

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Einfluss der Prozessierung und Gestaltung von Katalysatordispersionen
auf die Reversal-Toleranz von PEMFC Anoden**

KEREM AYLAR

aus
Stuttgart, Deutschland

2022

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

Stuttgart, 18.11.2022

Kerem Aylar

Dissertation eingereicht am 24.11.2022

1. Gutachter: Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff

2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Mohrdieck

Mündliche Prüfung am 15.02.2023

Nullius in verba: Nach Niemandes Worten

Royal Society

Motivation

Mit dem 26. jährlichen Klimagipfel (COP26) hat die UN eine Plattform geschaffen, auf welcher sich globale Vertreter aus Politik und Wirtschaft fast jedes Landes auf der Erde bezüglich der Klimaerwärmung austauschen können. Die Notwendigkeit die Erderwärmung auf unter 2 °C zu begrenzen ist im Pariser Abkommen von Vertretern aller Nationen anerkannt und unterzeichnet worden. Um die negativen Folgen der Klimaerwärmung weiter zu minimieren, wurden in der COP26 weitere zentrale Ziele festgehalten. Zur Limitierung der Erderwärmung auf unter 2 °C sollen Länder ihre Emissionen bis Mitte des Jahrhunderts auf ein Netto-Null Level reduzieren. Dafür muss der Kohleausstieg beschleunigt, die Abholzung von Wäldern begrenzt, die finanzielle Förderung von erneuerbaren Energien begünstigt und der Wechsel auf Fahrzeuge mit elektrischem Antriebsstrang beschleunigt werden [1, 2]. Das Versäumnis solcher Maßnahmen kann, wie in Abbildung 1 dargestellt, zu einer zunehmenden Anzahl von Temperaturanomalien führen und das Klima stetig erwärmen.

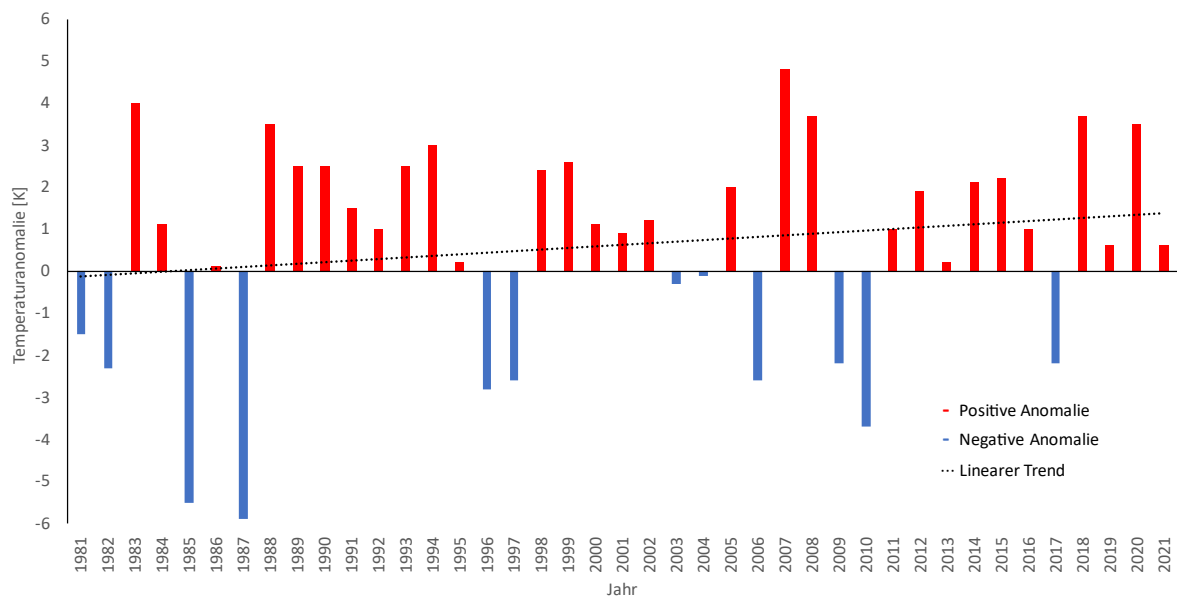


Abbildung 1: Auftragung der jährlichen Temperaturanomalie in Deutschland im Vergleich zum Referenzzeitraum 1961 - 1991 [3]. Die Zunahme der positiven Temperaturanomalien ist über eine lineare Trendlinie dargestellt.

Neben batterieelektrischen Fahrzeugen ist der Antrieb von PKW und vor allem LKW durch Brennstoffzellensysteme eine der Schlüsseltechnologien zur Emissionsreduktion im Transportsektor. Hier kann die Abschaffung von Verbrennungsmotoren durch die rasche Betankung mit Wasserstoff kompensiert werden, ohne dass bestehende Mobilitätskonzepte massiv verändert und auf lange Ladezeiten angepasst werden müssen. Die technologische Reife von Brennstoffzellensystemen und ihre Herstellungskosten sind jedoch noch nicht im Zielkorridor. So müssen heutzutage noch große Mengen an teuren Edelmetallkatalysatoren eingesetzt werden, um die vom DOE angepeilten Vorgaben für die Herstellungskosten, die Leistung und die Lebensdauer zu erreichen [4]. Um den Materialeinsatz zu reduzieren, soll daher idealerweise die Aktivität und Stabilität der eingesetzten Rohstoffe erhöht werden. Die Wechselwirkung seriennaher Herstellungsprozesse mit der elektrochemischen Leistung und Lebensdauer von Brennstoffzellen soll folglich in dieser Arbeit im Fokus stehen und das noch unausgeschöpfte Potential dieser Technologie aufzeigen.

Ziel der Arbeit

Die Wasserstoffverarmung im Betrieb der Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle) resultiert in starker Korrosion verschiedener Zellbestandteile und in drastisch reduzierter Lebensdauer der Zelle. Ein forciertes Potentialanstieg auf der Anodenseite zwingt die Anodenseite zu alternativen Oxidationsreaktionen zur Aufrechterhaltung des Protonenbedarfs der Kathodenseite.

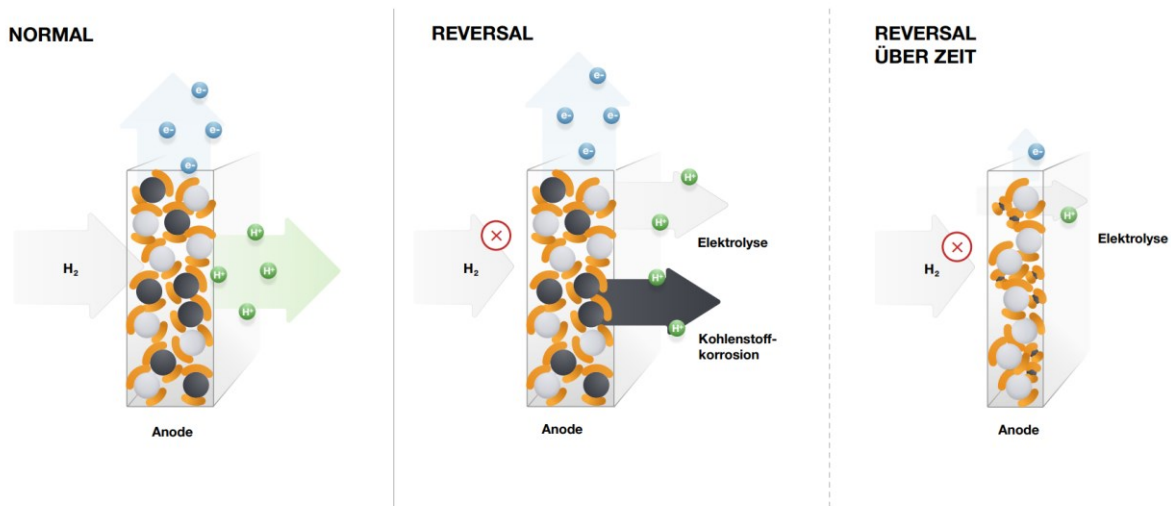


Abbildung 2: Betriebszustände und Folgen des Reversal-Betriebs für die Anode. Im Normalbetrieb wird die Anodenseite der PEM-Brennstoffzelle mit Wasserstoff versorgt und über den Einsatz von Katalysatoren zu Protonen und Elektronen gespalten. Durch die Unterversorgung im Reversal-Betrieb wird der Elektronenfluss durch Kohlenstoffkorrosion, oder die Elektrolysereaktion aufrechterhalten. Dabei führt die Kohlenstoffkorrosion nach einer bestimmten Zeit zum Zellversagen.

In Abbildung 2 sind die drei grundlegenden Reaktionen im Normalbetrieb und im Reversal-Betrieb beschrieben, welche auf der Anodenseite der Brennstoffzelle ablaufen. Im Normalbetrieb wird Wasserstoff auf der Oberfläche des HOR-Katalysators (engl. "Hydrogen Oxidation Reaction") beim Standardpotential von 0 V gespalten und liefert so die Protonen für die Rekombination mit Sauerstoff zu Wasser auf der Kathodenseite. Im Reversal-Betrieb kann dagegen die Kohlenstoffkorrosion, oder die thermodynamisch erschwerte Elektrolyse von Wasser zu Protonen und Sauerstoff ablaufen [5]. Diese hat im Vergleich zu der Kohlenstoffkorrosion keine Material- und Zellschädigung zur Folge.

Zur Limitierung des Potentialanstiegs und der Materialdegradation durch Kohlenstoffkorrosion kann die Zelle ihren Bedarf durch die Elektrolyse von Wasser decken, welche mittels Einsatzes von OER-Katalysatoren (engl. "Oxygen Evolution Reaction") thermodynamisch begünstigt wird. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Einflüsse durch Prozessierung und Anpassungen des Ionomer-Gehalts auf die Stabilität der Anode hinsichtlich ihrer Toleranz gegen Wasserstoffverarmung (Reversal-Betrieb) untersucht werden. Die durch seriennahe Prozesse gefertigten Anoden sollen mittels elektrochemischer Beanspruchung in RDE- und Einzelzelltests, sowie durch diverse Ex Situ Charakterisierungsmethoden bewertet werden. Im Zentrum der Arbeit steht die Korrelation der Prozessierung und des Ionomer-Gehaltes der Anoden zur Reversal-Toleranz, wobei die Optimierung des Wassermanagements der Anodenelektrode die initiale Absicht widerspiegelt.

Konzept

Um die Degradationseffekte von Brennstoffzellen bei Wasserstoffverarmung zu identifizieren ist eine fundierte und interdisziplinäre Literaturrecherche nötig. Diese soll Hebel identifizieren, welche die Leistung und Lebensdauer von Brennstoffzellen bei Verwendung von Serienmaterialien erhöhen. Neben dem Verständnis über relevante Reaktionsmechanismen soll dabei technologieübergreifend der Stand der Technik von Elektrolyseuren erfasst werden. Der Einsatz von OER-Katalysatoren in verschiedenen Technologien soll somit zu Synergien zwischen der Brennstoffzellen- und Elektrolysetechnologie für das funktionale Design von Elektroden liefern. Die aus dieser Betrachtung abgeleiteten Parameter sollen in ein Modell einfließen, welches die elektrochemische Aktivität und Stabilität von Elektroden erklärt. Zur Validierung dieses Modells müssen unter anderem In Situ Prüfprotokolle verwendet werden, welche in der Literatur bekannt sind und die Beanspruchung von Brennstoffzellen durch reale Stressoren möglichst nahe widerspiegeln. Des Weiteren soll ein statistischer Versuchsplan die Auswertung der Ergebnisse in Bezug auf die Relevanz der gewählten Design-Parameter bekräftigen. Zum Abschluss soll die aufgestellte Hypothese in Bezug auf die Resultate diskutiert werden, um das verwendete Modell kritisch zu hinterfragen und weitere Entwicklungsmöglichkeiten aufzuzeigen.

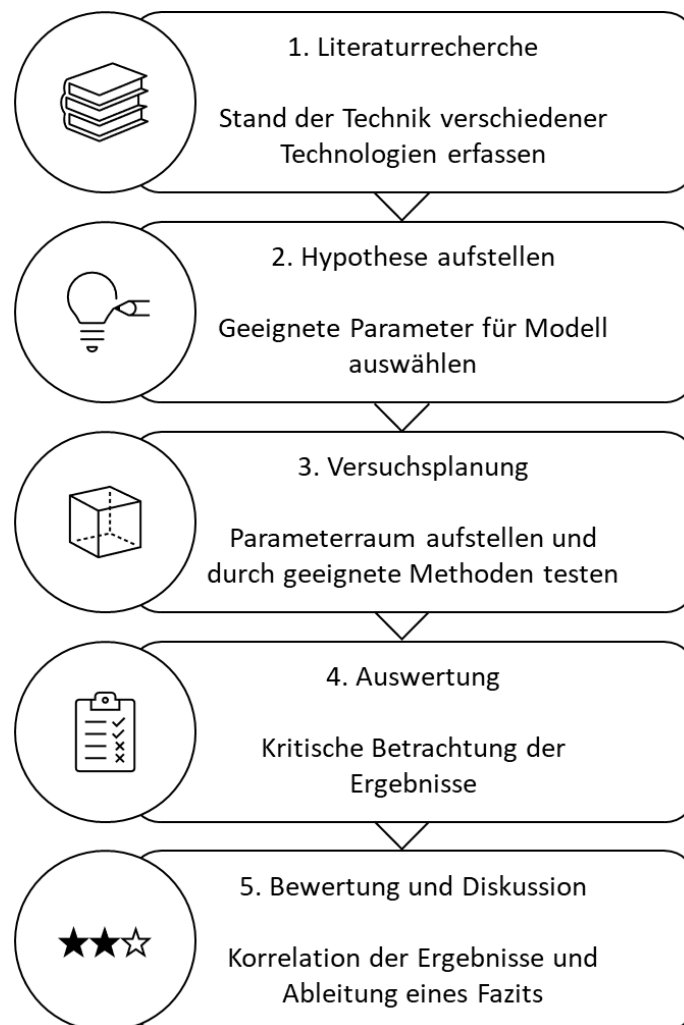


Abbildung 3: Vorgehensweise bei der vorliegenden Arbeit.

Inhalt

Einleitung.....	1
1. Die Brennstoffzelle	2
1.1 Die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle	2
1.2 Aufbau der PEMFC-Zelleinheit	2
1.3 Funktionsprinzip (PEMFC vs. Elektrolyseur).....	3
1.4 Vor- und Nachteile Wasserstoff als Energiespeicher	5
1.4.1 Ökologische Aspekte	5
1.4.2 Ökonomische Aspekte.....	7
1.5 Anforderungen an PEMFCs für mobile Anwendungen	10
1.6 Platin und Iridiumoxid als Katalysatormaterialien für die Anode	11
1.6.1 Platin und alternative Materialien als HOR-Katalysatoren	11
1.6.2 Iridiumoxid und alternative Materialien als OER-Katalysator.....	13
1.7 Degradationsmechanismen von Pt/C Katalysatoren im Brennstoffzellenbetrieb	16
1.8 Degradationsmechanismen von IrO ₂ Katalysatoren im Brennstoffzellenbetrieb	18
1.9 Problemdarstellung der Degradation durch Reversal-Betrieb.....	19
1.10 Bewertung der Degradation durch Reversal Stresstests.....	22
2 Modell zur Erhöhung der Reversal-Toleranz.....	24
2.1 Einfluss Partikelgrößen auf Elektrodenstruktur	26
2.2 Einfluss Struktur auf Wassermanagement.....	27
3 Charakterisierungs- und Auswertungsmethoden	30
3.1 Physikalische Charakterisierungsmethoden.....	31
3.2 Elektrochemische Charakterisierung.....	35
3.3. Statistische Versuchsplanung	39
4 Experimenteller Teil	42
4.1 Steuerung Ink PGV.....	42
5 Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via RDE	45
5.1 Wiederholbarkeit der ECSA-Messung und ihr Einfluss auf die Degradation	45
5.2 Ink- und Elektrodeneigenschaften für RDE-Experimente	47
5.3 Prozess- und Rezeptureinfluss auf die Reversal-Toleranz.....	49
5.4 Prozess- und Rezeptureinfluss im RDE-Stresstest.....	52
5.5 Einfluss des RDE-Stresstest auf die Materialdegradation	56
6 Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen.....	59
6.1 Einfluss DoE Designs auf Elektrodeneigenschaften	59
6.2 Einfluss der Elektrodeneigenschaften auf die Zelleistung.....	66

6.3	Einfluss DoE Designs auf die Extended Reversal Laufzeit	67
6.4	Einfluss DoE Designs auf den Pulsed Reversal Verlauf.....	71
6.5	Auswertung faktorieller Versuchsplan	78
6.6	Degradationsuntersuchungen.....	81
7	Zusammenfassung der Arbeit	85
Anhang	88
Literaturverzeichnis	92
Abbildungsverzeichnis	107
Tabellenverzeichnis	114

Abkürzungsverzeichnis

ACD	anode coated decal
AEM	adsorbate evolution mechanism
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BEV	battery electric vehicles
BIP	Bipolarplatte
CCM	catalyst coated membrane
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
COR	carbon oxidation reaction
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOE	department of energy
DoE	design of experiments
E ₀	Standardpotential
ECSA	electrochemical surface area
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ER	Extended Reversal
EW	equivalent weight
FCEV	fuel cell electric vehicle
GDL	gas diffusion layer
H ₂	Wasserstoff
HOR	hydrogen oxidation reaction
I/C	Verhältnis der Massen von Ionomer zu Kohlenstoff
ICP-MS	inductively coupled plasma – mass spectrometry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
I-V Kurve	Strom-Spannungskurve
LOER	lattice oxygen evolution reaction
MEA	membrane electrolyte assembly
MSA	Messsystemanalyse
Mtoe	Millionen Tonnen Öl Äquivalent

N ₂	Stickstoff
NOC	normal operating condition
O ₂	Sauerstoff
OCV	open circuit potential
OER	oxygen evolution reaction
ORR	oxygen reduction reaction
p	Signifikanzwert
PEM	polymer electrolyte membrane
PEMFC	polymer electrolyte fuel cell
PEMWE	polymer electrolyte membrane water electrolysis
PGV	Partikelgrößenverteilung
pH	pondus hydrogenii
PR	Pulsed Reversal
PTFE	Polytetrafluorethen
R ²	Güte des Regressionsmodells
R2R	Rolle-zu-Rolle
Ra	Mittenrauwert
RDE	Rotierende Scheibenelektrode
RPM	Umdrehungen pro Minute
RT	Reversal-Toleranz
RTA	Reversal tolerante Anode
STEM	scanning transmission electron microscope
V	Volt
WUP	Warm-up
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRF	Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Danksagung

Ich möchte diese Gelegenheit nutzen und mich bei allen Mentoren, Unterstützern und Begleitern bedanken, welche vor und während meiner Promotion an meiner Seite waren. Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff bedanken, da diese Arbeit ohne sein offenes Ohr und seine stets sympathische Unterstützung nicht zustande gekommen wäre. Des Weiteren gilt mein Dank meinen Kollegen Dr. Helmut Rauner und Dr. Matteo Scolari, welche mir die Promotion in der erfüllenden Umgebung der Brennstoffzellenentwicklung ermöglicht haben. Für ihre ständige Unterstützung und Inspiration im Berufs- und Privatleben ist kein Dank genug.

Weiterer Dank gilt allen Kollegen der cellcentric GmbH & Co. KG, welche mit jahrelanger Expertise die ständige Weiterentwicklung der komplexen Fertigungsprozesse vorantreiben. Besonderer Dank gilt hier Richard Petermann, Alexander Domscheit, Frank Werner, Nico Reiser, Johannes Joos und Julian Sorg für die Unterstützung bei der Probenherstellung und der Charakterisierung von Materialien.

Gesonderter Dank geht an Sascha Tölle und seinen Kollegen für die Bereitschaft der elektrochemischen Materialcharakterisierung.

Abschließend gilt mein unendlicher Dank meinen Eltern, Zülfikar und Gülbahar Aylar sowie meiner Frau Justine. Nur durch eure Aufopferungen, Wärme und Liebe war es mir möglich diesen Weg zu gehen.

Einleitung

Im Konzept des European Green Deal hat die Europäische Union sich das ambitionierte Ziel gesteckt, die Netto-Emissionen von Treibhausgasen auf null zu reduzieren. Damit soll der Kontinent als erster vollständig klimaneutral sein und die globale Erderwärmung bis 2050 deutlich unter die 2 °C Marke drücken. Den drittgrößten Anteil an der Emission von Treibhausgasen liefert heutzutage der Verkehrssektor. Daher werden mittlerweile von allen großen Automobilherstellern Fahrzeuge mit alternativen Antriebsformen angeboten, wodurch die Reduktion der CO₂-Emissionen der Fahrzeugflotten um 40 – 42 % im Vergleich zu 2021 erreicht werden soll [6, 7]. In den letzten 20 Jahren konnte der durchschnittliche Kraftstoffverbrauch pro Fahrzeug zwar deutlich gesenkt werden, der jährliche Kraftstoffverbrauch im deutschen Straßenverkehr ist in Summe jedoch leicht gestiegen und erreichte 2018 die Marke von ca. 90 Milliarden Liter [8, 9]. Dieser bedenkliche Trend zeigt die Kompensation der steigenden Motoreffizienz durch zunehmende Fahrzeugzahlen [10]. Die Automobilindustrie muss sich folglich zwangsläufig den politischen Vorgaben zur Minimierung der Emissionen anpassen. Die Fähigkeit Trends zu erkennen und mit Innovationen zu decken wird daher ausschlaggebend für ihre zukünftige Wirtschaftlichkeit sein.



Abbildung 4: Notwendigkeit der Entwicklung alternativer Antriebe für den Transportsektor zur Erfüllung der Anforderungen des European Green Deal.

Es haben sich bereits Schlüsseltechnologien herauskristallisiert und ermöglichen emissionsfreie Antriebsmöglichkeiten durch Energiespeicher in batterieelektrischen Fahrzeugen (engl. "Battery electric vehicles", BEV), oder der Umwandlung von chemischer Energie in Brennstoffzellen Fahrzeugen (engl. "Fuel cell electric vehicle", FCEV). Allein 2019 konnte eine Absatzerhöhung von +75 % für Neuzulassungen von Elektrofahrzeugen verrechnet werden, was die erkennbare Richtung der Entwicklung klar verdeutlicht [11]. Die Realisierung der Wirtschaftlichkeit alternativer Antriebe ist jedoch massiv durch Skaleneffekte und von der Prozessierung von Materialien abhängig, welche nicht mehr nur auf klassischen Stahl-, Guss- und Fügeprozessen für Verbrennungsmotoren basieren [12]. So müssen Verfahren entwickelt werden, welche die funktionellen Eigenschaften der verwendeten Materialien möglichst positiv beeinflussen und zeitgleich die Wertschöpfungskette an jedem Glied maximieren.

Als einer der führenden deutschen Fahrzeughersteller hat die Daimler AG schon seit vielen Jahren die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Brennstoffzellentechnologie vorangetrieben. Bereits 1994 wurde mit dem Forschungsfahrzeug NECAR 1 gezeigt, dass sich diese Antriebstechnologie für die Anwendung in Fahrzeugen eignet. Diese Arbeit präsentiert Erkenntnisse, welche im Rahmen der Verfahrensentwicklung von Produktionsprozessen für die Anodenschicht der Brennstoffzelle generiert wurden. Sie soll sowohl wichtige Steuergrößen für die Leistungsfähigkeit der eingesetzten Materialien definieren als auch die Lebensdauer der Produkte optimieren.

1. Die Brennstoffzelle

1.1 Die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle

Im Allgemeinen ist die Brennstoffzellentechnologie durch die effiziente, elektrochemische Konversion chemischer Energie aus Brennstoffen in elektrische Energie bestimmt. Bei den eingesetzten Brennstoffen kann es sich dabei um Wasserstoff verschiedener Reinheitsklassen, leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe, oder auch Methanol handeln. Im Allgemeinen werden hierfür Zellpakete aus vielen Einzelzellen in Reihe geschaltet und damit die Stromproduktion des Brennstoffzellenaggregats an den benötigten Strombedarf angepasst.

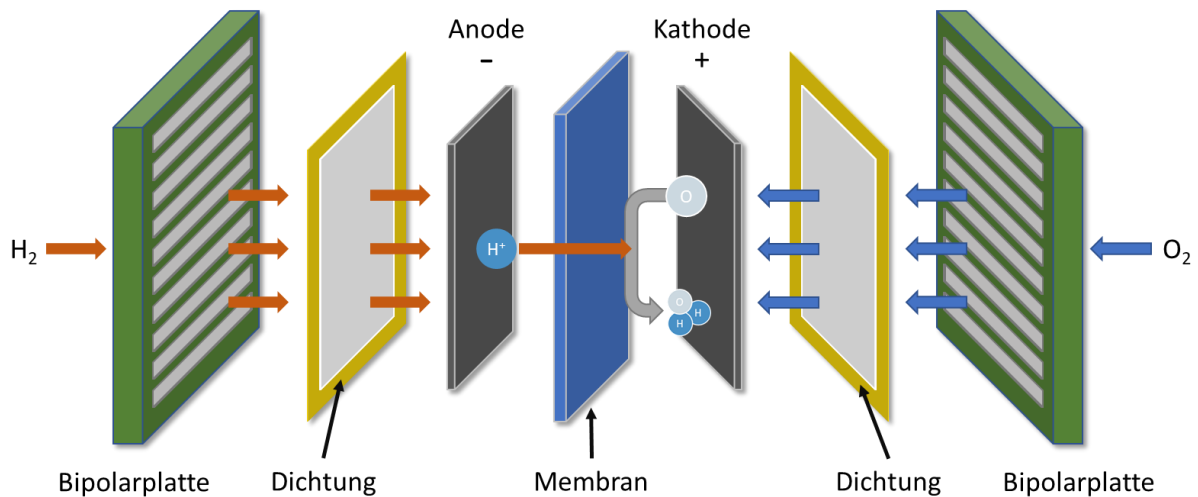


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer PEM-Brennstoffzelle. Durch den Einsatz von Katalysatoren auf der Anode und Kathode werden Wasserstoff und Luftsauerstoff gespalten. Als Produkt wird Wasser produziert.

Die eingesetzte Brennstoffzellentechnologie kann exemplarisch je nach Bedarf verwendet werden, um Energiewandlungssysteme für den Transportsektor, oder industrielle und private Anwendungen im Bereich der ökologischen Energiespeicherung und -bereitstellung zu bedienen [13]. Der flexible Einsatz der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (engl. „Polymer Electrolyte Fuel Cell“, PEMFC) hat sich mittlerweile als vielversprechende Technologie erwiesen und zeichnet sich unter anderem mit seiner höchsten Leistungsdichte aller Brennstoffzellen-Typen und dem besten Start- und Regelungsverhalten unter wechselnder Beanspruchung aus („cycling characteristics“) [14]. In Kombination mit der kompakten Bauweise und der praktikablen Betriebstemperatur der PEMFC zwischen 60 – 120 °C hat die PEMFC-Technologie viele großen, bisher vor allem asiatische und US-amerikanische Fahrzeughersteller, von ihrem möglichen Einsatz im Transportsektor überzeugt. Daher ist sie für den Einsatz im PKW- und LKW-Bereich attraktiv und liegt im Fokus der Optimierungsaktivitäten für Brennstoffzellen im Transportsektor.

1.2 Aufbau der PEMFC-Zelleinheit

Die einzelne Zelle des PEMFC-Zellpakets besteht aus mehreren funktionalen Schichten, mit der Membran-Elektrolyt-Einheit (engl. „membrane electrolyte assembly“, MEA) als zentrales Bauelement jeder Zelle. Sie besteht aus der für die Protonenleitung verantwortlichen Polymerelektrolytmembran (PEM), den Elektrodenschichten mit katalytisch aktivem Material und den Gasdiffusionslagen (engl. „gas diffusion layer“, GDL).

Die Brennstoffzelle

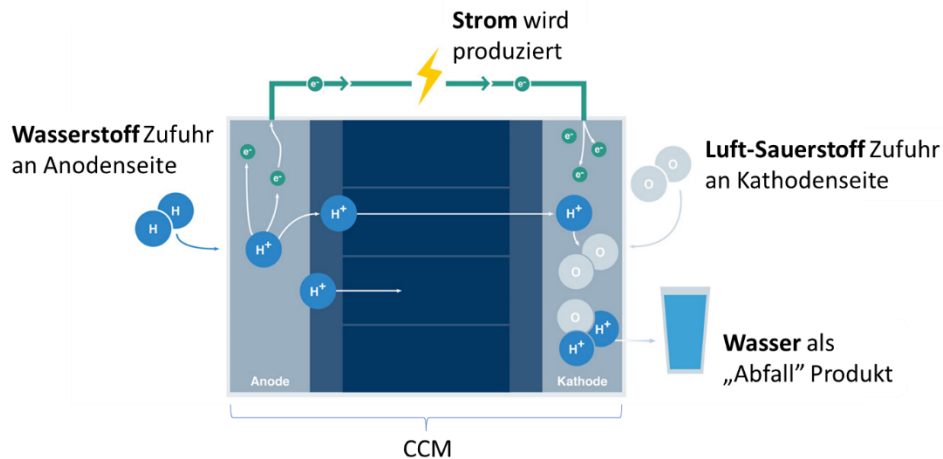


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Funktion einer Brennstoffzelle. Durch die katalytische Spaltung von Wasserstoff auf der Anodenseite werden Protonen durch die Membran auf die Kathodenseite transportiert und reagieren mit Luftsauerstoff zu Wasser. Die bei der Wasserstoffspaltung entstandenen Elektronen können für den Antrieb von Elektromotoren genutzt werden [15].

Mit den Bipolarplatten (BIP) als äußere Begrenzung einer einzelnen Zelle wird schließlich der Austausch von Reaktionsgasen und Produktwasser, sowie die elektrische Kontaktierung zwischen Zellen ermöglicht. Während dem Betrieb der Brennstoffzelle werden Wasserstoff und Sauerstoff jeweils über die dafür vorhergesehenen Transportkanäle der BIP an die Anode und die Kathode geleitet. Ein homogener Gasstrom wird über die Leitung durch die GDL begünstigt. Die elektrochemischen Prozesse laufen im Verbund der katalysatorbeschichteten Membran (engl. "catalyst coated membrane", CCM) ab. Protonen aus der Spaltung von Wasserstoff auf der Anodenseite fließen durch die PEM auf die Kathodenseite und reagieren dort mit Sauerstoff zu Wasser. Neben der Produktion von Flüssigwasser auf der Kathodenseite wird zusätzlich Wasser über den Protonengradienten durch die Membran auf die Kathodenseite gezogen. Abhängig von den gewählten Betriebsbedingungen und den physikalischen Eigenschaften verschiedener Zellbestandteile wird jedoch Wasser zu gewissen Teilen wieder osmotisch auf die Anodenseite zurück transportiert. Durch diese und weitere Abhängigkeiten, welche im Laufe dieser Arbeit noch folgen (Einfluss Morphologie & Zusammensetzung der Elektrode), ist die optimierte Steuerung des Wassermanagements essenziell für die elektrochemische Aktivität der Zelle. Ein Wasser-Überschuss kann aktive Katalysatoroberfläche blockieren und eine Unterversorgung die Protonenleitfähigkeit limitieren. Um die Aktivität auf einem hohen Level zu halten, ist eine konstante Befeuchtung unabdingbar für die homogene Funktion über die Elektrodenschichten.

1.3 Funktionsprinzip (PEMFC vs. Elektrolyseur)

Die Funktionsweise der PEMFC basiert auf der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie durch eine Redox-Reaktion zwischen Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2), wobei H_2 an der Anode oxidiert und O_2 an der Kathode reduziert wird. Durch die räumliche Trennung dieser Teilreaktionen mittels der PEM, können Elektronen von der Anode durch einen Verbraucher geführt werden, bevor diese auf der Kathodenseite auf Sauerstoff treffen und zusammen mit Protonen zu Wasser reagieren.

Die Brennstoffzelle

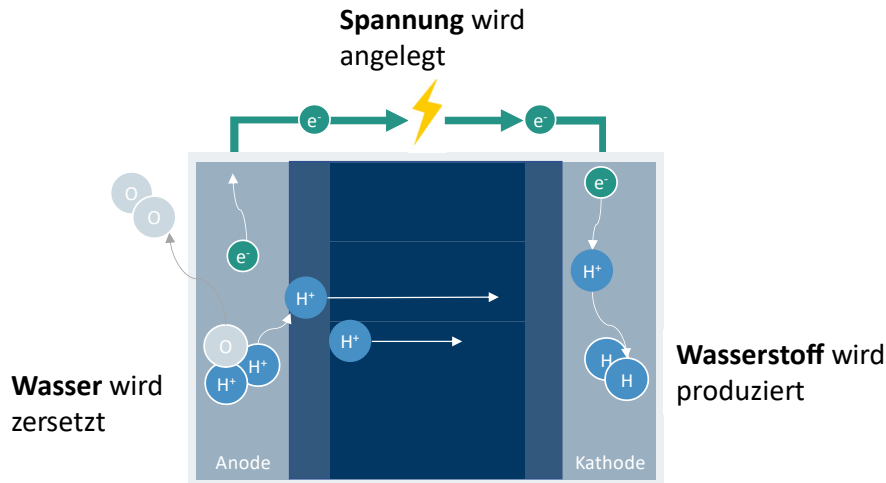


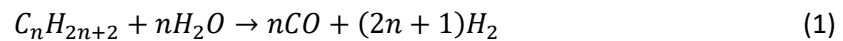
Abbildung 7: Schematische Darstellung der PEM-Elektrolyse. Durch das Anlegen einer Spannung und der katalytischen Aktivität von Edelmetallen wird Wasser auf der Anodenseite zu Sauerstoff und Protonen gespalten. Durch Rekombination der Protonen auf der Kathodenseite entsteht Wasserstoff. Damit entspricht die PEM-Elektrolyse der Rückkehrreaktion der PEM-Brennstoffzelle.

Die bekannten Vorteile der PEMFCs, wie der Betrieb bei hohen Stromdichten, geringe Betriebstemperaturen und die kompakte Bauweise gelten auch für Wasserelektrolyseure (engl. „Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyser, PEMWEs), welche zu den effizientesten Typen und Hoffnungsträgern in der Entwicklung der Elektrolyseurtechnologie gehören [16]. Als komplementierende Partner bilden PEMWEs und PEMFCs ein Duett aus jeweils Wasserstoffproduzent und Wasserstoffverbraucher. Der Unterschied zwischen beiden Technologien lässt sich im Wesentlichen durch die Umkehr der chemischen Prozesse beschreiben. Während bei der PEMFC Protonen für die Reaktion mit Sauerstoff aus der Spaltung von Wasserstoff auf der Anodenseite generiert werden, wird die Bereitstellung von Protonen bei der PEMWE aus Wasser gedeckt und anschließend auf der Kathodenseite zu Wasserstoffgas kombiniert. Neben unterschiedlichen Leistungsdichten bei diversen Stromdichten und den damit zusammenhängenden Anforderungen auf Zellparameter, unterscheiden sich PEMFC und PEMWE in der Verwendung des nach dem Stand der Technik effektivsten Katalysatormaterials [17, 18]. Den gängigsten Katalysator für die PEMFC bildet die Materialkombination von Platinkristalliten auf porösen Kohlenstoffträgern. Diese hat ausgesprochene Wirksamkeit für die Anoden- und Kathodenreaktion gezeigt und bildet die Basis für Katalysatoren im PEMFC-Einsatz. Die Verwendung von mit Platin beladenem Kohlenstoff ist für die PEMWE nicht geeignet, da Platin und Kohlenstoff in den Potentialbereichen der Wasserelektrolyse nicht stabil sind und schnelle Degradation der Zelleistung zeigen. Aus diesem Grund hat sich das wohl stabilste Metall gegenüber Korrosion, Iridiumoxid (IrO_2), auf verschiedenen metallischen Trägern als idealer Katalysator herauskristallisiert. Es zeigt sowohl eine ausgeprägte Aktivität für die Wasserelektrolyse als auch eine hohe Stabilität gegenüber starken Potentialschwankungen und sauren Umgebungsbedingungen [19].

1.4 Vor- und Nachteile Wasserstoff als Energiespeicher

1.4.1 Ökologische Aspekte

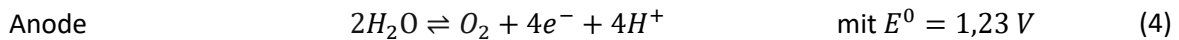
Die Gewinnung und Herstellung von Wasserstoff, welcher für die Nutzung in PEMFCs brauchbar ist, kann über diverse Prozesse und Mechanismen aus den verschiedensten Edukten hergestellt oder extrahiert werden. Dabei bringen nur wenige dieser Routen keine ökologischen Nachteile durch die parallele Abgabe von Kohlenstoffverbindungen oder äquivalenten Schadstoffen für die Umwelt mit sich. Neben den Möglichkeiten der thermischen Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe, von Kohle oder Erdöl, sind die Dampfreformierung von Erdgas, die Konvertierung von Synthesegas und die Kohlevergasung technisch dominierende Wege zur industriellen Produktion von Wasserstoff. Das so erzeugte Wasserstoffgas wird heutzutage beispielweise für die Ammoniaksynthese durch das Haber-Bosch-Verfahren verwendet. Die großtechnisch eingesetzten Methoden der Dampfreformierung und CO-Konvertierung haben jedoch grundlegende Nachteile, da hier unabhängig vom eingesetzten Edukt Kohlenmonoxid neben Wasserstoff nach Gleichung (1) entsteht. Durch anschließende Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (2)) reagiert Kohlenmonoxid anschließend zu Kohlenstoffdioxid weiter. So lassen sich im Idealfall bis zu 75 – 80 % Ausbeute an Wasserstoffgas aus Erdgas, Methanol, Naphtha oder sonstigen Kohlenwasserstoffen erreichen. Obwohl über diesen Weg eine Wasserstoff Reinheit von über 99,9 % ermöglicht werden kann, ist im Umkehrschluss der Ausstoß von bis zu 20 – 25 % CO₂ ein Nebenprodukt der Reaktion. Die für die Einstellungen der Prozessparameter laufend benötigte Energie und ihre Gewinnung, bzw. der damit zusammenhängende Ausstoß an klimaschädlichen Gasen ist hier nicht berücksichtigt. Diese Möglichkeit der Wasserstoffproduktion ist damit unter den Aspekten der CO₂-Bilanz im besten Fall nur eine Kompromisslösung und sollte schnellstmöglich durch echte grüne Produktionsmöglichkeiten ersetzt werden.



