzugsmoment ist nahezu der gesamte aktive Bereich der Testzelle eingefärbt.

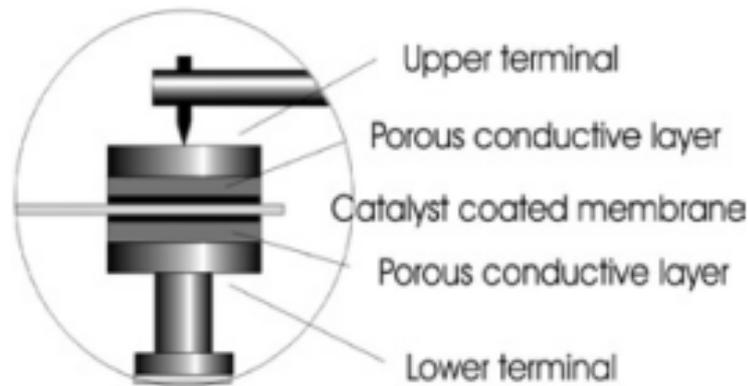
Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die fem-Stromverteiler und die mit dem Streckmetall unterstützten Kohlenstoffvliese in der zusammengebauten Zelle eine große Kontaktfläche im aktiven Bereich aufweisen. Dies ist vor allem dann wichtig für die Leistungsfähigkeit der Zelle, wenn wie in diesem Projekt, der Katalysator nicht auf die Membran aufgebracht wird und sich die Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten als problematisch erweist. Rückschlüsse auf eine hohe Anzahl an Drei-Phasen-Grenzen (Elektrolyt/Katalysator/Wasser) und somit auf die aktive Katalysatoroberfläche können mit diesen Versuchen jedoch nicht gezogen werden.

### Überprüfen der Aktivierungsprozedur:

Um zu überprüfen, dass die Aktivierung der Membran, also das Überführen aus der Bromid-Form in die OH<sup>-</sup>-leitende Form, im eingebauten Zustand funktioniert, wurde nach der Aktivierung die Leitfähigkeit außerhalb der Testzelle gemessen. Zuvor bestand der Verdacht, dass die geringen Zelleistungen durch eine ungenügende Aktivierung der Membran mit verursacht werden.

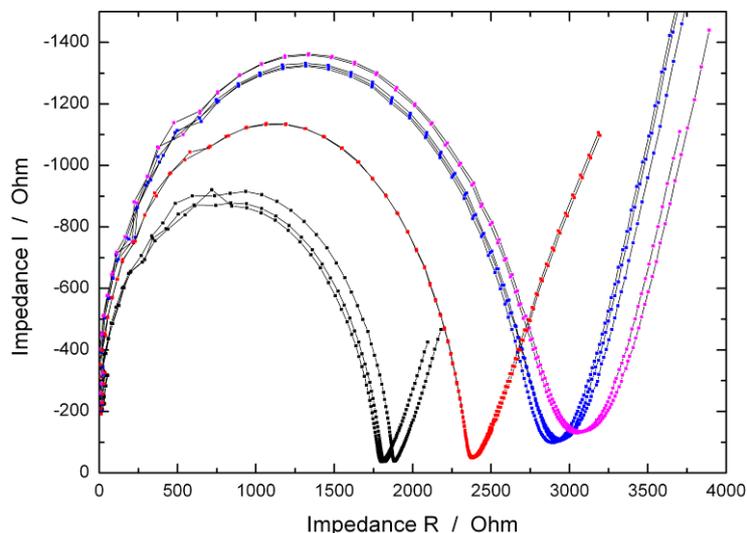
Dazu wurde zuerst die Aktivierung wie üblich durchgeführt, indem dreimal für jeweils ca. 45 min 0,5 M KOH-Lösung durch die Elektrodenräume gepumpt wurde. Hierbei

wurde der Ausgang des einen Elektrodenraums mit dem Eingang des anderen verbunden. Im Anschluss wurden beide Elektrodenräume für ca. 60 min mit VE-Wasser gespült. Nach beendeter Aktivierung wurde die Membran aus der Testzelle entnommen, passend zurechtgeschnitten und in eine EasyTest-Zelle [Rad2014] eingebaut. Eine schematische Darstellung dieser Zelle zeigt Abb. 66. Es handelt sich hierbei um eine Zelle zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Membranen.



**Abb. 66. Schematische Darstellung der EasyTest-Zelle [Rad2014]**

Diese wurde dann in ein offenes Gefäß, welches mit VE-Wasser gefüllt war, komplett eingetaucht. Das Wasser wurde auf 40 °C erwärmt. Abb. 67 stellt die mittels einer Zahner IM 6 Workstation aufgezeichneten Nyquist-Plots dar.



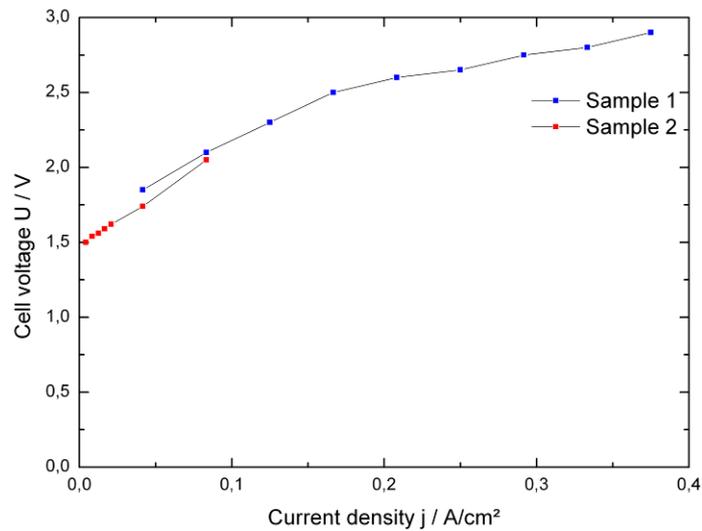
**Abb. 67: Impedanzmessungen an einer anionenleitenden Membran; schwarz: 1. Messreihe; blau: 2. Messreihe nach Wasserwechsel; lila: 3. Messreihe nach erneutem Wasserwechsel; rot: 4. Messreihe nach Spülen in  $K_2CO_3$ .**

Die drei schwarzen Bögen stellen die ersten drei Messungen dar, die in einem zeitlichen Abstand von mehreren Minuten durchgeführt wurden. Die ursprüngliche Leitfähigkeit betrug ausgehend von einer Dicke der Membran im trockenen Zustand von ca.  $28 \mu\text{m}$   $0,034 \text{ S cm}^{-1}$ . Im Anschluss an diese drei Messungen wurde ein Wasserwechsel durchgeführt, so dass die Membran wieder in Kontakt mit der

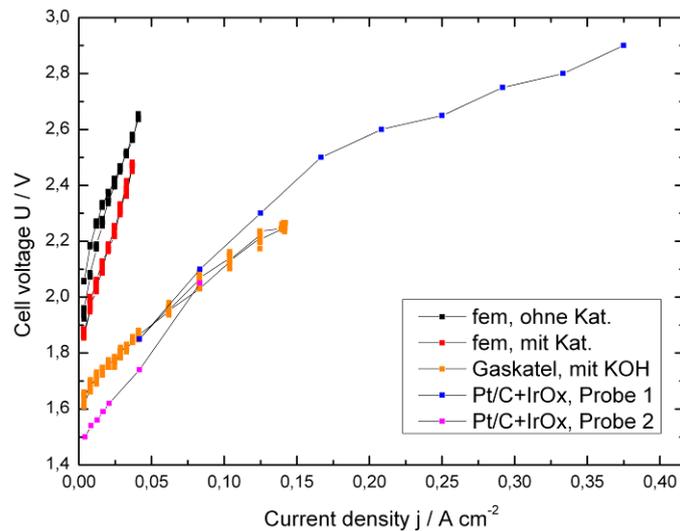
Laboratmosphäre gekommen ist. Die Leitfähigkeit halbierte sich dadurch auf den Wert von ca.  $0,017 \text{ S cm}^{-1}$ . Auch durch den nachfolgenden Wechsel des Wassers stieg der Widerstand weiter an. Nachfolgend wurde die Membran in 1 %iger  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung „reaktiviert“. Dazu wurde die Membran für wenige Minuten in die Lösung gebracht und anschließend ausgiebig mit VE-Wasser gespült. Dann wurde die Membran wieder in einem Gefäß mit VE-Wasser bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  vermessen. Der rote Bogen in Abb. 67 zeigt das Impedanzspektrum an. Dies entspricht einer Leitfähigkeit von ca.  $0,028 \text{ S cm}^{-1}$ . Im Vergleich zu diesen Werten liegt die Leitfähigkeit einer Nafion<sup>®</sup>-Membran bei ca.  $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ . Da anionenleitende Membranen aufgrund der geringeren  $\text{OH}^-$ -Mobilität prinzipiell eine geringere Leitfähigkeit gegenüber protonenleitenden Membranen aufweisen, sind die hier gemessenen Werte, auch im Vergleich zur Herstellerangabe mit einem Wert von ca.  $0,011 \text{ S cm}^{-1}$  (gemessen bei  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre und in  $\text{OH}^-$ -Form) als gut zu bewerten. Wie auch aus der Literatur [Par2014] hervorgeht, ist diese Form der Degradation auf die Empfindlichkeit der Membran auf das  $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre zurückzuführen. Dabei bilden sich durch das  $\text{CO}_2$  Carbonate in der Membran, welche die Leitfähigkeit herabsetzen. Als Konsequenz aus dieser Empfindlichkeit ergab sich, dass ein  $\text{CO}_2$ -Eintrag vermieden werden sollte. Dazu wurde das eingesetzte Wasser vor dem Einsatz mit Stickstoff gespült. Außerdem wurden offene Ein- und Ausgänge der Testzelle vermieden und die Zelle außer Betrieb im gefluteten Zustand gelassen.