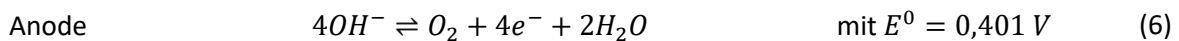
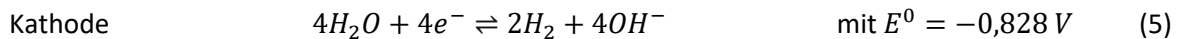
Die aktuell erfolgversprechendsten Technologien als Pendant zur klassischen Wasserstoffproduktion aus fossilen Bestandteilen sind die Wasserelektrolyse mittels erneuerbarer Energien, oder die Reformierung von Biogas aus fermentierter Biomasse durch Pyrolyse und anschließender Dampfreformierung. Weniger praktische Anwendungen, wie die chemische Umsetzung von unedlen Metallen mit Säuren und Basen, der Einsatz von Solarthermie oder die Fotolyse von Wasser durch Mikroorganismen ist nach heutigem Stand nicht zielführend. Diese Technologien sind entweder ökologisch oder ökonomisch nicht vertretbar, wenn man das Ziel einer vollständig emissionsfreien Energiepolitik verfolgt, oder sind technisch nicht ausgereift [5, pp. 221-229]. Die großtechnische Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Quellen (Windparks, Wasserkraft, Solarenergie und Geothermie) wird damit höchstwahrscheinlich eine substanzielle Möglichkeit darstellen, den globalen Energiebedarf in Zukunft von versiegenden fossilen Reserven unabhängig zu gestalten. Unabhängig vom pH-Wert der Elektrolyse, siehe Gleichungen (3) - (6), wird bei der Elektrolyse wässriger Lösungen stets Wasser zersetzt. Die zugesetzte Säure, Base oder Salzlösung dient hier in erster Linie der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Die aus den Normalpotentialen der Reaktionen berechnete, theoretische Zellspannung ($\Delta E^0 = E_{Kathode} - E_{Anode}$) von mindestens -1,23 V setzt damit die kontinuierliche Wasserelektrolyse frei. Dieser unfreiwillige Vorgang, zu erkennen am negativen Vorzeichen, muss also unter einem Zwang durch eine äußere Stromlast ablaufen [20, pp. 380-383].

Die Brennstoffzelle

Elektrolyse in saurer wässriger Lösung:



Elektrolyse in alkalischer wässriger Lösung:



Zur Berechnung des Energiebedarfs zur Herstellung einer bestimmten Masse Wasserstoffgas lässt sich der benötigte Gleichstrom für eine Elektrolysezelle über das 1. und 2. Faraday-Gesetz ermitteln. Grundlage dieser Berechnung ist die Erkenntnis, dass die auf jeder Elektrode abgeschiedene Masse eines Elements proportional zu der durch die Zelle geflossene elektrische Ladung und zur Atommasse desselben ist. Die Wertigkeit im Sinne der fließenden Elektronen zur Abscheidung des Elements ist jedoch umgekehrt proportional [21]. Durch Formulierung der Faraday'schen Grundgesetze lässt sich eine zusammenfassende Gleichung wie in Gleichung (7) aufstellen [20, pp. 383-387, 22].

$$Q = \int_0^{\Delta t} I(t)dt = zFn = \frac{m}{k} \text{ und } k = \frac{M}{zF} \quad (7)$$

Mit

- Q = Ladungsmenge [C]
- t = Zeit [s]
- I = Strom [A]
- z = elektrochemische Wertigkeit
(Anzahl Elektronen in Redoxgleichung)
- F = Faraday-Konstante [C/mol]
- n = Stoffmenge [mol]
- m = Masse [kg]
- k = elektrochemisches Äquivalent [kg/C]
- M = molare Masse

Nach dieser Gleichung kann mit Hilfe des elektrochemischen Äquivalents der Ladungsbedarf zur Herstellung von 1 kg Wasserstoffgas bei Normbedingungen auf 26,6 kWh bestimmt werden. Zusätzlich wird angenommen, dass es sich hier um ein ideales Gas handelt und die elektrochemische Umsetzung einen Wirkungsgrad von 100 % hat. Zur Berechnung des Wirkungsgrades müssen für die Elektrolysereaktion diverse Faktoren berücksichtigt werden, welche die Kinetik der Reaktion hemmen und die reversible Zellspannung bzw. die Zersetzungsspannung E^0 über den theoretischen Wert von 1,23 V heben ($\Delta E_{rev} = \frac{\Delta G}{zF}$). So lässt sich mittels E^0 nach *Nernst*, Gleichung (8), die Zellspannung der Reaktion in Abhängigkeit der Aktivität von Edukten und Produkten aufstellen. Die Aktivität wird in Abhängigkeit des Aggregatzustands, durch die Konzentration (a in $\frac{mol}{L}$) für Flüssigkeiten, oder durch Partialdrücke in Pa für Gase, ausgedrückt.

Die Brennstoffzelle

$$\Delta E = E_{Kathode} - E_{Anode} = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Produkte})}{a(\text{Edukte})} \approx \Delta E^0 - \frac{0,0592}{z} \log \frac{a(\text{Produkte})}{a(\text{Edukte})} \quad (8)$$

Mit
R = Ideale Gas Konstante

Zusätzlich wird der Wirkungsgrad von äußeren Faktoren wie der Temperatur und Zellkomponenten mit elektrischen Widerständen, sowie Diffusionslimitierenden Faktoren bestimmt. Die in der Praxis über 1,5 V liegende Zersetzungsspannung wässriger Lösungen läuft nach Überschreitung der Aktivierungsenergie nicht beliebig schnell ab, sondern wird durch verschiedene Diffusionswiderstände gehemmt. Dominierend ist dabei die Sauerstoffabscheidung an der Katalysatoroberfläche. Damit wird ein Reaktionswiderstand ausgebildet, welcher ähnlich des Ohm'schen Widerstands wirkt und die chemische Umsetzung verlangsamt. Folglich muss eine vom Stromfluss abhängige, um die Überspannung η und den Ohm'schen Widerstand höhere, Zellspannung angelegt werden (Gleichung (9)).

$$U(I) = U_0 + \eta_{Anode} + |\eta_{Kathode}| + IR_e = U_0 + IR_i \quad (9)$$

Mit der in der Zellspannung U , der theoretischen Zellspannung U_0 und dem Überpotential η in Volt [V] und den Widerständen des Elektrolytwiderstands (einschließlich Elektrodenkontaktierung) R_e und dem Innenwiderstand der Zelle R_i in Ohm [Ω] [20, pp. 391-397]. Typische Zellspannungen in der alkalischen- und PEM-Elektrolyse bewegen sich zwischen 1,8 – 2,4 V mit einer Spannungseffizienz von 62 – 82 %. Weiterhin können nachfolgende Prozessschritte wie Verflüssigung, Lagerung und Rückverstromung die energetische Ausbeute der Elektrolyse um die Hälfte reduzieren. Hierbei verzehrt die Verflüssigung unterhalb des Siedepunktes (– 252,8 °C) bereits 28 – 46 % des gespeicherten Energieinhaltes. Zum Vergleich liegt der typische Wirkungsgrad eines Kohlekraftwerks bei 40 % und ist damit in diesem Sinne vergleichbar in seiner Effizienz [23, 20, pp. 488-500]. Unter den Aspekten des hohen Energiebedarfs für die Wasserelektrolyse und des effektiv geringen Wirkungsgrades, ist schließlich die Nachhaltigkeit über die freigesetzten Treibhausgase pro bereitgestellte kWh in Kombination mit dem ohnehin unbestreitbaren Bedarf einer Wasserstofflieferkette zu bewerten. So kann die Emission von CO₂-Äquivalenten pro Kilowattstunde durch den Einsatz von Solarenergie, Wind- und Wasserkraft im Vergleich zum Einsatz von Kohle und Erdgas um 90 – 99 % gesenkt werden [24]. Eine Verfolgung und Weiterentwicklung aller nicht auf fossilen Brennstoffen basierender Möglichkeiten zur Energieproduktion ist zweifelsohne sinnvoll. Die Elektrolysetechnologie spielt jedoch für die Brennstoffzellenentwicklung eine besondere Rolle, da Erkenntnisse aus der Elektrolysetechnologie teilweise in der Brennstoffzellentechnologie verwendet werden können. Ein solcher Anwendungsfall, die Reversal-Toleranz der PEMFC, ist Fokus dieser Arbeit.

1.4.2 Ökonomische Aspekte

Die mit der wachsenden Bevölkerungszahl und der steigenden Lebensqualität einhergehende Zunahme des globalen Energiebedarfs kann auf Grund des unbestreitbaren Zusammenhangs zwischen schädlichen Emissionen und Klimaerwärmung nicht weiter ohne dramatische Konsequenzen verfolgt werden. Um den Energiebedarf der Menschheit zu decken, bedarf es Energieressourcen und auch

Die Brennstoffzelle

Energieträger, welche aus erneuerbaren Energien gedeckt und hergestellt werden können. Einer der vielversprechendsten Energieträger ist Wasserstoff, welcher mit einer hohen Energiedichte (siehe Tabelle 1), seiner fast kohlenstofffreien Emission bei der Umwandlung zu Wasser und der flexiblen Herstellungsweise den Energiesektor revolutionieren kann [25, 26].

Tabelle 1: Energiedichten ausgewählter Energieträger und Speicher [27, p. 246].

Energieträger	Energiedichte [kWh/kg]	Energiedichte [kWh/L]
Wasserstoff (26 K, 4 bar)	33,3	2,1
Wasserstoffgas (700 bar)		0,7
Erdgas	12,2	0,01
Benzin	12,1	8,8
Diesel	11,8	9,8
Kohle	7,8	11,7

Um die ökonomischen Aspekte einer wasserstoffbasierten Energiewende zu prüfen, müssen Vor- und Nachteile aktuell industriell nutzbarer Technologien den Produktionskosten für 1 kg Wasserstoff gegenübergestellt und zusätzlich nach der Fähigkeit der Nachfrageerfüllung bewertet werden. Nach der Internationalen Energieagentur (IEA) ist die weltweite Energieproduktion im Jahr 2018 auf ein neues Maximum von 14282 Millionen Tonnen Öl Äquivalent (1 Mtoe = 11,63 TWh) gestiegen. Damit wird weiterhin der Trend der letzten 30 Jahre verfolgt, welcher im Durchschnitt eine jährliche Produktionssteigerung um ca. 2,5 % widerspiegelt [28]. Die Steigerung des Energiebedarfs kann jedoch durch Energiesparprogramme limitiert, oder sogar umgekehrt werden. Durch solche Programme hat der europäische Raum die Energieproduktion um ~10 % gesenkt, Amerika jedoch entgegengesetzt seine um ~20 % gesteigert und Asien sogar verdreifacht. Eine kontinuierliche Zunahme des globalen Energiebedarfs ist weitergehend anzunehmen, da technologischer Fortschritt und die Erhöhung von Lebensstandards, wie am Beispiel von Asien darstellbar und in Zukunft für Afrika zu erwarten ist, zum Energiebedarf korrelieren [29]. Würde man diesen Energiebedarf vollständig mit Wasserstoff decken wollen, müsste jährlich eine Menge von ca. 5 Milliarden Tonnen Wasserstoff generiert werden. Diese Produktionsmenge entspricht ca. der im Jahr 2021 weltweiten geförderten Menge an Rohöl von ca. 5,6 Milliarden Liter [30]. Für die Produktion dieser Nachfrage kommen eine Reihe von Technologien in Frage. Seit Jahrzehnten wird der Wasserstoffbedarf für den industriellen Einsatz zur Herstellung von Düngemitteln, in der chemischen Industrie, in Brennstoffzellen oder der Erdölraffination mithilfe von Energie aus erneuerbaren Quellen und fossilen Reserven produziert [31, 32, 33, 34]. Besonders die Dampfreformierung von Methan [35], von Öl/Naphta [36], die Kohlevergasung [37], die Umsetzung von Biomasse [38] und die Wasserelektrolyse [23, 39] sind hier die größten Quellen, wobei heutzutage ~ 96 % der globalen Wasserstoffproduktion aus nicht regenerativen Quellen, verstärkt der Dampfreformierung von Methan, stammt [40]. Der mit dem Einsatz von fossilen Brennstoffen zusammenhängende ökologische Aspekt wurde bereits aufgeführt, jedoch können regenerative Produktionsalternativen für Wasserstoff neben dem Klima- und Umweltschutz weitere attraktive Punkte darbieten. Eine Auswahl von Technologien, ihren Vor- und Nachteilen und den Kosten für die Herstellung von einem kg Wasserstoff ist in Tabelle 2 aufgelistet [40]. Obwohl die Herstellung von Wasserstoff aus fossilen Brennstoffen aus ökonomischer Sichtweise eindeutig kosteneffizienter ist, sollen die Kostentreiber für die Elektrolyse genauer beleuchtet werden. Aufgrund der bestehenden Infrastruktur, der Reinheit des hergestellten Wasserstoffs und der hohen Effizienz muss diese Technologie in Zukunft eine entscheidende Rolle bei der Produktion von Wasserstoff spielen. Die Möglichkeiten der Thermolyse durch die Verwendung von Nuklearstrom, Sonnenenergie oder ähnlichen Prozessen werden in diesem Rahmen aufgrund ihrer Risiken, der Ineffizienz, lokaler

Die Brennstoffzelle

Beschränkungen oder impraktikablen Aufbauten nicht betrachtet. Die dominierenden Kostentreiber bei der PEMWE sind für das Gesamtsystem das Aggregat (> 50 %) und für die Einzelzelle die Bipolarplatten (~ 50 %) und die Rohstoffkosten der CCM (~ 25 %) [40]. Damit besteht eine wirtschaftliche Motivation die Produktionskosten eines Aggregats zu senken. Mögliche Stellhebel sind hier die Implementierung von Serienprozessen zur Stückzahlerhöhung und die Materialreduktionen der eingesetzten Edelmetalle [41]. Zur Herstellung einer CCM stehen diverse Sprühprozesse und auf Düsen oder Walzen basierende Beschichtungsverfahren zur Auswahl. Die Erreichung der Serienreife zur schnellen Herstellung von Elektrodenflächen durch den Einsatz von Beschichtungsverfahren steht dabei im Fokus der Entwicklung, da ihr Einsatz Beschichtungsflächen von über 100 m²/Tag mit einer Fertigungsanlage ermöglicht [42, 43]. Mit Querschnittsflächen einzelner Zellen von > 100 cm² und mehreren Hundert in Reihe geschalteter Zellen in einem Brennstoffzellenaggregat zum Antrieb von PKWs und LKWs mit über 100 kW, ergibt sich in Produktionsszenarien von > 10.000 FCEVs pro Jahr ein immenser Flächenbedarf von Elektrodenmaterialien. Dieser kann heutzutage hauptsächlich durch den Einsatz von Prozessen gedeckt werden, die auf der Beschichtung von Decal Folien über Schlitzdüsen basieren. Durch die Herstellung von Elektroden und CCMs in R2R-Verfahren (Rolle-zu-Rolle-Verfahren) und der damit einhergehenden Steigerung der Produktionskapazitäten soll es möglich sein, die Produktionskosten für ein Brennstoffzellenaggregat im kommenden Jahrzehnt um ~ 75 % zu senken und gleichzeitig für den privaten Markt attraktiv zu machen. Es ist des Weiteren möglich definierte Elektroden über langsamere Methoden wie der Sprühtrocknung oder dem Trockensprühen herzustellen, welche Vorteile auf die Elektrodenmorphologie, die Leistung und der Herstellbarkeit von schichtweise variablen Elektroden ermöglicht.

Tabelle 2: Auswahl Technologien zur Herstellung von Wasserstoff [40].

Technologie	Vorteile	Nachteile	Effizienz [%]	Kosten [\$/kg]
Dampfreformierung	Implementierte Technologie, Bestehende Infrastruktur	Emission von Treibhausgasen, Schweröle und Petrolkoks als Nebenprodukte	74 – 85	2,27
Methanreformierung	Etablierte Technologie, bestehende Infrastruktur	Einsatz fossiler Brennstoffe und CO ₂ Produktion	60 – 75	1,48
Kohlevergasung	Reichliche Rohstoffvorkommen, CO ₂ -neutral	Schwankende H ₂ -Ausbeute, Teerbildung	30 – 40	1,77 – 2,05
Umsetzung von Biomassen	Verbraucht CO ₂ , milde Reaktionsbedingungen	Licht notwendig, Anlagengröße	10 – 11	2,13
Elektrolyse	Etablierte Technologie, bestehende Infrastruktur	Lager- und Transportproblematik, Stromkosten	60 – 80	10,30

Die größte Hürde der Skalierbarkeit ist jedoch für die meisten alternativen Herstellungsmethoden bisher unüberwindbar [41, 44].

1.5 Anforderungen an PEMFCs für mobile Anwendungen

Das heutzutage oft als Hybrid zwischen Batterien und Brennstoffzellen entworfenen Nischenprodukt, der Brennstoffzellenantrieb für die Automobilindustrie, steht im Transportsektor verschiedensten Anforderungen und Entwicklungspfaden gegenüber, was wiederum einer der größten Chancen für die Etablierung dieser Technologie darstellt. Als eine Technologie mit vielseitiger Gestaltungsmöglichkeit sollen sich PEMFCs in den nächsten Dekaden den Bedarfen des Personen-, Nah- und Fernverkehrs stellen. Durch die modulare Kopplung unterschiedlicher Anzahl und Dimension energieliefernder Brennstoffzellenaggregate und Wasserstofftanks lassen sich diverse Spezifikationen durch die Hersteller mit jeweils abgestimmten Standardprodukten gezielt erfüllen. Die Anschaffungs- und Betriebskosten, Reichweite und Ladekapazitäten werden hierbei eine entscheidende Rolle spielen. Die Entwicklung von Schwerlastfahrzeugen mit großer Reichweite und Flottenfahrzeugen für den Lieferverkehr soll der Brennstoffzellentechnologie so in naher Zukunft dazu verhelfen, den benötigten Reifegrad zur Etablierung als Serienprodukt im Automobilmarkt zu erlangen. Die aktuell dafür benötigten Leistungs- und Stabilitätsanforderungen an Brennstoffzellen sind im folgenden Abschnitt näher erläutert [45].

Um die Effizienz und Leistung von Brennstoffzellen zu erhöhen, investieren Wissenschaftler weltweit ihre Forschungs- und Entwicklungskapazitäten in die stetige Verbesserung von Materialien und Komponenten, um stabile, aktive und kostengünstige MEAs nach dem aktuellen Stand der Technik herzustellen. Die mit Hilfe der eingesetzten katalytisch aktiven Materialien erzeugte elektrische Energie soll nach aktuellen Vorgaben des DOE (Department of Energy) in leichten Nutzfahrzeugen mit einer Energieeffizienz von 68 % bereitgestellt werden. Zusätzlich soll ein Leistungsverlust von maximal 10 % über den Einsatzzeitraum von 5.000 h erreicht werden, um mit der Zuverlässigkeit aktueller Verbrennungsmotoren vergleichbar zu sein. Letzten Endes wird eine Lebensdauer von 8.000 h bei einem unterdurchschnittlich schnellem Fahrzyklus angepeilt, um einen höheren Prozentsatz an Nutzern zu erreichen. Weitere Anforderungen sind die Funktionalität über einen breiten externen Temperaturbereich (-40 – +40 °C), sowie die schnelle Anpassung an wechselnde Lasten. Diese können durch das Ausbilden hoher Potentiale und mechanischem Stress verstärkt zu Leistungsverlust durch Abnahme elektrochemisch aktiver Oberfläche und Beschädigungen der Polymerelektrolytmembran führen. Für Busse und Schwerlastfahrzeuge übertreffen die Anforderungen an die Lebensdauer mit bis zu 30.000 h sogar noch die Anforderungen für PKW. Die Kombination mit den projizierten Kostenzielen von 40 \$/kW, wobei bis zu 50 – 70 % der Kosten eines Aggregates durch den Materialeinsatz der Rohstoffe in der MEA getrieben werden, verdeutlicht den Bedarf der Einsatzlimitierung von kostenintensiven Edelmetallkatalysatoren. Die Kosten solcher Materialien werden zudem in den nächsten Jahren durch erhöhte Nachfrage wahrscheinlich weiter steigen. Eine zusätzliche Kostenkomponente kann durch die Reparatur von beschädigten Brennstoffzellen-Stacks entstehen, welche zusätzlich bis zu 66 % der initialen Herstellungskosten betragen können [46, 47]. Um die Akzeptanz beim Endverbraucher zu erreichen, welche verstärkt durch Kosten, Leistung, Zuverlässigkeit und Langlebigkeit des Produktes getrieben ist, sollte folglich der Materialeinsatz rarer Edelmetallkatalysatoren reduziert, sowie ihre Langlebigkeit während realen Betriebsbedingungen gewährleistet werden [48]. Die in der Praxis auftretenden Szenarien wie Start- und Stop-Bedingungen, das Gefrieren und Auftauen des Stacks, Kontamination der Gasversorgung (Wasserstoff und Luft), sowie wechselnde Feuchtigkeitszustände und Lasten können in mechanischem und chemischem Stress resultieren und damit die Langlebigkeit der MEA negativ beeinflussen. Es ist demzufolge von großer Bedeutung, dass fundamentale Degradationsmechanismen identifiziert und verstanden werden, um Materialien und Strategien zu entwickeln, welche diese Effekte tunlichst negieren [4]. Der Einsatz von OER-Katalysatoren ist eine der Möglichkeiten, welche zum Schutz gegen stark beschleunigte

Kohlenstoffkorrosion bei vollständiger Wasserstoffverarmung genutzt werden kann. Gleichzeitig bewirkt dieser Einsatz eine deutliche Kostensteigerung, da Iridium nach aktuellem Stand der Technik eine ausgezeichnete Aktivität und Stabilität als OER-Katalysator besitzt, aber auch eines der seltensten und teuersten Edelmetalle ist. .

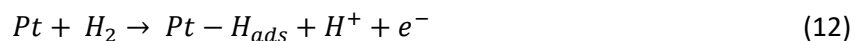
1.6 Platin und Iridiumoxid als Katalysatormaterialien für die Anode

1.6.1 Platin und alternative Materialien als HOR-Katalysatoren

Bereits 1838 und 1839 wurde das Prinzip der Brennstoffzelle, bzw. der galvanischen Zelle von Christian Friedrich Schönbein und Sir William Grove an in verdünnter Schwefelsäure getauchten Platindrähten erforscht und bis heute findet dieses Element die häufigste Anwendung, im Vergleich zu anderen Katalysatormaterialien, in diesem Bereich. Die Wasserstoffoxidation (engl. hydrogen oxidation reaction = HOR) (siehe Gleichung (10) und (11)) an der Oberfläche von Platin kann nach Adsorption zwei möglichen Pfaden folgen. Die erste Möglichkeit ist über den Volmer-Tafel Pfad, wobei adsorbierter Wasserstoff simultan in zwei Protonen gespalten wird und diese auf der Platinoberfläche verbleiben. Der Adsorption folgt anschließend die oxidative Desorption von der Oberfläche.



Alternativ kann die HOR über den Volmer-Heyrovsky Pfad ablaufen, welcher als oxidative Adsorption bekannt ist. Hier wird ein Proton nach Wasserstoffadsorption an der Platinoberfläche direkt mit einem Elektron abgeschieden (siehe Gleichung (12)). Das verbleibende Proton wird schließlich der Gleichung (11) folgend ebenfalls desorbiert [49]. In der Brennstoffzelle sind solche Reaktionen, welche auf den Transport von Protonen angewiesen sind, üblicherweise durch den Einsatz von Ionomen ermöglicht und soll in folgenden Kapiteln näher beschrieben werden.



Zusätzlich kann Gleichung (12) und ihre Umkehrreaktion über Strom-Spannungskurven (I-V Kurven) elektrochemischer Tests dafür genutzt werden die elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. Electrochemical surface area, ECSA) einer Elektrode in m^2/g zu messen und gehört zum Stand der Technik [50, 51, 52, 53].

Die Elemente der Platin-Gruppe (Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin) sind bekannt für ihre katalytische Aktivität in Bezug auf die Wasserstoffoxidation (HOR) und Sauerstoffreduktion (engl. oxygen reduction reaction = ORR). Die Gründe dafür wurden unter anderen von Trasatti (1972) und Nørskov et. al (2004) erarbeitet, welche den auf dem Sabatier Prinzip basierenden „Volcano plot“ konstruierten (siehe Abbildung 8). Dieser setzt die Austauschstromdichte als Maß für die katalytische Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion ins Verhältnis zur Bindungsenthalpie von Zwischenprodukten an der Katalysatoroberfläche [54, 55]. Die Kernaussage einer solchen Auftragung ist, dass Bindungsenergien für eine optimierte katalytische Reaktion nicht zu stark und nicht zu schwach sein dürfen. Bei zu starker Bindung (hohe Bindungsenthalpie) ist die Desorption, also der Reaktionsfortlauf limitiert. Bei zu schwacher Bindung (geringe Bindungsenthalpie)

ist hingegen die Adsorption der Edukte energetisch ungünstig. Daher kann nach aktuellem Kenntnisstand geschlussfolgert werden, dass der Einsatz von Platin als HOR-Katalysator die ideale Wahl ist. Anzumerken ist hier schließlich, dass verschiedene Kristallstrukturen sich in ihrer Aktivität unterscheiden, wobei die höchste Aktivität von Platin bezüglich der HOR in saurem Milieu durch die Kristallfacetten (110), gefolgt von (100) und (111) erreicht wird [56].

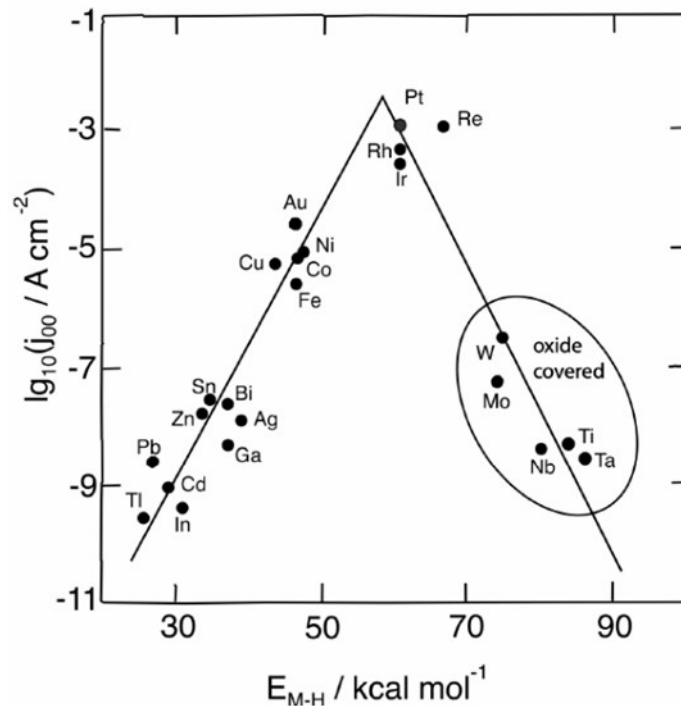


Abbildung 8: Volcano Plot für die HOR-Reaktion [56].

Aktuell liegt das Hauptaugenmerk der Forschung auf der Katalyse der Sauerstoffreduktion auf der Kathodenseite, da diese im Vergleich zur Wasserstoffoxidation kinetisch gehindert ist und mit einem Faktor von bis zu 10^6 langsamer abläuft [57]. Der Einsatz von Platin als Katalysator für die Oxidation von Wasserstoff ist heutzutage weiterhin Stand der Technik, da die katalytische Aktivität und Stabilität von Platinmetallen in saurer Umgebung, ähnlich dem HOR „Volcano Plot“, bisher wenig Alternativen bieten [58]. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass kommerzielle Aspekte langfristig den Ersatz von Platinmetallen fordern werden. Zur Optimierung der Oberflächenverfügbarkeit und Reduktion des Materialbedarfs sind auf diversen Arten von Rußpartikeln geträgerte Platinkristallite der Maßstab zur Bewertung der Wasserstoffoxidation in PEMFCs [40, 59]. Der Einsatz dieser Materialien bedingt jedoch auch technische Nachteile. Durch Korrosion des Trägerkohlenstoffs können sich hohe elektrische Widerstände innerhalb der Elektrode ausbilden und zusätzlich die aktive Oberfläche des Platins durch so entstehendes Kohlenmonoxid vergiften und schließlich zu erheblichem Leistungsverlust der Zelle führen [60, 61]. Der Einfluss von Syntheseroute, Elementverhältnissen, physikalischer Eigenschaften und Art des Trägermaterials auf die Stabilität und Aktivität solcher konventionellen Katalysatoren wurde in der Literatur oft diskutiert und überprüft, zeigt jedoch weiterhin Optimierungsmöglichkeiten im Design [62, 63].

Eine beispielhafte Alternative, die Verwendung von Übergangsmetallcarbiden als Katalysator für die Wasserstoffoxidation, wurde bereits in den siebziger Jahren von *Böhm* et al. publiziert und zeigte, dass Wolfram-Carbid Verbindungen in der Wasserstoffoxidation Anwendung finden [64]. Weitere

Untersuchungen an Wolframverbindungen hat die signifikante Aktivität der Materialien gegenüber der Wasserstoffspaltung und ihre Toleranz gegenüber Vergiftung durch Kohlenmonoxid und Schwefelwasserstoff bestätigt und damit einen Vorteil gegenüber den Platinkatalysatoren aufgezeigt. Die elektrokatalytische Aktivität solcher Verbindungen entspricht bis zu 25 % im Vergleich zu Platin [65]. Es muss jedoch erwähnt werden, dass nicht nur signifikant geringere Leistungen mittels Wolframkatalysatoren erreicht werden, sondern dass diese auch rapiden Leistungsverlusten durch Korrosion oder Auflösung unterliegen, wenn das Elektrodenpotential über 0,6 V ansteigt [66]. Ursache hierfür können beispielsweise die Oxidation unter hohen Potentialen zu Wolframoxiden sein, womit die Oberflächeneigenschaften verändert und die katalytische Aktivität, auch von Platin-Wolfram-Legierungen, verringert wird [67]. Durch den Einsatz von Wolframcarbiden als Trägermaterial für Palladium-Nickel-Legierungen konnte eine zu Standard Platin-Katalysatoren vergleichbare Aktivität gezeigt werden. Diese Materialkombinationen, welche mit dem Ziel der Aktivitätserhöhung konzipiert sind, verlieren im Betrieb bereits nach wenigen Stunden ihre Aktivität durch Degradation. Ein möglicher Degradationsmechanismus ist die Oxidation und Auflösung des katalytisch aktiven Materials oder des Trägers [68]. Die Verwendung von Eisen, Kobalt, Nickel und Chrom als Legierungselement für HOR-Katalysatoren zur Reduktion des Materialeinsatzes teurer Elemente der Platingruppe ist in der Literatur weit verbreitet. Die Verwendung dieser Elemente in Elektroden und anliegenden Bauteilen einer Brennstoffzelle bringt jedoch auch ein hohes Risiko der Membrandegradation mit sich. Diese als Fenton-Elemente bekannte Gruppe, katalysiert die Bildung von Wasserstoffperoxid Radikalen. Diese Radikale, welche innerhalb der Polymerelektrolytmembran (PEM) gebildet werden und können eine beschleunigte Zersetzung der Membran bewirken [69, 70, 27]. Ihr Einsatz in Katalysatoren in Brennstoffzellenelektroden ist damit nicht empfehlenswert und eine echte Alternative zu den bewährten, auf Platin basierenden Elektroden für die HOR-Reaktion ist damit bisher nicht im kommerziellen Einsatz.

1.6.2 Iridiumoxid und alternative Materialien als OER-Katalysator

Das 1804 von Smithson Tennant entdeckte Metall Iridium gehört zu den Elementen der Platin-Gruppe und ist neben Rhenium, Rhodium und Ruthenium eines der seltensten nicht-radioaktiven Materialien der Welt. Mit einem Anteil von unter 1 ppb an der Erdkruste ist es 20-mal seltener als Platin. Das rare Metall wird hauptsächlich durch Behandlung von Platinerzen in Südafrika, dem Ural, Amerika, Tasmanien, Borneo und Japan gewonnen, wobei es durch Behandlung mit Königswasser neben Osmium, Rhenium und Ruthenium einen unlöslichen Rückstand bilden. Durch anschließende Oxidation der Dispersion mit Natriumperoxid werden die Metalle in wasserlösliche Salze überführt und der Rückstand aus Iridiumoxid kann abgetragen werden [71]. Als aktive Komponente in den Anodenelektroden von Elektrolyseuren und Brennstoffzellen werden Iridiumverbindungen nach aktuellem Stand der Technik eingesetzt, um die Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. OER = oxygen evolution reaction) zu katalysieren. In beiden Anwendungsfällen wird durch angelegten Strom Wasser zu Sauerstoff und Protonen gespalten. Der Mechanismus der in Gleichung (4) beschriebenen OER-Reaktion ist im Moment noch umstritten und es lassen sich verschiedene Vorschläge diesbezüglich in der Literatur finden. Eine Übersicht der vorgeschlagenen Mechanismen ist in Abbildung 9 dargestellt.

I) Oxide Path 1) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ 2) $2 \text{M-OH} \rightarrow \text{M-O} + \text{M} + \text{H}_2\text{O}$ 3) $2 \text{M-O} \rightarrow 2 \text{M} + \text{O}_2$	II) Electrochemical Oxide Path 1) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ 2) $\text{M-OH} \rightarrow \text{M-O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ 3) $2 \text{M-O} \rightarrow 2 \text{M} + \text{O}_2$
III) Electrochemical Metal Peroxide Path 1) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ 2) $2 \text{M-OH} \rightarrow \text{M-O} + \text{M} + \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{M-O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M-OOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ 4) $2 \text{M-OOH} \rightarrow \text{M-O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$	IV) DFT-predicted Peroxide Path 1) $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ 2) $\text{M-OH} \rightarrow \text{M-O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ 3) $\text{M-O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M-OOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ 4) $\text{M-OOH} \rightarrow \text{M} + \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$

Abbildung 9: Vorgeschlagene OER-Reaktionsmechanismen im sauren Milieu [72]. Die Reaktionen I – III basieren hierbei auf Berechnungen der Tafel-Steigung, wobei Reaktion IV auf Basis der Dichtefunktionaltheorie abgeleitet wurde.

Die Gemeinsamkeit der Mechanismen I – IV liegt in der initialen Adsorption eines Wassermoleküls auf der Katalysatoroberfläche (M), worauf unterschiedliche Prozesse folgen und letztendlich Sauerstoff, Protonen und Elektronen frei werden. Sie werden generell als AEM (engl. adsorbate evolution mechanism) zusammengefasst. Die Mechanismen I – III beruhen auf der Basis von Berechnungen der Tafel-Steigung [73]. Der Mechanismus IV beruht auf Berechnungen der DFT (Dichtefunktionaltheorie) und ist einer anerkanntesten Reaktionspfade für die OER [74, 75].

Die Eigenschaften der hohen elektrischen Leitfähigkeit, der kinetischen Aktivität gegenüber der OER und der Stabilität in stark korrodierender Umgebung machen den Einsatz von Iridium und seinen Oxiden in Elektrolyseuren zum Stand der Technik. Die geringe Verfügbarkeit und der hohe Preis treiben jedoch weltweit Forscher an, um nach Alternativen OER-Katalysatoren für den Einsatz in PEMWEs und PEMFCs zu suchen. Die Verwendung von Ruthenium zeigt beispielsweise eine deutliche Aktivitätserhöhung im Vergleich zu Iridium, zeigt jedoch eine unterlegene Stabilität durch Korrosion bei hohen Anodenpotentialen auf. Zudem wurde gezeigt, dass ein Kompromiss zwischen Aktivität und Stabilität für Metalloxide besteht. Materialien mit höchster Stabilität gegenüber den Bedingungen der OER-Reaktion kann nicht gleichzeitig hohe Aktivität diesbezüglich haben [76]. Dieser Kompromiss kann zum Teil umgangen werden, indem Materialkombinationen zweier Metalle (Platin-Iridium und Iridium-Ruthenium) als Oxide eingesetzt werden. Eine Optimierung der Aktivität und Stabilität gegenüber den einzelnen Bestandteilen wurde durch Anpassung der Syntheseroute erreicht, indem Metallverhältnisse, Kristallinität, Porenvolumen und Porengröße gezielt gesteuert wurden [77, 78]. Diese physikalischen Anpassungen der Katalysatorstruktur reduzieren jedoch die Materialkosten nur geringfügig. Daher wurde signifikanter Forschungsaufwand betrieben, um den Materialeinsatz von Edelmetallen durch Verwendung von Übergangsmetalloxiden, wie TiO_2 [79], SnO_2 [80], Ta_2O_5 [81], Nb_2O_5 [82], Sb_2O_5 [83], PbO_2 [84] und MnO_2 [85], als Träger zu reduzieren. Die generelle Absicht hierbei ist die Verdünnung der aktiven Komponente bei gleichzeitiger Erhaltung der Aktivität der Materialien. Nach aktuellen Erkenntnissen wird durch elektronische Wechselwirkungen des Katalysators mit dem Substrat (Ligandeneffekte) die Bindungsenergie beeinflusst und damit die Geschwindigkeit der zu katalysierenden Reaktion optimiert. Um zusätzliche Synergieeffekte zu erhalten, können Trägermaterialien bevorzugt werden, welche selbst eine gewisse OER-Aktivität mitbringen. Die Gegenüberstellung von OER-Aktivität, als Überpotential für die OER-Reaktion, gegen die Bindungsenergie von Zwischenprodukten bei der OER-Reaktion ermöglicht die Darstellung in Abbildung 10 als Volcano Plot, welcher auf DFT Berechnungen basiert.

Die Brennstoffzelle

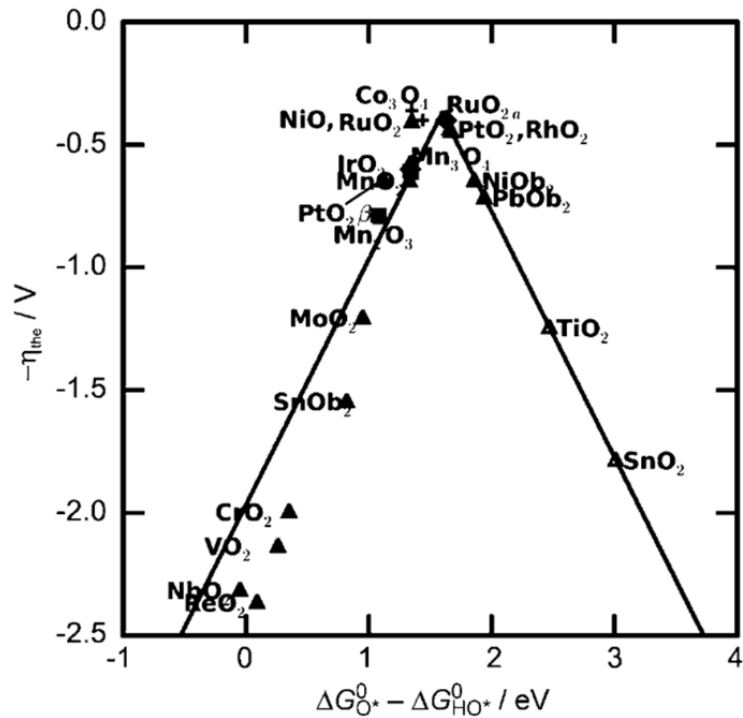


Abbildung 10: Volcano Plot ausgewählter Oxide bezüglich der OER-Reaktion auf Basis des Sabatier-Prinzips [86]. Demnach lässt sich das Überpotential für eine Reaktion minimieren, wenn die Bindungsenergie von Übergangszuständen einen Wert annimmt, der sich nicht zu hoch und nicht zu niedrig ist.