Im weiteren Projektverlauf wurden auch Messungen an Testzellen durchgeführt, in denen Stromverteiler für die PEM-Elektrolyse mit Platingruppenmetall-Katalysatoren (PGM) eingesetzt wurden. Aufgrund einer anderen Beschichtungsvariante bei diesen (Sputterprozess, s. u.) wurde eine höhere aktive Katalysatoroberfläche und damit einhergehend eine höhere Leistungsfähigkeit erwartet. Zusätzlich konnte auch ein Binder beschafft werden, der auf dem gleichen Polymer basiert wie die anionenleitende Membran. Als Kathode wurde ein kommerzielles Produkt verwendet, welches auf einem Kohlenstoffvlies basiert. Als Katalysator dient Platin auf einem Kohlenstoffträger (Vulcan). Für die Anode wurden extern entwickelte Stromverteiler eingesetzt, die ebenfalls auf einem Kohlenstoffvlies basieren. Die Vliese wurden zur Passivierung mit einer 25 nm dicken Titanschicht per Sputterprozess versehen. Als Katalysator wurden ca. 250 nm Iridiumoxid auf die Titanschicht aufgetragen. Auf diese Weise wurden zwei gleiche Proben hergestellt (Probe 1 und Probe 2).

Abb. 68 zeigt zwei aufgenommene U-j-Kennlinien, wobei bei Probe 2 nur bis zu einer Stromdichte von ca.  $0,08 \text{ A/cm}^2$  gemessen wurde (ca. 1,9 A Strom). Mit Probe 1 konnte eine Stromdichte von ca.  $0,38 \text{ A/cm}^2$  bei einer Zellspannung von ungefähr 2,9 V erreicht werden.

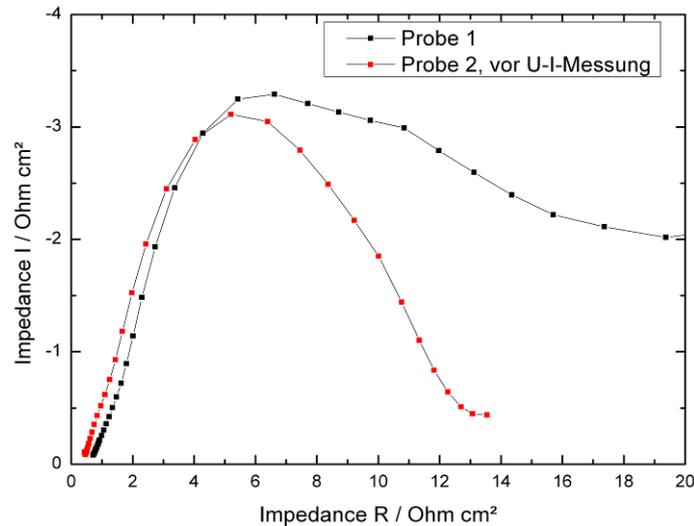


**Abb. 68: U-j-Kennlinie einer Testzelle mit PGM-Stromverteilern (s. o.).**



**Abb. 69: Vergleich von U-j-Kennlinien verschiedener Testzellkonfigurationen.**

Abb. 70 zeigt die Impedanzspektren der beiden Proben, die jeweils bei einer Zellspannung von 1,5 V und einer Temperatur von ca. 50 °C ermittelt wurden. Das Impedanzspektrum von Probe 1 wurde dabei am Anfang des Betriebs aufgenommen, während das Impedanzspektrum von Probe 2 nach etwa 220 min Betrieb aufgezeichnet wurde.

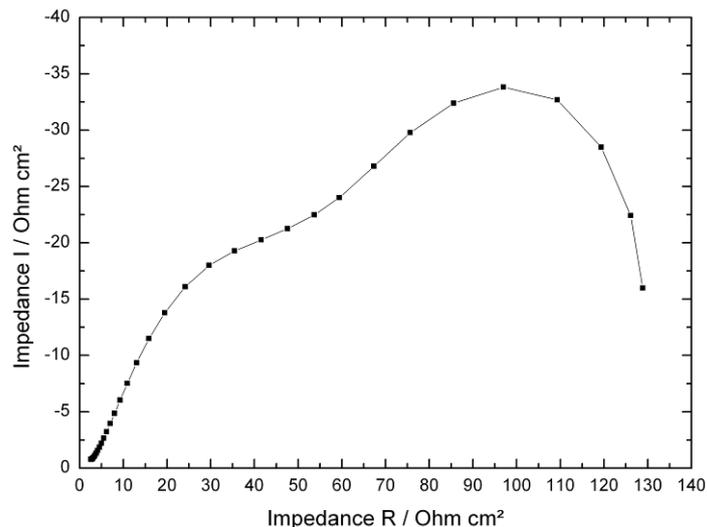


**Abb. 70: Impedanz zweier Testzellen mit PGM-Stromverteilern.**

Für Probe 1 ergibt sich ein HFR von ca.  $0,72 \Omega \text{ cm}^2$ . Dieser Wert ist nur um einen Faktor von ungefähr zwei höher als die  $0,38 \Omega \text{ cm}^2$ , die mit der kommerziellen CCM in der Testzelle erreicht wurden. Parrondo et. al. [Par2014] präsentieren in ihrer Arbeit zu AEM-Elektrolysezellen Werte im Bereich von  $0,6 \Omega \text{ cm}^2$  bis  $0,72 \Omega \text{ cm}^2$  für den hochfrequenten Zellenwiderstand, abhängig von der eingesetzten Membran.

Der Ladungsdurchtrittswiderstand CTR hingegen liegt für Probe 1 bei ca.  $13 \Omega \text{ cm}^2$ . Bei Parrondo et. al. [Par2014] sind aus den veröffentlichten Impedanzspektren Werte für den CTR von ca.  $1,5 \Omega \text{ cm}^2$  zu entnehmen. Der CTR ist somit um einen Faktor von ca. 8,7 höher als bei dem angegebenen Literaturwert. Dies bedeutet, dass auch bei den hier verwendeten Stromverteilern die Katalysatorausnutzung nicht ideal ist.

In Abb. 71 ist das Impedanzspektrum einer Testzelle mit fem-Stromverteilern aus einer der letzten für das ZBT hergestellten Probenchargen dargestellt. Im Gegensatz zu den vorherigen Messungen mit fem-Stromverteilern wurden bei dieser Messung die im Abschnitt „Überprüfen der Aktivierungsprozedur“ vorgestellten Maßnahmen zum Ausschluss von  $\text{CO}_2$  in der Testzelle vorgenommen. Auf der Kathodenseite wurde Pr205 NiWTiOx auf Stahlvlies und auf der Anodenseite SG-X\_400.1\_3x eingesetzt. Das Impedanzspektrum wurde bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Zellspannung von  $1,5 \text{ V}$  aufgezeichnet.

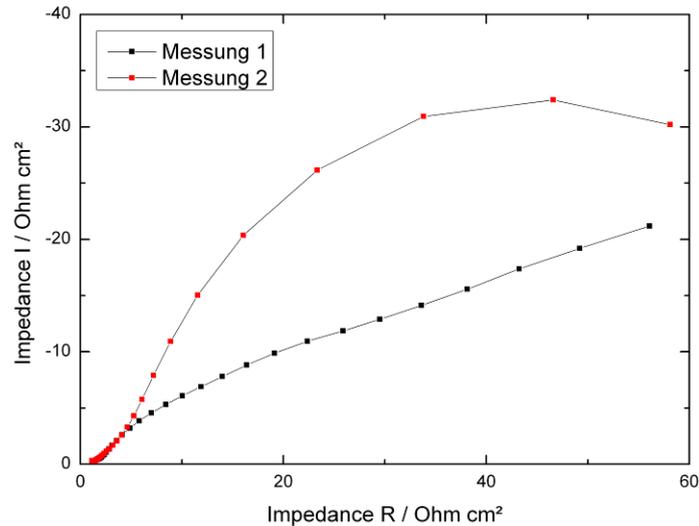


**Abb. 71: Impedanzspektrum einer Testzelle mit fem-Stromverteilern.**

Die Stromdichte bei dieser Messung betrug ca.  $0,25 \text{ mA/cm}^2$ . Der HFR lag bei ca.  $2,7 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  und der CTR ist ungefähr  $124 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ .

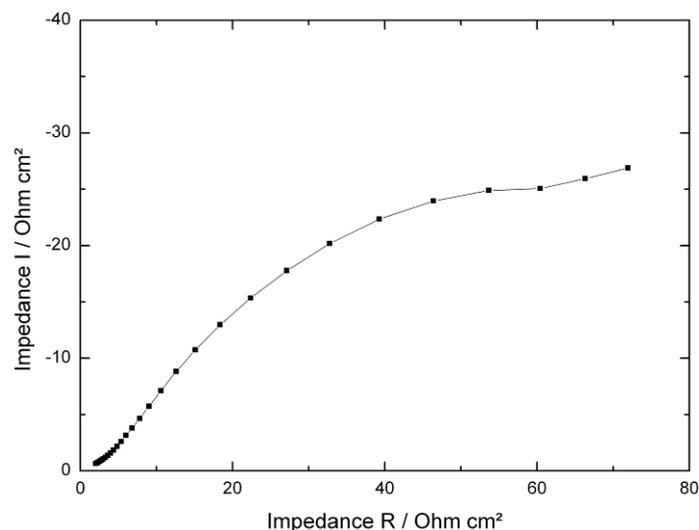
Nachfolgend werden Daten präsentiert, die mit am ZBT entwickelten Elektroden gemessen wurden. Dazu wurde kommerziell verfügbarer Katalysator von der Firma Acta aus Italien beschafft. Der Grund für diese Arbeiten außerhalb des ursprünglichen Arbeitsprogramms liegt darin, dass die bisherigen Versuche, die vom fem galvanostatisch beschichteten Stromverteiler in der Testzelle einzusetzen, nur sehr geringe Stromdichten ergeben haben. Da die Stromverteiler/GDL-Beschichtung am ZBT im Bereich der Brennstoffzellenentwicklung sehr gute Ergebnisse liefert, wurde beschlossen diese Beschichtungsmethode auch für dieses Projekt zu testen. Dazu wurden Kohlenstoffvliese von Freudenberg mit Katalysator mittels Ultraschallsprühverfahren im ZBT beschichtet. Dazu wurde für jede Elektrodenseite eine Dispersion aus dem Katalysator (Anode: Acta 3030, Kathode: Acta 4030) und einer 5 gew.-%igen Binderlösung hergestellt. Acta 4030 basiert auf Raney-Nickel-Partikeln, während bei Acta 3030 hauptsächlich Cobaltoxid enthalten ist. In mehreren Schichten wurde diese Dispersion dann auf den Stromverteiler aufgesprüht. Die Masse aus Binder und Katalysator betrug ca.  $2,5 \text{ mg/cm}^2$ .

Abb. 72 zeigt ein Impedanzspektrum einer solchen Probe (201403\_ZBT\_Pr1), die bei  $1,5 \text{ V}$  sowie ca.  $55 \text{ } ^\circ\text{C}$  aufgenommen wurden. Die Gewindestangen wurden mit  $18 \text{ Nm}$  festgezogen und die Stromdichte betrug ca.  $1,6 \text{ mA/cm}^2$  ( $38 \text{ mA}$  Strom).



**Abb. 72: Impedanzspektrum der Probe 201403\_ZBT\_Pr1**

Eine zweite Probe, die auf die gleiche Weise hergestellt wurde, wurde nachfolgend vermessen. Abb. 73 zeigt das Impedanzspektrum. Die Zellspannung lag auch hier bei 1,5 V und die Temperatur bei 58 °C. Die Stromdichte war ca. 0,7 mA/cm² (16 mA Strom).



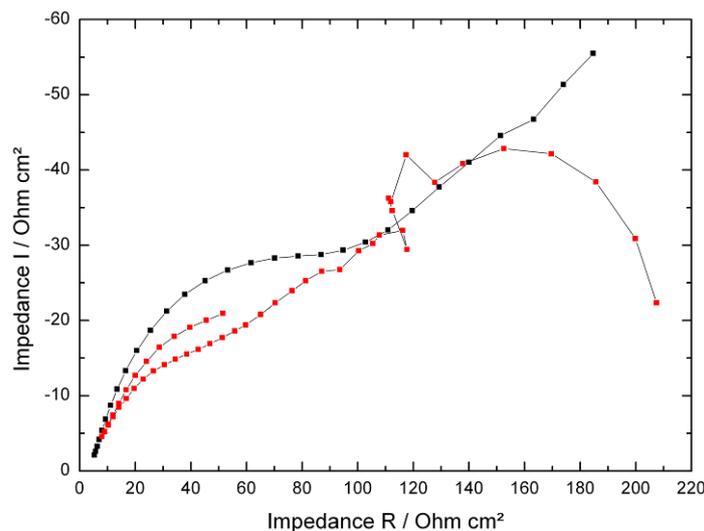
**Abb. 73: Impedanzspektrum der Probe 201403\_ZBT\_Pr2**

Zur Untersuchung des vom ICVT entwickelten und gelieferten Binder Br-PPO/DMAC wurden insgesamt vier MEAs mit diesem Binder hergestellt. Der Binder dient, wie oben schon zuvor erwähnt, der Ausbildung eines so genannten Drei-Phasen-Raums (Grenzfläche Elektrolyt/Katalysator/Wasser) an der Membran, wodurch der Katalysator sowohl eine Anbindung zum Elektrolyten (Membran/Binder) als auch einen Kontakt zum benötigten Wasser hat. Wichtig ist, dass der Binder, genauso wie die Membran, eine gute Anionenleitfähigkeit aufweist. Zur Herstellung der MEAs wurde das Polymer Br-PPO mit einer Gewichtskonzentration von 5 % in DMAC aufgelöst. Die Stromverteiler wurden dann mit dieser Lösung bei einer Temperatur

von 60 °C besprüht. In zwei MEAs wurden fem-Stromverteiler eingesetzt, für die beiden anderen MEAs wurden kommerzielle Gaskatel-Stromverteiler genutzt. Da jeweils eine fem- und eine Gaskatel-MEA vor Messbeginn einen Kurzschluss aufwiesen, ist in Abb. 74 für jede MEA-Art nur jeweils ein Impedanzspektrum dargestellt.

Probe 201406\_Pr4\_Gaskatel wurde bei einer Zellspannung von 1,5 V und einer Temperatur von ca. 58 °C sowie einer Stromdichte von 0,46 mA/cm<sup>2</sup> (11 mA) gemessen. Das Polymergewicht beträgt auf der Kathodenseite (Raney-Nickel-Katalysator) 26 mg/cm<sup>2</sup> und auf der Anodenseite 12 mg/cm<sup>2</sup>.

Die Probe 2014\_Pr1\_fem bestand kathodenseitig aus der fem-Probe „Pr 208 NiWTiOx auf VS“ und anodenseitig aus der Probe „SG-T\_600.1\_3x“. Das Polymergewicht war 5 mg/cm<sup>2</sup> beziehungsweise 13 mg/cm<sup>2</sup>. Um einen erneuten Kurzschluss in der Zelle durch die Membran zu vermeiden wurden hierbei zwei Membranen zwischen den Stromverteilern übereinander gelegt. Aufgenommen wurde das Spektrum bei 1,5 V Zellspannung sowie einer Zelltemperatur von 55 °C. Die Stromdichte am Anfang der Messung war 1,25 mA/cm<sup>2</sup>.