Auf Basis experimenteller Versuche konnte gezeigt werden, dass einige OER-Katalysatoren nicht mit den theoretischen Werten der DFT Berechnung übereinstimmen, da diese Berechnungen gewisse Mechanismen nicht berücksichtigt und beispielsweise die pH-Abhängigkeit bestimmter OER-Katalysatoren nicht erklärt. Um diese Lücke zu schließen, wurde ein alternativer Reaktionspfad, der LOER (engl. Lattice Oxygen Evolution Reaction) vorgeschlagen, welcher die direkte Teilnahme von Sauerstoff aus dem Kristallgitter des Katalysators beschreibt [87]. Hierbei wird ein Wassermolekül am Sauerstoff des Kristallgitters gebunden und deprotoniert simultan. Nachfolgend entsteht durch weitere Deprotonierung eine Peroxidverbindung, welche schließlich nach Freigabe von Sauerstoff einen freien Gitterplatz an der Metalloberfläche zurücklässt. Neben den Abweichungen beider in Abbildung 11 gezeigter Mechanismen, stimmen sie der Tatsache überein, dass die Aktivität von amorphen Strukturen der von Strukturen von Metalloxiden mit höherer Kristallinität überlegen ist [88].

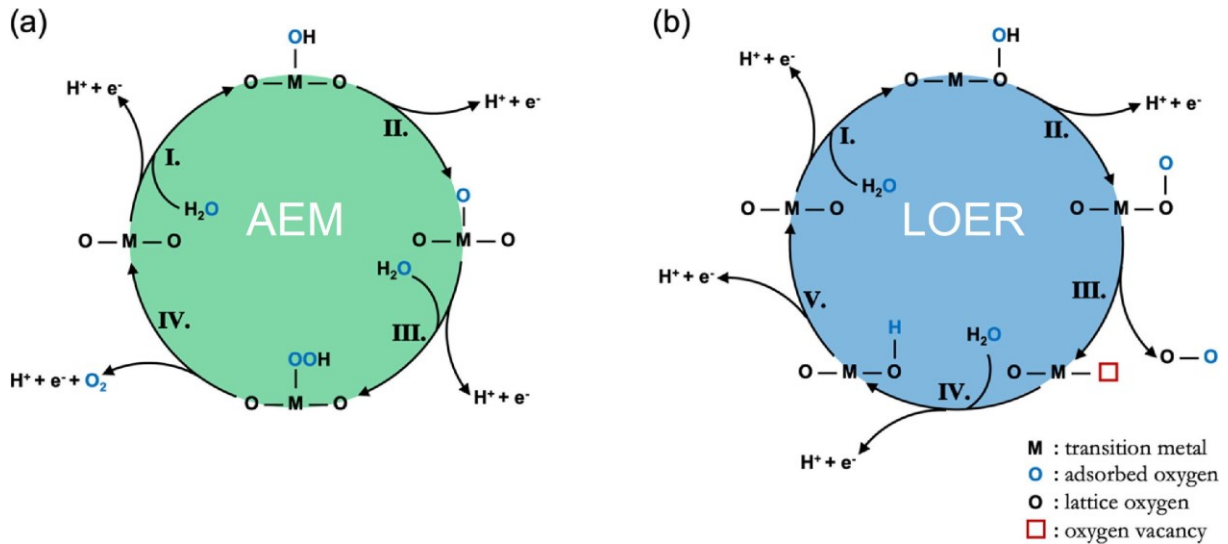


Abbildung 11: Vergleich OER-Reaktionsmechanismen via (a) AEM (Adsorbate Evolution Mechanism) auf Basis von DFT-Berechnungen und (b) LOER (Lattice Oxygen Evolution Reaction) welcher die pH-Abhängigkeit bestimmter OER-Katalysatoren berücksichtigt und eine katalytische Fehlstelle an der Kristalloberfläche annimmt. [89].

Die Steuerung der Katalysatorstabilität durch Auswahl und Design eines geeigneten Trägermaterials kann ebenfalls erreicht werden, indem die elektrische Leitfähigkeit, Abstände der Katalysator Nanopartikel auf der Trägeroberfläche und Syntheseroute so gewählt werden, dass Oxidation, Agglomeration, Auflösung und Koaleszenz unterdrückt und somit die Aktivitätsverluste minimiert werden. Ein detaillierterer Blick auf Degradationsmechanismen während der OER wird in folgenden Abschnitten näher betrachtet. Die Nachteile bei der Wahl ungeeigneten Trägermaterialien liegen auf der Hand. So können diese bei unzureichender Stabilität in der sauren und elektrochemisch anspruchsvollen Umgebung selbst oxidieren oder ihre Morphologie verändern. Dadurch werden nicht nur die Vorteile durch ihren Einsatz nichtig, sondern es kann durch Vergiftung der Katalysatoroberfläche, oder durch Verlust der elektrischen Kontaktierung zwischen Partikeln zu massivem Aktivitätsverlusten kommen [90, 91, 92, 93]. Wie bereits erwähnt, können ungeeignete, als Fenton-Reagenz aktive Materialien auch im Einsatz als OER-Träger die Lebensdauer der PEM stark reduzieren und sollten daher vermieden werden.

1.7 Degradationsmechanismen von Pt/C Katalysatoren im Brennstoffzellenbetrieb

Nach dem Stand der Technik werden für PEMFCs auf Kohlenstoff geträgerte Platin-Katalysatoren eingesetzt, welche unter den hohen Anforderungen der sauren und oxidierenden Umgebung der Brennstoffzelle bereits geringe Auflösung des Platins aufzeigen. Durch zusätzliche Beanspruchung durch Potentialzyklen wird die Auflösung des Katalysatormaterials weiter beschleunigt und kann schließlich zu starken Leistungsverlusten der Zelle führen [94]. Die Reaktionen, welche zur Platinauflösung führen können, sind Folgende [95]:



Die Brennstoffzelle



Verschiedene Mechanismen konnten in der Vergangenheit identifiziert werden, welche die Degradation von Brennstoffzellenkatalysatoren vorantreiben. Die bekanntesten von ihnen sind Kohlenstoffkorrosion, Oswald-Reifung, Platin Kristallit Migration und Anwachsen, und die Platin-Auflösung und –Umverteilung [96, 97].

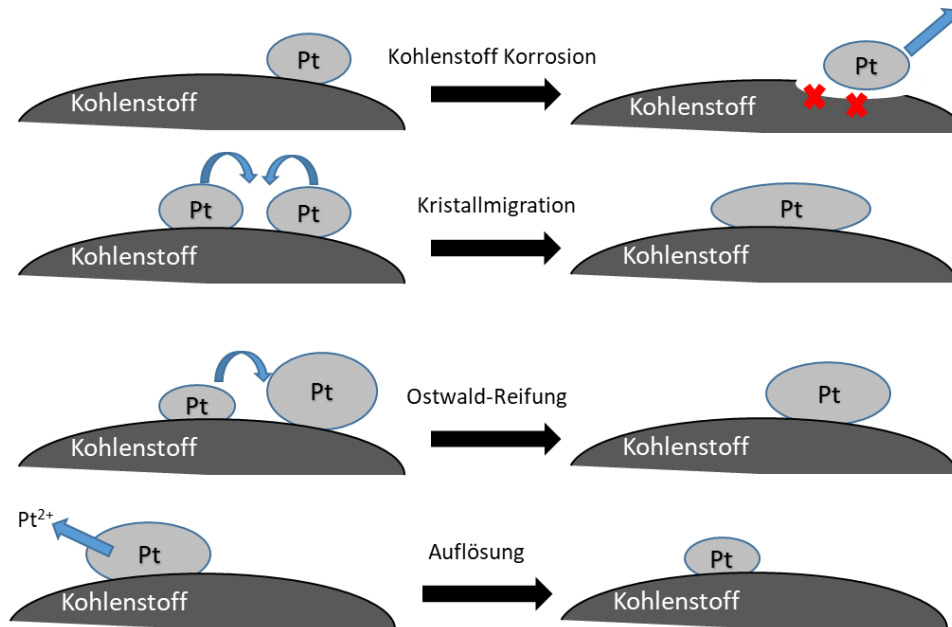


Abbildung 12: Dominante Degradationswege für Pt/C Katalysatoren [96]. Berücksichtigt sind die Kohlenstoff Korrosion des Trägers, die Kristallmigration von Platin-Kristalliten und der Verlust von katalytisch aktiver Oberfläche durch Oswald-Reifung oder Auflösung.

Diese Mechanismen können das reale Verhalten der Partikelveränderung in PEMFCs nach langanhaltendem, konstantem Betrieb und Potentialwechseln widerspiegeln. Hierbei kann es zur Aufweitung der Platin-Kristallitgrößenverteilung kommen, indem Verkleinerung der Platin-Kristallite durch Platin-Auflösung und Vergrößerung der Platin-Kristallite durch Wiederablagerung gelöster Ionen auf bestehende Oberflächen die ursprüngliche Größenverteilung verändern [98, 99]. Durch die verhältnismäßige Zunahme kleiner Partikel wird die Dissoziationsrate weiter amplifiziert, da die ebenfalls erhöhte Oberflächenenergie für kleinere Partikel in geringerer Stabilität gegen Auflösung resultiert. Der Verlust an Platinoberfläche wirkt sich schließlich nicht nur in einer verringerten Aktivität der Elektrodenoberfläche durch weniger aktive Oberfläche aus, sondern blockiert zusätzlich den Massentransport durch die Membran, wo sich die oxidierten Platin(II)-Ionen reduzieren und ablagern [100, 101]. Zusätzlich zur Platin-Auflösung ist die Kohlenstoffkorrosion ein dominanter Faktor beim Verlust von elektrochemisch aktiver Oberfläche und der Erhöhung von Massentransportverlusten [102]. Bei der Oxidation des Trägermaterials zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) und –monoxid (CO), kann die Auflösung von ungeträgertem Platin beschleunigt werden, die poröse Elektrodenoberfläche kollabieren und die Zelleistung beeinträchtigen [103]. Die Korrosionsreaktion von Kohlenstoff kann im Allgemeinen durch folgende Reaktion beschrieben werden [104]:



Die Oxidationsreaktion von Kohlenstoff ist bei Potentialen $< 1 V$ zwar thermodynamisch möglich, schreitet jedoch im normalen Betrieb der Brennstoffzelle auf Grund von langsamer Kinetik nur langsam voran. Verschiedene Einflussfaktoren wie die Anwesenheit von Platin, hoher Wassergehalt der Zelle, geringer pH-Wert, hohe Temperaturen, hohe Potentiale und Sauerstoffkonzentration können die Geschwindigkeit der Kohlenstoffkorrosion beeinflussen und sollten daher bei der Bewertung von Langzeitstabilität der Brennstoffzelle berücksichtigt werden [105, 106].

1.8 Degradationsmechanismen von IrO_2 Katalysatoren im Brennstoffzellenbetrieb

Der Verlust elektrochemisch aktiver Oberfläche von OER-Katalysatoren wird in jüngsten Untersuchungen mittels Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, engl. = Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) bewertet [107, 108]. Die Auswertung dieser Untersuchungen hat gezeigt, dass elektrochemisch hergestelltes, metallisches Iridium im Vergleich zu thermisch hergestelltem Iridiumoxid eine um bis zu zwei Größenordnungen höhere Auflösungsrate hat. Dieses Verhalten wurde sowohl für Dünnschichten als auch für Nanopartikel nachgewiesen. Die Auflösung von metallischem Iridium zeigt jedoch eine zeitliche Abhängigkeit, da sich über den Verlauf der durchgeführten Experimente eine schützende Oxidschicht bildet und den Verlust aktiver Oberfläche verlangsamt [109]. Wie in Abbildung 13 gezeigt, wird die Ursache für die Auflösung von Iridium selbst der OER-Reaktion zugeschrieben. Die Ausbildung unterschiedlicher Oxidationsstufen in den einzelnen Reaktionsschritten in Abhängigkeit zur Potentiallage kann hier zur Umwandlung in leicht löslichen Spezies führen. Die dynamische Umwandlung der Oberfläche in instabile Formen ist damit in einer komplexen Abhängigkeit von der initialen Kristallstruktur des Iridiums. Zudem beeinflussen Stromstärke und die Potentiallage im Experiment die Auflösungsrate [110, 111]. Im Allgemeinen lässt sich zusammenfassen, dass Strukturen höherer Kristallinität eine geringere Aktivität und gleichzeitig höhere Stabilität aufweisen [19, 112]. Es ist also abzuwägen, welche Syntheseroute und folgende Prozessierung (z.B. Kalzinierung) bei der Herstellung spezifischer Katalysatoreigenschaften gewählt wird, da diese Eigenschaften in Abhängigkeit zum Anwendungsfall Vor- und Nachteile mit sich bringen können [113]. Nichtsdestotrotz ist die Auflösung und Deaktivierung von Iridium und seinen Oxiden im Vergleich zu OER-Katalysatoren mit ähnlichen Aktivitäten (z.B. Ruthenium) sehr gering und dominierende Leistungsverluste können oft auf die Degradation der Trägerelemente oder auf den Schichtkollaps der Elektrode durch Kohlenstoffkorrosion zurückgeführt werden. Der Einsatz von Trägermaterialien zur Erhöhung der katalytischen Aktivität und Stabilität ist durch die anspruchsvolle Umgebung in einer Brennstoffzelle limitiert und kann bei unbedachter Wahl zu massiven Leistungsverlusten führen. Durch Auflösung oder Passivierung des Trägermaterials kann die elektrische Kontaktierung zwischen Partikeln oder Zellkomponenten verschlechtert und der Ohm'sche Widerstand erhöht werden, welches wiederum zur Zunahme des Überpotentials führt [114]. Des Weiteren ist ein negativer Einfluss auf die Membrandegradation durch die Fenton-Reaktion beim Einsatz von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Titan möglich und sollte auf jeden Fall vermieden werden [115, 116]. Abschließend soll erwähnt werden, dass der Einsatz von kohlenstoffbasierten Trägern und die Korrosion dieser zu zwei Effekten führen kann, welche die Aktivität der OER-Reaktion stark verschlechtern können. Einerseits hat der mit der Kohlenstoffkorrosion verknüpfte Schichtkollaps der Elektrode einen ausgeprägten Einfluss auf den Austausch von Sauerstoff und Wasser auf der aktiven Oberfläche des Katalysators. Der daraus folgende Massentransportverlust limitiert die Zellaktivität stark. Andererseits kann die Kohlenstoffkorrosion zur Deaktivierung der Oberfläche von Iridium führen.

In beiden Fällen sinkt die Verfügbarkeit aktiver Zentren für die OER-Reaktion. Die geforderte Last kann nur durch höhere Potentiale bedient werden und die Degradation wird zunehmend beschleunigt, bis der Zellbetrieb abgebrochen wird, oder finales Zellversagen eintritt.

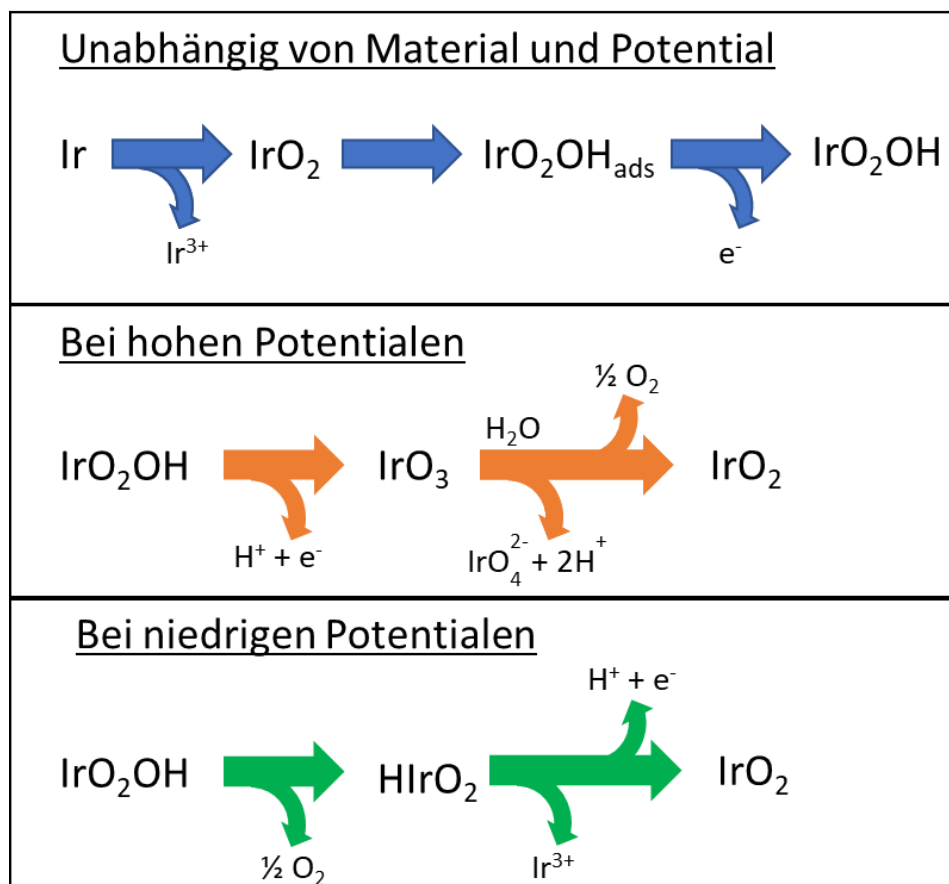


Abbildung 13: Mögliche Reaktionspfade für Iridium bei der OER-Reaktion in Anlehnung an [117]. Es wird angenommen, dass die Auflösung von Iridium durch das Durchlaufen verschiedener Oxidationsstufen während der OER-Reaktion begründet ist.

1.9 Problemdarstellung der Degradation durch Reversal-Betrieb

Eine der größten Schwachstellen von Brennstoffzellen ist die potenzielle Gefahr, dass die Anodenseite einzelner oder mehrerer Zellen eines Stapels keine ausreichende Versorgung durch Wasserstoff erfährt. Mögliche Ursachen für die Unterversorgung sind die Überflutung mit Wasser, die Blockade von Kanälen durch Eis und Verunreinigungen wie Staubpartikel, drastische Lastwechsel und das An- und Abschalten der Gasversorgung. Im Folgenden soll die vollständige und dauerhafte Unterversorgung, die Folgen dieser Unterversorgung und die Schutzmöglichkeiten gegen die Folgen beschrieben werden. Die kurzfristige, partielle Unterversorgung durch den Start-Stop-Betrieb liegt hier nicht im Fokus. Während einer vollständigen, dauerhaften Unterversorgung zwingen benachbarte Zellen der durch die Unterversorgung betroffenen Anode eine Stromlast auf, welche durch eine alternative Protonen- und Elektronenquelle befriedigt werden muss. Das durch die Last resultierende Halbzellenpotential auf der betroffenen Anodenseite steigt mit der Zeit somit relativ zur Kathodenseite

Die Brennstoffzelle

an, bis es dieses übertrifft und sich per Definition (siehe Gleichung (18)) ein negatives Zellpotential ausbildet [118, 114, 119, 120].

$$E_{Zelle} = E_{Kathode} - E_{Anode} \quad (18)$$

Ein solches Verhalten ist in Abbildung 14 dargestellt.

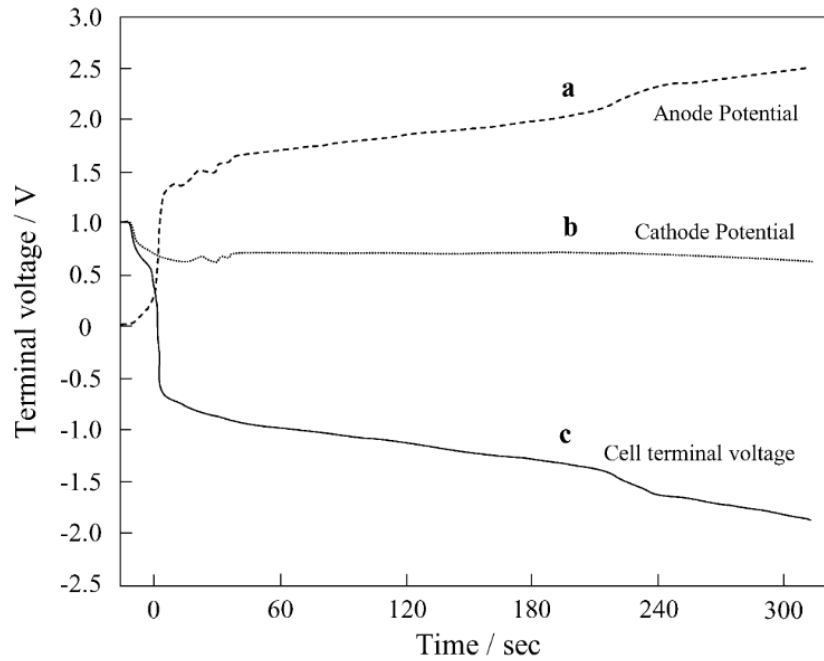


Abbildung 14: Potentialverläufe im Reversal-Betrieb. Durch die Zunahme des Anodenpotentials bei fehlender Wasserstoffversorgung kehrt sich per Definition (Kathodenspannung - Anodenspannung) die Zellspannung um (Reversal) und wird negativ [121].

Sobald ein ausreichend hohes Anodenpotential erreicht wird, beginnt die Anode ihren Protonen- und Elektronenbedarf durch Wasserelektrolyse und Kohlenstoffkorrosion (siehe Gleichung (1) & (4)) zu decken. Die Reaktion der Kohlenstoffkorrosion selbst ist dabei zwar thermodynamisch gegenüber der Wasserelektrolyse begünstigt, jedoch kinetisch langsam. Sie wird erst bei Potentialen > 1 V signifikant und nimmt mit zunehmendem Potential an Geschwindigkeit zu [122, 119]. Der mit der Kohlenstoffkorrosion einhergehende Verlust von Trägeroberfläche bei kommerziellen Platin-Kohlenstoff Katalysatoren führt unweigerlich zur Reduktion elektrischer Kontaktierung und damit zu zunehmender, irreversibler Abnahme der verfügbaren aktiven Oberfläche von Platin. In Experimenten, siehe Abbildung 15, wurde gezeigt, dass wenige Minuten Reversal-Betrieb ausreichen, um die Zelleistung im Normalbetrieb erheblich zu reduzieren [121].

Die Brennstoffzelle

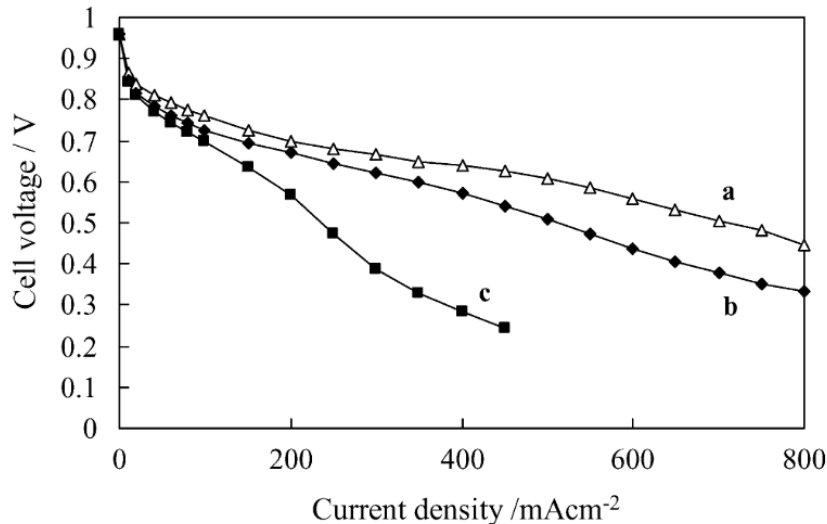


Abbildung 15: Verlauf des Zellpotentials. a) Vor Reversal Experiment, b) nach 3 min Reversal, c) nach 7 min Reversal. Die drastische Abnahme der Zellspannung nach kurzer Reversal-Zeit zeigt die Notwendigkeit eines Reversal-Toleranten Zelldesigns [121].

Schließlich folgt ein totales Zellversagen, welches bei längerem Reversal-Betrieb durch den Schichtkollaps der porösen Elektrodenstruktur und der damit einhergehenden elektrischen Isolierung des Katalysatormaterials, sowie gleichzeitig erschwertem Massentransport resultiert [114, 119, 49]. Zur Lösung dieser Schwachstelle wurden in den letzten Jahrzehnten diverse Strategien entwickelt, um die Langlebigkeit von PEMFCs unter diesen erschwerten Bedingungen zu verlängern und das Degradationsverhalten zu erläutern.

Eine Methode zur Vermeidung von Reversal Konditionen ist die Zellüberwachung durch Sensoren. Dabei werden beim Auftreten von negativen Zellspannungen einzelne Zellen oder Zellblöcke elektrisch vom Zellstapel getrennt. Durch die Abnahme der Anzahl an Zellen geht damit zwar ein Leistungsverlust einher, die Materialdegradation ist jedoch unterbunden [123]. Eine üblichere Strategie zur Minderung der Degradation durch Reversal Konditionen ist der Einsatz von OER-Katalysatoren, wie Iridiumoxid. Durch Verbesserung der Wasserelektrolyse-reaktion soll so die Kohlenstoffkorrosion und ihre negativen Folgen möglichst lange limitiert werden [124, 125, 126]. Bei dieser materialbasierten Strategie können vielfältige Faktoren die Dauer des Schutzes gegen Reversal Konditionen beeinflussen. Die Dauer, welche eine Zelle im Reversal Experiment verbringt, bevor ein bestimmtes Abbruchkriterium erreicht wird, ist als Reversal-Toleranz definiert. Um die intrinsische Stabilität gegen Kohlenstoffkorrosion zu erhöhen konnte gezeigt werden, dass der Grafitisierungsgrad des Kohlenstoffträgers einen direkten Einfluss auf die Reversal-Toleranz der Zelle hat. Höhere Grafitisierung, also ein höherer Anteil an thermodynamisch stabilem, sp²-hybridisiertem Kohlenstoff, zeigt dabei langsamere Kohlenstoffkorrosion [127]. Da die zunehmende Grafitisierung jedoch meist mit einer Abnahme der Porosität einhergeht, sollte darauf geachtet werden, dass die Elektrodenporosität nicht zu stark abnimmt und von vorneherein Massentransportprobleme mit sich bringt [128]. Es ist nachvollziehbar, dass die Menge und Art an eingesetztem OER-Katalysator einen direkten Einfluss auf die Reversal-Toleranz haben, da verschiedene Materialien sich in ihrer Aktivität und Stabilität unterscheiden (siehe Kapitel 1.6.2 Iridiumoxid und alternative Materialien als OER-Katalysator).

Da die Wasserelektrolyse auf die Anwesenheit von Wasser angewiesen ist, müssen zur Optimierung des Wassermanagements verschiedene Faktoren berücksichtigt werden. So haben die Befeuchtung der Gase und der Partialdruck von Wasser einen direkten Einfluss auf die Reversal-Toleranz [129, 120].

Ebenso kann das Wassermanagement vom Ionomeranteil in der Elektrodenschicht, der Hydrophilie und Porosität der Materialien, sowie der Schichtdicke der Elektroden und der Morphologie der Katalysatorpartikel beeinflusst werden [130, 131, 132, 133, 134]. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Degradation, vor allem der Anodenschicht, durch Reversal Konditionen jederzeit spontan auftreten kann. Der Schutz dagegen sollte fortlaufend und möglichst lange aktiv sein. Um die Aktivität zu optimieren, müssen diverse, sich gegenseitig beeinflussende Parameter aufeinander abgestimmt werden. Eine universal anwendbare Lösung kann daher nach aktuellem Kenntnisstand nicht gegeben werden.

1.10 Bewertung der Degradation durch Reversal Stresstests

Wie bereits in Kapitel 1.9 beschrieben, kann die Unterversorgung mit Wasserstoff auf der Anodenseite der Brennstoffzelle zu hohen Potentialen führen. Dieses Phänomen wurde von verschiedenen Gruppen zur Entwicklung von Stresstest genutzt, um Reversal tolerante Anoden (RTAs), welche OER-Katalysatoren in der Elektrodenschicht beinhalten, zu bewerten. In der Regel wird der Stress dabei durch eine konstante Stromlast, typischerweise $0,2 \text{ A/cm}^2$, verursacht, wobei die Anoden- und Kathodenseite jeweils mit befeuchtetem Stickstoff und Sauerstoff versorgt werden. Variationen eines solchen Stresstests, wie der Einfluss der verwendeten Stromstärke, der relativen Luftfeuchte und der Betriebstemperatur können in der Literatur gefunden werden [120, 135, 136, 137]. Tieferes Verständnis hinsichtlich dem durch den Reversal-Betrieb verursachten Degradationsmechanismus konnte durch Verknüpfung des Stresstests mit in situ Methoden wie der Röntgen Computertomographie und online Massenspektroskopie generiert werden. Dabei wurde die Kohlenstoffkorrosion als Ursache für den Leistungsverlust der Zelle festgelegt. Zudem konnte gezeigt werden, dass gesteigerter Materialeinsatz von OER-Katalysatoren in der Anode zu verbessertem Schutz vor Kohlenstoffkorrosion in der Anodenelektrode führt und die Leistung der Zelle konserviert [138, 118]. Aktuellere Daten weisen auf einen Deaktivierungsmechanismus des OER-Katalysators durch Produkte der Kohlenstoffkorrosion hin. Es ist jedoch anzunehmen, dass auch hier die Ursache möglicherweise im Schichtkollaps der Elektrodenstruktur liegt, welcher bei Elektroden ohne Kohlenstoff langsamer, oder gar nicht auftritt [139]. In Kombination mit der Tatsache, dass das Auftreten von Reversal Bedingungen im realen Betrieb wahrscheinlich kurzfristiger Natur ist und bereits kurze Stressphasen bei erhöhten Anodenpotentialen beachtliche Leistungsverluste verursachen, sollte daher zusätzlich zur Reversal-Toleranz auch die Leistung der Zelle im Normalbetrieb (mit Wasserstoffversorgung der Anodenseite) zyklisch geprüft werden. So kann der Einfluss der Degradation von HOR- und OER-Katalysatoren voneinander getrennt bewertet werden. Untersuchungen, welche die Leistung von RTAs zyklisch bewerten sind aktuell noch nicht sehr verbreitet, zeigen jedoch in ausgewählter Literatur die Vorteile solcher Untersuchungen. In Abbildung 16 ist ein solcher zyklischer Reversal Test dargestellt, welcher das frühere Versagen der Zelleistung im Normalbetrieb als im Reversal-Betrieb aufzeigt. Des Weiteren kann der Einsatz verschiedener Stromstärken sinnvoll für die Charakterisierung der Zelleistung sein, da hier zusätzlich Massentransportverluste bei hohen Stromstärken visualisiert werden können [140].

Die Brennstoffzelle

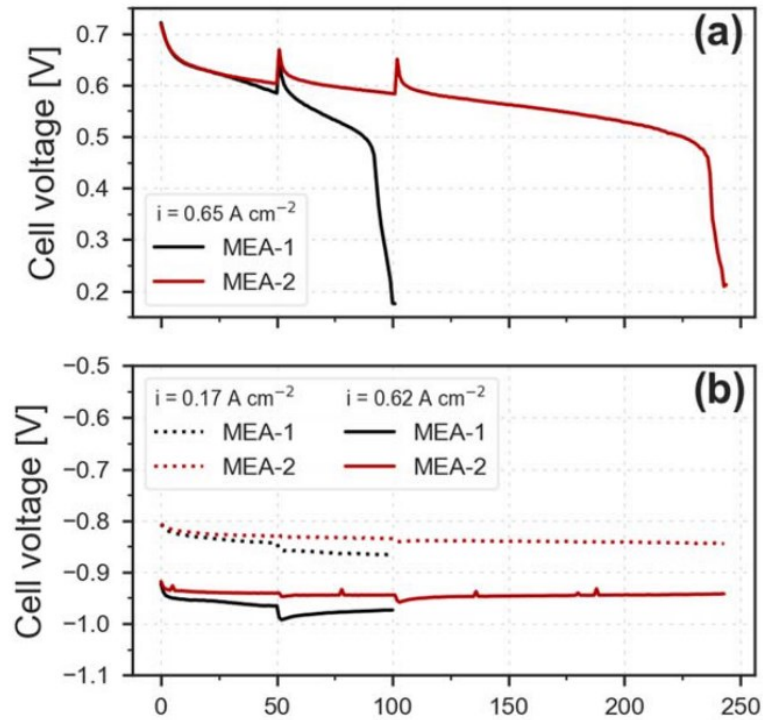


Abbildung 16: Potentialverläufe zweier Zelldesigns im a) Normalbetrieb und b) Reversal-Betrieb eines Pulsed-Reversal Tests. Der Pulsed-Reversal Stresstest wechselt dabei wiederholt zwischen Reversal-Betrieb und Normalbetrieb. Es zeigt sich, dass die MEA-2 (rote Kurven) deutlich geringe Verluste im Normalbetrieb durch wiederholte Reversal-Zustände erfährt und damit eine längere Lebensdauer im realen Einsatz zeigen sollte [140].

Da sowohl statische als auch zyklische Untersuchungen der Zelleistung als geeignete Methoden für die Bewertung von RTAs ihre Nützlichkeit in der Literatur gezeigt haben, sollen diese Methoden in dieser Arbeit im Fokus stehen. Die genauere Beschreibung der Protokolle, welche diesen Prinzipien folgen, finden sich in Kapitel 3.

2 Modell zur Erhöhung der Reversal-Toleranz

Abgesehen von der Art des gewählten Trägermaterials hat zudem auch die geometrische Struktur des Katalysators einen klaren Einfluss auf die katalytische Aktivität und das Degradationsverhalten. In verschiedenen Arbeitsgruppen konnte diesbezüglich gezeigt werden, dass der Einsatz von stäbchenförmigen Anordnungen (Dendriten) zur Ausbildung hoch effizienter und robuster Elektrokatalysatoren für den Einsatz in PEMWE nutzbar ist [141, 142, 143]. Diese Eigenschaften werden dadurch erklärt, dass die Umwandlung von Wasser in gasförmige Produkte zu rapider Blockade von Poren der Elektrodenschichten führen kann und damit die elektrochemisch aktive Oberfläche nicht mehr dem Edukt zugänglich ist. Diese Blockade durch Akkumulation von Gasbläschen kann durch gezielte Strukturierung (z.B. parallele Kanalstruktur, große Porennetzwerke) verhindert werden, indem die Abtragung von Produktgasen erleichtert wird. Die so weiterhin zur Verfügung stehende Oberfläche reduziert das benötigte Elektrodenpotential über die gesamte Fläche im Vergleich zu einer teilweise blockierten Elektrode und mindert damit zeitgleich Degradationseffekte. Ergänzend dazu weist die Klasse der Dendriten im Vergleich zu konventionellen Elektrodenschichten häufig sehr geringe Katalysatorbeladungen und Ladungstransferwiderstände auf, welche zusätzliche Kosten- und Aktivitätsvorteile mit sich bringen [141, 142, 143].

Eine alternative Vorgehensweise zur Steigerung der Katalysatoraktivität von OER-Katalysatoren kann für dreidimensionale Strukturen durch gezielte Erhöhung der Oberfläche verfolgt werden. Eine heterogene Mischung von aktiven Katalysatorkomponenten mit leicht auflösbaren Trägerstoffen in Form von Polymeren oder Metallen wird hierbei thermisch oder chemisch behandelt, um die Träger zu entfernen. Der Rückstand, bestehend aus nahezu reinem, katalytisch aktivem Material, bringt ähnliche Eigenschaften wie die Dendrit Strukturen mit sich. Durch die hohe Porosität von bis zu 90 % weisen diese Materialien eine enorme elektrochemisch aktive Oberfläche und Massenaktivität auf und unterliegen deutlich geringeren Massentransportwiderständen als klassische Strukturen aus Vollpartikeln. Die Vorteile der Kostenersparnis, des verringerten Materialeinsatzes und der Aktivitätserhöhung sind damit vergleichbar zu den stäbchenförmigen Katalysatoren, stehen jedoch der erschwerten Syntheseroute dieser Stoffe gegenüber. Nachteilig kommt für alternative Katalysatorstrukturen die großtechnische Verarbeitbarkeit hinzu, welche eine Kommerzialisierung dieser Materialien erschwert [134, 144, 145, 146].

Neben der Erhöhung aktiver Oberfläche über den Syntheseweg kann die resultierende Katalysatormorphologie direkten Einfluss auf die Verteilung der eingesetzten Menge an Ionomer haben, welches für die Ausbildung der für die HOR- und OER-Reaktion notwendigen 3-Phasengrenze notwendig ist. Ein hoher Anteil an Ionomer Bedeckung der Katalysatoroberfläche kann folglich die Protonenleitfähigkeit, als auch die Aktivität beeinflussen [130]. Möchte man eine homogene Bedeckung der Oberfläche durch eine Ionomer Schicht konstanter Dicke annehmen, ist es nachvollziehbar, dass die Schichtdicke mit zunehmender Katalysatoroberfläche abnimmt und damit die Protonenleitfähigkeit beeinflusst. Des Weiteren ist eine geringe Oberfläche relevant, da bei gleichem Einsatz von Ionomer die Schichtdicke deutlich zunehmen und den Gastransport durch Poren negativ beeinflussen kann. Zudem ist eine vollständige Verschließung von Mikroporen möglich, welches zum Verlust aktiver Oberfläche führt [147]. Der Zusammenhang zwischen Ionomergehalt der Elektrode und Reversal-Toleranz ist damit nachvollziehbar und wurde in aktuellen Studien bestätigt [133].