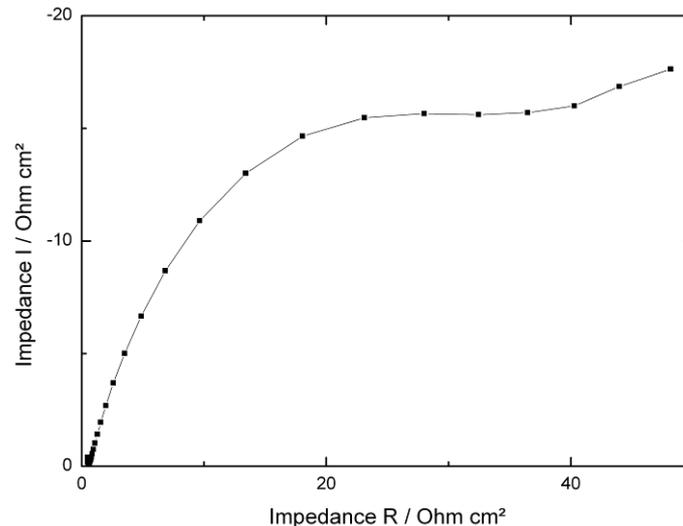
**Abb. 74: Impedanzspektren der Proben 201406\_Pr4\_Gaskatel (schwarz) und 2014\_Pr1\_fem (rot)**

Für beide Proben ergeben sich sowohl für den ohmschen Widerstand als auch für den Gesamtwiderstand zu hohe Werte.

Zuletzt wurde eine Testzelle mit Kohlenstoffvliesen (Freudenberg H2315) als Stromverteilern (Probe 20140729\_K2-A2\_3M) aufgebaut. Diese wurden im Gegensatz zu den vorherigen Proben vor dem Beschichten mittels Elektronenstrahlverdampfen mit einer Titanschicht im nm-Bereich einseitig versehen. Um eine gute Anpressung an die Membran, wie in Tab. 43 zu sehen ist, zu erreichen, wurden beide Kohlenstoffvliese im Bereich des Flow Fields mit einem Titanstreckmetall gestützt. Die Stromverteiler wurden wieder mittels Ultraschallsprühen mit einer Dispersion aus anionenleitendem Binder, Isopropanol

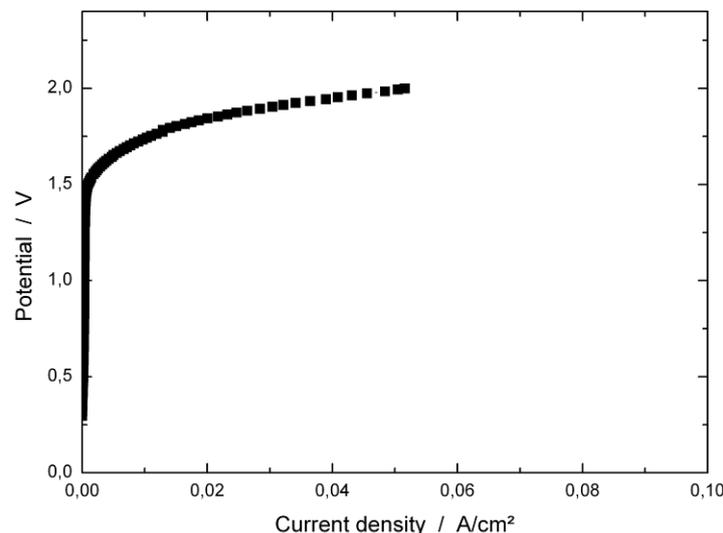
und dem für die Elektrode entsprechendem Katalysator in mehreren Schichten mit Zwischentrocknung beschichtet. Für die Elektroden wurden wieder Acta 4030 und Acta 3030 verwendet.

Das in Abb. 75 dargestellte Impedanzspektrum wurde bei einer Zellspannung von 1,5 V und einer Temperatur von ungefähr 57 °C aufgenommen. Die Anfangsstromdichte betrug ca. 0,83 mA/cm<sup>2</sup> (20 mA Strom).



**Abb. 75: Impedanzspektrum der Probe 20140729\_K2-A2\_3M**

In Abb. 76 ist einer j-U-Kennlinie dargestellt, die ebenso bei einer Temperatur von ca. 57 °C aufgenommen wurde.



**Abb. 76: U-j-Kennlinie der Probe 20140729\_K2-A2\_3M**

Die maximale Stromdichte beträgt ungefähr 0,05 A/cm<sup>2</sup>.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass mit den entwickelten Stromverteilern nur mit dem Einsatz von KOH als flüssigem Elektrolyten Stromdichten von mehr als 0,1 A/cm<sup>2</sup> erreicht werden konnten. Bessere Stromdichten von ca. 0,4 A/cm<sup>2</sup> ergaben

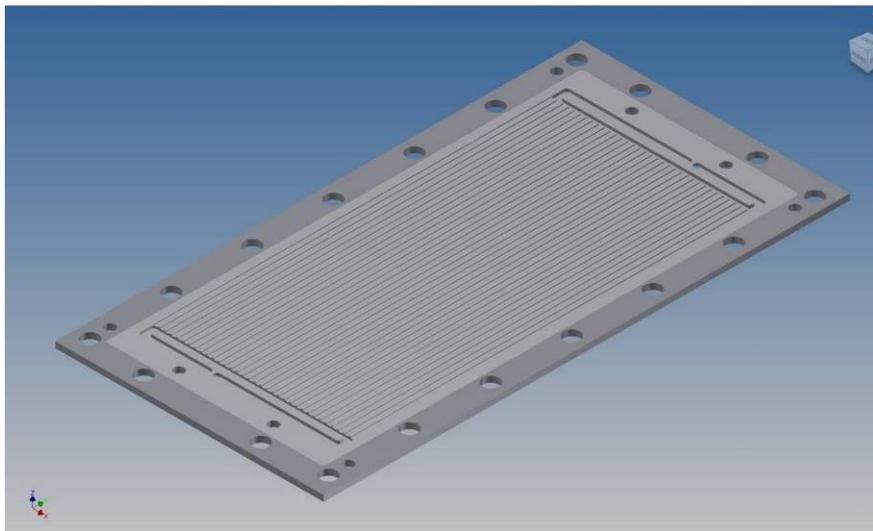
sich mit dem Einsatz von Stromverteilern, welche für die PEM-Elektrolyse entwickelt wurden und bei denen Edelmetallkatalysatoren auf die Kontaktfläche zur Membran gesputtert wurden. Viel versprechend zeigte sich der Ansatz einen geeigneten Katalysator auf einen Stromverteiler mit einer dichten Kontaktfläche zur Membran mittels Ultraschallsprühverfahren aufzutragen. Es konnten hierbei ohne den Zusatz von Leitfähigkeitsadditiven Stromdichten von  $0,05 \text{ A/cm}^2$  bei einer Zellspannung von  $2 \text{ V}$  erreicht werden. Dabei konnten aber aufgrund der fortgeschrittenen Projektlaufzeit keinerlei Optimierungen an diesem Verfahren getestet werden.

#### 6.4 Performancetest Membranen mit Referenz-Stromverteiler

Aufgrund sehr wenig verfügbarer Messproben vom ICVT können keine Messdaten für diese Membranen präsentiert werden.

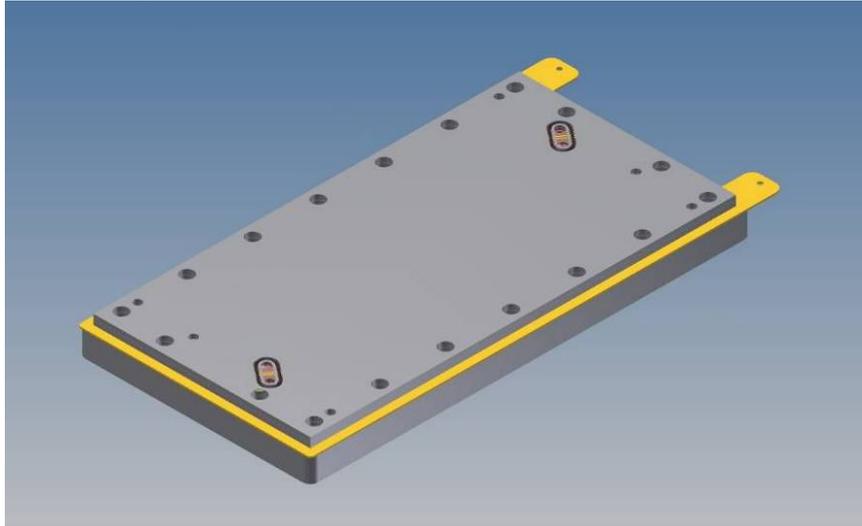
#### 6.5 Stack: Design / Beschaffung /Fertigung / Aufbau

Das bestehende und bereits gefertigte Zelldesign mit einem aktiven Bereich von  $25 \text{ cm}^2$  wurde überarbeitet und der aktive Flow Field-Bereich auf eine Größe von  $200 \text{ cm}^2$  erweitert. Nachfolgend ist in Abb. 77 die entsprechende Bipolarplatte mit Flow Field dargestellt. An dem Flow Field-Design (Paralleles Flow Field) wurden keine Änderungen durchgeführt. Es wurden jedoch zusätzliche Bohrungen hinzugefügt, um das Design stapelbar, also Stack-tauglich, zu gestalten.