Modell zur Erhöhung der Reversal-Toleranz

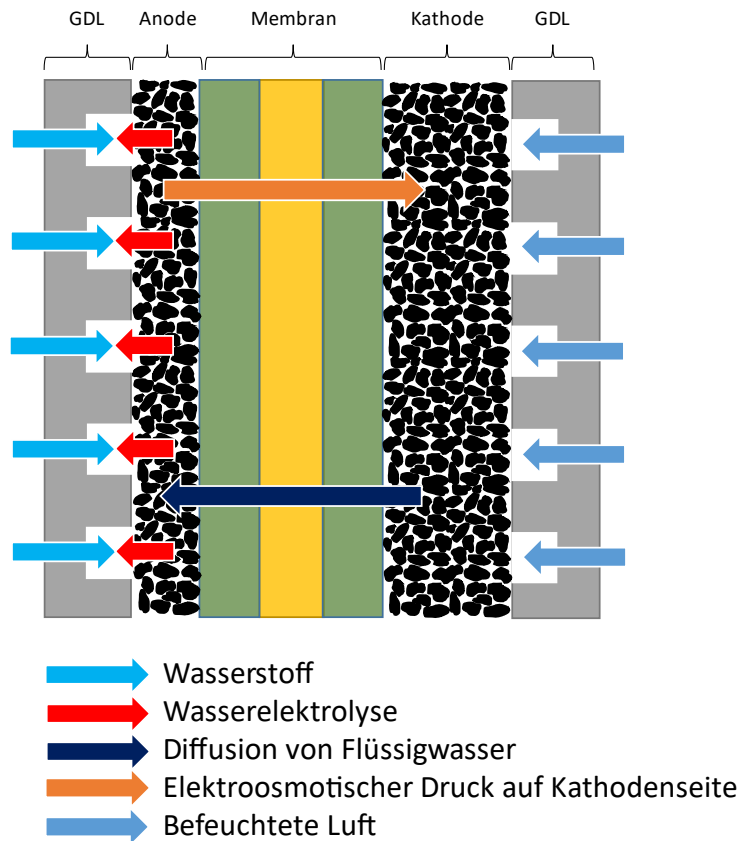


Abbildung 17: Einflüsse auf das Wassermanagement der Zelle (in Anlehnung an [148]).

Weitere Faktoren, welche durch die Morphologie beeinflusst werden, sind die Abtrennung von Gasbläschen von der Elektrodenoberfläche während der OER-Reaktion und das generelle Wassermanagement der Elektrodenschicht. Die Abtrennung des während der OER-Reaktion produzierten Sauerstoffs ist für den Weiterverlauf der Reaktion unabdingbar, da sonst kein Edukt in Form von Wasser an die OER-Oberfläche gelangen kann. Der Effekt einer optimierten Morphologie auf reduzierte Gas-Ansammlung, mit der Folge erhöhter Langlebigkeit, ist damit ersichtlich [149, 141]. Für das Wassermanagement auf der Kathodenseite kann ein universeller Mechanismus angenommen werden, wobei zu viel Wasser die Katalysatoroberfläche blockiert und die Entfernung von Produktwasser durch Gasdiffusion verhindert. Dadurch wird weitere Ansammlung von Wasser begünstigt und schließlich der Massentransport verschlechtert. Der Pfad des Wassers an die Katalysatoroberfläche und aus den Poren der Elektrodenschicht kann daher durch eine gezielte Strukturierung und Verteilung der porösen Struktur beeinflusst werden und die Überflutung, sowie die Austrocknung der Schicht vermeiden. Die Überflutung und Austrocknung von Elektroden können daher als Hauptgründe für die Degradation bei unangemessenem Wassermanagement, vor allem bei hohen Stromdichten, angesehen werden [150, 148, 151]. In Abbildung 17 ist dargestellt, wie Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle und Oberflächeneigenschaften das Wassermanagement beeinflussen können. Die Farben der Pfeile stehen hier für die jeweilige Ursache für die Bewegung von Wasser in, oder aus einer bestimmten Schicht heraus. Über die Zufuhr von befeuchteten Gasen durch die Kanäle der GDL (engl. = Gas Diffusion Layer) und das Produkt der ORR-Reaktion wird der Wassergehalt der Zelle erhöht. Die Abnahme von Wasser in der Zelle erfolgt hingegen durch die Wasserelektrolyse auf der Anodenseite, sowie der Abtragung durch die Gasphase in Richtung Zellauslass (hier nicht dargestellt).

2.1 Einfluss Partikelgrößen auf Elektrodenstruktur

Für diese Arbeit wird auf Grund der in den vorherigen Abschnitten aufgeführten Punkte ein vereinfachtes Modell angenommen, welches auf kugelförmigen Katalysatorpartikeln basiert. Zudem wird für dieses Modell vorausgesetzt, dass die Primärpartikel in Abhängigkeit vom Syntheseweg eine bestimmte Geometrie haben. Der Grad der Agglomeration von Primärpartikeln zu größeren Strukturen kann jedoch durch die Prozessierung der Katalysatordispersion gesteuert werden. Für die Homogenisierung von Dispersionen werden üblicherweise der Einsatz von Mahlperlen in Kombination mit einer Mühle, oder ein Ultraschallbad genutzt [152, 153, 112, 23, 154, 59]. Der Einfluss solcher Homogenisierung ist nur selten untersucht, zeigt bei theoretischer Betrachtung jedoch einen offensichtlichen Effekt, wenn Aggregate als Kugeln angenommen werden und der Kugelradius verändert wird. Wie in Abbildung 18 dargestellt, kann ein festgelegtes Volumen mit den Maßen a , b und c mit Kugeln befüllt werden.

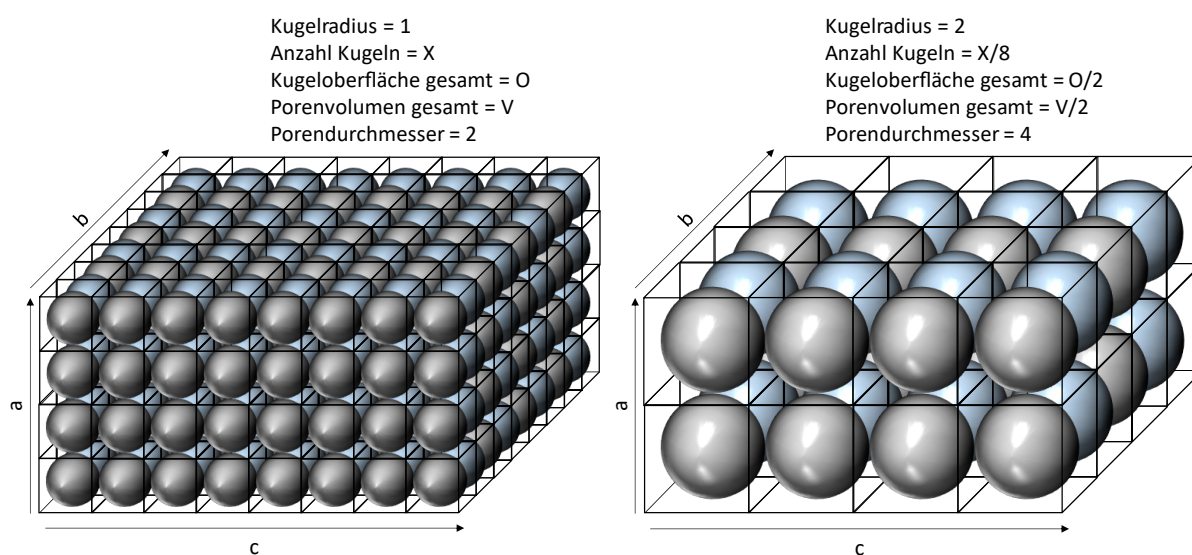


Abbildung 18: Einfluss Kugeldurchmesser auf Anzahl, Oberfläche und Volumen in einer Einheitszelle. Der Porendurchmesser zwischen Kugeln nimmt bei Verdopplung des Kugelradius quadratisch zu, wobei sich die Kugeloberfläche und das Porenvolumen zwischen den Kugeln halbieren.

Die exemplarische Verdopplung der Kugelradien hat in einem solchen System den Effekt der Reduktion der Anzahl an Kugeln um 87,5 %. Zudem wird die Gesamtoberfläche der Kugeln in diesem Volumen und der als Porenvolumen definierte Raum zwischen den Kugeln halbiert. Gegenläufig dazu steigt jedoch das Volumen zwischen acht Kugeln ca. um das 10-fache an. Folglich wird angenommen, dass die Prozessierung und Zerkleinerung von Partikeln einen direkten Einfluss auf die verfügbare Katalysatoroberfläche, auf das Porenvolumen und den Porendurchmesser von Elektroden-schichten und auf die Aktivität der Zelle hat, da die verfügbare Oberfläche als direkter Parameter für die Massenaktivität von Katalysatoren ausgiebig untersucht ist [155, 156, 157, 146]. Als Konsequenz dieser Betrachtung ist weiterhin anzunehmen, dass die Veränderung der verfügbaren Oberfläche bei festgelegten Verhältnissen von Katalysator- zu Ionomeranteil einen direkten Einfluss auf die resultierende Schichtdicke des Ionomerfilms auf der Katalysatoroberfläche hat. Daher sollte bei geringerer Oberflächenverfügbarkeit die Schichtdicke des Ionomerfilms zunehmen und bei

vollständiger Oberflächenbedeckung der Partikel zu einer Porenfüllung führen. Ein solcher Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 19 dargestellt.

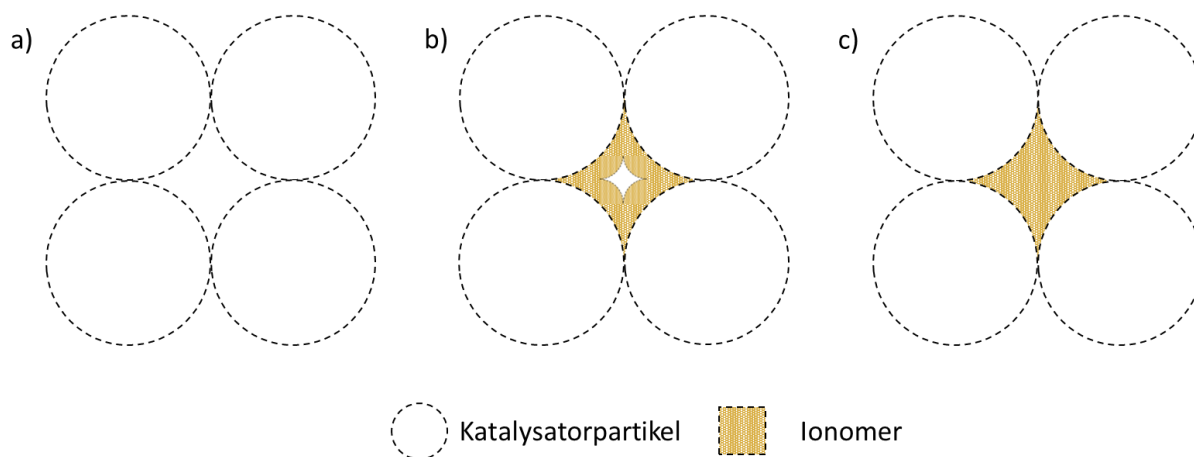


Abbildung 19: Porenbefüllungsgrad zwischen Katalysatorpartikeln einer festgelegten Größe für a) ohne Zugabe von Ionomer, b) Teilbefüllung durch Ionomer, c) vollständige Befüllung durch Ionomer.

Der Einfluss des Ionomergehalts der Anodenelektrode auf die Elektrolysefähigkeit der Zelle konnte von verschiedenen Arbeitsgruppen gezeigt werden [59, 130]. Die Oberflächenverfügbarkeit und ihr Einfluss auf die Schichtdicke des Ionomerfilms und auf die Befüllung der Poren mit freiem Ionomer, sollte daher eine Abhängigkeit zeigen. Schließlich kann angenommen werden, dass Elektrodenstrukturen mit unterschiedlicher Anzahl an Partikelschichten eine veränderte Weglänge für Gase und Wasser bewirken und damit den Massentransport der Zelle beeinflussen. Folglich soll in dieser Arbeit der Einfluss der Prozessierung von Katalysatordispersionen auf die Strukturierung der Elektrode systematisch untersucht werden, um ein mögliches Optimum zu finden. Angesichts einer möglichen Verschiebung des Optimums in Abhängigkeit der Rezeptur, soll zudem der Einfluss des Ionomergehalts der Katalysatordispersion als zusätzlicher Parameter untersucht werden. Da die chaotische Platzierung von Partikeln bei der Ausbildung einer Elektrodenschicht jedoch unabhängig von der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung ist, sollen die Anwendbarkeit und die Grenzen eines solchen Modells in der späteren Auswertung diskutiert werden.

2.2 Einfluss Struktur auf Wassermanagement

Die angenommene Abhängigkeit von verfügbarer Oberfläche und der Befüllung von Poren mit Ionomer kann im Zusammenhang der Porengrößen und ihrer Verteilung betrachtet werden. So wurde gezeigt, dass Poren mit einem Durchmesser < 20 nm die Wasseraufnahme durch Kapillarkondensation bei mittlerer relativer Luftfeuchtigkeit begünstigen. Zudem zeigen Materialien mit einer breiten Porengrößenverteilung einen verbesserten Rückhalt von kondensiertem Wasser und fungieren damit als bessere Wasserspeicher als Materialien mit enger Porenverteilung [132]. In Verknüpfung mit dem Nachweis, dass das eingesetzte Ionomer Mesoporen zwischen 2 – 50 nm bedecken kann, lässt sich annehmen, dass der Grad der Partikelzerkleinerung auf die Schichtdicke des Ionomerfilms wirkt. Aufgrund der hohen Hydrophilie von Ionomeren kann sich eine entsprechende Schichtdicke auf das

Wasseradsorptionsverhalten und die Ausbildung der 3-Phasen Grenze zwischen Katalysator, Ionomer und Gas bzw. Wasser auswirken [23, 158]. Neben dem Einfluss der Verkleinerung sollte erwähnt werden, dass sowohl die Kontaktzeit von Ionomer und Katalysatoroberfläche als auch das Quellverhalten von Ionomeren in Lösemitteln einen Einfluss auf den Umhüllungsgrad von Partikeln haben können [159]. Um die OER-Reaktion möglichst zu vereinfachen und die COR-Reaktion zu unterdrücken, kann es also von Vorteil sein, die Kontaktzeit von Ionomer und HOR- bzw. OER-Katalysator gezielt zu steuern. Dabei sollte in Bezug auf den Reversal-Betrieb die Umgebung des OER-Katalysators möglichst viel Wasser zur Verfügung haben, was durch eine hohe Ionomer Schichtdicke begünstigt werden kann. Im Gegensatz dazu sollte die Kohlenstoffoberfläche des HOR-Katalysators, welcher durch hohe Grafitisierung hydrophober Natur ist, möglichst nicht mit einer unnötig dicken Ionomschicht bedeckt werden, da die Anhäufung von Wasser bei hohen Potentialen zu beschleunigter Kohlenstoffkorrosion führen könnte. Aufgrund der technischen Herausforderung die Oberflächenbedeckung der Partikel durch Ionomer gezielt zu steuern, soll wie in Abbildung 20 dargestellt die Elektrodenstrukturierung möglichst auf den Abtrag von Produktgas durch große Poren optimiert werden.

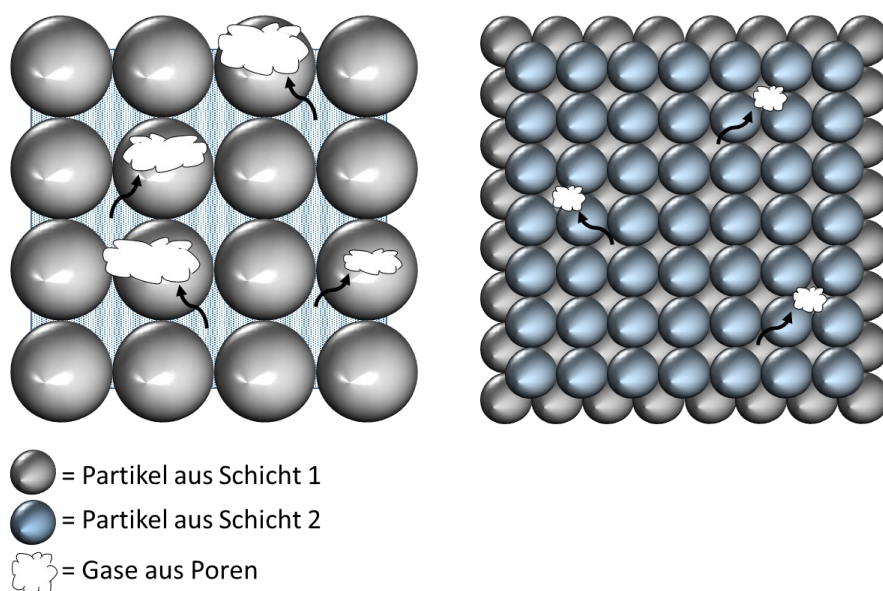


Abbildung 20: Einfluss der Partikelgröße auf das Ausgasen von Elektroden-schichten. Um den Austrag der Produktgase der Elektrolyse-reaktion zu fördern, sind große Porendurchmesser und eine möglichst geringe Anzahl an Partikelschichten zu bevorzugen.

Des Weiteren wird angenommen, dass die Kapillarwirkung von röhrenförmigen Poren einen Einfluss auf das Wassermanagement der Schicht haben kann. Nach der Young-Laplace-Gleichung resultiert die Verkleinerung des Kapillardurchmessers in verstärktem Ansaugverhalten der Flüssigkeitssäule [160]. Folglich wird angenommen, dass der bei der OER-Reaktion gebildete Sauerstoff erschwert aus den Poren ausgetrieben werden kann, wenn diese eine zu kompakte Form besitzen. Ein solches Verhalten ist schematisch in Abbildung 21 dargestellt. Die bisherige Argumentation führt schließlich zu der Ableitung von Parametern, welche einen potenziellen Einfluss auf die Reversal-Toleranz von Anodenelektroden haben könnten. Diese Parameter sind die Partikelgrößen der beiden eingesetzten Katalysatoren und die Menge an Ionomer in der Ink. In den folgenden Kapiteln wird beschrieben, wie die Wechselwirkung dieser Parameter gesteuert und optimiert wird.

Modell zur Erhöhung der Reversal-Toleranz

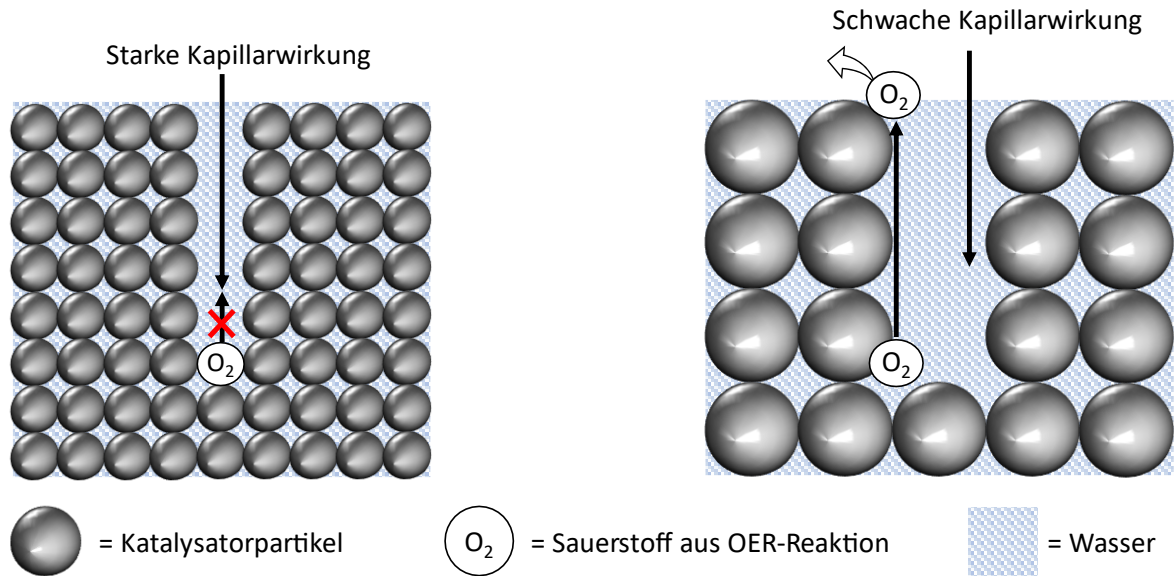


Abbildung 21: Ausprägung der Kapillarwirkung auf Basis der Young-Laplace-Gleichung. Die Kapillarwirkung befindet sich in Abhängigkeit der Partikelgrößen und der damit zusammenhängenden Ausbildung der Porengrößen. Es wird angenommen, dass größere Porendurchmesser das Ausgasen von Poren nicht durch die Ansaugung von Flüssigwasser verhindern.

3 Charakterisierungs- und Auswertungsmethoden

Die Herstellung einer CCM erfolgt durch aufeinanderfolgende Prozessschritte, welche in Abbildung 22 schematisch dargestellt sind. Am Anfang steht das Anmischen einer Katalysatordispersion, im folgenden Ink genannt. Die Ink besteht aus Katalysatorpartikeln, einem Ionomer und verschiedenen Lösemitteln (Wasser, primäre Alkohole) in einem festgelegten Verhältnis. Die in dieser Arbeit eingesetzten Katalysatoren sind kommerzielle Platin- und Iridiumoxid-Katalysatoren. Für den in dieser Arbeit eingesetzten Platinkatalysator ist Kohlenstoff mit einem Anteil von ca. 50 % der Träger. Als Träger für das Iridiumoxid wurden verschiedene Trägermaterialien genutzt, wobei der Anteil des Trägers jeweils ca. 25 % beträgt. Die Ink Rezepturen wurden dabei so festgelegt, dass der Festkörperanteil der Ink jeweils 10 % der Ink-Gesamtmasse betrug. Des Weiteren wurden Verhältnisse so gewählt, dass die gleiche Masse an Platin und Iridium in den Inks vorlag. Die gezielt hergestellten Rezepturvariationen unterscheiden sich durch Variationen in der Zugabe an Ionomer-Menge. Die Zugabe an Ionomer wird in Ink Rezepturen auf die vorliegende Masse an Kohlenstoff referenziert. Der als I/C-Verhältnis (Masse Ionomer : Masse Kohlenstoff) festgelegte Ink Parameter variiert in dieser Arbeit zwischen 0,7 - 1,1. Diese Bestandteile werden über einen festgelegten Mischprozess homogenisiert. Die Dauer des Mischprozesses wird dabei so variiert, sodass eine gewünschte Zerkleinerung erreicht wird. Anschließend wird die Ink über einen Beschichtungsprozess auf eine Trägerfolie (Decal) beschichtet und getrocknet. Der Beschichtungsprozess ist dabei zeitlich an das Ende des Mischprozesses gekoppelt, da die Ink Eigenschaften sich über längere Lagerzeiten verändern können [161]. Eine so hergestellte ACD (Anodenelektrode, engl. "Anode Coated Decal") mit der Zielbeladung von jeweils $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Platin und Iridium wird schließlich über ein Rolle-zu-Rolle-Verfahren zu einem Schichtverbund verpresst. Nach Verpressung wird die Trägerfolie der eingesetzten Elektroden wieder abgezogen. Der Verbund aus den äußeren Elektrodenschichten und der Polymerelektrolytmembran (PEM) bildet so die CCM (engl. "Catalyst Coated Membrane") aus. Weitere Details bezüglich des verwendeten Herstellungsprozesses finden sich in der Literatur [42].

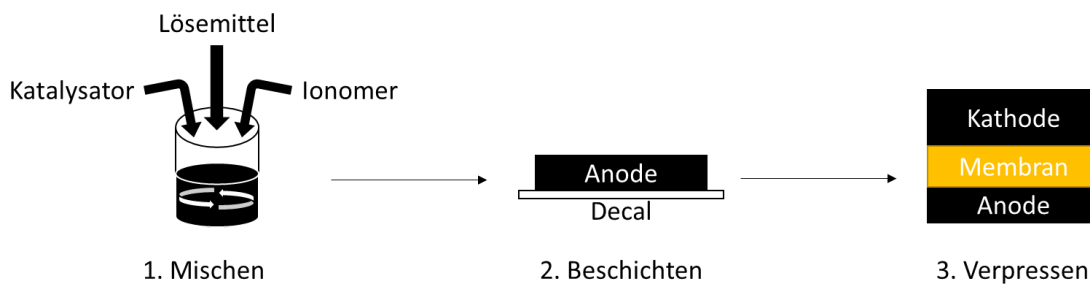


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Kern-Prozessschritte bei der Herstellung einer CCM. Im ersten Schritt werden die Ink-Rohstoffe in einem Behälter vermengt und über einen geeigneten Mischprozess homogenisiert. Der Mischprozess ist abgeschlossen, sobald zuvor definierte Ink-Eigenschaften erreicht sind. Im nächsten Schritt wird die frisch hergestellte Ink über ein Dosiersystem und einen geeigneten Auftragsprozess auf ein Trägersubstrat aufgetragen und getrocknet. Im finalen Schritt wird die CCM durch die Verpressung von Elektroden an die Membran hergestellt, wobei das Trägersubstrat von den Elektroden entfernt wird.

Zur Bewertung der jeweiligen Prozessschritte werden Charakterisierungsmethoden angewendet. Für die Bewertung des Mischprozesses wird die gezielte Zerkleinerung der Katalysatorpartikel über statische Lichtstreuung untersucht. Die Homogenität der hergestellten Ink wird über den

Edelmetallgehalt bewertet. Ebenso wird die Homogenität der Elektrode über den Edelmetallgehalt der Schicht nach dem Beschichtungsprozess gewährleistet. Die Messung des Edelmetallgehalts erfolgt hier über Röntgenfluoreszenzmessungen. Die fehlerfreie Verpressung zur CCM wird schließlich über Kamerasysteme untersucht. Neben der Auswertung über ex situ und in situ Methoden, soll die statistische Relevanz des Mischprozesses und des I/C auf die Reversal-Toleranz von CCMs über eine statistische Versuchsplanung (engl. Design of Experiments, DoE) bewertet werden.

3.1 Physikalische Charakterisierungsmethoden

Mit dem Fokus auf morphologische Veränderungen bei der Prozessierung von Ink werden die Produkte der einzelnen Prozessschritte charakterisiert. Die Ink wird dabei durch die Anwendung der statischen Lichtstreuung analysiert, um die zeitliche Veränderung der Partikelgrößenveränderung zu verfolgen und bei Erreichung der gewünschten Partikelgröße den Mischprozess abzuschließen. Das in dieser Arbeit verwendete Partikelgrößenmessgerät, der Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical GmbH), ermöglicht in Kombination mit der Mastersizer-Software die Berechnung der volumengewichteten Partikelgrößenverteilung auf Grundlage der Mie-Streuung [162]. Die Durchführung von Lichtstreuungsexperimenten erfolgte bei 22 °C und nach ISO 13320:2020(en) [163]. Da diese Methode auf Kenntnis der komplexen Brechungsindizes basiert, können resultierende Partikelgrößen nicht als absolute Werte verwendet werden. Es wird jedoch angenommen, dass die Verwendung der Analysemethode eine zeitliche Partikelzerkleinerung in einem Mischprozess aufzeigen kann. Die Temperaturkontrolle wurde durch die Kopplung an einen externen Thermostaten der Baureihe ARCTIC SC 100 – A10 gewährleistet. Die Probenvorbereitung erfolgte durch die Zugabe von 10 Tropfen unverdünnter Ink in 4 ml Lösemittel. Das Lösemittel wurde hier so gewählt, sodass es der Lösemittelzusammensetzung der unverdünnten Ink entspricht. Die Zugabe der verdünnten Ink in die Messzelle erfolgte tropfenweise in die Dispersionseinheit, bis die von der Messprozedur festgelegte Laserabschattung von ca. 10 % erreicht wurde. Die Messzelle wurde vor jeder Messung gereinigt. Die Dispersionseinheit wurde mit 60 ml Lösemittel befüllt, welches der Zusammensetzung in der unverdünnten Ink entsprach. Der Probendurchfluss durch die Messzelle wurde durch einen Antrieb in der Dispersionseinheit gesteuert. Der Antrieb in der Dispersionseinheit wurde für alle Messungen auf 1000 RPM festgelegt. Für jede Ink Probe wurden 20 aufeinanderfolgende Messungen durchgeführt und zur Berechnung eines Mittelwertes verwendet. Teilweise wurden offensichtlich fehlerhafte Messungen, verursacht durch Gasbläschen, nicht für die Berechnung des Mittelwertes berücksichtigt. Für die Bewertung der Partikelgröße wurde der aus der Software berechnete Dv(90)-Wert genutzt. Der Dv(90)-Wert ist ein Maß für die Partikelgrößenverteilung und gibt an, welche Größe 90 % der gemessenen Partikel unterschreiten [164]. Abbildung 23 zeigt schematisch den vom Mischprozess abhängigen Mahlgrad als Partikelgrößenverteilung und Dv(90).

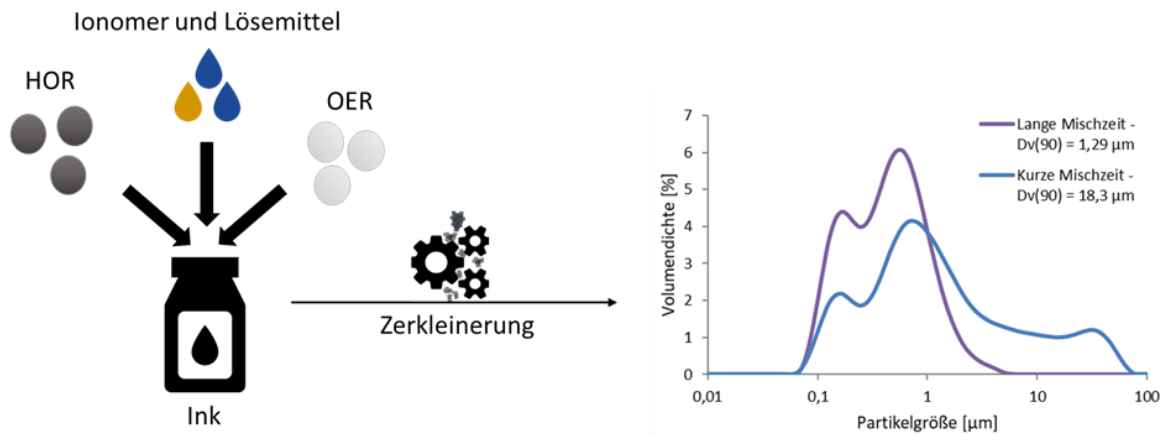


Abbildung 23: Einfluss der Mischzeit auf die Partikelgrößenverteilung von Inks. Durch Ausdehnung der Mischzeit bei einem festgelegten Energieeintrag lassen sich kleinere Partikelgrößen herstellen.

Zur Bewertung der strukturellen Unterschiede von Elektroden wurden Rauheitsmessungen an der Oberfläche durchgeführt. Mittels des konfokalen Mikroskops VK-9710 und einer 50-fachen Vergrößerungslinse (Keyence Corporation) werden aufgenommene Bilder durch den Einsatz der zugehörigen Software verarbeitet. Die VK Analyzer Software führt dabei Neigungskorrekturen und Rauschminderung durch. Durch die Software wird so ein Wert für die mittlere Oberflächenrauheit R_a (Mittenrauwert), sowie ein dreidimensionales Bild von der Elektrodenoberfläche generiert. Eine spezifische Probenvorbereitung wurde bei der Verwendung dieser Methode nicht verfolgt. Eine vom Mischprozess abhängige Strukturierung der Elektrodenoberfläche ist beispielhaft in Abbildung 24 in gezeigt.

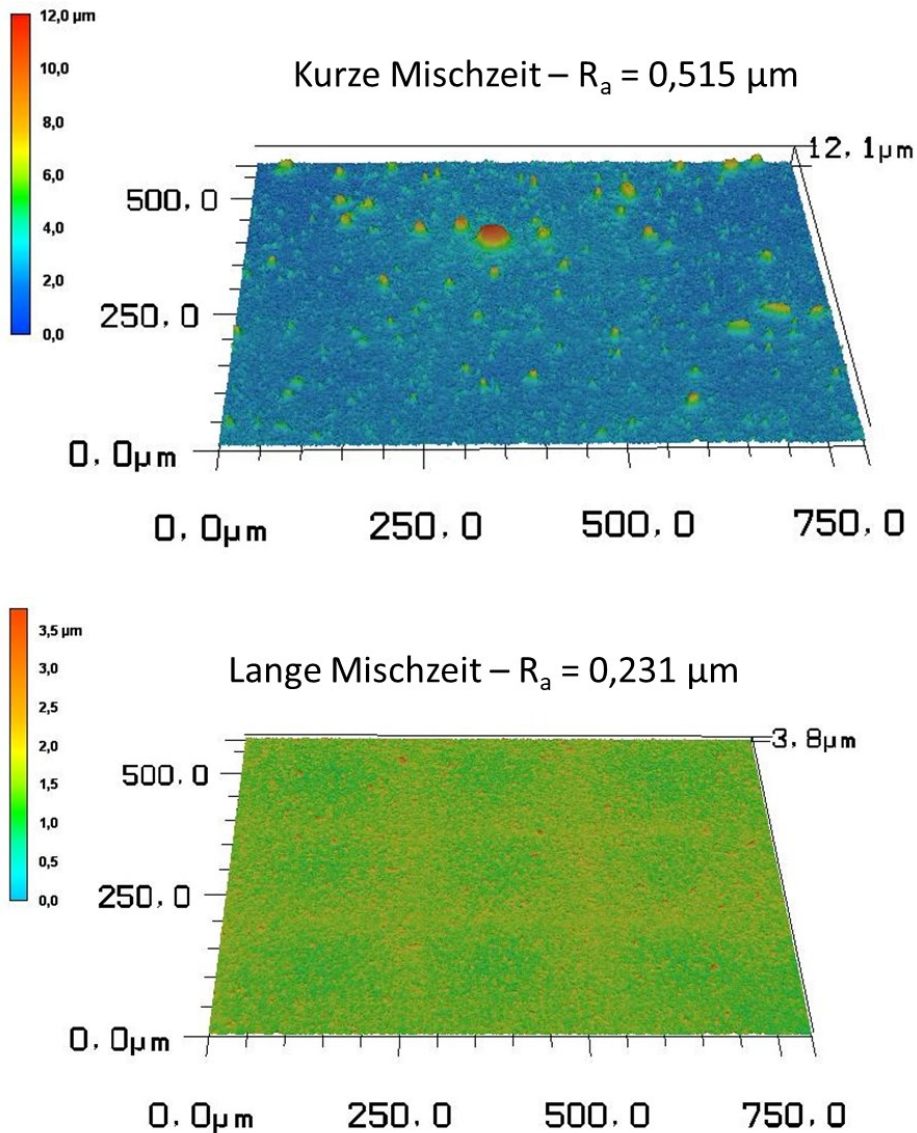


Abbildung 24: Einfluss der Mischzeit auf die Strukturierung der Elektrodenoberfläche. Die mittels kurzer Mischzeit hergestellte Ink resultiert in einer deutlich inhomogeneren Oberflächenrauheit. Damit bestätigt sich die Annahme, dass die vom Mischprozess abhängige Elektrodenstrukturierung über die Rauheitsmessung möglich ist.

Zur Bewertung der inneren Elektrodenstruktur wurde die Stickstoff-Physisorption eingesetzt. Durch Verwendung des QUADRASORB evo (Quantachrome GmbH & Co. KG) können Elektrodenschichten in Bezug auf ihre spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenverteilung untersucht werden. Die Messungen erfolgten bei Partialdrücken zwischen 0,01 – 0,99. Durch die Auftragung des Partialdrucks gegen das adsorbierte Gasvolumen können Isothermen nach IUPAC klassifiziert werden [165].

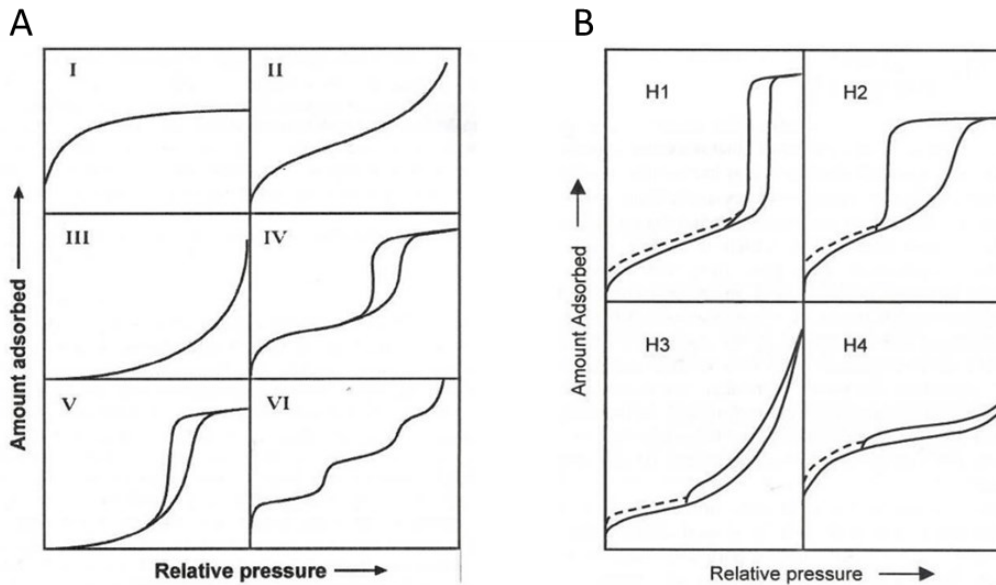


Abbildung 25: Einteilung von Isothermen (links) und Hysteresen (rechts) nach IUPAC [165]. Die in dieser Arbeit verwendeten Rohstoffe und die daraus erzeugten Elektroden können nach der Typ II Isotherme klassifiziert werden. Die hergestellten Elektroden haben damit keine, oder nur einen vernachlässigbaren Anteil an Mikro- und Mesoporen (< 50 nm). Zusätzlich kann die Hysterese der hergestellten Elektroden dem Typ H3 zugeordnet werden und führt damit zu der Annahme, dass die Ausbildung der Poren eng und schlitzartig erfolgt.

Nach dieser Klassifizierung werden Anodenelektroden als nicht-poröse Materialien, oder Materialien mit Makroporen, der Typ II Isotherme zugeordnet. Die Bestimmung der inneren Oberfläche (BET-Oberfläche) erfolgt nach ISO 9277:2010 durch Berechnung der Steigung der Isotherme nach *Brunauer-Emmett-Teller* im Druckbereich von $0,05 - 0,3 p/p_0$, wobei p und p_0 jeweils für den Gasdruck und den Umgebungsdruck stehen [166, 167]. Das so ermittelte Gasvolumen ermöglicht die Berechnung der inneren Oberfläche mit dem Einsatz des Konversionsfaktors von $0,162 \text{ nm}^2/\text{mol}$. Durch die Anwesenheit von Makroporen (> 50 nm) ist die Bestimmung des Porenvolumens der in dieser Arbeit untersuchten Elektroden über diese Methode nicht möglich. Daher wird versucht die Porosität der Schichten über die gemessene BET-Oberfläche zu bewerten. Dabei wird angenommen, dass kleinere Partikel zu größeren Oberflächen führen. Die Probenvorbereitung erfolgt durch das Zuschneiden von Elektroden in $5 \times 8 \text{ cm}$ große Stücke. Die Elektroden sind dabei auf einem Substrat geträgert, welches im Beschichtungsprozess als Trägerfolie eingesetzt wird. Im Anschluss werden vier dieser Probenzuschnitte übereinandergelegt, händisch eingerollt, gewogen und in die Probenhalter der Physisorption platziert. Die Probenvorbereitung für die Physisorption ist in Abbildung 26 dargestellt.

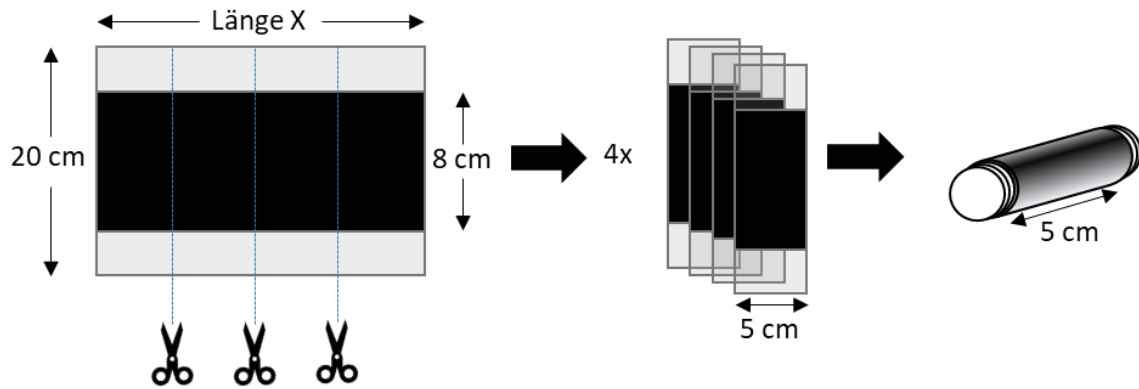


Abbildung 26: Probenvorbereitung für die Physisorptionsmessung von ACDs. Die Herstellung einer Probe erfolgt durch den Zuschnitt von jeweils 5 cm breiten Streifen, wobei mehrere dieser Streifen gestapelt und schließlich zusammengerollt werden. Die gerollte Probe muss dabei so kompakt sein, dass sie in die Probenkammer der Physisorptionsanlage passt.

Zur Befreiung der Oberfläche von flüchtigen Stoffen, werden die Probenhalter bei 70 °C und einem angelegten Feinvakuum für 7 h im FLOVAC Degasser (Quantachrome GmbH & Co. KG) entgast. Die Messung der Proben erfolgt im direkten Anschluss unter Verwendung von flüssigem Stickstoff als Adsorbat. Zur Berechnung der massenspezifischen BET-Oberfläche wird die aufgenommene Isotherme auf die eingesetzte Elektrodenmasse normalisiert. Die Bestimmung der eingesetzten Elektrodenmasse erfolgt durch Abtragung der Elektrode von der Trägerfolie, indem diese mit einem ethanolgetränktem Reinigungstuch abgetragen wird. Die Elektrodenmasse ergibt sich indirekt aus der Differenz der Massen der Probenröllchen und der Masse des Trägersubstrates.

Ergänzend werden teilweise elektronenmikroskopische (Rastertransmissionselektronenmikroskopie – STEM) und spektroskopische Methoden (Röntgenfluoreszenzspektroskopie - XRF, Energiedispersive Röntgenspektroskopie - EDX und Röntgenphotoelektronenspektroskopie - XPS) eingesetzt, um etwaige Materialveränderungen und Degradationsphänomene nach elektrochemischer Beanspruchung zu untersuchen.

3.2 Elektrochemische Charakterisierung

Zur Bewertung des Einflusses struktureller Veränderungen auf die Reversal-Toleranz von Anodenelektroden wurden in dieser Arbeit Halbzellen und Einzelzellen untersucht. Die Untersuchung von Halbzellen erfolgte durch den Einsatz einer rotierenden Scheibenelektrode (engl. Rotating Disc Electrode (RDE)) Aufbau. In RDE-Experimenten wird ein 3-Elektroden-Aufbau genutzt, welches aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode besteht. Durch das Eintauchen der verwendeten Elektroden in einen Elektrolyten und den Anschluss dieser an einen externen Potentiostaten ist eine sensitive elektrochemische Charakterisierung von Elektrodenschichten auf der Arbeitselektrode möglich. Dabei wird der an die Arbeitselektrode angelegte Strom oder die Spannung über die Gegenelektrode durch den Fluss von Elektronen ausgeglichen. Die Potentiallage, bei der Strom gemessen wird, ist dabei auf eine bestimmte elektrochemische Reaktion zurückzuführen. Über Strom-Spannungskurven (I-V-Kurven) kann man über einen solchen Aufbau Rückschlüsse über die Aktivität der Elektrode bezüglich einer chemischen Reaktion ziehen [168]. Die aus einer Glaskohlenstoff besetzten PTFE-Halterung

bestehende Arbeitselektrode mit einer Fläche von $0,196 \text{ cm}^2$ wurde vor jeder Messung mittels einer Aluminiumpaste (Partikeldurchmesser = $0,05 \text{ }\mu\text{m}$) poliert und mit destilliertem Wasser gereinigt, um Oberflächenoxide abzutragen. Als Referenzelektrode wurde in dieser Arbeit eine Wasserstoff-Referenz-Elektrode gewählt und als Elektrolyt für RDE-Experimente wurde in dieser Arbeit $0,5$ molare Schwefelsäure verwendet. Auf die Arbeitselektrode wird vor Beginn der Messungen eine bestimmte Menge Ink über eine Eppendorf Pipette aufgetragen, sodass eine Zielbeladung von jeweils $50 \text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ für Platin und Iridium erreicht wird. Bevor die Ink auf die Oberfläche des Glaskohlenstoffs pipettiert wird, wurde diese um den Faktor zehn verdünnt und für 15 min auf einem Rollenmischer homogenisiert. Die Trocknung der Ink erfolgte unter Luft und rotierend bei 300 RPM . Die Qualität der Beschichtungen wurde vor jeder Messung über ein optisches Mikroskop bewertet, um Benetzungsfehler auszuschließen. Des Weiteren wurden die Oberflächen wie zuvor beschrieben über ein Lasermikroskop untersucht.

Nach aktuellem Kenntnisstand gibt es für die Bewertung von OER-Katalysatoren über RDE-Experimente keine standardisierten Messprotokolle. Bei ORR-Katalysatoren haben umfassende Untersuchungen Effekte wie Form der Potentialwechsel (Dreiecksspannung, Rechtecksspannung), die Haltedauer von Potentialen, oder Potentialgrenzen untersucht und korrelieren RDE-Stresstests gut zu Einzelzelltests [169, 170, 171, 172]. Für den Einsatz von Stresstests für OER-Katalysatoren in RDE-Tests konnten jüngste Ergebnisse zeigen, dass die Ansammlung von Gasbläschen auf der Katalysatoroberfläche vermutlich zu komplexen Degradationsmechanismen führen kann [173]. Zur Untersuchung der Reversal-Toleranz von Elektrodenschichten stehen daher zwei bevorzugte Vorgehensweisen zur Auswahl. Einerseits die galvanostatische Beanspruchung, bei der ein konstanter Strom die Elektrode zur OER-Reaktion zwingt. Dabei verbleibt die Zelle meist in diesem Betriebszustand, bis ein Zellversagen auftritt. Andererseits kann eine Zyklisierung des Zellpotentials durchgeführt werden, welches eine akkurate Anpassung auf spezifische Fragestellung ermöglicht [174]. Da wie bereits erwähnt keine Einigkeit über ein ideales Messprotokoll für Reversal-Tolerante Elektroden besteht, sollen sowohl der galvanostatische als auch der zyklische Ansatz für die Bewertung der in dieser Arbeit untersuchten Proben eingesetzt werden. Die Gestaltung der verwendeten Protokolle im Hinblick auf die Vermeidung der bekannten Probleme ist im Folgenden beschrieben.

Alle elektrochemischen Untersuchungen im RDE-Aufbau wurden nach einer festgelegten Konditionierungsphase zur Aufreinigung der Platin-Oberfläche verfolgt. Dafür wurden 150 Zyklen zwischen $0,05 - 1,2 \text{ V}$ mit einer Geschwindigkeit von $0,1 \text{ V/s}$ durchlaufen. Während der Konditionierungsphase wurde die Arbeitselektrode nicht rotiert. Im Anschluss an die Konditionierung wurden vier weitere Zyklen zwischen $0,065 - 0,865 \text{ V}$ ebenfalls mit $0,1 \text{ V/s}$ durchlaufen, wobei die Rotation der Arbeitselektrode auf 1600 RPM eingestellt wurde. Zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (engl. Electrochemically active surface area, ECSA) wurde der letzte der vier Zyklen verwendet. Im Anschluss wurden Stresstests durchgeführt, welche die Reversal-Toleranz und die Stabilität der Elektroden bewerten sollen. Dazu wurde entweder eine konstante Stromlast, oder ein intern entwickeltes Stressprotokoll verwendet. Der schematische Ablauf beider Protokolle ist in Abbildung 27 dargestellt. Die Fähigkeit der Elektrode eine konstanten Stromlast (Reversal-Toleranz) zu liefern wurde bei $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ und $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 RPM bewertet, indem der Potentialanstieg über die Zeit aufgenommen wurde. Durch die Rotation der Arbeitselektrode wird hier die Abtragung von Gasbläschen begünstigt, welche durch die Elektrolysereaktion auf der Oberfläche der Elektrodenschicht entstehen [152]. Als Abbruchkriterium wurde die obere Grenze von 2 V gewählt. Die Zeit zwischen Auflegung einer bestimmten Stromlast und der Erreichung der oberen Potentialgrenze wird als Maß für die Reversal-Toleranz von Elektroden genutzt [121]. Zur Bewertung der Degradation nach einer konstanten Stromlast wurde die Konditionierungsphase wiederholt und der ECSA wie zuvor bestimmt. Da angenommen wird, dass die

Bewertung der Stabilität von OER-Katalysatoren über einen RDE-Aufbau anfällig für die Verfälschung der Ergebnisse durch Ansammlung von Gasbläschen ist, wurde zusätzlich ein neuer Stresstest entwickelt, welcher diesen Effekt minimieren soll. Dazu wurde der Stresstest auf Basis der Literatur durch eine "Ruhephase" ergänzt, bei welcher der Abtrag von Gasbläschen ermöglicht werden soll, um die Unterschätzung der zur Verfügung stehenden aktiven Oberfläche und der OER-Stabilität zu vermeiden [155, 173, 175]. Nach der zuvor beschriebenen Konditionierungsphase und der Bestimmung des ECSA, werden zehn OER-Zyklen zwischen 1,2 – 1,65 V mit einer Geschwindigkeit von 0,01 V/s durchlaufen. Die Bewertung der OER-Aktivität erfolgt hier für den jeweiligen Zyklus bei 1,6 V. Im Anschluss an die zehn OER-Zyklen wird das Elektrodenpotential für acht Minuten bei 0,05 V gehalten, um gebildete Gasbläschen aus der Elektrodenschicht entweichen zu lassen. Nach dieser "Ruhephase" erfolgte eine Zwischenkonditionierung mit 15 Zyklen zwischen 0,05 – 1,2 V und die vier Zyklen zur Bestimmung des ECSA. Die Abfolge von OER-Zyklen, der "Ruhephase", der Zwischenkonditionierung und der Bestimmung des ECSA wird als ein Block betrachtet. Insgesamt wurden 75 Blöcke durchlaufen, um so die Degradation der Elektrodenoberfläche zu verfolgen. Zur Gewährleistung eines stabilen Ablaufs wurde die Position der Platin-Peaks des jeweils 15. Zyklus der Konditionierung beobachtet, da eine Verschiebung dieser Peaks zu verfälschten OER-Aktivitäten führen kann.

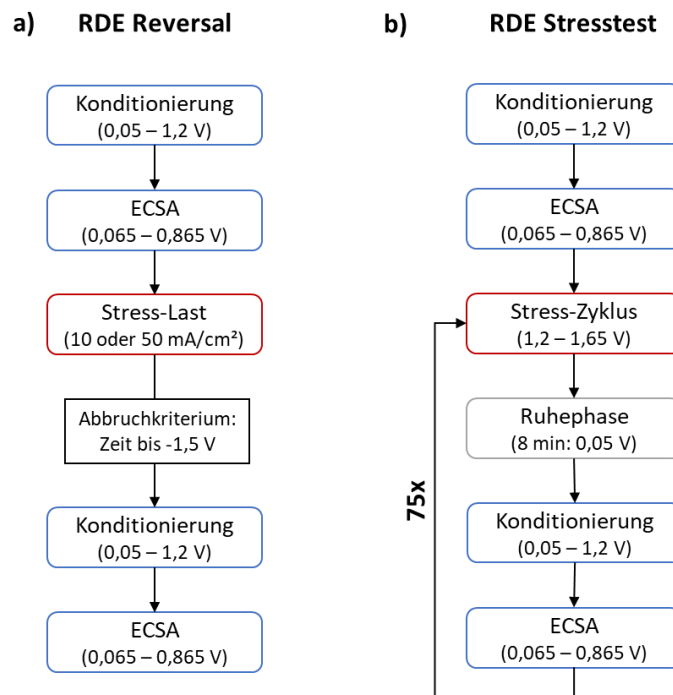


Abbildung 27: Vergleich der in RDE eingesetzten Stresstests. a) Konstante Stromlast bis zum Versagen der Schicht. b) Stresstest zur kontinuierlichen Bewertung der Degradation. (Stressphasen in rot). Der Reversal Messung in a) wird bei zwei Stresslasten (10 mA und 50 mA) durchgeführt, um den Einfluss der Elektrodenstruktur bei unterschiedlich starker Produktion von Gasbläschen zu untersuchen. Das Abbruchkriterium ist hier bei -1,5 V festgelegt, um die Hardware zu schützen. Der RDE Stresstest in b) ist so konzipiert, dass die Gasbläschen der Elektrolysereaktion keinen Störfaktor darstellen sollen. Er wird daher zur Bewertung des Einflusses der Elektrodenstruktur auf die elektrochemische Degradation der Elektrode verwendet.

Die elektrochemische Bewertung über Einzelzellen erfolgte über eine differentielles Zelldesign einer rechteckigen Zelle mit 40 cm² Oberfläche. Mit Ausnahme der Anodenelektrode wurden die für die

Charakterisierung über Einzelzellen verwendeten MEAs jeweils mit Zellkomponenten gefertigt, welche alle aus einer Liefer-, oder Produktionscharge stammen. Damit soll gewährleistet werden, dass nur Einflüsse der Veränderung des Anodendesigns betrachtet werden. Die In Situ Charakterisierung von Einzelzellen erfolgte über einen Teststand der Baureihe G60 (Greenlight Innovation GmbH). Für die Bewertung wurden zwei Stresstests ausgewählt, welche der Zelle eine Stromlast im N_2 /Luft-Betrieb aufzwingen und eine Degradation durch negative Zellspannungen (hohe Anodenpotentiale) bewirken. Hierbei wird beiden Stresstests eine Konditionierungsphase und eine anschließende Bewertung der Zelleistung im Luft-Wasserstoffbetrieb vorgeschaltet. Zur Konditionierung einer Zelle erfährt diese 50 Zyklen eines Potentialwechselln zwischen 0,1 V und der offenen Zellspannung (etwa 1,0 V). Dabei werden beide Potentiale im quadratischen Potentialverlauf für 2 s gehalten, ohne das eine Stromlast anliegt. Anschließend wird die Zelle für 15 h bei einer Last von $1,5 \text{ A/cm}^2$ betrieben, bevor weitere 450 Zyklen eines Potentialwechsels zwischen 0,1 V und der offenen Zellspannung folgen. Zum Abschluss der Konditionierung wird eine Last von $2,4 \text{ A/cm}^2$ für eine Stunde angelegt, bevor bei verschiedenen Drücken, Temperaturen und Gasflüssen charakteristische Leistungskennlinien aufgenommen werden. Vollständige Leistungskennlinien werden unter 10 - 12 Lastpunkten aufgenommen. Es werden dabei zwei Kennlinien verglichen, welche den Normalbetrieb bei $68 \text{ }^\circ\text{C}$ (Normal Operating Condition, NOC) und die Aufwärmphase des Aggregats bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (Warm-Up, WUP) abbilden sollen. Die NOC Kurve wird dabei zwischen 40 – 100 % relativer Luftfeuchtigkeit gefahren, wobei die WUP Kurve zwischen 100 – 140 % betrieben wird. Verkürzte Leistungskennlinien werden nacheinander bei den Lasten $0,1 - 1,0 - 1,5 - 2,1 \text{ A/cm}^2$ aufgenommen. Der erste Stresstest auf Zellebene ist im Folgenden als Extended Reversal (ER) bezeichnet und ist vergleichbar mit vielen in der Literatur verwendeten Stresstests zur Bewertung der Reversal-Toleranz. Die im ER-Test erreichte Zeit vor Erfüllung des Abschaltkriteriums wird als Maß für die Reversal-Toleranz von CCMs betrachtet [118]. Der zweite Stresstest ist eine sich teilweise wiederholende Abfolge zur Bewertung der Reversal-Toleranz bei nachgeschalteter Bewertung der Zelleistung im H_2 /Luft-Betrieb und wird im Folgenden Pulsed Reversal (PR) genannt [140]. Im PR-Test ist die maximale Anzahl der Zyklen auf 1000 festgelegt. In der Regel wird hier zusätzlich nach jeweils 250, 370 und 380 Zyklen eine verkürzte Leistungskennlinie aufgenommen, um die Leistungsdegradation zu verfolgen. Die Schritte "Konditionierung für PR-Zyklen", "Spannungszyklen" und "Offene Zellspannung" in Abbildung 28 dienen jeweils der Anpassung der Teststandtemperatur oder sind Übergangsphasen, welche einen stabilen Messablauf des Protokolls gewährleisten sollen. Nach Beendigung des PR-Tests wird die Anzahl an erreichten Zyklen und die Zelleistung nach einer bestimmten Anzahl an Reversal-Zyklen als Maß für die Reversal-Toleranz von verschiedenen Anodendesigns herangezogen.

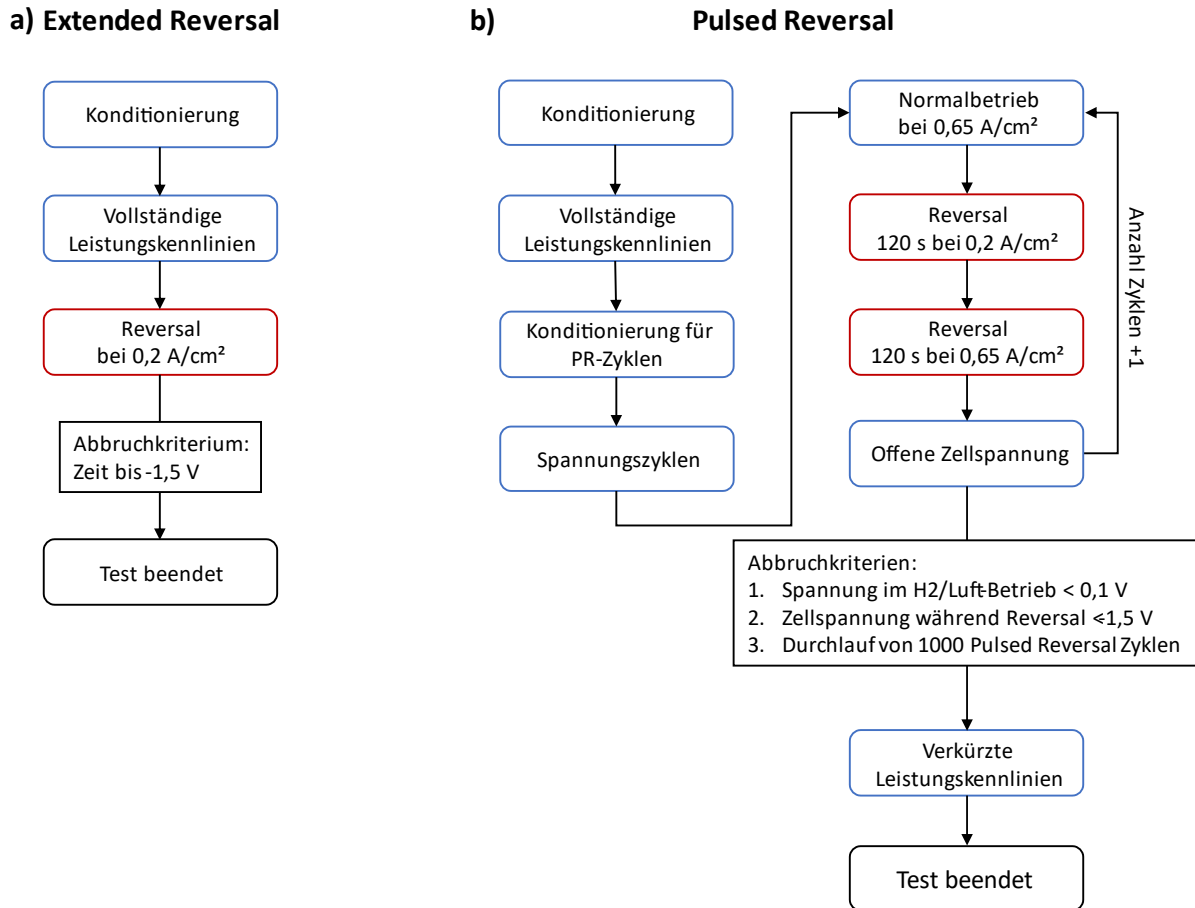


Abbildung 28: Vergleich der auf Zellebene eingesetzten Stresstests. a) Konstante Stromlast (Extended Reversal) bis zum Versagen der Zelle. Abgesehen von der Konditionierung und den Leistungskennlinien wird hierbei nur die Fähigkeit der Zelle zur Aufrechterhaltung der Elektrolysereaktion bewertet. Die Dauer der Elektrolysereaktion wird hierbei als Extended Reversal Zeit bezeichnet und gilt als Maß für die Aktivität des OER-Katalysators. Das Abbruchkriterium ist auf -1,5 V festgelegt, um die Hardware zu schützen. b) Stresstest zur kontinuierlichen Bewertung der Degradation. Hierbei werden sowohl die Elektrolysefähigkeit als auch der Normalbetrieb der Zelle zyklisch getestet. Zusätzlich wird die Elektrolysefähigkeit bei zwei Stromdichten getestet, um etwaige Massentransportprobleme zu berücksichtigen. Die Anzahl an durchgeführten Zyklen gilt hier als Maß für die Stabilität der Elektrode gegenüber wiederholte Reversal Bedingungen. Zusätzlich wird die Zelldegradation alle 250 Zyklen über kurze Leistungskennlinien bewertet. (Stressphasen in rot).

3.3. Statistische Versuchsplanung

Aus dem zuvor beschriebenen Modell zur Optimierung der Reversal-Toleranz von Anodenelektroden in der Brennstoffzelle können drei Einflussgrößen abgeleitet werden. Diese sind die Partikelgrößen der HOR- und OER-Katalysatoren und der Ionomergehalt der Schicht. Als Umschreibung dieser Parameter können hier jeweils der $Dv(90)$ für die Partikelgröße eines Pulvers und das I/C für den Ionomergehalt verwendet werden. Zur Bewertung der Einflussgrößen wurden in RDE Experimenten klassische A/B-Vergleiche durchgeführt. Dazu wurden zwei Inks mit unterschiedlichen I/C -Verhältnissen angesetzt. Durch die zeitlich unterschiedliche Dauer der Prozessierung der jeweiligen Ink, konnten für jede I/C -

Variation zwei unterschiedliche Partikelgrößen getestet werden. Um aus diesen drei Parametern eine möglichst detaillierte und zuverlässige Auswertung zu erhalten, wurde in dieser Arbeit zusätzlich ein DoE Versuchsplan für die Bewertung von Einzelzellentests erstellt. Die theoretisch notwendige Anzahl an Versuchen zur vollständigen Analyse aller Parameterkombinationen (vollständig faktoriell) ergibt sich durch die Anzahl an Parametern und die Anzahl an Werten, die diese Parameter annehmen können. Mit einer Einteilung eines jeweiligen Parameters in Minimalwert, Mittelwert und Maximalwert, ergibt sich für einen vollständig faktoriellen Versuchsplan die Anzahl an Versuchen zu 27 ($= 3^3$). Da ein solcher Versuchsplan einen hohen Ressourceneinsatz (Rohstoffkosten, Arbeitszeit, Maschinebelegung, Testzeit) erfordert, wurde ein teilfaktorieller Versuchsplan erstellt. Dieser Versuchsplan ist in Abbildung 29 dargestellt.

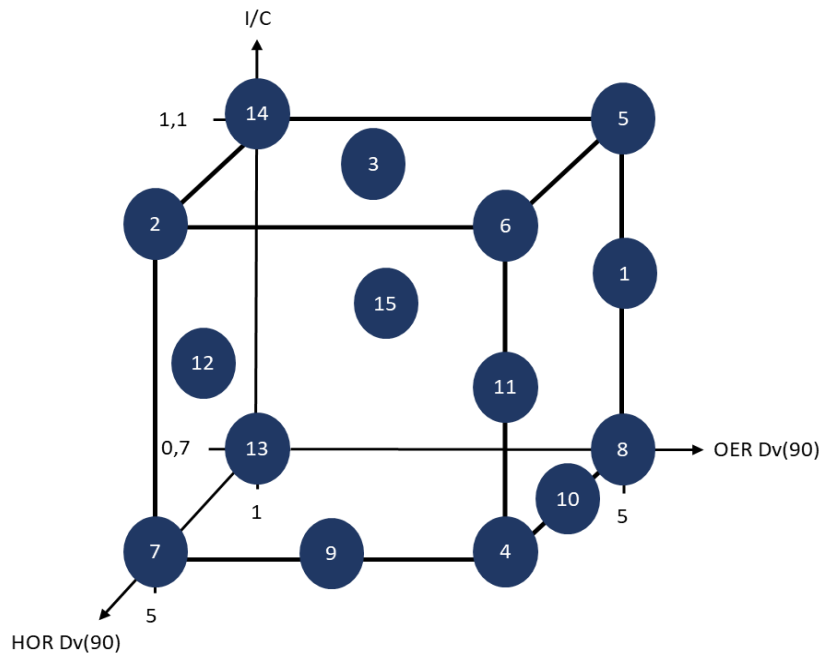


Abbildung 29: Teilfaktorieller DoE Versuchsplan mit 15 ausgewählten Parameterkombinationen. Für den I/C wurden die Werte 0,7, 0,9 und 1,1 getestet. Für die Partikelgrößen des HOR- und OER-Katalysators wurden die Zielgrößen 1, 3 und 5 μm getestet. Die Herstellung der DoE Proben erfolgte in zufälliger Reihenfolge, wie in der Abbildung dargestellt.

Die aus einem teilfaktoriellen Versuchsplan ausgewählten Parameterkombinationen sind in Tabelle 3 zur Veranschaulichung gelistet. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass die Partikelgrößen sich außerhalb eines bestimmten Wertebereichs keine geeignete Prozessierung der Ink und der ACD ermöglicht. Die Werte der Parametergrenzen für die Partikelgrößen wurden daher so gewählt, dass eine geeignete Prozessierung über die gesamte Prozesskette möglich ist. Die Parametergrenzen für das I/C-Verhältnis wurde in Anlehnung an diverse Arbeiten aus der Literatur gewählt [59]. Der so auf 15 Versuche reduzierte Versuchsplan wurde randomisiert durchlaufen und soll so den Einfluss von Störgrößen minimieren. Außerdem soll durch die Auswertung des Versuchsplans über eine geeignete Software (Minitab), eine statistische Relevanz der gewählten Parameter über einen mathematisch berechneten Zusammenhang zwischen Einflussfaktoren (Ink Parameter) und Zielgröße (Reversal-Toleranz) ermöglichen. Abschließend soll zudem die Wechselwirkung einzelner Parameter bewertet werden, um damit eine optimale Parameterkombination zur Maximierung der Zielgröße zu erhalten.

Tabelle 3: Auflistung der Parameterkombinationen des DoE Versuchsplans.

DoE #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I/C [-]	0,9	1,1	1,1	0,7	1,1	1,1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,9	0,9	0,7	1,1	0,9
HOR Dv(90) [μm]	1	5	3	5	1	5	5	1	5	3	5	3	1	1	1
OER Dv(90) [μm]	5	1	3	5	5	5	1	5	3	5	5	1	1	1	3

4 Experimenteller Teil

Ob ein Produkt bestimmte Anforderungen erfüllt, kann von der Auswahl der Rohstoffe und der gesamten Prozesskette bei der Herstellung des Produkts abhängen. Zur Steuerung von Produkteigenschaften muss daher eine geeignete und fähige Messmethode bereitstehen, die den Prozess bewertet. In dieser Arbeit soll der Einfluss des Mischprozesses von Inks auf die Reversal-Toleranz von Anoden untersucht werden. Der Mischprozess selbst muss daher von einer geeigneten Messmethode bewertet werden. Da die Zerkleinerung der Partikel im Fokus dieser Arbeit liegt, wird im Folgenden gezeigt, dass die verwendete Messmethode der Partikelgrößenmessung zur Bewertung des Mischprozesses eingesetzt werden kann. Die Prozessfähigkeit der Partikelgrößenmessung wurde zuvor durch eine Typ 1 Messsystemanalyse (MSA) bewertet. Damit ist bei Verwendung eines Referenzmaterials die Wiederholbarkeit der Partikelgrößenmessung gewährleistet [176]. Neben der Partikelzerkleinerung muss bei der Prozessierung von Inks ebenfalls auf die Homogenität der Dispersion geachtet werden, da Ablagerungen im Mischbehälter zu Materialverlust führen kann. Um die vollständige Durchmischung der Katalysatorpulver zu gewährleisten, wurde der Edelmetallgehalt der Inks über Röntgenfluoreszenzmessungen überprüft. Die Prozessfähigkeit der Röntgenfluoreszenzanalyse wurde ebenfalls durch eine Typ 1 MSA gewährleistet.

4.1 Steuerung Ink PGV

Für die Prozessierung einer Ink wurde eine Perlenmühle ausgewählt, wobei die Masse an Mahlperlen der Ink Masse im Verhältnis 1:1 stand. Zur Bewertung des Mischprozesses wurde dieser bei einer festgelegten Umdrehungszahl von 3000 RPM betrieben. Um den Zerkleinerungsgrad der Partikel zu verfolgen, wurde in unbestimmten Abständen eine Probe entnommen und über den Mastersizer 3000 analysiert. Das jeweilige Probenvolumen wurde dabei auf $<1\%$ limitiert, um den Zerkleinerungsprozess durch reduziertes Ink-Volumen bei wiederholter Probenentnahme möglichst nicht zu verfälschen. Die entnommenen Proben wurden in einem Glasfläschchen verdünnt und vor der Messung auf einem Rollenmischer sanft homogenisiert. Zur Erstellung einer für jedes eingesetzte Katalysatorpulver spezifischen Zerkleinerungskurve wurden Inks hergestellt, welche nur einen der Katalysatoren beinhalten. Diese werden im Folgenden als HOR-Ink und OER-Ink bezeichnet. Für jede dieser Ink-Typen wurden insgesamt drei Wiederholungen angesetzt und ebenfalls über die Zeit analysiert. Als Maß für den Fortschritt der Zerkleinerung wird der $Dv(90)$ über die Mahldauer verwendet. Die so erstellten Zerkleinerungskurven sind in Abbildung 30 dargestellt und wurden für die Einstellung der Partikelgrößen im DoE-Versuchsplan genutzt. Damit kann gezeigt werden, dass die Abnahme des $Dv(90)$ einem klassischen Potenzgesetz der Zerkleinerung folgt [177]. Je kleiner die gewünschte Zielgröße der Partikel, desto größer ist der dafür benötigte Energieeintrag, welcher über die Mahldauer realisiert wird. Zudem unterscheidet sich die Zerkleinerungsgeschwindigkeit für die beiden gewählten Katalysatoren. Der HOR-Katalysator ist von Beginn an deutlich feiner verteilt als der OER-Katalysator. Sein $Dv(90)$ nimmt daher langsamer ab und erlaubt eine genauere Steuerung der Zerkleinerung. Diese Eigenschaft erlaubt jedoch im Umkehrschluss nur bedingt eine Einstellung für grobe Partikel und limitiert daher die Auswahl des $Dv(90)$ für Versuchsreihen. Über die aus der Partikelgrößenverteilung abgeleiteten Summenverteilungen lassen sich bei doppelt logarithmischer Auftragung ein Zerkleinerungsmechanismus in Form eines Agglomeratbruchs vermuten [178]. Zu Anschaulichkeit wird in dieser Arbeit dennoch vereinfacht der Begriff der Partikelzerkleinerung genutzt.

Experimenteller Teil

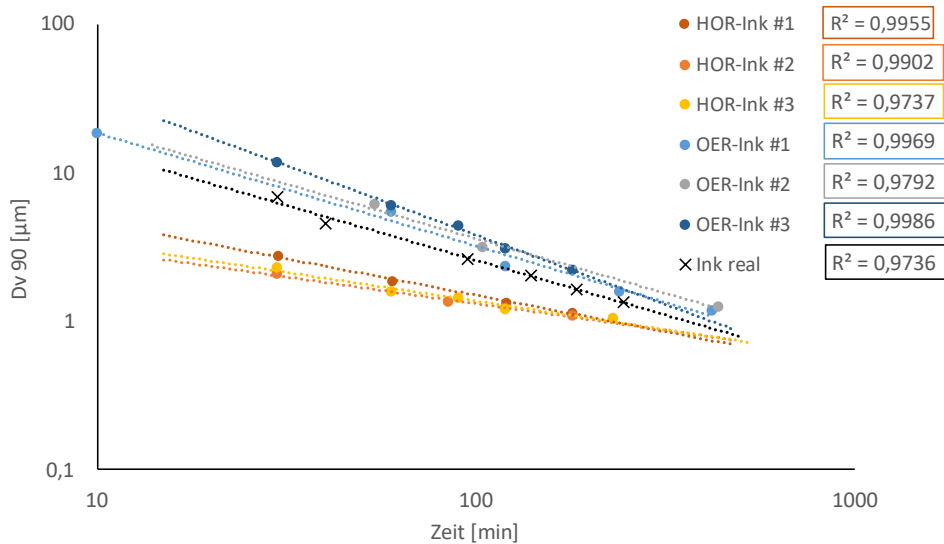


Abbildung 30: Zerkleinerungskurven von HOR- und OER-Inks über die Zeit. Um die Wiederholbarkeit der Partikelzerkleinerung zu gewährleisten, wurden jeweils drei Zerkleinerungsversuche für HOR- und OER-Inks durchgeführt, wobei jeweils unterschiedliche I/Cs genutzt wurden. Damit soll der Einfluss der Partikelstabilisierung in Abhängigkeit zur verfügbaren Menge an Ionomer berücksichtigt werden. Es zeigt sich wie erwartet, dass die Zerkleinerungskurve der Probe "Ink real", welche sowohl HOR-, als auch OER-Katalysator beinhaltet, zwischen den Inks mit jeweils einem Katalysator befindet.

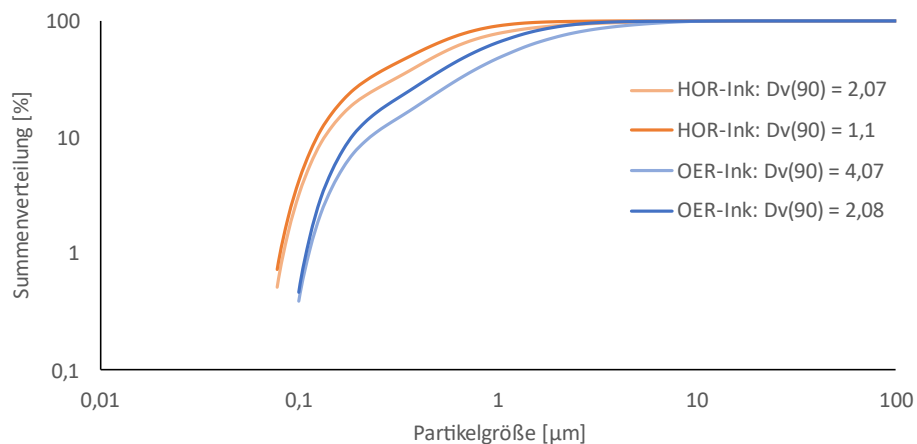


Abbildung 31: Summenverteilung von HOR- und OER-Inks zu verschiedenen Zuständen. Es zeigt sich eine direkte Abhängigkeit zum Dv(90) der Inks, welcher für die Festlegung des Mischprozesses genutzt wurde.

Wie in Abbildung 31 dargestellt, lässt sich über die Partikelgrößenverteilung eine Summenverteilung erstellen. Diese verdeutlicht den Anteil unterschiedlicher Partikelgrößen in der Dispersion in direkter Korrelation zum Kennwert des Dv(90), welcher für die Herstellung der DoE Proben als Zielwert genutzt wurde. Die somit für beide Katalysatoren ermittelten Zerkleinerungsfunktionen wurden für die im folgenden Abschnitt hergestellten Ink-Mischprozesse als Basis für die Prozesseinstellung genutzt. Abbildung 32 zeigt die Zerkleinerungskurve anhand einer Ink ("Ink real"), in welcher beide Pulver eingesetzt wurden. Da die Erstellung der Zerkleinerungskurve auf Grundlage der

Experimenteller Teil

Partikelgrößenmessung beruht, müssen hier weitere Prämissen aufgeführt werden. Die empirisch ermittelten Zerkleinerungsfunktionen zeigen einen erwarteten Verlauf bei fortlaufendem Mischprozess, jedoch ist hier aus verschiedenen Gründen kein Anspruch auf reale Partikelgrößen zu setzen. Unter anderem setzt die genutzte Auswertefunktion der Software voraus, dass Partikelform und der Brechungsindex bekannt sind. Diese Parameter sind jedoch nicht bekannt und eventuell auch nicht über die Dauer der Prozessierung konstant. Diese Punkte werden im späteren Teil der Arbeit näher diskutiert.