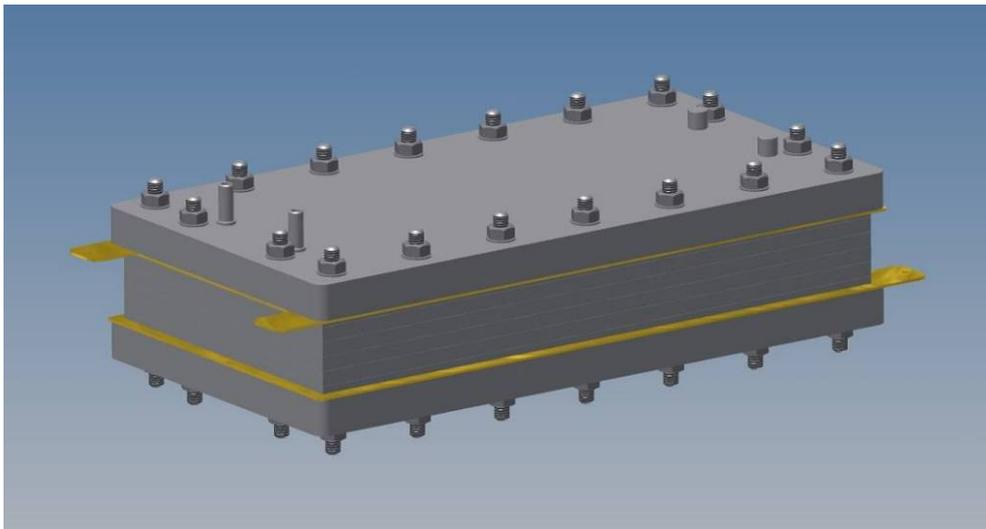
**Abb. 77: Bipolarplatte mit  $200 \text{ cm}^2$  aktivem Flow Field Bereich.**

In Abb. 78 ist die Rückseite der Bipolarplatte dargestellt. Unterhalb der Bipolarplatte befinden sich auf der Abbildung zusätzlich noch die Stromzuführungsplatte sowie die Endplatte zur Verspannung der Zelle und mit den entsprechenden Einlass und Auslasshülsen.



**Abb. 78: Rückseite der Bipolarplatte mit 200 cm<sup>2</sup> aktivem Flow Field Bereich und O-Ringen im Bereich der Zu- und Abführkanäle.**

Abb. 79 zeigt einen Stack bestehend aus fünf Zellen. Die Endplatten werden mit insgesamt 18 Gewindestangen zusammen verspannt.



**Abb. 79: Konstruktionszeichnung eines Stacks mit größeren Bipolarplatten.**

## 6.6 Testbetrieb Elektrolysestack

Aufgrund der geringen erzielten Leistungsfähigkeit der Testzellen in Bezug auf die Stromdichte wurde kein Elektrolysestack aufgebaut.

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

Nach dem aktuellen Stand der Technik gibt es derzeit weltweit ausschließlich einen Hersteller, der kommerziell AEM-Elektrolysezellen und Stacks vertreibt. Ein Grund für die sehr geringe Anzahl an Herstellern liegt in den wissenschaftlich-technischen Hürden für solch ein Produkt. Dabei stellt vor allem die Entwicklung der

Komponenten und das Zusammenfügen dieser zu einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) eine sehr große Herausforderung dar.

Es wurden sowohl neuartige Membranen als auch Katalysatorbeschichtete Stromverteiler hergestellt und charakterisiert sowie in neu entwickelten Testzellen eingesetzt. Daraus ergab sich ein hoher Erkenntnisgewinn für die Projektpartner in den Bereichen Membransynthese, galvanostatisches Abscheiden von katalytischem Material und der Analyse dieser Schichten sowie dem Aufbau von Testzellen, welcher in zahlreichen Publikationen gezeigt wird. Somit können auf dieser Basis neue wissenschaftliche Projekte entstehen, die zu einer Lösung der im Projekt erkannten Herausforderungen beitragen können, was auch von wirtschaftlicher Bedeutung ist. Die prinzipielle Funktionsfähigkeit der AEM-Elektrolyse konnte demonstriert werden, jedoch gab es vor allem bei der Leistungsfähigkeit, die durch die verbesserungsfähige Katalysatoranbindung an den Elektrolyten verursacht wurde, noch grundlegende Probleme, die während der Projektlaufzeit nicht bewältigt werden konnten.

## **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.	Vortrag beim 5. Workshop „AiF-Brennstoffzellen-Allianz“	08./ 09.05.2012
		Posterpräsentation Thementage Grenz- und Oberflächentage (ThGOT)	4.- 5.09.2012
		Posterpräsentation beim Wissensforum Chemie der GDCh in Darmstadt	01.- 04.09.2013
		Vortrag ZVO-Jahrestagung in Dresden	18.09- 20.09.2013
<b>Maßnahme B:</b> Veröffentlichung in wissenschaftlichen Fachzeitschriften und Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Manolova et al.: Vortrag auf der “Fundamentals & Developments of Fuel Cells Conference 2013 (FDfC2013)”, Karlsruhe	April 16– 18, 2013
		Jochen Kerres: Invited Oral Presentation, Workshop on Polymer Ion Exchange Membranes, Bad Zwischenahn	27. - 28.6.2013
		Katzfuß et al.: Invited Oral Presentation, Workshop on Anion-Exchange Membranes for Energy Generation Technologies, University of Surrey	25. - 26.7.2013
		Katzfuß et al.: Journal of Membrane Science, 2013, 425-426, 131-140	2013
		Kerres et al.: Invited oral presentation, 224th Electrochemical Society (ECS) Meeting, San Francisco	27.10. – 01.11.2013
		Manolova et al.: Veröffentlichung in Wiley Online Library DOI: 10.1002/fuce.201300228	akzeptiert
		Kerres: Invited Oral Presentation, Workshop on Polymer Ion Exchange Membranes, Bad Zwischenahn	17. - 18.6.2014
		Manolova et al.: Vortrag und Full Paper auf der WHEC2014	15.- 20.6.2014
		Schöberl et al.: Vortrag und Full Paper auf der WHEC2014	15.- 20.6.2014
		Katzfuß et al.: Journal of Membrane Science, 2014, 465, 129–137	2014
<b>Maßnahme C:</b> Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre	Information von Studierenden vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben		
<b>Maßnahme D:</b> Projektbegleitender Ausschuss	Die Forschungsergebnisse sollen fortlaufend im PA ausführlich	PA Sitzung an der FS 2 ICVT in Stuttgart	05.07.2012
		PA Sitzung an der FS 3 fem in Schwäbisch Gmünd	24.01.2013

<b>Tabelle: Ergebnistransfer in die Wirtschaft während der Projektlaufzeit</b>			
Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeit- raum
	diskutiert werden	PA Sitzung an der FS 1 ZBT in Duisburg	11.07.2013
		PA Sitzung an der FS 3 fem in Schwäbisch Gmünd	30.04.2014

<b>Tabelle: Ergebnistransfer in die Wirtschaft nach der Projektlaufzeit</b>			
Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeit- raum
<b>Maßnahme E:</b> Präsentationen auf Messen und Workshops	Information von kleinen und mittleren Unternehmen, die sich mit Systembau oder Katalyse beschäftigen.	M. Manolova: Vortrag im Rahmen des "Freitagseminar am fem"	26.09.2014
		M. Manolova: Posterpräsentation im Rahmen des fem-Tags der offenen Tür	26.07.2014
<b>Maßnahme F:</b> Veröffentlichung in wissenschaftlichen Fachzeitschriften und Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Manolova et al.: Veröffentlichung in der Zeitschrift Galvanotechnik 7(2014), 1389	Juli 2014
		Morandi et al.: Journal of Membrane Science, in preparation	2014
		Morandi et al.: Chemistry of Materials, in preparation	2014
<b>Maßnahme G:</b> Veröffentlichung im Internet	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Veröffentlichung des Abschlussberichts auf den Internetseiten von fem und ZBT	Oktober 2014

Die dargestellten Veröffentlichungen werden im folgenden Kapitel im Detail aufgelistet.