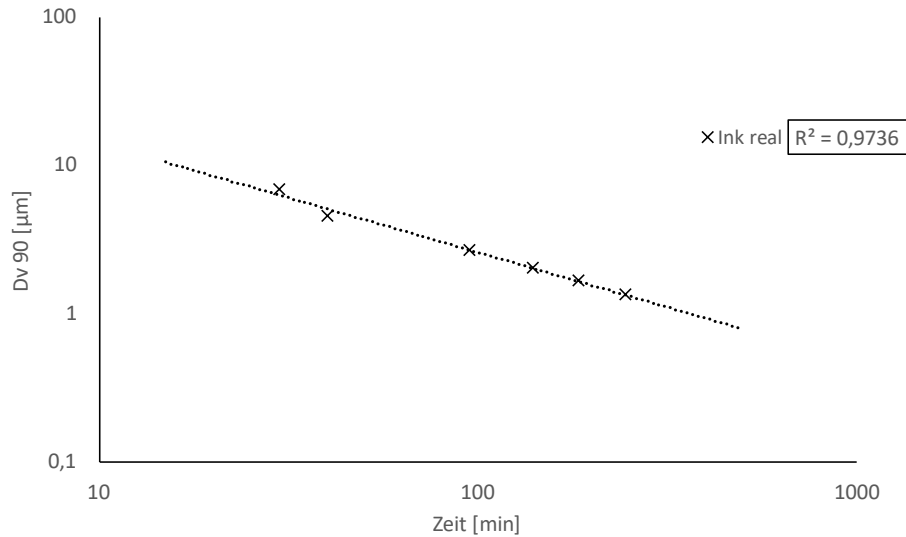


Abbildung 32: Zerkleinerungskurve einer Inkt mit HOR- und OER-Katalysator. Die lineare Regression zeigt bei doppelt logarithmischer Auftragung eine ausreichende Güte. Der hier genutzte Zerkleinerungsprozess wird damit als gezielt steuerbarer Prozess definiert und eignet sich damit als Mischprozess für die verwendeten Materialien.

5 Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via RDE

Um den Einfluss der Partikelzerkleinerung und des Ionomergehalts von Inks auf das elektrochemische Verhalten zu untersuchen, sollen verschiedene Parameter über RDE-Tests untersucht werden. Zur Bewertung der Platinoberfläche wird der ECSA herangezogen. Zur Bewertung der OER-Aktivität des Iridiumkatalysators wird die resultierende Stromdichte bei einem festgelegten Potential und die Laufzeit der Reaktion bei einer festgelegten Stromdichte bewertet. Bevor mit der Charakterisierung verschiedener Ink-Designs begonnen wurde, sollte die Wiederholbarkeit der Messungen gewährleistet werden. Dafür wurde nach dem Vorbild einer Messsystemanalyse des Typ 1 die Standardabweichung des ECSA für den Gesamtprozess ermittelt. Diese Ermittlung erfolgte durch die Vorgabe einer Fertig-Ink ($I/C = 0,8$), welche über den Zeitraum von 14 Tagen wiederholt eingesetzt wurde. Für diese Ink wurde ein geträgerter OER-Katalysator verwendet. Die Durchführung von insgesamt 25 Messungen zur Ermittlung der ECSA erfolgte dabei jedes Mal nach den Prozessschritten der Elektrodenpolitur, Verdünnung der original Ink und Auftragung der verdünnten Ink auf die Arbeitselektrode. Vor Bewertung der ECSA wurde wie zuvor beschrieben ein Reinigungsprotokoll eingesetzt.

5.1 Wiederholbarkeit der ECSA-Messung und ihr Einfluss auf die Degradation

Der Einsatz von RDE-Messungen ist an sich eine simple und verbreitete Möglichkeit elektrochemische Reaktionen zu charakterisieren. Eine der Schwachstellen dieser Methode ist dabei jedoch die enorme Sensibilität gegenüber Störgrößen. Daher soll vor der Untersuchung der eigentlichen Fragestellung dieser Arbeit gewährleistet werden, dass das verwendete Equipment und die Probenvorbereitung keine Störgrößen darstellen, die die Interpretation der Messergebnisse erschweren. Zusätzlich dazu wurde der Einfluss der Konditionierung auf den ECSA untersucht, indem der ECSA-Verlauf nach dem Durchlaufen mehrerer Konditionierungsschleifen gemessen wurde.

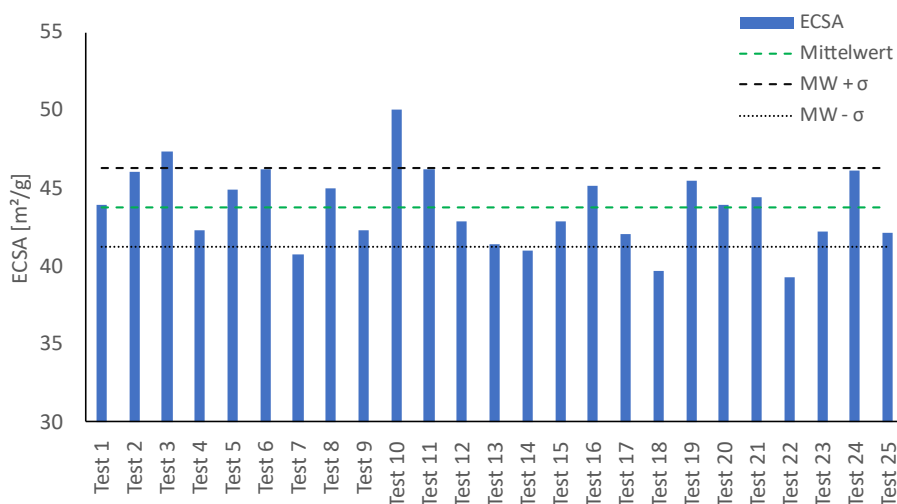


Abbildung 33: Messsystemanalyse Typ I durch ECSA-Messungen zur Bewertung der Wiederholbarkeit von RDE-Messungen. Die Auswertung ergibt eine Standardabweichung von $\pm 5,7 \%$ und lässt eine Normalverteilung der Messergebnisse annehmen, da mehr als 75 % der Messungen innerhalb einer Standardabweichung liegen.

In Abbildung 33 sind die Ergebnisse der 25 Messungen chronologisch dargestellt. Hierbei wurde eine Ink über den Verlauf von zwei Wochen wiederholt vermessen. Die Messungen liefern einen Mittelwert von $43,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit einer Standardabweichung von $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (5,7 %). Da kein zeitlicher Trend für die verschiedenen Messungen erkennbar ist, kann man hier von einer Ink-Stabilität über den Zeitraum von ca. zwei Wochen ausgehen. Zusätzlich dazu kann auch von einer Normalverteilung der Messwerte ausgegangen werden, da 19 von 25 Messungen (76 %) innerhalb einer Standardabweichung und 24 von 25 Messungen innerhalb von zwei Standardabweichungen liegen. Damit erfüllt der Ablauf der ECSA-Messungen mit allen verwendeten Materialien und Prozessschritten die Erwartung der Wiederholbarkeit und kann zur als Methode zur Analyse von verschiedenen Ink-Designs eingesetzt werden.

Als nächstes soll der Einfluss wiederholter Konditionierung der Oberfläche gezeigt werden, um einen möglichen Effekt auf die Oberfläche des HOR zu untersuchen. Dazu wurde das RDE Stresstest Protokoll genutzt, jedoch ohne die Stresszyklen in der Potentialregion der OER-Aktivität. Die Ruhephasen zwischen den Konditionierungsphasen wurden eingehalten. Zusätzlich dazu wurde der Einfluss der Gasatmosphäre über dem Elektrolyten berücksichtigt, um etwaige Auswirkungen zu untersuchen. Die Gesamtanzahl der dafür durchlaufenen Zyklen (x75) wurde ohne Unterbrechung auf Basis jeweils einer Probe aufgenommen. Die in Abbildung 34 dargestellte Grafik zeigt den auf den ersten Zyklus normierten ECSA-Verlauf unter Stickstoff und unter Luftatmosphäre. Die relative Veränderung der aktiven Oberfläche zeigt unabhängig von der Gasatmosphäre nur eine geringe Veränderung. Für den späteren RDE-Stresstest ist daher anzunehmen, dass die Durchführung unter Luftsauerstoff keinen Einfluss auf die Messung hat und vereinfacht daher den Messaufbau. Mit Rücksicht auf die Wiederholbarkeit kann eine Relevanz der Veränderungen im Bereich von $\pm 5 \%$ tendenziell vernachlässigt werden. Da der Verlauf jedoch vor allem in der zweiten Hälfte einen Trend vermuten lässt, wird der hier verwendete RDE-Stresstest nicht weiter als 75 Zyklen getestet. Abschließend kann hiermit eine spätere Veränderung des ECSA im Stresstest auf den direkten Einfluss des Stess-Zyklus korreliert werden, vorausgesetzt dieser überschreitet die aufgezeigten Messtoleranzen.

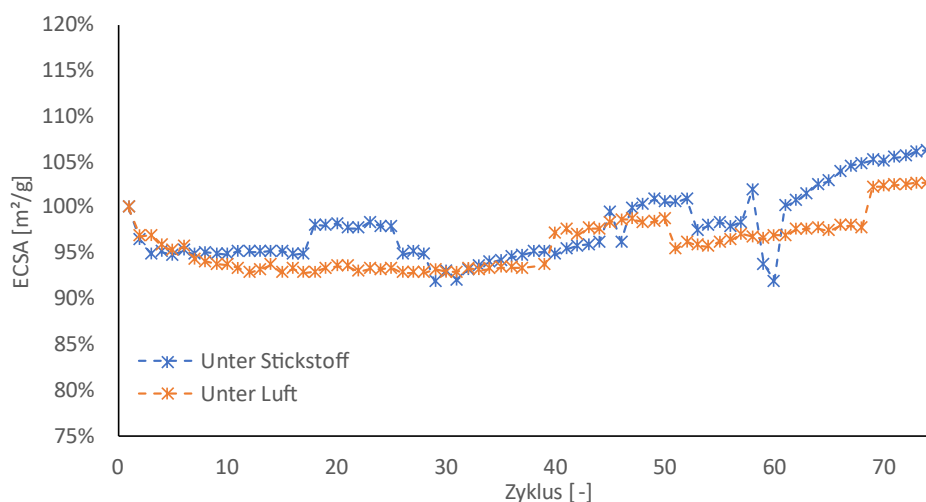


Abbildung 34: ECSA-Verlauf über wiederholte Konditionierungszyklen (0,05 – 1,2 V) unter Luft- und Stickstoffatmosphäre. Die ECSA-Messung erfolgte nach jedem Konditionierungszyklus zwischen 0,065 – 0,865 V. Berücksichtigt man die Ergebnisse der Messsystemanalyse ($\pm 5,7 \%$) lässt sich hier annehmen, dass der Einfluss der Konditionierung auf die ECSA-Messung vernachlässigt werden kann.

5.2 Ink- und Elektrodeneigenschaften für RDE-Experimente

Die Untersuchung von OER-Katalysatoren über RDE-Experimente ist in jüngsten Untersuchungen als problematisch dargestellt worden, weil die Bläschenbildung auf der Katalysatoroberfläche eine immense Störgröße darstellt [173, 179]. Mit dem Ziel dieser Arbeit die Elektrodenstruktur für die Abtragung von Gasbläschen zu optimieren und die Reversal-Toleranz zu erhöhen, sollen der Mischprozess und die Ink-Rezeptur auf ihren Einfluss untersucht werden. Dazu wurden zwei Inks zu jeweils zwei unterschiedlichen Zeitpunkten der Prozessierung verwendet. Die Eigenschaften dieser insgesamt 4 Proben sind in Tabelle 4 aufgelistet. Der Edelmetallgehalt der Inks ist eine von der Rezeptur gesteuerte Größe, die sich unter anderem in Abhängigkeit zum I/C verändert. Durch den höheren I/C ist es daher nachvollziehbar, dass ein kleinerer Anteil an Kohlenstoff einen ebenso reduzierten Anteil an Platin fordert. Es soll hier jedoch angemerkt werden, dass solche Rezepturanpassungen bei der Berechnung der benötigten Ink-Volumina zur Erreichung der Zielbeladung berücksichtigt wurde. Die Zielbeladung in RDE-Experimenten wurde auf jeweils 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ für Platin und Iridium festgelegt.

Tabelle 4: Eigenschaften der für die RDE-Charakterisierung ausgewählten Inks.

Probenbezeichnung	INK 1		INK 2	
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Parameter	0,8 I/C - PGV Grob	0,8 I/C - PGV Fein	1,0 I/C - PGV Grob	1,0 I/C - PGV Fein
I/C [-]	0,8	0,8	1,0	1,0
Mischzeit [min]	40	245	45	245
Dv(90) [μm]	4,56	1,34	4,99	1,21
Platin-Gehalt [g/L]	18,7 \pm 0,1	18,7 \pm 0,1	17,7 \pm 0,2	17,5 \pm 0,1
Iridium-Gehalt [g/L]	18,2 \pm 0,2	18,2 \pm 0,2	17,2 \pm 0,1	17,5 \pm 0,1

Die Partikelgrößenverteilung der jeweiligen Probe zeigt eine klare Unterscheidbarkeit. Die Proben mit längerer Mischzeit zeigen deutlich kleinere Anteile an großen Partikeln und eine Zunahme an kleinen Partikeln. Die unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 35 dargestellt. Der Einfluss unterschiedlicher Partikelgrößenverteilungen wird im nächsten Schritt über die Oberflächenanalyse der beschichteten Elektrodenstruktur untersucht. Hierzu wird die Elektrodenoberfläche über ein konfokales Lasermikroskop vermessen und die Oberflächenrauheit ermittelt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 36 der direkte Vergleich zwischen den Oberflächen von Probe 3 und Probe 4 dargestellt. Die nach diesem Prinzip ermittelten Mittenrauwerte (R_a) aller aus den RDE Proben 1 – 4 hergestellten Elektroden sind in Abbildung 37 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Proben mit größeren Dv(90) Werten ebenso größere Rauheitswerte haben. Dieser Zusammenhang ist nachvollziehbar, da größere Partikel eine Unregelmäßigkeit der Oberfläche begünstigen sollten. Zusätzlich zum erhöhten Rauheitswert weisen Proben mit höheren Dv(90) Werten eine Strukturierung der Oberfläche, welche Kanälen ähnelt. Es wird vermutet, dass eine solche Beschaffenheit der Oberfläche einen direkten Einfluss auf die Tendenz zur Ansammlung von Gasbläschen hat. Zusammenfassend kann über die wiederholte Verwendung der RDE Proben 1 – 4 angenommen werden, dass die Prozessierung unabhängig von der Ink-Rezeptur einen Einfluss auf die Oberflächenstruktur der Elektroden hat. Diese gezielt herstellbaren Oberflächen sollen im nächsten

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via RDE

Schritt elektrochemisch getestet werden, um damit den Zusammenhang zwischen Struktureigenschaften und Leistung zu untersuchen.

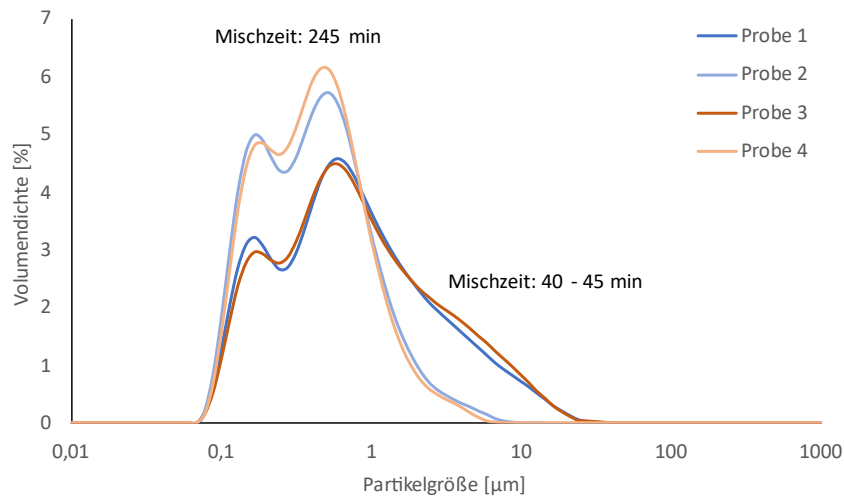


Abbildung 35: Vergleich der Partikelgrößenverteilung der RDE Proben 1 – 4. Die Ink der Proben 1 und 2 wurde mit einem I/C = 0,8 angesetzt. Aus dieser Ink wurde jeweils nach 40 min und 245 min eine Probe entnommen. Die Ink der Proben 3 und 4 wurden mit einem I/C = 1,0 angesetzt. Aus dieser Ink wurde jeweils nach 45 min und 245 min eine Probe entnommen. Durch diese Vorgehensweise konnte gewährleistet werden, dass Proben unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung und I/C ohne den Einfluss des händischen Ink-Herstellungsprozesses getestet werden können.

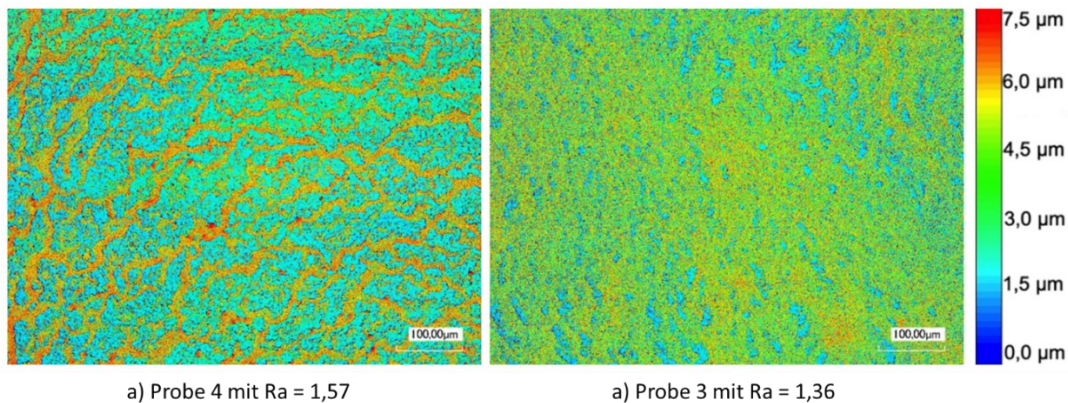


Abbildung 36: Höhenprofile und resultierende Mittenrauwert a) der Probe 4 mit einem $Dv(90)$ von 4,99 µm und b) der Probe 3 mit einem $Dv(90)$ = 1,21 µm. Die Abhängigkeit zwischen $Dv(90)$ und Oberflächenrauheit zeigt sich im direkten Vergleich der Proben, da die Probe 4 mit einer breiten Partikelgrößenverteilung eine deutlich inhomogenere Oberfläche aufweist.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via RDE

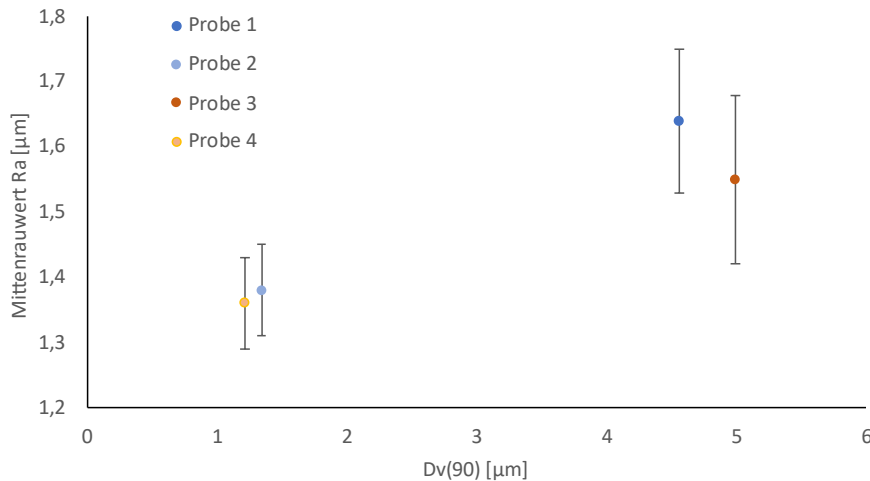


Abbildung 37: Einfluss der Partikelgrößen auf die Elektrodenrauheit. Es zeigt sich wie zuvor beschrieben, dass die Proben 2 und 4 durch die längere Mischdauer eine deutlich geringe Rauheit aufweisen als die Proben 1 und 3. Zusätzlich lässt sich aus den Standardabweichungen annehmen, dass die Proben 1 und 3 eine inhomogenere Struktur ausbilden.

5.3 Prozess- und Rezeptureinfluss auf die Reversal-Toleranz

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität im Sinne einer Reversal-Toleranz in RDE-Experimenten kann in Anlehnung an die Literatur durch die Auftragung einer konstanten Stromlast erfolgen [121, 174, 180]. Dabei wird bei einer festgelegten Stromdichte die Entwicklung des resultierenden Potentials aufgezeichnet, bis dieses einen Grenzwert überschreitet. Eine der Herausforderungen bei der Nutzung solcher Messungen ist die Problematik der Oberflächenbedeckung durch Gasbläschen der OER-Reaktion. Um die Reversal-Toleranz der in Tabelle 4 gelisteten Proben zu untersuchen, sollen hierzu Stromlasten von 10 mA/cm^2 und 50 mA/cm^2 zum Einsatz kommen. Um die Aussagekraft der Daten zu festigen, wurden für jede Probe Wiederholungsmessungen durchgeführt. In Abbildung 38 ist der Mittelwert des zeitlichen Potentialverlaufs der genutzten RDE Proben aufgezeigt. Bei der Stromdichte von 10 mA/cm^2 zeigt sich ein prozessabhängiges Verhalten der Proben. Die Laufzeiten der RDE Probe 1 und RDE Probe 3 übertreffen die jeweiligen Designs mit kleineren Partikelgrößen um 33 – 34 %. Vergleicht man die Proben unterschiedlicher I/Cs, verlängert sich die Laufzeit um 8 – 10 %. Es also ein deutlicher Effekt der Prozessierung und der Rezeptur auf die Reversal-Toleranz zu beobachten. Es ist auch interessant zu beobachten, dass die Potentiallage der Probe 3 sich fast durchgehend über dem Niveau der anderen Proben befindet. Eine mögliche Ursache dafür könnte der hohe Bedeckungsgrad der Partikeloberflächen durch den hohen I/C sein. Nichtsdestotrotz verfügt diese Probe aber gleichzeitig über die längste Laufzeit und liefert 10 mA/cm^2 über die Dauer von 286 min. Damit scheint sich bei diesen Proben die grobe Elektrodenoberfläche und ein höherer Anteil an Ionomergehalt vorteilhaft für die angenommene Abtragung von Gasbläschen zu zeigen. Eine weitere Ursache für die längere Laufzeit bei groben Elektrodenstrukturen könnte in der Ausbildung von Kanälen an der Oberfläche sein, welche als Senke für Gasbläschen fungieren. Damit wäre die Zugänglichkeit des Elektrolyten und die Reaktion an großen Teilen der Elektrode möglich und die Stromlast könnte durch eine größere Fläche beliefert werden.

Bei einer Stromlast von 50 mA/cm^2 kann der Zusammenhang zur Prozessierung und der Rezeptur nicht gezeigt werden. Hier liefert die RDE Probe 1 mit einer Laufzeit von ca. 40 min die schlechteste Leistung im Vergleich zu den anderen Proben, welche sich zwischen 62 – 66 min befinden. Eine mögliche Ursache dafür könnte die hohe Stromlast sein. Der Potentialverlauf der Proben bei 50 mA/cm^2 zeigt eine gewisse Unregelmäßigkeit. Diese könnte durch die verstärkte Sauerstoffproduktion und die unregelmäßige Abtragung von Gasbläschen von der Oberfläche begründet werden. Bei der höheren Stromlast ist damit die Elektrode nicht in der Lage durchgehend ihre Oberfläche für die OER-Reaktion freizuhalten. Möglicherweise könnte dieses Phänomen durch eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit ausgeglichen werden. In dieser Arbeit wurde die Rotationsgeschwindigkeit jedoch für alle Versuche bei 1600 RPM festgelegt, um ein mögliches Eindringen des Elektrolyten in die Arbeitselektrode zu minimieren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der nach aktuellem Wissenstand noch unbekannt Einfluss der Elektrodenstrukturierung durch den Mischprozess auf die Messung der Reversal-Toleranz in RDE-Experimenten in Zukunft berücksichtigt werden sollte, um OER-Katalysatoren auf ihre Aktivität zu untersuchen. Ohne Kenntnis der makroskopischen Oberflächeneigenschaften könnte die Bewertung von Katalysatoren, welche als Reaktionsprodukt Gase produzieren, verfälscht werden und zu falschen Schlussfolgerungen führen.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via RDE

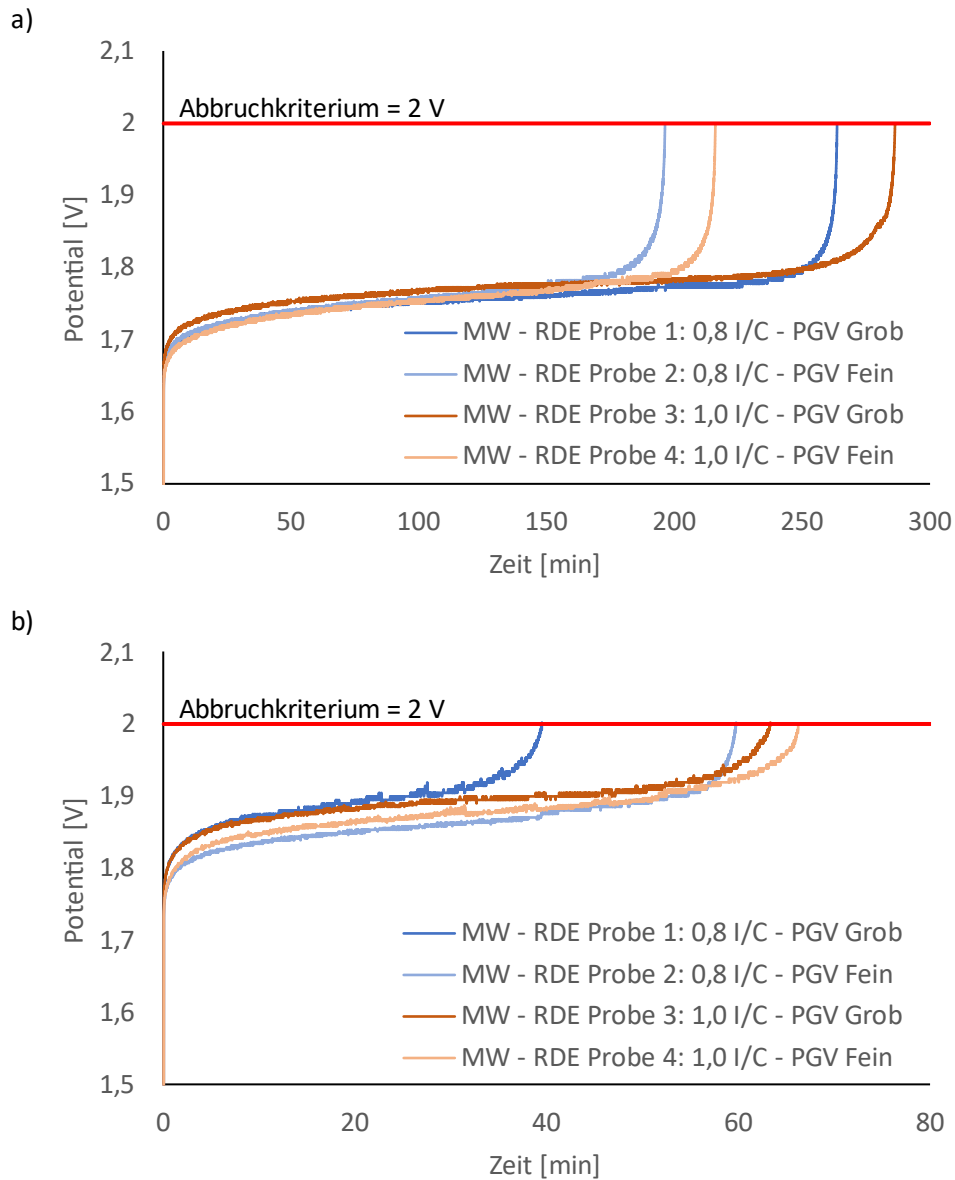


Abbildung 38: Gemittelte Laufzeiten der RDE Proben 1 – 4 unter a) 10 mA und b) 50 mA. In a) zeigt sich unter der Stromdichte von 10 mA/cm², dass die Proben mit grober Struktur eine ca. 30 % längere Laufzeit im Vergleich zu den Proben mit feiner Oberfläche aufweisen. Hier kann angenommen werden, dass die Ausbildung von Kanälen an der Elektrodenoberfläche eine Senke für Gasbläschen ausbildet und damit die Elektrolysereaktion durch eine zum Großteil benetzte Katalysatoroberfläche weiterführt. In b) zeigt sich unter der Stromdichte von 50 mA/cm², dass die Kurvenläufe deutlich verkürzt sind und unregelmäßig verlaufen. Es ist anzunehmen, dass bei einer solch hohen Stromdichte keine Prozess- und Rezepturabhängigkeit darstellbar ist, da die Blockade der Katalysatoroberfläche zu chaotisch abläuft.

5.4 Prozess- und Rezeptureinfluss im RDE-Stresstest

Der intern entwickelte RDE-Stresstest mit Ruhephasen soll bei der Bewertung von OER-Katalysatoren den Einfluss der Gasbläschen minimieren. Dabei wird die Aktivität in Form der gelieferten Stromdichte über die Anzahl an Stress-Phasen bewertet. Zwischen jeder Stress-Phase wird hierzu eine Ruhephase eingelegt, um die Abtragung der durch die OER-Reaktion gebildeten Gasbläschen zu ermöglichen. Dazu wurde das Elektrodenpotential wiederholt zwischen 1,2 – 1,65 V mit 10 mV/s gefahren und die Stromdichte bei 1,6 V des oxidativen Potentialpfads geprüft. Nach zehnmalem Durchlaufen der Abfolge zwischen 1,2 – 1,65 V wurde das Elektrodenpotential für 8 Minuten bei 0,05 V gehalten. Diese Haltedauer ist als Ruhephase definiert. Die Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode war dabei konstant bei 1600 RPM. Somit sollte die Entweichung von gebildeten Gasbläschen ermöglicht werden, welche die Aktivität der Elektrode limitieren. Eine solche Abfolge ist in Abbildung 40 dargestellt, in der der Anstieg der OER-Aktivität in Form der Stromdichte nach der Ruhephase sichtbar ist. Anschließend wurde die ECSA Messung durchgeführt, um eine Veränderung der verfügbaren Platinoberfläche zu verfolgen. Die Veränderung der charakteristischen Platin-Peaks über die Anzahl an durchlaufenen Stresszyklen ist in Abbildung 39 dargestellt. In Summe fasst sich damit ein Zyklus im RDE-Stresstest zusammen aus der Messung der OER-Aktivität in zehn Schritten, einer Ruhephase und der ECSA Messung.

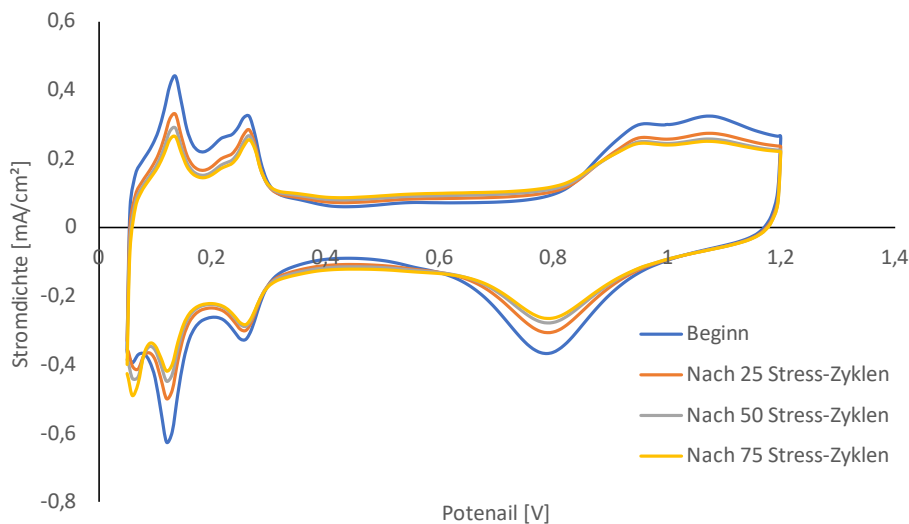


Abbildung 39: Cyclovoltammetrie zwischen 0,05 – 1,2 V und einer Laufgeschwindigkeit von 100 mV/s zur Konditionierung der RDE-Elektrode am Beispiel von Probe 2. Gezeigt ist jeweils der 15. Konditionierungszyklus vor Beginn der ECSA-Messung zwischen 0,065 – 0,865 V. Für die Umdrehungsgeschwindigkeit wurden 1600 RPM verwendet.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via RDE

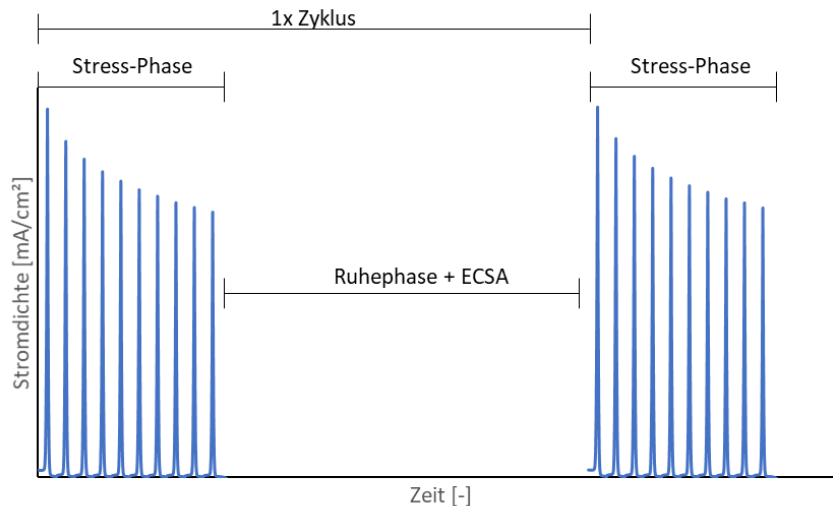


Abbildung 40: Ein Zyklus des RDE-Stresstest bestehend aus Stress-Phase, Ruhephase und ECSA Messung. Die Stress-Phase beinhaltet zehn Spannungsverläufe zwischen 1,2 – 1,65 V mit einer Laufgeschwindigkeit von 10 mV/s und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1600 RPM. Während der Ruhephase wird ein Potential von 50 mV für 8 Minuten bei 1600 RPM gehalten. Vor der nächsten Stress-Phase folgt die Konditionierung durch 15 Zyklen bei 0,05 – 1,2 V und eine ECSA Messung zwischen 0,065 – 0,865 V. Sowohl Konditionierung als auch ECSA Messung erfolgen bei einer Laufgeschwindigkeit von 100 mV/s und bei 1600 RPM.

In Abbildung 41 ist die Abnahme der OER-Aktivität im 1. und 10. Schritt der Stress-Phase über die Anzahl der Zyklen aufgezeichnet. Es zeigt sich anhand der Stromdichten, dass der 10. Durchlauf eine durchgehend geringere OER-Aktivität durch die Blockade der Oberfläche durch Gasbläschen hat. Zur Prüfung der Wiederholbarkeit wurde jede der Proben 1 – 4 doppelt vermessen und Standardabweichungen gebildet. Die Abnahme der Stromdichten für die jeweiligen RDE Proben sind in Tabelle 5 (jeweils 1. Schritt im Stresszyklus) und in Tabelle 6 (jeweils 10. Schritt im Stresszyklus) dargestellt. Mit Rücksicht auf die Standardabweichungen zeigen sich unabhängig von den Rezepturunterschieden kaum Aktivitätsunterschiede bei der Verwendung von kleinen Partikeln (Probe 2 und Probe 4). Diese zeigen zudem höhere Aktivitäten als Proben mit großen Partikeln (Probe 1 und Probe 3). Bei großen Partikeln zeigt sich außerdem eine Erhöhung der Aktivität innerhalb der ersten 3 Stress-Zyklen im ersten Schritt eines Zyklus. Im letzten Schritt eines Zyklus zeigt sich die Aktivitätserhöhung für alle RDE Proben unabhängig von der Prozessierung und des I/C. Eine weitere Auffälligkeit ist die große Standardabweichung der Elektroden aus großen Partikeln.

Ungleich des ECSA-Verlaufs in Abbildung 42, verändert sich die OER-Aktivität in Abbildung 41 durch die Prozessierung. Eine eventuelle Ursache könnte durch den absoluten Oberflächengewinn erklärt werden, welche bei dem hier verwendeten OER-Katalysator durch den Mischprozess zustande kommt. Die durch einen solchen Bruch neu generierte Oberfläche kann durch Kontakt zu einem mit Ionomer bedeckten Partikel eine zusätzliche aktive Fläche für die OER-Reaktion ausbilden und würde so die erhöhte Aktivität der Probe 1 und Probe 3 erklären. Als Konsequenz der erhöhten Oberflächenverfügbarkeit wird die Ionomerschicht auf den Partikeln dünner und kann bei Degradation zu schnellerem Aktivitätsverlust führen. Im Gegensatz dazu verändert sich der ECSA durch die Prozessierung kaum. Dieses Verhalten könnte durch die relativ kleine Veränderung des $Dv(90)$ für HOR-Partikel im Vergleich zur Größenabnahme des OER-Katalysators liegen. Im unbearbeiteten Zustand liegt ein Großteil der HOR-Partikel bereits als Primärpartikel vor. Die Oberflächenzunahme durch

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via RDE

Zerkleinerung könnte daher nur einen vernachlässigbaren Effekt auf die ursprüngliche Oberfläche haben Abbildung 30. Alternativ zeigt die durch Partikelbruch generierte Oberfläche keine ECSA-Zunahme, da das elektrochemisch aktive Platin an der Partikeloberfläche sitzt. Diese wird initial bei Zugabe von Ionomer bedeckt und daher nicht durch den Prozess verändert.

Tabelle 5: Verlauf der Stromdichten der RDE Proben 1 - 4 im jeweils 1. Schritt eines RDE-Stresszyklus.

	OER Aktivität [mA/cm ²]			
	15 Zyklen	30 Zyklen	60 Zyklen	75 Zyklen
Probe 1 – 0,8 I/C – PGV Grob	3,1 ± 0,00	2,6 ± 0,04	2,4 ± 0,15	2,4 ± 0,22
Probe 2 - 0,8 I/C - PGV Fein	3,4 ± 0,11	3,0 ± 0,07	2,6 ± 0,04	2,5 ± 0,03*
Probe 3 - 1,0 I/C - PGV Grob	2,7 ± 0,13	2,3 ± 0,06	2,0 ± 0,04	2,0 ± 0,04
Probe 4 - 1,0 I/C - PGV Fein	3,6 ± 0,04	3,0 ± 0,07	2,6 ± 0,03	2,2 ± 0,18

**Angegebener Wert für 68. Zyklus der Probe 2.*

Tabelle 6: Verlauf der Stromdichten der RDE Proben 1 - 4 im jeweils 10. Schritt eines RDE-Stresszyklus.