## 9 Veröffentlichungen

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

- Cross-linked AEMs for DMFC  
Jochen Kerres  
Invited Oral Presentation, Workshop on Polymer Ion Exchange Membranes, Bad Zwischenahn, 27. – 28.6.2013
- AEM's consisting of BrPPO and DABCO and their application in alkaline DMFC  
Anika Katzfuß, Jochen Kerres

Invited Oral Presentation, Workshop on Anion-Exchange Membranes for Energy Generation Technologies, University of Surrey, 25<sup>th</sup> - 26<sup>th</sup> of July 2013

- M. Manolova: Mehrstofflegierungen als neue Materialien für die Elektrolyse; ZVO Oberflächentage 2013, Dresden
- Novel mixed alkyl/aryl anion-exchange membranes for electrochemical applications  
Jochen Kerres, Anika Katzfuss, Viktor Gogel, Ulrich Storr, Ludwig Joerissen  
Invited oral presentation, 224th Electrochemical Society (ECS) Meeting, San Francisco, USA, 27 October – 1 November, 2013
- Blend Concepts for Fuel Cell, Battery and Electrolysis Applications  
Jochen Kerres  
Invited Oral Presentation, Workshop on Polymer Ion Exchange Membranes, Bad Zwischenahn, 17. – 18.6.2014
- M. Manolova: Development and Testing of an Anion Exchange Membrane Electrolyzer, WHEC2014, Korea
- C. Schöberl: Sol-gel-deposited cobalt and nickel oxide as an oxygen evolution catalyst in alkaline media, WHEC2014, Korea

Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden bislang mehrere Publikationen geschrieben, welche in referierten Journalen bereits veröffentlicht, angenommen bzw. eingereicht wurden:

- The application of covalently cross-linked BrPPO as AEM in alkaline DMFC  
Anika Katzfuß, Viktor Gogel, Ludwig Jörissen, Jochen Kerres  
Journal of Membrane Science, 2013, 425-426, 131-140
- Methylated polybenzimidazole and its application as a blend component in covalently cross-linked anion-exchange membranes for DMFC  
Anika Katzfuß, Simon Poynton, John Varcoe, Viktor Gogel, Ulrich Storr, Jochen Kerres  
Journal of Membrane Science, 2014, 465, 129–137
- Novel anion-exchange PBI polymer blends for potential fuel cell application.  
Carlo Gottardo Morandi, Retha Peach, Henning Krieg, Jochen Kerres  
Journal of Membrane Science, in preparation
- Novel Imidazolium-functionalized anion-exchange polymer blends for fuel cell application  
Carlo Gottardo Morandi, Retha Peach, Henning M. Krieg, Jochen Kerres  
Chemistry of Materials, in preparation

- Manolova et al.: Mehrstofflegierungen als neue Materialien für die Elektrolyse; Galvanotechnik 7(2014), 1389
- Manolova et al.: New Cathode Materials for the Anion Exchange Membrane Electrolyzer (AEM), Wiley Online Library DOI: 10.1002/fuce.201300228

Es wurden folgende Poster präsentiert:

- M. Manolova et al.: New materials for the anion exchange membrane electrolyzer (AEM); EFCF2013, Luzern/CH

Weiterhin wurde auf folgender Veranstaltung über die Ergebnisse referiert:

- Freitagseminar am fem mit dem Schwerpunktthema "Elektrolyse" am 26.09.2014

Eine Zusammenfassung der Projektergebnisse erfolgte bzw. wird erfolgen in diesen Medien:

- fem – Jahresbericht 2013
- Homepage des fem: [www.fem-online.de](http://www.fem-online.de)
- Homepage des ZBT: [www.zbt-duisburg.de](http://www.zbt-duisburg.de)

## 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.oberchachtsiek@zbt-duisburg.de](mailto:b.oberchachtsiek@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 von ZBT durchgeführten Arbeitspakete wurden von fünf wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A) und zwei wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA B) sowie übrigem Fachpersonal und einer studentischen Hilfskraft (nicht in der Tabelle aufgeführt) durchgeführt.

	2012	2013	2014
HPA A (in MM)	4,57	11,57	7,63
HPA B (in MM)	5,48	1,5	1,5
HPA E (in MM)	1		

Dieser Einsatz liegt im Rahmen des bewilligten Einzelfinanzierungsplans der Forschungsstelle.

## **10.3 Forschungsstelle 2 (ICVT)**

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte aller vom ICVT durchgeführten Arbeitsschwerpunkte wurden von sechs wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A), vier studentischen Hilfskräften und einem übrigen Fachpersonal durchgeführt.

	2012	2013	2014
HPA A (in MM)	6	15	9,75

Studentische Hilfskraft (in Stunden)	660	535	-
Übriges Fachpersonal (MM auf 30%)	3	12	4

Dieser Einsatz liegt oberhalb des Umfangs zu dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle. Dieser erhöhte 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 zwei wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A) und einem wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA B) durchgeführt.

	2012	2013	2014
HPA A (in MM)	12	3,5	1,5
HPA B (in MM)	6	5	1,5

Dieser Einsatz liegt im Rahmen des bewilligten Einzelfinanzierungsplans der Forschungsstelle.

### 11 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Ausgaben über die Haushaltsjahre 2012 bis 2014 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. 402 ZN 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.....	5
Abb. 2: Synthese von Br_PPO .....	6
Abb. 3: Chemische Struktur von PAK18.....	6
Abb. 4: Leitfähigkeit verschiedener Amine .....	7
Abb. 5: Wasseraufnahme in Abhängigkeit der Temperatur.....	7
Abb. 6: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur. ....	8
Abb. 7: Abnahme der Leitfähigkeit der Membranen nach Behandlung mit 1 M KOH bei 90 °C in Abhängigkeit der Reaktionsdauer. ....	8
Abb. 8: <sup>1</sup> H-NMR von mPBI-OO .....	14
Abb. 9: Molmassenverteilungskurven von PBI-OO und mPBI-OO (Polymer 9) in DMAc + 5 Gew.-% LiBr und Polystyrol-Standard.....	15
Abb. 10: Quaternisierung von PPOBr mit NMM .....	15
Abb. 11: Einfluss der Struktur des Amins auf die Chloridleitfähigkeit (1 M NaCl) von Polymerblends aus 40 % PPO-Br und 60 % PBIF <sub>6</sub> (TEA=Triethylamin, TMEDA=Tetramethylethyldiamin, DMBA=Dimethylbenzylamin, NMM=N-Methylmorpholin .....	16
Abb. 12: Einfluss der Variation des Anionenaustauscherpolymer(AEP)-Anteils auf die Leitfähigkeit (MeIm=1-Methyl-2-Ethylimidazol, MeIm=1-Methylimidazol) .....	17
Abb. 13: Wasseraufnahme von verschiedenen Membranen bei verschiedenen Temperaturen .....	18
Abb. 14: Wasseraufnahme der mit NMM/DABCO quaternisierten Membranen in der Hydroxidform ...	19
Abb. 15: Abnahme der IECs (1 M KOH, 90 °C) der mit NMM (und TMEDA) quaternisierten Membranen.....	20
Abb. 16: Abnahme der Leitfähigkeiten (1 M KOH, 90 °C) der mit NMM (und TMEDA) quaternisierten Membranen.....	21
Abb. 17: Abnahme der IECs (1 M KOH, 90 °C) der mit NMM/DABCO quaternisierten Membranen....	21
Abb. 18: Abnahme der Leitfähigkeiten (1 M KOH, 90 °C) der mit NMM/DABCO quaternisierten Membranen.....	22
Abb. 19: Thermische Stabilitäten der kommerziellen Membran Tokuyama A202 und der Membran 40.	24
Abb. 20: TGA-Kurven der mit NMM (und TMEDA) quaternisierten Membranen .....	25
Abb. 21: TGA-Kurven der mit NMM/DABCO quaternisierten Membranen.....	25
Abb. 22: Poröse Ni-Schicht (a); Poröse Ni-Schicht mit TiO <sub>x</sub> (b); Elektrochemische Untersuchungen (c).....	34
Abb. 23: Elektrochemische Untersuchungen unterschiedlichen Proben. a) NiWTiO <sub>x</sub> auf P2, galvanostatisch abgeschieden; b) NiWTiO <sub>x</sub> auf P2, potentiostatisch abgeschlossen.....	37
Abb. 24: Lichtmikroskop- und REM-Bilder der NiWTiO <sub>x</sub> -Schicht, galvanostatische Abscheidung auf PI NiG a) und b) $i = 0,240 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und c) $i = 0,480 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . ....	37
Abb. 25: Lichtmikroskop- und REM-Bilder der NiWTiO <sub>x</sub> -Schicht, potentiostatische Abscheidung bei $E = -1,2$ V auf zwei Substrate – a) WE und b) SP. ....	37
Abb. 26: Polarisationskurven von NiWTiO <sub>x</sub> -Legierung auf: PI NiG galvanostatisch abgeschlossen mit $i =$ $0,240 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , raue Struktur – schwarze Kurve; WE-Substrat, potentiostatische Abscheidung bei $E = -$ $1,2 \text{ V}$ , knospige Struktur – rote Kurve; PI NiG, galvanostatisch abgeschlossen mit $i = 0,480 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,	