	OER Aktivität [mA/cm ²]			
	15 Zyklen	30 Zyklen	60 Zyklen	75 Zyklen
Probe 1 – 0,8 I/C – PGV Grob	1,9 ± 0,02	1,6 ± 0,04	1,5 ± 0,10	1,5 ± 0,16
Probe 2 - 0,8 I/C - PGV Fein	2,1 ± 0,09	1,9 ± 0,03	1,6 ± 0,06	1,6 ± 0,05*
Probe 3 - 1,0 I/C - PGV Grob	1,6 ± 0,08	1,4 ± 0,06	1,3 ± 0,03	1,3 ± 0,05
Probe 4 - 1,0 I/C - PGV Fein	2,2 ± 0,00	1,9 ± 0,03	1,6 ± 0,01	1,4 ± 0,13

**Angegebener Wert für 68. Zyklus der Probe 2.*

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via RDE

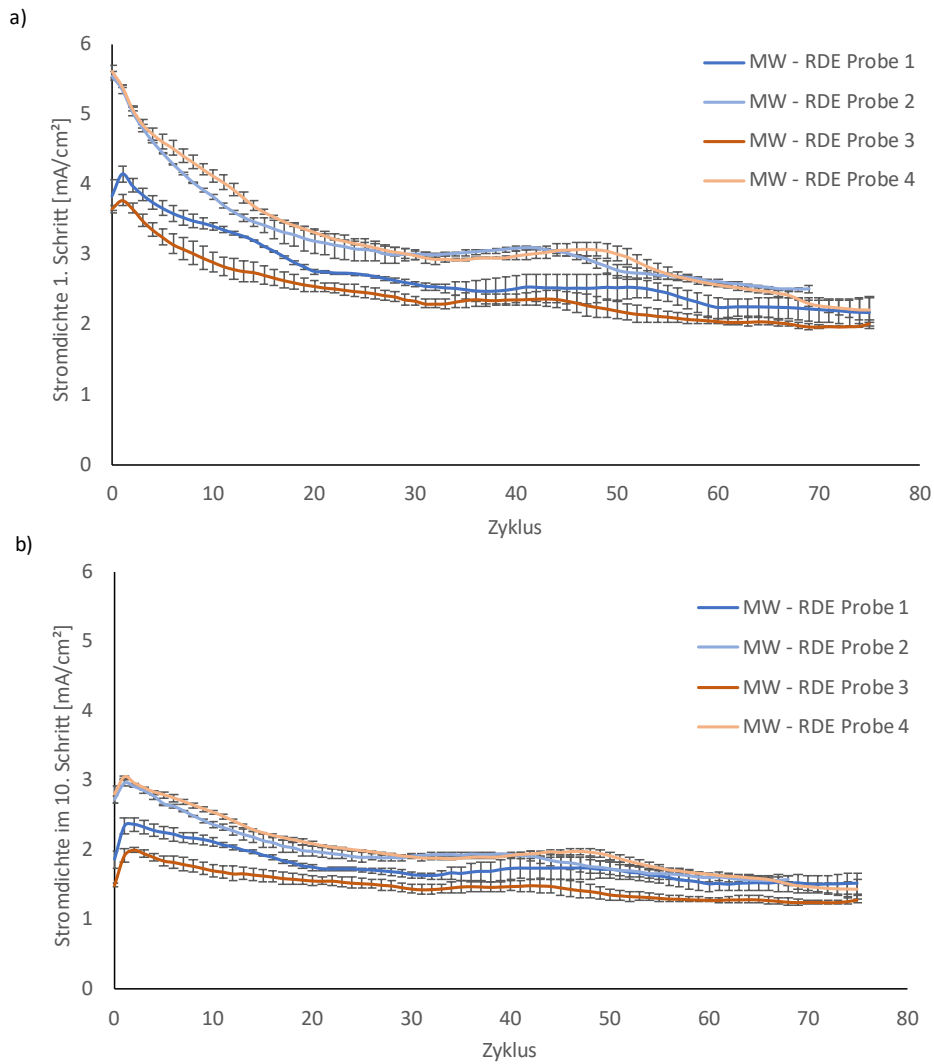


Abbildung 41: Verlauf der gemittelten OER-Aktivität bei 1,6 V zum 1. und 10. Schritt der Stressphase über 75 Zyklen. In a) zeigt sich eine rezepturunabhängige Aktivitätssteigerung für die RDE Proben mit kleinerer Partikelgrößenverteilung (Probe 2 und Probe 4) um ca. 50 %. Die durch die Zerkleinerung der Partikel zunehmende Katalysatoroberfläche scheint hier initial vorteilhaft bezüglich der OER-Aktivität zu sein, bringt jedoch ebenso einen scheinbar erhöhten Aktivitätsverlust mit Zunahme der Anzahl an Stresszyklen mit sich. In b) sind die OER-Aktivitäten im jeweils 10. Schritt eines Stresszyklus dargestellt. Es zeigt sich ein zu a) vergleichbares Bild, jedoch generell reduzierter OER-Aktivitäten für alle Proben. Es ist anzumerken, dass alle gemessenen Aktivitäten sich einem scheinbaren Plateau nähern, es jedoch in Bezug auf den Reversal-Betrieb vorteilhaft sein kann, die initial verfügbare OER-Aktivität weitestgehend zu optimieren.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via RDE

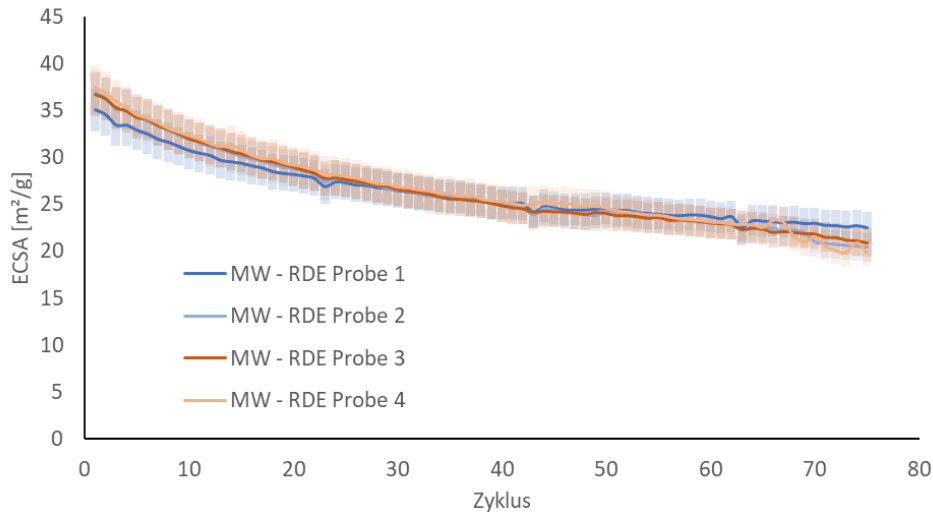


Abbildung 42: Verlauf der gemittelten ECSA für die RDE Proben 1–4 mit den jeweiligen Standardabweichungen als transparente Balken. Im Gegensatz zur OER-Aktivität scheint der ECSA als Maß für die verfügbare Platinoberfläche nicht Prozess- oder Rezepturabhängig auf das verwendete Stressprotokoll zu sein. Zudem lässt sich die Annahme treffen, dass initial erhöhte OER-Aktivitäten einen Einfluss auf die Kohlenstoffkorrosion und die damit verknüpfte Platinoberfläche haben sollten, jedoch ist der Versuchsaufbau der RDE hier möglicherweise nicht sensibel, da keine Kompression (vgl. Brennstoffzellen-Stack) vorhanden ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass auch die Untersuchung über einen neu entwickelten Stresstest klare Unterschiede in der OER-Aktivität zwischen den hier getesteten Proben aufzeigen. Dazu wurde die wiederholte Wirkung eines äußeren, potentiostatischen Stress-Zyklus auf die Elektrodenaktivität untersucht. Dieser Stresstest hat gezeigt, dass die unterschiedliche Prozessierung von Ink und die daraus resultierenden Elektroden sich in ihrer Elektrolysefähigkeit unterscheiden. Die größte Aktivität haben dabei unabhängig vom I/C die Elektroden mit feinen Partikeln aufgezeigt (Probe 2 & Probe 4), gefolgt von den Elektroden mit groben Partikeln und geringem I/C (Probe 1). Dabei konnte kein signifikanter Unterschied im ECSA gefunden werden. Die Vermutung liegt daher nahe, dass die Reversal-Toleranz und deren Charakterisierung in RDE-Experimenten in großer Abhängigkeit zum Mischprozess der Katalysatordispersion steht. Die hier gezeigten Ergebnisse dienen als Fundament zur Erstellung eines Versuchsplanes auf Einzelzellebene, um die Reversal-Toleranz von MEAs über konstante Stromlasten und wechselnde Potentialzyklen zu testen. Dafür sollen die hier getesteten Parameter (Dv(90) und I/C) über einen direkten A/B-Vergleich hinaus in einem statistischen Versuchsplan geprüft werden.

5.5 Einfluss des RDE-Stresstest auf die Materialdegradation

Zur Untersuchung der Materialdegradation wurde die Probe 4 vor und nach dem RDE-Stresstest mittels XPS untersucht. Die Probe, welche keinen Stresstest durchlaufen hat, hat jedoch mit dem Ziel verbesserter Vergleichbarkeit eine ECSA-Messung inklusive Konditionierung erfahren. Dadurch soll gewährleistet werden, dass der Kontakt zum Elektrolyten und die Konditionierungsphase keinen Einfluss auf das Messergebnis haben. Zur Untersuchung der durch den Stresstest bewirkten

Degradation wurden jeweils globale XPS Scans und ausgewählte Bereiche von Interesse aufgenommen. Die in Abbildung 43a) dargestellten Übersichtsspektren zeigen teilweise verstärkte Signale für die Probe nach Stresstest. Das bei 532 eV aufgetretene Signal kann der O1s Bindung zugeordnet werden. Da verschiedene Sauerstoffquellen in beiden Proben und dem Probenträger vorliegen, wird dieses Signal jedoch nicht für die weitere Auswertung verwendet. Das für die XPS-Proben verwendete Trägermaterial Indium lässt sich bei den Proben nach dem Stresstest bei 554 eV und 446 eV finden. Diese fehlen bei der Probe vor dem Stresstest, da die verwendete Probenmenge hier eine vollständige Bedeckung der Trägerfläche ermöglicht hat. Die bei 285 eV und 292 eV auftretenden Kohlenstoffsignale können jeweils der C1s-Bindung des Kohlenstoffträgers und den C-F-Bindungen der Ionomer-Polymerkette zugeordnet werden [181]. Diese Annahme wird durch die nahezu vollständige Abwesenheit des Fluor-Signals unterstützt und weist auf eine massive Ionomer-Degradation hin. Weiterhin ist die Detektion von Platin und Iridium nach dem Stresstest möglich, was ebenso die Degradation des Ionomers und die daraus folgende Abnahme der Schichtdicke unterstützt. Aus den Verhältnissen der Kohlenstoff-Signale kann vermutet werden, dass der im Ionomer vorkommende Kohlenstoff nahezu vollständig degradiert ist. Der Kohlenstoffträger des HOR-Katalysators zeigt ebenso eine geringe Intensität nach den Stress-Zyklen und wurde daher womöglich oxidiert. In Bezug auf die Titan-Signale des OER-Trägers zeigt sich ein zum Fluor-Signal vergleichbares Bild. Hier wurde nach Durchführung des Stresstests eine massive Reduktion beobachtet, welche jedoch nicht durch die Abnahme der Ionomer-Schichtdicke erklärbar ist. Es wird also vermutet, dass der Stresstest die Auflösung von Titan hervorgerufen hat. Von einer quantitativen Bestimmung der Elemente und dem Vergleich der relativen Mengen zwischen den Proben wird abgesehen, da keine vollständige Zuordnung der Signale möglich war.

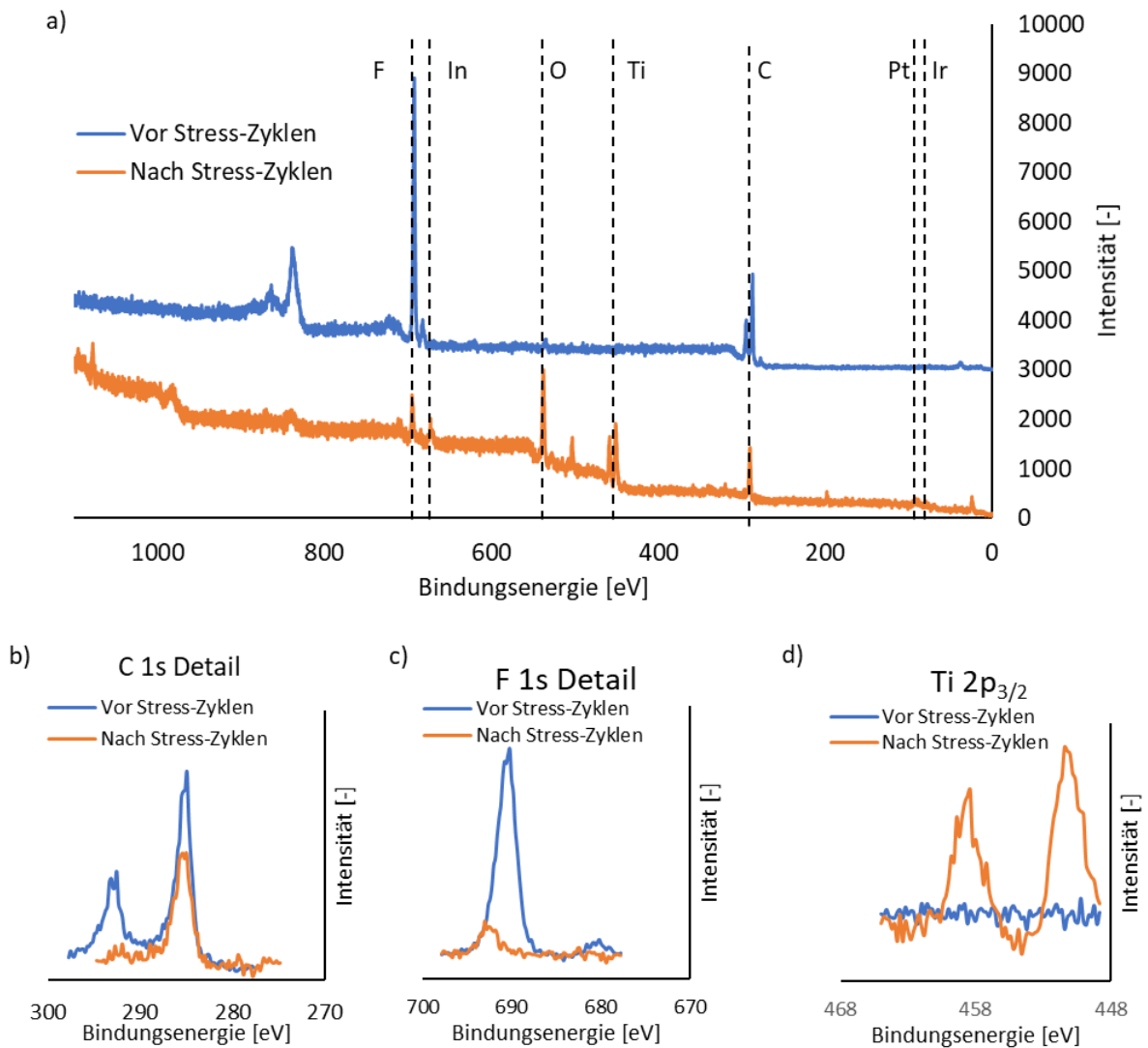


Abbildung 43: Darstellung der XPS-Messungen als a) Gesamtübersicht und Detailaufnahmen von b) Kohlenstoff C 1s, c) Fluor F 1s und d) Titan Ti 2p_{3/2}. Man kann hier die drastische Abnahme der Titan- und Fluor-Peaks hervorheben. Es ist anzunehmen, dass die im OER-Betrieb freiwerdenden Titan-Ionen die Degradation des Ionomers durch die Fenton-Reaktion beschleunigen und damit zum Verlust des Fluor-Signals führen [115].

Aus den XPS-Messungen kann zusammenfassend geschlussfolgert werden, dass die Verwendung von Titan als OER-Träger nicht für den Einsatz als OER-Träger geeignet ist. Ähnliche Beobachtungen lassen sich in durch die Literatur bestätigen. Daher wird für die Einzelzelltests eine geeignete Alternative als Trägermaterial für den OER verwendet, um die Degradation des Ionomers im Betrieb der Brennstoffzelle zu reduzieren [115].

6 Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

Um die Reversal-Toleranz von Brennstoffzellen zu optimieren, werden nach dem in Kapitel 2 dargestellten Modell die Parameter der Partikelgrößen und des I/C auf ihren Einfluss untersucht. Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse aus RDE-Experimenten können als erste Bestätigung der Einflussgrößen (Partikelgröße und I/C) herangezogen werden. Die Übertragbarkeit solcher RDE-Ergebnisse auf das reale Verhalten von Zellstapeln in einem Brennstoffzellenaggregat ist jedoch nicht möglich und soll daher in einem nächsten Schritt durch In-Situ Messungen auf Einzelzell-Ebene untersucht werden. Diese rechteckigen Zellen mit einer aktiven Fläche von 40 cm² entsprechen durch ihren Aufbau aus CCM mit Gasdiffusionslagen und Bipolarplatten viel eher dem Leistungs- und Degradationsverhalten von Aggregaten und sollen daher den Reifegrad der Untersuchungen weiter erhöhen. Von einer Untersuchung der Parameter auf Aggregat-Ebene wird in dieser Arbeit abgesehen, da der dafür benötigte Materialeinsatz und Kostenaufwand wirtschaftlich nicht diskutabel ist. Um die Zuverlässigkeit der Ergebnisse mit einem möglichst geringem Versuchsaufwand zu prüfen, wird ein teilfaktorieller Versuchsplan nach dem Prinzip eines DoE verwendet. Zusätzlich wird bei den hergestellten Designs darauf geachtet, dass die Ergebnisse auf Anpassungen in der Anodenelektrode zurückzuführen sind. Dazu werden alle Komponenten (PEM, Kathodenelektrode, GDL) und Rohstoffe (HOR-Katalysator, OER-Katalysator, Ionomer) aus einer Materialcharge verwendet.

6.1 Einfluss DoE Designs auf Elektrodeneigenschaften

Die aus dem DoE abgeleiteten Ink-Parameter und die jeweiligen Mischzeiten für die eingesetzten Katalysatoren sind in Tabelle 7 gelistet und nochmal in Abbildung 44 dargestellt. Da für die beiden eingesetzten Katalysatoren unterschiedliche Zerkleinerungskurven ermittelt wurden (Abbildung 30), ist die Erreichung des jeweiligen Ziel-Dv(90) nur durch die zeitlich getrennte Zugabe dieser möglich.

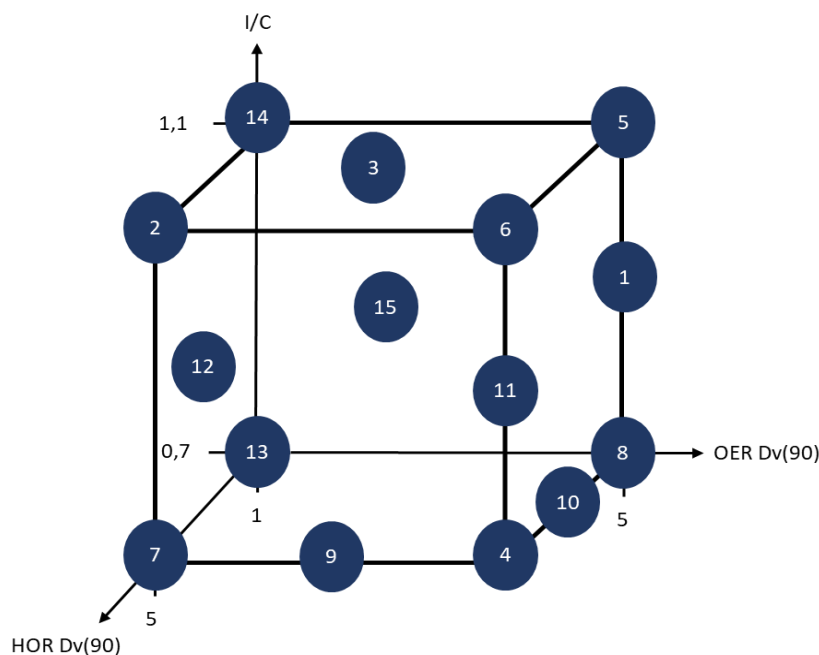


Abbildung 44: Teilfaktorieller Versuchsplan mit 15 ausgewählten Parameterkombinationen. Die Steuerung der DoE-Parameter erfolgte durch Festlegung der Rezeptur (I/C) und zeitlich getrennte Zugaben der Katalysatoren in einen Mischbehälter.

Dementsprechend wurden für die jeweiligen DoE-Versuche Inks vorgelegt, welche von Beginn an nur einen der beiden Katalysatoren beinhalten. Der Zeitpunkt der Zugabe des fehlenden Katalysators wurde aus der Differenz der beiden Mischzeiten berechnet (höhere Mischzeit – kürzere Mischzeit). So sollte gewährleistet werden, dass die gezielte Einstellung des Dv(90) für eine Partikelart erreicht wird. Der resultierende Ink Dv(90) wurde für spätere Korrelationen aufgenommen und entspricht nicht dem Mittelwert der jeweiligen Dv(90)-Werte der einzelnen Katalysatoren. Eine mögliche Ursache dafür ist die Grundlage der Messung, dass die Berechnung der Partikelgrößen auf dem Brechungsindex eines Materials basiert. Bei der Verwendung von Partikelmischungen ist diese Berechnung nicht absolut anwendbar, zeigt aber, wie bereits in der Ink Zerkleinerungskurve (Abbildung 32) dargestellt, weiterhin relative Veränderungen bei Zerkleinerung.

Die so hergestellten DoE Designs wurden nach der Ink Mischung über einen zuvor festgelegten Prozess beschichtet und getrocknet. Die aus diesen Beschichtungen resultierenden ACDs wurden auf ihre Beladung, ihre Oberflächenrauheit und ihre BET-Oberfläche untersucht. Die Messung der Beladung dient der Kontrolle der Rezepturen und zusätzlich als Parameter zur Bewertung der Homogenität der Schichten. Die jeweiligen Beladungen in Abbildung 45 zeigen für alle Designs ein Fenster zwischen 50 – 60 µg/cm² und dem jeweiligen Verhältnis der eingesetzten Katalysatoren. Die gezeigten Beladungen stellen jeweils den Durchschnitt über den gesamten Beschichtungsprozess dar. Die Beladungsmessung erfolgte dabei während dem Beschichtungsprozess abwechselnd an den Rändern und in der Mitte der Elektrode in einem Längenabstand von etwa 30 cm. Damit wurden die ermittelten Durchschnitte und Standardabweichungen für die Beladung aus 70 - 100 Einzelmessungen gebildet. Die gezeigten Beladungen zeigen für DOE #3 eine reduzierte Iridium-Beladung, welche möglicherweise durch die unvollständige Homogenisierung im Mischprozess begründet ist. Abgesehen davon zeigen die übrigen DoE Proben eine Beladung von jeweils 54,3 ± 2,9 µg/cm² Platin und 54,3 ± 2,5 µg/cm² Iridium. Der Herstellungsprozess der Elektroden wird daher als homogen betrachtet.

Tabelle 7: DoE mit jeweiligen Mischzeiten und resultierendem Ink Dv(90).

Design	I/C [-]	HOR Ziel-Dv(90) [µm]	OER Ziel-Dv(90) [µm]	HOR-Mischzeit [min]	OER Mischzeit [min]	Ink Dv(90) [µm]
DOE #1	0,9	1	5	213	54	1,4
DOE #2	1,1	5	1	2	437	38,1
DOE #3	1,1	3	3	10	105	6,1
DOE #4	0,7	5	5	3	75	21,0
DOE #5	1,1	1	5	213	75	1,4
DOE #6	1,1	5	5	2	75	22,0
DOE #7	0,7	5	1	3	417	23,7
DOE #8	0,7	1	5	213	54	1,4
DOE #9	0,7	5	3	3	129	18,3
DOE #10	0,7	3	5	25	54	3,2
DOE #11	0,9	5	5	2	54	16,9
DOE #12	0,9	3	1	10	437	5,2
DOE #13	0,7	1	1	226	417	1,1
DOE #14	1,1	1	1	213	437	1,1
DOE #15	0,9	1	3	213	105	1,3

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

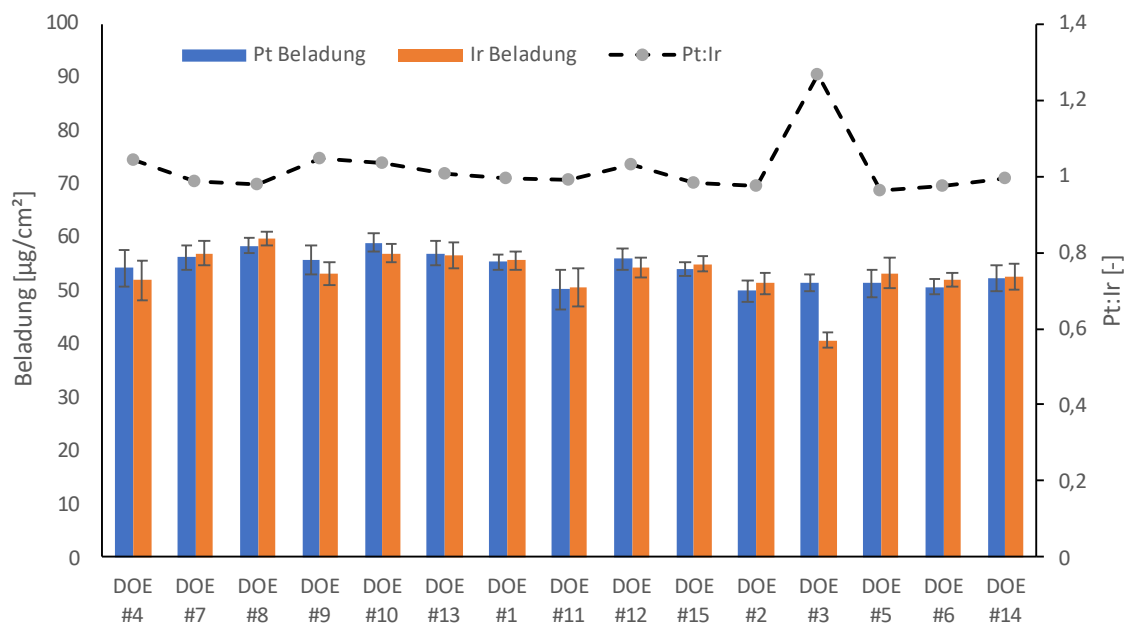


Abbildung 45: Übersicht Edelmetallbeladungen der jeweiligen DoE-Designs und deren Verhältnis. Die Beladungswerte wurden während dem Beschichtungsprozess abwechselnd über XRF-Messungen in der Mitte und am Rand der Elektrode ermittelt. Die dargestellten Mittelwerte wurden in Abhängigkeit zur Beschichtungsdauer über 70 – 100 Messwerte ermittelt. Abgesehen von der Probe DOE #3 konnte für alle DoE-Proben ein Pt:Ir-Verhältnis von $1 \pm 0,05$ erreicht werden. Die Probe der DOE #3 wird hier im Rahmen der Vollständigkeit gezeigt, konnte jedoch im nächsten Prozessschritt der CCM-Herstellung nicht verarbeitet werden und wird daher nicht weiter betrachtet.

Wie zuvor in Kapitel 5 beschrieben wird der $Dv(90)$ zur Rauheit der Elektrode korreliert. Die in Abbildung 37 dargestellte Gegenüberstellung beider Messwerte zeigt wie zuvor eine Zunahme der Elektrodenrauheit mit Zunahme des Ink $Dv(90)$. Die Zunahme der Rauheit scheint hier einem logarithmischen Verhalten zu folgen. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung, da kleine $Dv(90)$ -Werte eine homogenere Partikelgrößenverteilung aufweisen. Interessanterweise liefern die Ink mit kurzen HOR-Mischzeiten hier die größten Rauheiten. Die durch Extrapolation der Zerkleinerungskurven (Abbildung 30) ermittelten Mischzeit könnten dabei eine mögliche Fehlerquelle darstellen, da HOR-Mischzeiten zwischen 3 - 10 min eventuell nicht zur homogenen Zerkleinerung aller Partikel ausreichen. Alternativ ist der volumengewichtete $Dv(90)$ -Wert sensitiv gegenüber dem Partikelvolumen in der Probe. Da der HOR-Katalysator eine deutlich geringere Dichte gegenüber dem OER-Katalysator aufweist (HOR: $\sim 3,5 \text{ g/cm}^3$, OER: $\sim 10 \text{ g/cm}^3$), muss in der Ink Rezeptur ein größeres Volumen an HOR-Katalysator eingesetzt werden. Daher könnte die Messung durch die erhöhte Anzahl an HOR-Partikeln die Partikelgrößenmessung beeinflussen. Die Korrelation von $Dv(90)$ und Mittenrauheit ist zudem durch die Menge an eingesetztem Ionomer und damit vom I/C abhängig, da dieser als Füllmaterial zwischen den Partikeln die Oberfläche glättet. Dieses Verhalten wird durch die Bereinigung der Daten verdeutlicht, wenn die Proben mit I/C = 0,7 dargestellt werden. Die in Abbildung 46 b) gezeigte logarithmische Korrelation des $Dv(90)$ zur Mittenrauheit erhöht sich hier deutlich von $R^2 = 0,882$ zu $R^2 = 0,924$ und zeigt den Einfluss der Prozessierung auf die Oberfläche der Elektrode.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

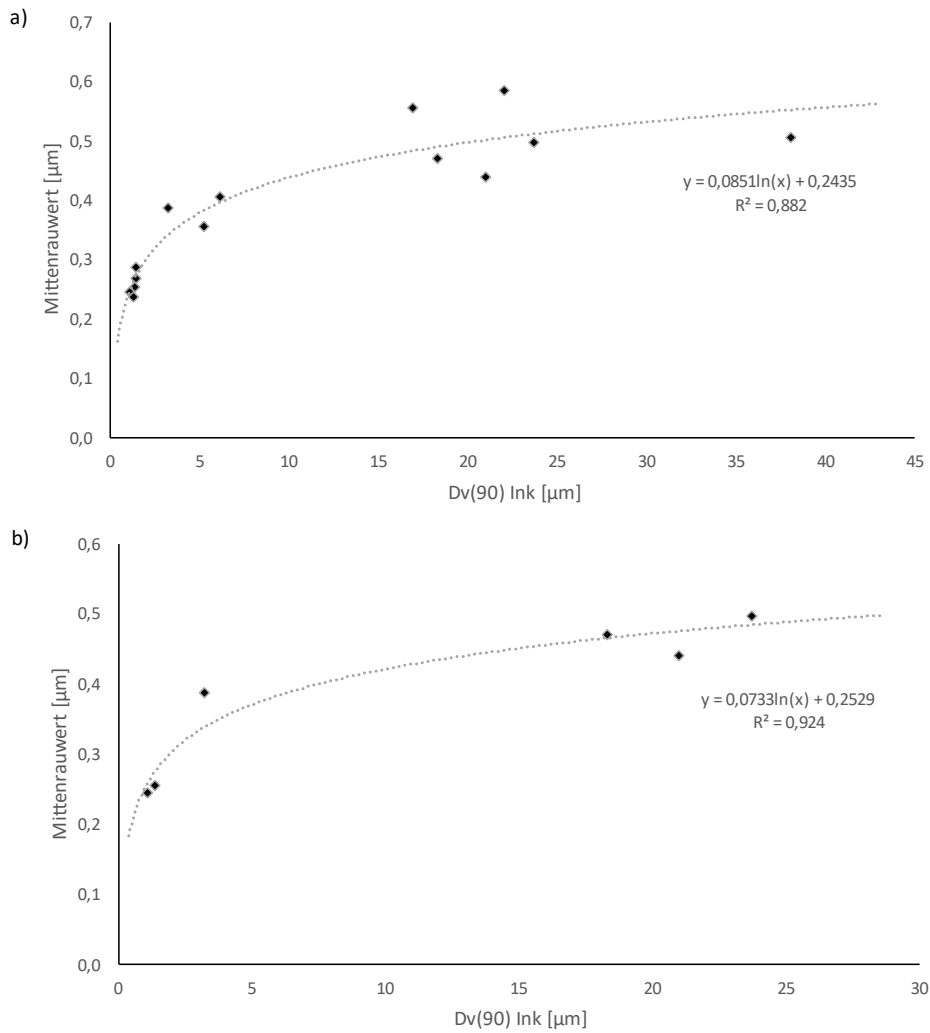


Abbildung 46: Veränderung der Elektrodenrauheit a) aller DoE-Proben und b) DoE-Proben mit $I/C = 0,7$ in Bezug auf den Ink $Dv(90)$. Vergleicht man das Bestimmtheitsmaß der logarithmischen Korrelation, lässt sich der Prozesseinfluss auf die Struktur der Elektrodenoberfläche verdeutlichen.

Zusätzlich zur äußeren Oberfläche der beschichteten Elektrode, soll über BET-Messungen der Einfluss der Prozessierung und der Ink-Rezeptur auf die innere Oberfläche untersucht werden. In Abbildung 47 ist die BET-Oberfläche gegen den $Dv(90)$ und die Elektrodenrauheit aufgetragen.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

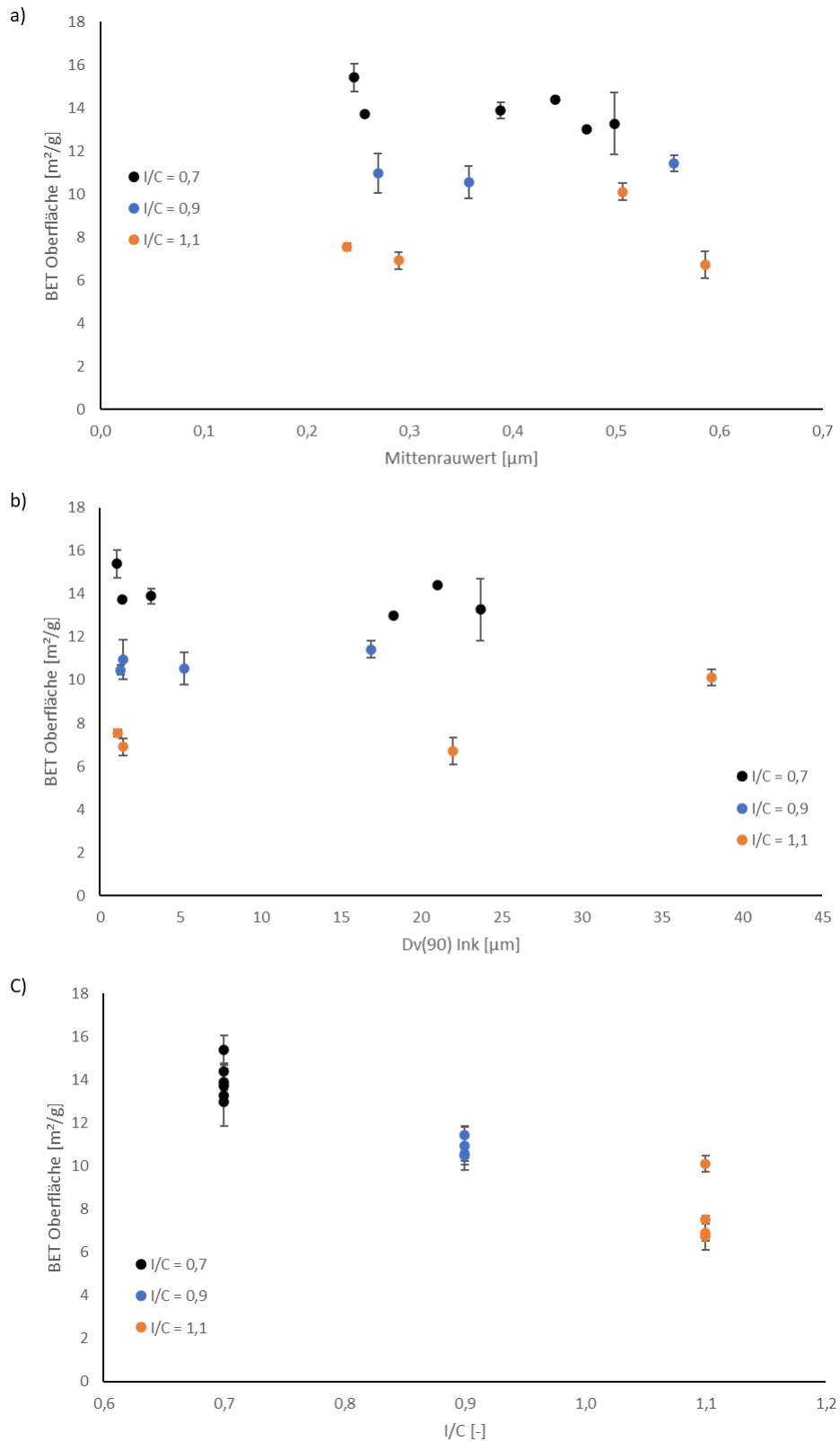


Abbildung 47: BET-Oberfläche gegen a) den Mittenrauwert, b) den Dv(90) und c) dem I/C. Im Gegensatz zur Elektrodenoberfläche zeigt die innere Oberfläche der hergestellten Elektroden keine Prozessabhängigkeit und kann daher wohl auch nicht gezielt gesteuert werden. Die Abhängigkeit der BET-Oberfläche zum I/C ist deutlich erkennbar und wie zu erwarten, umgekehrt proportional. Durch erhöhte Zugabe von Ionomer wirkt dieses als Füllmaterial zwischen Poren und reduziert damit die innere Oberfläche der Elektrode.

Entgegen der Erwartung zeigt die BET-Oberfläche weder zum $Dv(90)$, noch zur Elektrodenrauheit eine Abhängigkeit. Auch nach Bereinigung um den I/C lässt sich kein direkter Zusammenhang feststellen. Durch die Abbildung 48 gezeigten Isothermen der eingesetzten Katalysatorpulver lässt sich annehmen, dass diese wenig, bis keine inneren Poren besitzen. Diese wären durch den gewählten Mischprozess nicht beeinflussbar und könnten die Unabhängigkeit von Mischprozess und Elektroden-BET erklären.