<i>glatte Struktur – blaue Kurve; SP-Substrat, potentiostatische Abscheidung bei E = -1,2 V, glatte Struktur – magenta Kurve.</i> .....	38
<i>Abb. 27: EBSD Messungen. a) REM-Aufnahme im großen Maßstab von dem Schliff; b) zwischen den Drähten festgeklammerten TiO<sub>x</sub> Partikeln, umgewickelt mit NiWTiO<sub>x</sub> Schicht; c) NiWTiO<sub>x</sub> Schicht, abgeschieden um den Draht des Gewebes.</i> .....	38
<i>Abb. 28: EBSD Messungen von a) Stelle zwischen den Drähten; b) NiWTiO<sub>x</sub>-Schicht.</i> .....	39
<i>Abb. 29: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf NiG: P1 NiG reines Substrat – schwarze Kurve; GKD2, galvanostatisch abgeschiedene poröse Ni-Schicht, I = 2 A·cm<sup>-2</sup> – magenta Kurve; GKD2, galvanostatisch abgeschiedene poröse Ni-Schicht + TiO<sub>x</sub>, I = 2 A·cm<sup>-2</sup> – blaue Kurve; WE, NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung, potentiostatische Abscheidung, E = -1,2 V, knospige Struktur – grüne Kurve; GKD1, CoMn, potentiostatische Abscheidung, E = -1,8 V – rote Kurve.</i> .....	41
<i>Abb. 30: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf GK: GK reines Substrat – schwarze Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve; CoMn – rote Kurve; CoNiMoW – blaue Kurve. a) Dicke Schicht; b) Beschichtung von Körner der GDE.</i> .....	42
<i>Abb. 31: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf GK: a) NiWTiO<sub>x</sub>; b) CoNiMoW; c) CoMn; Erste Polarisationsmessung – schwarze Kurve; Zweite – rote Kurve; Dritte – blaue Kurve; Vierte – magenta Kurve; Fünfte - grüne Kurve.</i> .....	43
<i>Abb. 32: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf VS: VS reines Substrat – schwarze Kurve; CoMn – rote Kurve; CoNiMoW – blaue Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve.</i> .....	45
<i>Abb. 33: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf VB: VB reines Substrat – schwarze Kurve; CoMn – rote Kurve; CoNiMoW – blaue Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve.</i> .....	46
<i>Abb. 34: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf WB: WB reines Substrat – schwarze Kurve; CoMn – rote Kurve; CoNiMoW – blaue Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve.</i> .....	48
<i>Abb. 35: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf CNiV: CNiV reines Substrat – schwarze Kurve; CoMn – rote Kurve; CoNiMoW – blaue Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve.</i> .....	49
<i>Abb. 36: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf VNi: VNi reines Substrat – schwarze Kurve; CoMn – rote Kurve; CoNiMoW – blaue Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve.</i> .....	50
<i>Abb. 37: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf verschiedenen Substraten: CoMn auf VS – rote Kurve; CoNiMoW auf CNiV – blaue Kurve; CoNiMoW auf WB – cyan Kurve; NiWTiO<sub>x</sub>-Legierung – grüne Kurve.</i> .....	50
<i>Abb. 38: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf verschiedenen Substraten bei unterschiedlichen Temperaturen: 20 °C – schwarze Kurve, 30 °C – rote Kurve, 40 °C – blaue Kurve, 50 °C – magenta Kurve und 60 °C – grüne Kurve. a) VS-NiWTiO<sub>x</sub>; b) VS-CoMn; c) CNiV-CoNiMoW.</i> .....	52
<i>Abb. 39: Polarisationskurven verschiedener Legierungen auf verschiedenen Substraten bei unterschiedlichen Temperaturen: a) 30 °C – VS-CoMn - rote Kurve; VS-NiWTiO<sub>x</sub> – grüne Kurve; CNiV-CoNiMoW – blaue Kurve; b) 60 °C – VS-CoMn - rote Kurve; VS-NiWTiO<sub>x</sub> - grüne Kurve.</i> .....	53
<i>Abb. 40: Polarisationskurven von SG-T beschichteten Proben zwischen 100–0mA/cm<sup>2</sup> in 1 mol/l KOH.</i> .....	59
<i>Abb. 41: Polarisationskurven mit den besten Werten von allen Systemen zwischen 100–0mA/cm<sup>2</sup> in 1 mol/l KOH</i> .....	60
<i>Abb. 42: Polarisationskurven einiger Systeme zwischen 400–0mA/cm<sup>2</sup> in 1 mol/l KOH.</i> .....	61
<i>Abb. 43: SG-T 400-6x mit Reflexlage von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ICDD-PDF 42-1467)</i> .....	62
<i>Abb. 44: Vergoldetes Bipolarplattenpaar mit Moldflon Dichtung um das Flow Field herum.</i> .....	67
<i>Abb. 45: Aufbau der AEM-Testzelle</i> .....	67
<i>Abb. 46: Schematischer Aufbau des Teststandes</i> .....	69
<i>Abb. 47: Betrieb der Testzelle bei konstantem Strom (Ausnahmen sind die drei U-j-Messungen) und unterschiedlichen Temperaturniveaus.</i> .....	70
<i>Abb. 48: Zellspannung in Abhängigkeit der Stromdichte durch die Testzelle.</i> .....	70
<i>Abb. 49: Betrieb der Testzelle bei zwei unterschiedlichen Strömen (Ausnahmen sind die fünf U-I-Messungen) und unterschiedlichen Temperaturniveaus</i> .....	72
<i>Abb. 50: Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte durch die Testzelle.</i> .....	72
<i>Abb. 51: Betrieb der Testzelle mit konstanter Zellspannung.</i> .....	73

Abb. 52: Zellspannung in Abhängigkeit der Stromdichte durch die Testzelle.....	73
Abb. 53: Vergleich von U-j-Kennlinien von unterschiedlichen Testzellkonfigurationen. ....	74
Abb. 54: Betrieb der Testzelle mit fem-Stromverteilern. ....	75
Abb. 55: Betrieb der Testzelle mit Gaskatel-Stromverteilern.....	75
Abb. 56: Betrieb der Testzelle mit Gaskatel-Stromverteilern und $K_2CO_3$ im Feed-Wasser.....	76
Abb. 57: Betrieb der Testzelle.....	76
Abb. 58: Vergleich zweier Impedanzspektren; Rot: fem MEA; Schwarz: Gaskatel MEA.....	77
Abb. 59: Betrieb der Testzelle mit fem-Stromverteilern. ....	78
Abb. 60: U-j-Kennlinie einer kommerziellen protonenleitenden CCM. ....	79
Abb. 61: U-j-Kennlinie für eine HYDRion-CCM, Herstellerangabe [IPO2014].....	79
Abb. 62: Strom- und Zellspannungsverlauf der kommerziellen protonenleitenden CCM in der Testzelle.....	80
Abb. 63: Anoden-Stromverteiler der Testzelle nach dem Betrieb.....	80
Abb. 64: Impedanzspektrum der kommerziellen protonenleitenden CCM in der Testzelle.....	81
Abb. 65: Zellenimpedanz mit fem-Stromverteilern ohne Membran in Abhängigkeit vom Anzugsmoment der Gewindestangenmuttern. ....	82
Abb. 66: Schematische Darstellung der EasyTest-Zelle [Rad2014].....	86
Abb. 67: Impedanzmessungen an einer anionenleitenden Membran; schwarz: 1. Messreihe; blau: 2. Messreihe nach Wasserwechsel; lila: 3. Messreihe nach erneutem Wasserwechsel; rot: 4 Messreihe nach Spülen in $K_2CO_3$ .....	86
Abb. 68: U-j-Kennlinie einer Testzelle mit PGM-Stromverteilern (s. o.).....	88
Abb. 69: Vergleich von U-j-Kennlinien verschiedener Testzellkonfigurationen.....	88
Abb. 70: Impedanz zweier Testzellen mit PGM-Stromverteilern. ....	89
Abb. 71: Impedanzspektrum einer Testzelle mit fem-Stromverteilern.....	90
Abb. 72: Impedanzspektrum der Probe 201403_ZBT_Pr1.....	91
Abb. 73: Impedanzspektrum der Probe 201403_ZBT_Pr2.....	91
Abb. 74: Impedanzspektren der Proben 201406_Pr4_Gaskatel (schwarz) und 2014_Pr1_fem (rot).....	92
Abb. 75: Impedanzspektrum der Probe 20140729_K2-A2_3M.....	93
Abb. 76: U-j-Kennlinie der Probe 20140729_K2-A2_3M.....	93
Abb. 77: Bipolarplatte mit 200 cm <sup>2</sup> aktivem Flow Field Bereich.....	94
Abb. 78: Rückseite der Bipolarplatte mit 200 cm <sup>2</sup> aktivem Flow Field Bereich und O-Ringen im Bereich der Zu- und Abführkanäle.....	95
Abb. 79: Konstruktionszeichnung eines Stacks mit größeren Bipolarplatten.....	95

## 14 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Mittlere Molmasse des Edukts PBI-OO und des Produkts mPBI-OO .....	14
Tab. 2: Abhängigkeit zwischen Wasseraufnahme und Vernetzungsgrad.....	20
Tab. 3: Lichtmikroskop-Aufnahmen von Nickel-Drahtgewebe.....	26
Tab. 4: REM-Aufnahmen von verschiedenen Substraten .....	27
Tab. 5: Eingesetzte Materialien für die galvanische Beschichtung .....	29
Tab. 6: Eingesetzte Materialien für die Sol-Gel-Beschichtung .....	30
Tab. 7: Überblick über die getesteten Lösungen .....	31
Tab. 8: Parameter-Übersicht .....	32
Tab. 9: Röntgenfluoreszenzanalyse. Mittelwert aus 3 Messungen, 40s pro Messpunkt .....	33
Tab. 10: REM-Aufnahmen von der NiWTiOx-Schicht, galvanostatisch abgeschieden, auf verschiedenen NiG. .....	35
Tab. 11: REM-Aufnahmen von der NiWTiOx-Schicht, galvanostatisch abgeschieden, auf verschiedenen NiG. .....	36
Tab. 12: Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen von der CoMn-Schicht, potentiostatisch abgeschieden, auf verschiedenen NiG.....	40

Tab. 13: REM-Aufnahmen von der NiWTiO <sub>x</sub> -, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf GK Substrat. ....	41
Tab. 14: REM-Aufnahmen von der NiWTiO <sub>x</sub> -, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf GK Substrat. ....	42
Tab. 15: REM-Aufnahmen von der NiWTiO <sub>x</sub> -, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf GK Substrat nach 5 PK.	43
Tab. 16: Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen von der NiWTiO <sub>x</sub> -, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf VS Substrat. ....	44
Tab. 17: Detaillierte REM-Aufnahmen von der NiWTiO <sub>x</sub> -, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf VS Substrat.	44
Tab. 18: Detaillierte REM-Aufnahmen von der NiWTiO <sub>x</sub> -, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf VB Substrat. Die Einfügungen sind in kleinerem Maßstab. ....	46
Tab. 19: REM-Aufnahmen von der NiWTiO <sub>x</sub> -, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf WB Substrat. ....	47
Tab. 20: Detaillierte REM-Aufnahmen von der NiWTiO <sub>x</sub> -, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf WB Substrat. ....	47
Tab. 21: REM-Aufnahmen von der NiWTiO <sub>x</sub> -, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf CNiV Substrat. Die Einfügungen sind in größerem Maßstab. ....	48
Tab. 22: Detaillierte REM-Aufnahmen von der NiWTiO <sub>x</sub> -, CoNiMoW- und CoMn-Schicht auf VNi Substrat. Die Einfügungen sind in kleinerem Maßstab. ....	49
Tab. 23: Ampeldiagramm der Kombinationen Substrat-Legierung. Sehr gut ; befriedigend ; Schlecht ; Sehr schlecht . 1. Substratpreis; 2. Elektrolyt (Arbeitsbedingungen); 3. Abscheidungsparameter; 4. Haftung; 5. Katalytische Eigenschaften. ....	51
Tab. 24: REM-Aufnahmen zu SG-T [Co/Ni:0,2M/0,1M] mit verschiedenen Glühtemperaturen und Beschichtungshäufigkeit .....	54
Tab. 25: REM-Aufnahmen zu SG-U [Co/Ni:0,2M/0,2M] mit verschiedenen Glühtemperaturen und Beschichtungshäufigkeit .....	55
Tab. 26: REM-Aufnahmen zu SG-V [Co:0,2M] mit 3-maliger Beschichtung bei 400°C .....	56
Tab. 27: REM-Aufnahmen zu SG-Tt [Co/Ni:0,1M/0,05M] mit verschiedenen Glühtemperaturen und Beschichtungshäufigkeit .....	56
Tab. 28: REM-Aufnahmen zu SG-W [Co/Ni/Co:0,1M/0,05M/0,05M] mit 3-maliger Beschichtung bei 400°C	57
Tab. 29: REM-Aufnahmen zu SG-X [Co/Ni:0,1M/0,05M in Isopropanol] mit 3-maliger Beschichtung bei 400°C .....	57
Tab. 30: REM-Aufnahmen zu SG-Y [Ni:0,1M] mit 3-maliger Beschichtung bei 400°C .....	58
Tab. 31: REM-Aufnahmen zu SG-Z [Ni:0,1M] mit 3-maliger Beschichtung bei 400°C .....	58
Tab. 32: Unterschiedliche Beschleunigungsspannungen .....	58
Tab. 33: Messbedingungen .....	61
Tab. 34: REM-Aufnahmen von anodischen Stromverteilern nach elektrochemischen Untersuchungen .....	63
Tab. 35: LM-Aufnahmen der Bipolar-Platte .....	64
Tab. 36: REM-Aufnahmen einer untersuchten Bipolar-Platte .....	64
Tab. 37: REM-Aufnahmen der Bipolarplatten nach einigen Elektrolyseversuchen .....	65
Tab. 38: Auftretende Korrosion der Bipolarplatten nach Betrieb. ....	66
Tab. 39: Links: Testzelle nach dem Betrieb, Mitte: Bipolarplatte kathodenseitig, Rechts: Bipolarplatte anodenseitig .....	71
Tab. 40: Verpressung einer Fujifilm Prescale Druckmessfolie zwischen zwei Geweben .....	82
Tab. 41: Verpressung einer Fujifilm Prescale Druckmessfolie zwischen zwei fem-Stromverteilern (es wurde die zuvor schon eingesetzte Folie verwendet). ....	83
Tab. 42: Verpressung einer Fujifilm Prescale Druckmessfolie zwischen zwei Kohlenstoff-GDL von Freudenberg; das rechte Bild zeigt die Verpressung der Folie bei Verwendung einer zu dicken Dichtung. ....	84
Tab. 43: Verpressung einer Fujifilm Prescale Druckmessfolie zwischen zwei Kohlenstoff-GDL, welche jeweils mit einem Titanstreckmetall unterlegt sind .....	85

## 15 Literaturverzeichnis

- [Rad2014] E. Slavcheva, et al; Characterisation of MEAs for Electrochemical Energy Conversion Using an EasyTest Technique; Chem. Biochem. Eng. Q; 21, 93-96; 2007
- [IPO2014] Ion Power, Inc; <http://www.ion-power.com/assets/polarization.png>; 25.08.2014
- [Par2014] J. Parrondo, et al; Degradation of anion exchange membranes used for hydrogen production by ultrapure water electrolysis; RSC Advances; 4, 9875; 2014
- [Su2012] H. Su et al; Performance Investigation of Membrane Electrode Assemblies for Hydrogen Production by Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis; Int. J. Electrochem. Sci.; 7, 4223 – 4234; 2012