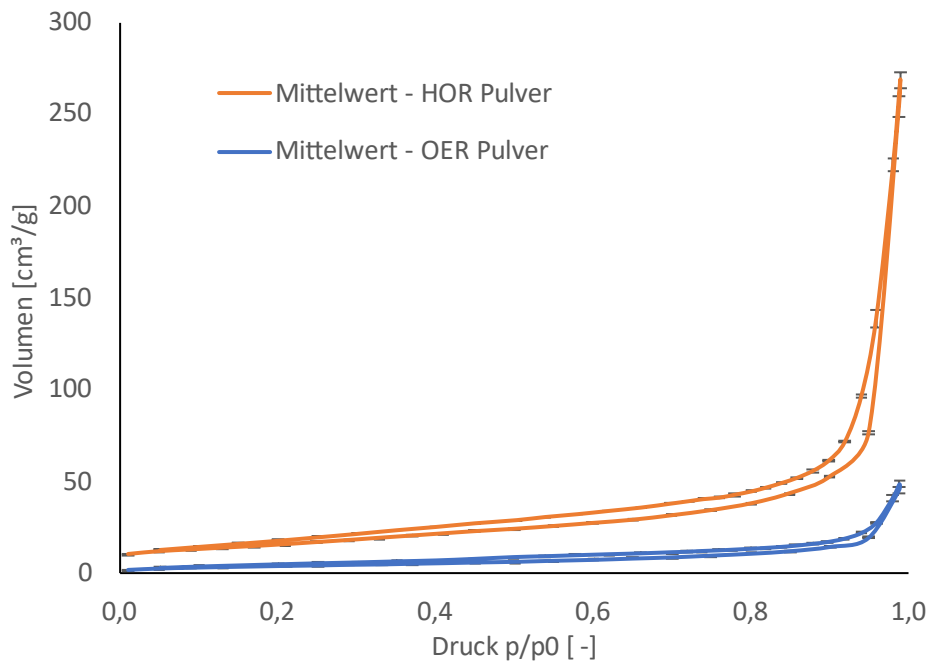


Abbildung 48: Vergleich der Isothermen der eingesetzten Katalysatormaterialien. Beide Materialien zeigen Isothermen, welche in die Kategorie des Typ II eingeordnet werden. Damit besitzen weder HOR-, noch OER-Katalysator einen signifikante Anteil von Mikro- und Mesoporen. Abgesehen davon kann dem HOR-Katalysator jedoch eine deutlich höhere Oberfläche zugeordnet werden, wobei diese durch das Trägermaterial (Kohlenstoff) begründet ist.

Es kann hier also vermutet werden, dass die Ausbildung der inneren Elektrodenoberfläche daher nicht gezielt durch den Mischprozess gesteuert werden kann. Da die Gestaltung der Elektrodenporosität durch chaotische Prozesse während der Schichttrocknung beeinflusst wird, wird durch Erhöhung der Partikeloberfläche nicht direkt mehr innere Oberfläche generiert. Es besteht jedoch ein erkennbarer Zusammenhang zwischen BET-Oberfläche und I/C. Durch die Zunahme an initial verfügbarem Ionomer wird der Bedeckungsgrad der Partikeloberfläche erhöht. Es wäre anzunehmen, dass die Zerkleinerung von Partikeln eine Erhöhung der BET-Oberfläche mit sich führt. Ein solches Verhalten ist jedoch in der Anwesenheit von Ionomer nicht zu beobachten. Die Ursache für dieses Phänomen könnte durch die Geschwindigkeit der Anbindung zwischen Ionomer und Partikel, oder durch mangelnde Dynamik der Partikelumhüllung während des Mischprozesses erklärt werden [182]. Bei einer dauerhaften Anhaftung des Ionomers an die Partikeloberfläche würde sich durch Partikelbruch generierte Oberfläche wieder durch Anhaftung an die Ionomerschicht eliminieren. Ein solches Verhalten ist schematisch in Abbildung 50 dargestellt, welche zur Anschaulichkeit Würfel als Partikelgeometrie verwendet. Erst bei der Ausbildung einer gewissen Porenstruktur durch den Einsatz großer Partikel müsste sich eine Veränderung der inneren Oberfläche zeigen. Die Poren müssten dabei jedoch deutlich größer als die Ionomerschicht sein. Zur Untersuchung der Porengrößen werden die in Abbildung 49 dargestellten Isothermen der Physisorption herangezogen. Die DoE Proben wurden wieder zur

Anschaulichkeit nach ihren I/Cs klassifiziert. Es zeigt sich für alle in dieser Arbeit verwendete Proben eine Isotherme des Typ II, was eine Analyse der Porengrößenverteilung nicht ermöglicht. Daher konnte die Veränderung der Makroporen nicht über die in dieser Arbeit angewandten Methoden nachgewiesen werden.

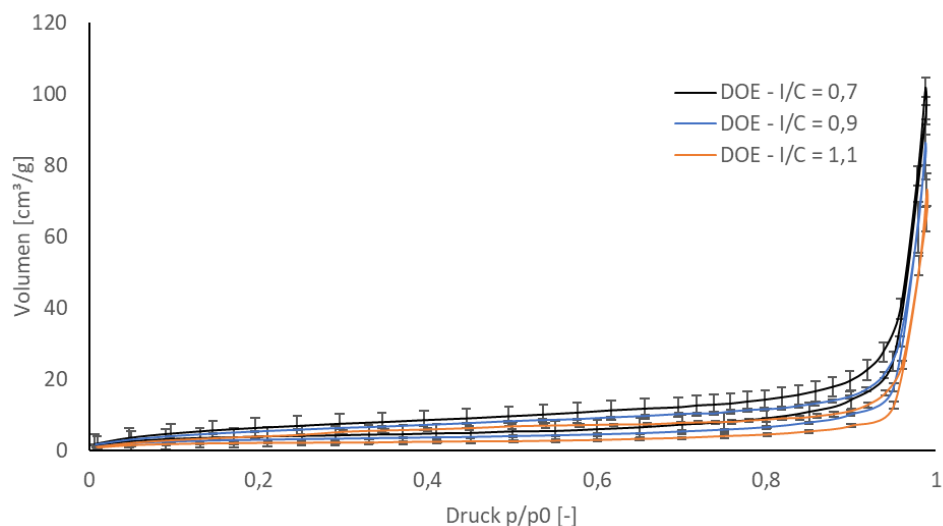


Abbildung 49: Dargestellt sind die gemittelten Isothermen der nach I/C kategorisierten DoE-Proben. Die Bestimmung der jeweiligen Isothermen einer DoE-Probe wurden über Wiederholungsmessungen geprüft. Eine umgekehrt proportionale Zunahme der inneren Elektrodenoberfläche kann anhand der Darstellung angenommen werden und bestätigt die Hypothese der Befüllung der Poren mit zunehmendem Bedeckungsgrad durch das Ionomer.

Abschließend wird geschlussfolgert, dass die Strukturierung der Elektrodenoberfläche direkt durch den Mischprozess gesteuert werden kann und daher auch einen indirekten Einfluss auf die innere Oberfläche haben sollte. Zudem konnten die im Fokus dieser Arbeit stehenden Makroporen nicht ausreichend charakterisiert werden und müssen daher ebenfalls über den Einsatz der BET-Oberfläche korreliert werden.

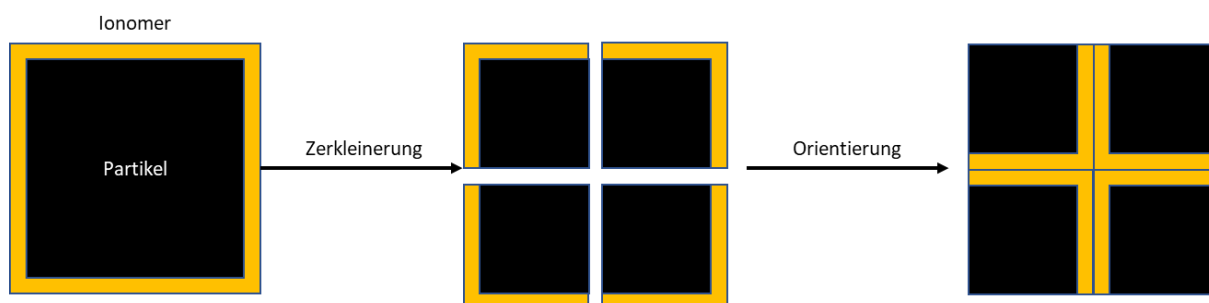


Abbildung 50: Schematische Darstellung der Oberflächenveränderung bei Partikelbruch als Modell zur Erklärung mangelnder Oberflächenzunahme bei Partikelbruch.

6.2 Einfluss der Elektrodeneigenschaften auf die Zelleistung

Die Verarbeitung der DoE Designs #2, #3 und #6 zu CCMs war durch das in dieser Arbeit gewählte Rolle-zu-Rolle Verfahren mit seinen festgelegten Prozessparametern nicht möglich. Da ein fehlerfreier Abzug der ACD-Trägerfolie von der Adhäsionskraft zwischen Elektrode und Trägerfolie abhängt, wird vermutet, dass die DoE Designs mit hohen I/C Werten in Kombination mit großen Partikeln diesen Prozess erschweren. Die Anpassung der Prozesseinstellungen bei der Herstellung der CCM kann einen solchen Effekt zwar ausgleichen, hat aber direkten Einfluss auf die Zelleistung und wurde daher in dieser Arbeit nicht verfolgt. In Abbildung 51 sind die NOC- und WUP-Leistungskennlinien der zwölf elektrochemisch getesteten Designs aufgezeigt. Die NOC-Kennlinie zeigt für die getesteten Designs einen vergleichbaren Verlauf, wobei DOE #14 eine signifikante Abweichung nach unten aufweist. Die höhere Betriebstemperatur des NOC-Betriebs (68 °C) ermöglicht hier keine Korrelation der Zellpotentiale zu den jeweils gewählten Mischparameter, oder zum I/C. Im WUP-Betrieb zeigt sich jedoch eine deutliche Unterscheidbarkeit der Proben durch den eventuell erschwerten Massentransport bei hoher Luftfeuchtigkeit und niedriger Temperatur (40 °C). Die im kinetischen Bereich (bis ca. 0,1 A/cm²) betriebenen Proben gleichen sich in ihrer Zellspannung. Diese wird jedoch durch den Betrieb bei hohen Strömen (0,1 - 2,4 A/cm²) und den damit erschwerten Abtrag von Produktwasser aus den Poren der Elektroden aufgefächert und zeigt den Einfluss der unterschiedlichen Designs. Vor allem bei den Designs DOE #5 und DOE #14 zeigt sich eine stark reduzierte Zelleistung, welche jeweils dem hohen I/C und der durch kleine Partikel reduzierten Porosität zugeordnet wird. Im direkten Vergleich zueinander, zeigt DOE #5 jedoch eine deutlich gesteigerte Aktivität im Massentransportbereich. Bei gleichem I/C kann hier der direkte Einfluss der Prozessierung gezeigt werden, wobei die erwartete Erhöhung der Porosität vorteilhaft für die Aktivität bei hohen Stromdichten ist. Eine globale Korrelation der jeweils erreichten Zellspannungen bei hohen Stromdichten zu einem der Ink- oder Elektrodeneigenschaften ließ sich hier nicht aufzeigen und wird in einem späteren Abschnitt über die statistische Bewertung des DoE Versuchsplans näher untersucht.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

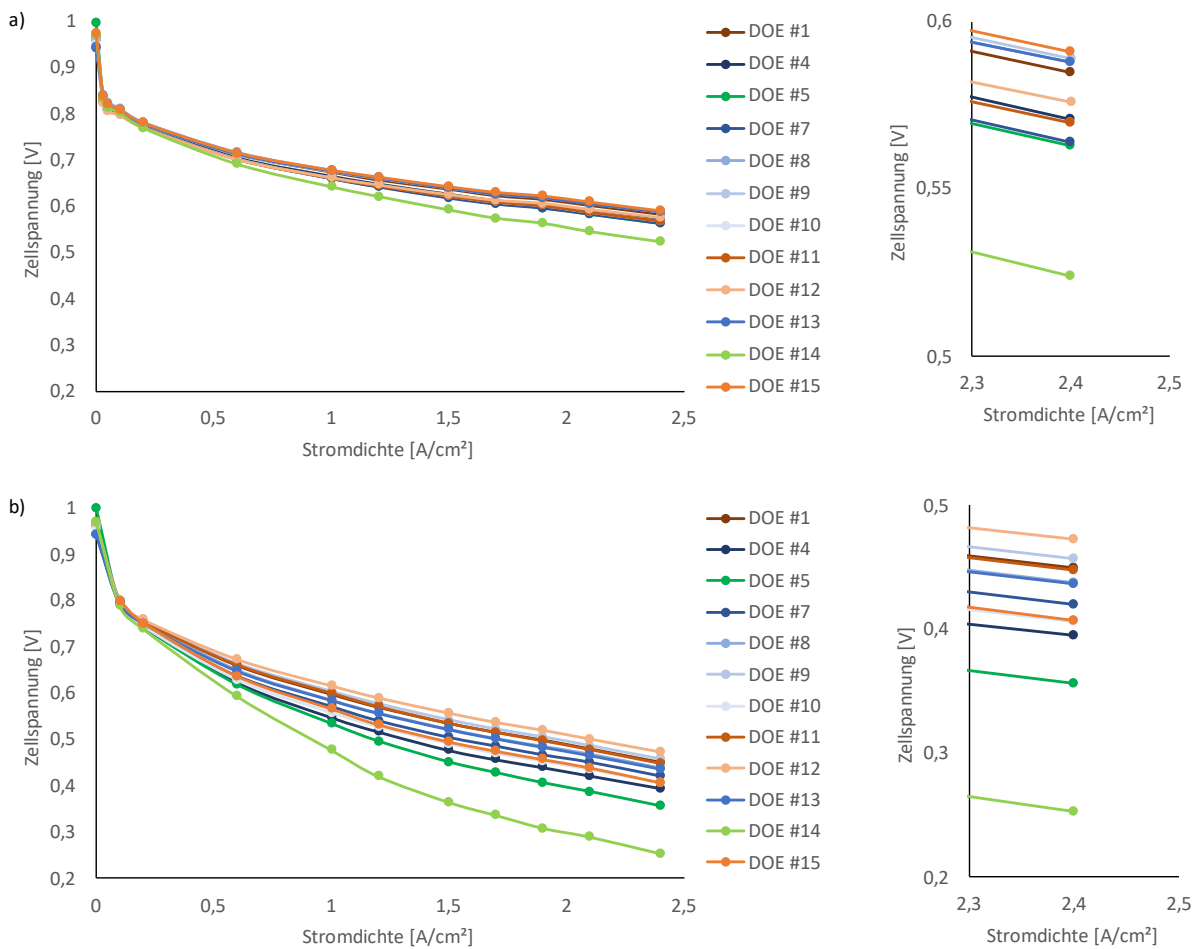


Abbildung 51: Leistungskennlinien der konditionierten Einzelzellen im a) Betriebszustand NOC und b) Betriebszustand WUP mit jeweiliger Vergrößerung des Bereiches bei 2,4 A/cm². Die verstärkte Auffächerung der Leistungskennlinien im WUP Betrieb weist auf einen erhöhten Massentransportverlust hin, welcher verstärkt dem erhöhten I/C zuzusprechen ist. Zu beachten ist der hohe Leistungsverlust der DoE-Probe mit I/C = 1,1 (DOE #5 und DOE #14), wobei die Zellspannungsverluste niedrigerer I/Cs keiner Ordnung folgen. Außerdem ist die Auffächerung der DoE-Proben mit weniger Ionomeranteil jedoch weniger ausgeprägt und korreliert nicht zu den genutzten Prozesseinstellungen.

6.3 Einfluss DoE Designs auf die Extended Reversal Laufzeit

Zur Bewertung der Extended Reversal-Toleranz wurden die zu CCM verarbeiteten DoE Proben vorkonditioniert und anschließend ohne Wasserstoffversorgung bei einer Last von 0,2 A/cm² betrieben. Dieser Betrieb wird dabei so lange aufrechterhalten, bis ein Zellpotential von - 1,5 V erreicht wird. Dabei ist die Maximierung der Laufzeit wünschenswert, da diese als Maß für die Widerstandsfähigkeit der Anode betrachtet wird (Reversal-Toleranz). Für die Evaluierung der Reversal-Toleranz wurden jeweils zwei Proben jedes DoE Designs im Extended Reversal Test untersucht. In Abbildung 52 sind die Potentialverläufe von DoE Proben jeweils eines I/C (0,7 - 0,9 - 1,1) aufgetragen. Die Proben der DOE #1 und DOE #10 zeigen hier die zwei charakteristischen Plateaus, welche von *Chen et al.* als Wasserelektrolyseplateau und nachfolgender Kohlenstoffkorrosion beschrieben werden

[133]. Diese Aufteilung tritt jedoch bei DOE #14 nicht deutlich auf. Die geringere Potentiallage der DOE #14 könnte hier die Kohlenstoffkorrosion durch reduzierte Elektrolyseaktivität begünstigen und damit die Zelldegradation beschleunigen. Weiterhin verhalten sich die beiden Proben der DOE #14 stark unterschiedlich. Diese Streuung der Elektrolysezeit könnte auf eine sehr kompakte Elektrodenstrukturierung durch den hohen Ionomergehalt ($I/C = 1,1$) in Kombination mit kleinen Partikeln zurückzuführen sein. Die so verstärkte Korrosion kann daher im Anschluss an die Elektrolysereaktion nicht länger die Stromlast liefern und führt zu einem unverzüglichen Potentialanstieg auf der Anodenseite. Zudem besteht die Annahme, dass die zunehmende Korrosion des HOR-Trägermaterials die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode beeinflussen kann.

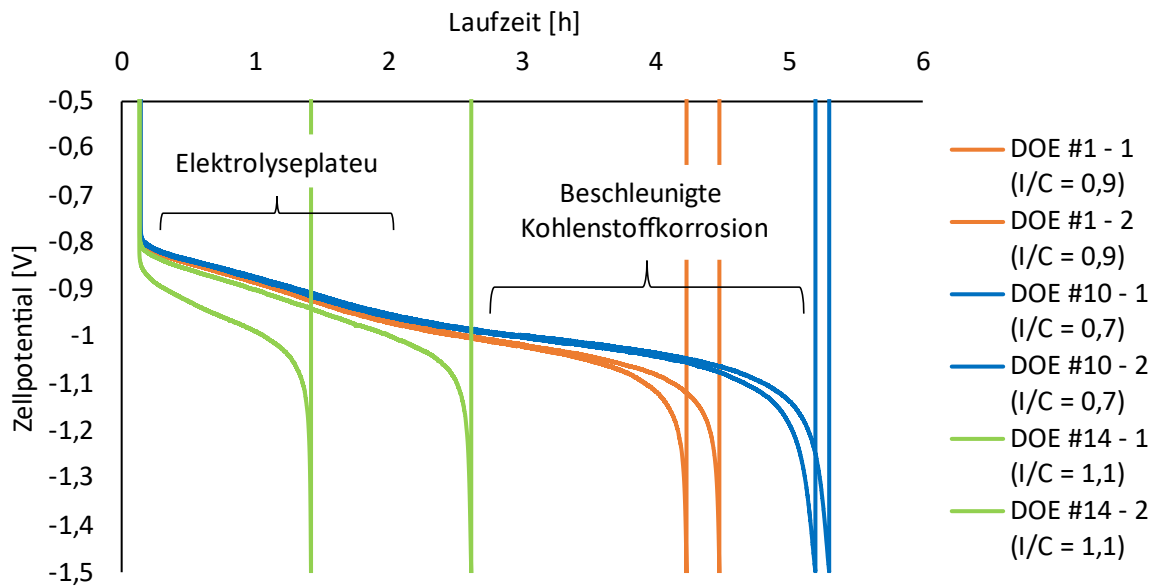


Abbildung 52: Exemplarischer Verlauf der ER-Messung für DoE Designs jeweils eines I/C. Die in der Grafik eingezeichneten Klammern sollen für DOE #10 die beiden dominanten Effekte während des Extended Reversal Tests (Elektrolyse und Kohlenstoffkorrosion) veranschaulichen. Anzumerken ist hier die weite Auffächerung der Reversal Laufzeit bei DOE #14, welche vermutlich durch Inhomogenitäten in der Elektrodenbeschaffenheit verursacht wurde.

Die von *Cai et al.* beschriebene Zunahme der Kontaktwiderstände konnte auch bei den getesteten DoE Proben beobachtet werden und ist in Abbildung 53 dargestellt. Danach nimmt der Zellwiderstand über die Dauer des Extended Reversal Test langsam zu und steigt synchron zum Ende des Tests rapide an. Diese Zunahme des elektrischen Widerstandes unterstützt daher die Annahme, dass der Abbruch des ER-Tests durch Kohlenstoffkorrosion bewirkt wird. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass diese Zunahme des Zellwiderstandes unabhängig von der Deaktivierung des OER-Katalysators ist und teilweise durch Befeuchtung der Zelle wieder kompensiert werden kann. Die durch Befeuchtung der Zelle hervorgerufene Quellung der Membran und der Ionomerschicht auf den Katalysatorpartikeln ermöglicht dabei die erneute Kontaktierung und verbessert die Leitfähigkeit der Zelle [183]. Da mit dem Abschluss des ER-Tests eine nahezu vollständige Degradation der Zelle angenommen wird, wurden in dieser Arbeit keine elektrochemischen Anschlussuntersuchungen durchgeführt.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

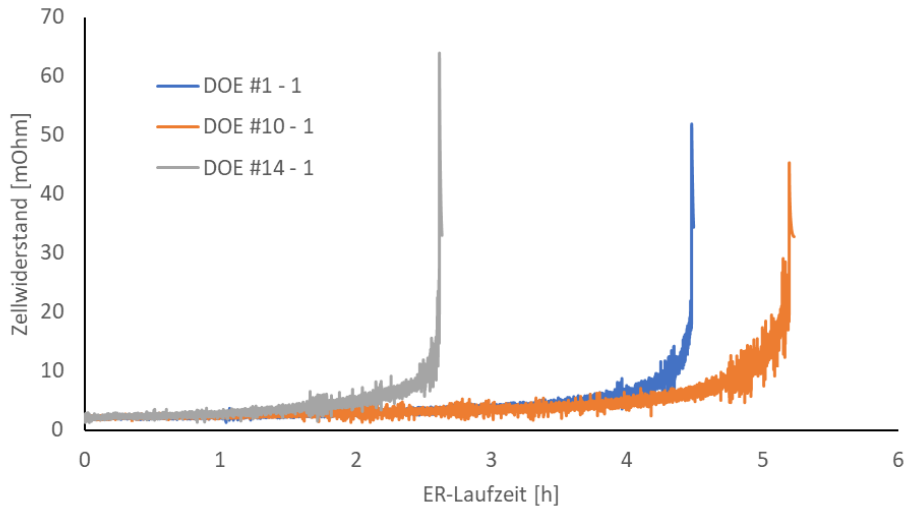


Abbildung 53: Verlauf der Zellwiderstände für DoE Designs jeweils eines I/C. Es wird angenommen, dass die rapide Zunahme des Widerstandes gegen Ende des Extended Reversal Tests auf den durch Kohlenstoffkorrosion verursachten Kontaktverlust zurückzuführen ist [183].

Die in Abbildung 54 dargestellten Laufzeiten der unterschiedlichen DoE Proben zeigen eine breite Streuung innerhalb des jeweiligen I/C. Dabei deutet die Verteilung darauf hin, dass eine Erhöhung des I/C umgekehrt proportional zur ER-Laufzeit ist. Der Einfluss der eingesetzten Menge an Ionomer in der Elektrodenschicht auf die ER-Laufzeit wurde in verschiedenen Arbeiten nachgewiesen [132, 184].

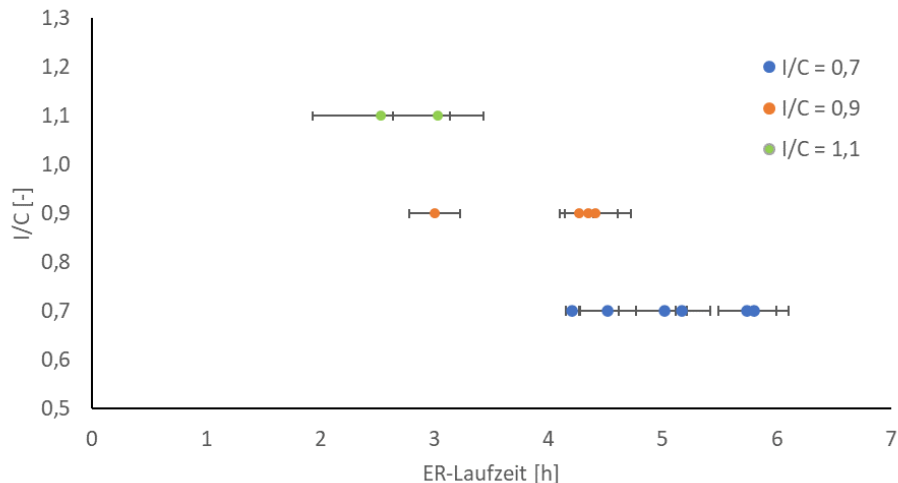


Abbildung 54: ER-Laufzeiten und Standardabweichungen der nach I/C geordneten DoE Proben. Die Korrelation der Elektrolysefähigkeit zur eingesetzten Menge an Ionomer bestätigt Aussagen anderer Arbeitsgruppen [132, 184]. Eine zusätzliche Abhängigkeit zur Ink-Prozessierung lässt sich innerhalb eines festgelegten I/C unter Berücksichtigung der Streuungen vermuten.

Es sind jedoch für Reversal tolerante Anoden keine Arbeiten bekannt, die den Einfluss der Prozessierung berücksichtigen. Daher sollen die In situ Ergebnisse des ER-Tests zu den Ex situ Ergebnissen der Elektroden korreliert werden. Abgesehen von den beiden DoE Designs mit $I/C = 1,1$ zeigen die Proben hier eine klare Unterscheidbarkeit bei gleicher Rezeptur. Bei den Rezepturen mit $I/C = 0,7$ und $I/C = 0,9$ liegen die Standardabweichungen für alle Proben unter 10 %. Je nach Prozessierung weichen die ER-Laufzeiten jedoch um bis zu 50 % ab. Es wird daher vermutet, dass die Elektrodenstruktur einen direkten Einfluss auf die ER-Laufzeit hat. Stellt man die BET-Oberfläche dem eingesetzten I/C gegenüber (Abbildung 55), lässt sich ein klarer Zusammenhang zwischen den beiden Parametern erkennen, welcher dem Zusammenhang in Abbildung 54 ähnelt. Dieser Zusammenhang lässt sich zudem auch innerhalb eines I/C darstellen. In Abbildung 56 ist die BET-Oberfläche von DoE Proben bei einem $I/C = 0,7$ der ER-Laufzeit gegenübergestellt. Auch hier lässt sich die Wechselwirkung der BET-Oberfläche zur ER-Laufzeit feststellen. Eine Korrelation der durch den Mischprozess gesteuerten Partikelgrößenverteilung zur resultierenden Elektrodenstruktur ist daher denkbar. Da die Gestaltung der Elektrodenstruktur bei einem festgelegtem Beschichtungsprozess jedoch durch einzelne Ink-Parameter und deren Wechselwirkung beeinflusst werden kann, soll die ausstehende statistische Auswertung die Relevanz der Parameter prüfen.

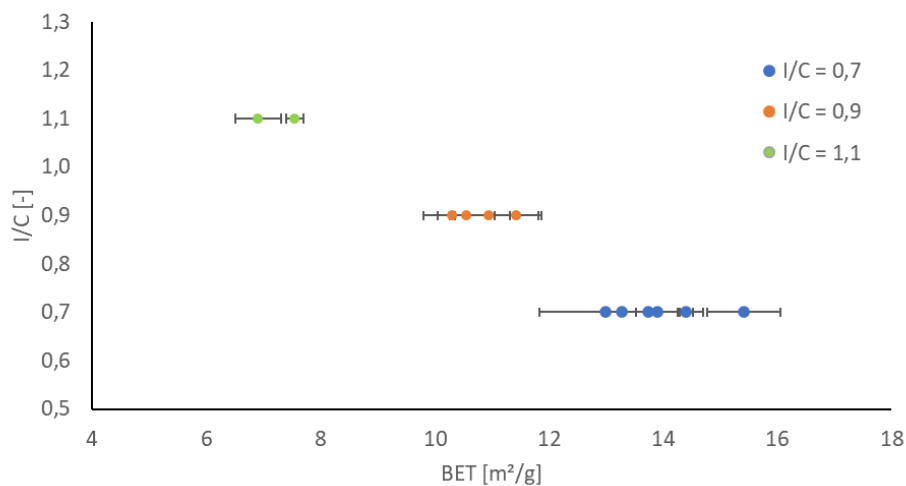


Abbildung 55: Dargestellt ist der Einfluss des I/C auf die BET-Oberfläche. Neben dem umgekehrt proportionalem Verhältnis zwischen I/C und BET-Oberfläche lässt sich innerhalb eines I/C eine prozessabhängige Streuung des BET-Wertes vermuten. Die Ermittlung der Standardabweichungen wurde über Wiederholungsmessungen der jeweiligen DoE-Proben erreicht.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

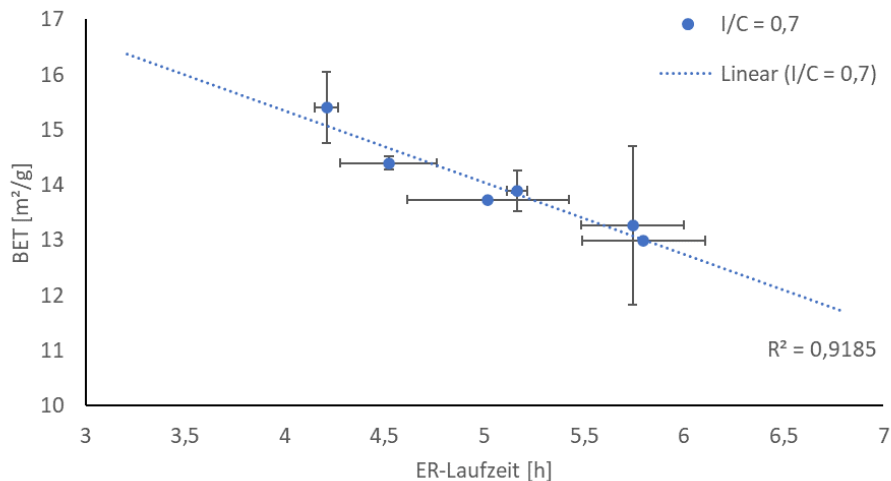


Abbildung 56: Dargestellt ist die Wechselwirkung der BET-Oberfläche zur ER-Laufzeit für DoE-Proben mit $I/C = 0,7$. Es kann angenommen werden, dass die umgekehrt proportionale Beziehung hier durch die Unterschiede in der Prozessierung verursacht werden. Dabei führen größere Partikel zu größeren Poren, welche die Abtragung von Produktgasen während der Elektrolyse vereinfachen können.

6.4 Einfluss DoE Designs auf den Pulsed Reversal Verlauf

Da der Extended Reversal Test die absolute Reversal-Toleranz der CCM bewertet, ohne den Zusammenhang zur Zelleistung im H₂/Luft-Betrieb zu ziehen, soll über den Pulsed Reversal Test diese Lücke geschlossen werden. Dafür wird abwechselnd die Zelle bei zwei Stromstärken (0,2 und 0,65 A/cm²) ohne Wasserstoffversorgung betrieben, um die Elektrolyse zu erzwingen. Anschließend wird die Wasserstoffversorgung wieder zugeschaltet und die Zelle wird wieder bei 0,65 A/cm² betrieben. Im Pulsed Reversal Test bildet die Abfolge aus Reversal-Bedingung und Normalbetrieb einen Zyklus. Über den zeitlichen Verlauf von maximal 1000 Zyklen wird somit gleichzeitig das Zellpotential während Reversal-Bedingungen und dem Normalbetrieb aufgenommen, um die Degradation der Zelle zu bewerten. Alle in dieser Arbeit zu CCMs verarbeiteten Proben wurden aufgrund der langen Messdauer einmal im Pulsed Reversal getestet. Daher sind die Angabe und die Berücksichtigung von Standardabweichungen nicht möglich.

In Abbildung 57 sind die Potentialverläufe der DOE #10 für die beiden Reversal-Bedingungen und den Normalbetrieb aufgezeichnet. Es lässt sich hier erkennen, dass eine Abnahme des Zellpotentials im Normalbetrieb über den Verlauf von 1000 Zyklen stattfindet (- 116 mV). Die Zellpotentiale im Reversal-Betrieb verlaufen jedoch im Durchschnitt stabil und zeigen keinen Trend zum Verlust der OER-Aktivität (± 32 mV). Des Weiteren wurden über den Verlauf des PR-Tests bei 270 und 620 Zyklen vollständige Leistungskennlinien aufgenommen, die einen kurzen Anstieg der Zellpotentiale im Normalbetrieb verursachen. Diese Reaktivierung der Zelleistung wurde an anderen Stellen ausführlich untersucht und kann auch durch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt werden [183]. Die Aufnahme von kurzen Leistungskennlinien nach jeweils 250 Zyklen weist keine solche Reaktivierung der Zelle auf. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass keine der DoE-Proben im PR-Test das Abbruchkriterium im Reversal-Betrieb (- 1,5 V) erreicht hat und der Test immer durch Limitierungen im Normalbetrieb beendet

wurde. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die HOR-Reaktion dem von der Zelle gefordertem Stromfluss nicht folgen kann. Mögliche Ursachen hierfür sind der Verlust von elektrochemisch aktiver Oberfläche (Platin), oder die Limitierung des Massentransportes und der elektrischen Leitfähigkeit durch den Kollaps der Elektrodenschicht.

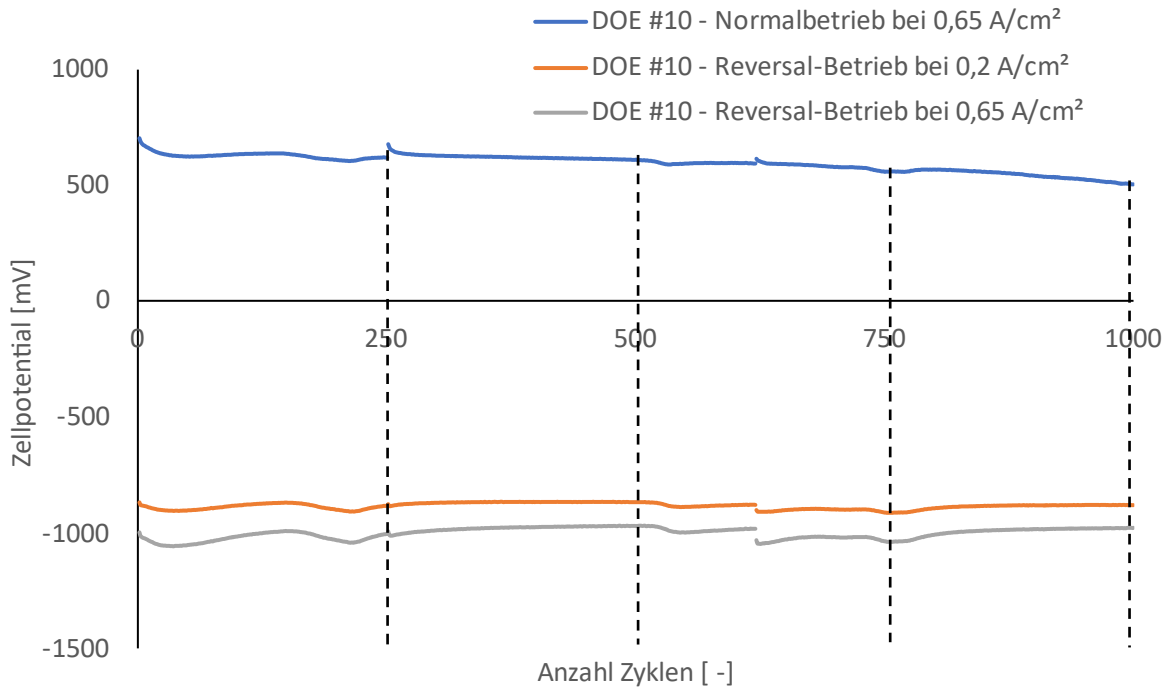


Abbildung 57: Dargestellt sind die Potentialverläufe für den Normal- und Reversal-Betrieb der DOE #10 im Pulsed Reversal Test bis 1000 Zyklen. Die gestrichelten Linien markieren den Zeitpunkt, an dem kurze Leistungskennlinien aufgenommen werden, um die Degradation der Zellspannung zu verfolgen. Weiterhin wird die Abnahme der Zellspannung im Normalbetrieb der stetigen Kohlenstoffkorrosion zugeschrieben. Eine konstante Zunahme der Zellspannungen bei den genutzten Stromdichten des Reversal-Betriebs konnte nicht beobachtet werden und lässt damit auf die Stabilität des Iridium-Katalysators schließen.

Zur Bewertung der Zelleistung werden wie beschrieben, das Zellpotential im Normalbetrieb bei $0,65 \text{ A/cm}^2$ und die kurzen Leistungskennlinien zwischen $0,1 - 2,1 \text{ A/cm}^2$ verwendet. Diese unterscheiden sich vor allem in der Betriebstemperatur, wobei jeweils $30 \text{ }^\circ\text{C}$ im PR-Test und $68 \text{ }^\circ\text{C}$ bei den Kennlinien eingesetzt werden. Abbildung 58 vergleicht das Zellpotential im Normalbetrieb des PR-Tests mit den erreichten Zellpotentialen der Leistungskennlinie. Es lässt sich erkennen, dass das Zellpotential unter Wasserstoff auf der Anodenseite während des PR-Test über den Verlauf der Zyklen deutlich abnimmt. Die Ursache dafür lässt sich in Analogie zu den ER-Ergebnissen Kapitel 6.3, in der zunehmenden Kohlenstoffkorrosion der Anodenelektrode vermuten. Diese Annahme wird durch die Auftragung der Kennlinien verdeutlicht. Dort ist die klare Ausbildung von Massentransportverlusten bei höheren Stromdichten sichtbar. Wie am Beispiel der DOE Probe #10 in Abbildung 57 zu erkennen, hat die Zelle zwar die 1000 Zyklen im PR-Test durchlaufen, kann jedoch im Anschluss den $2,1 \text{ A/cm}^2$ Punkt der Kennlinie nicht mehr erreichen. Es wird daher angenommen, dass die zunehmende Korrosion der Anodenelektrode zum Kollaps der Schicht führt und so den Zugang von Wasserstoff und den Austrag von Wasser aus Poren limitiert [140].

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

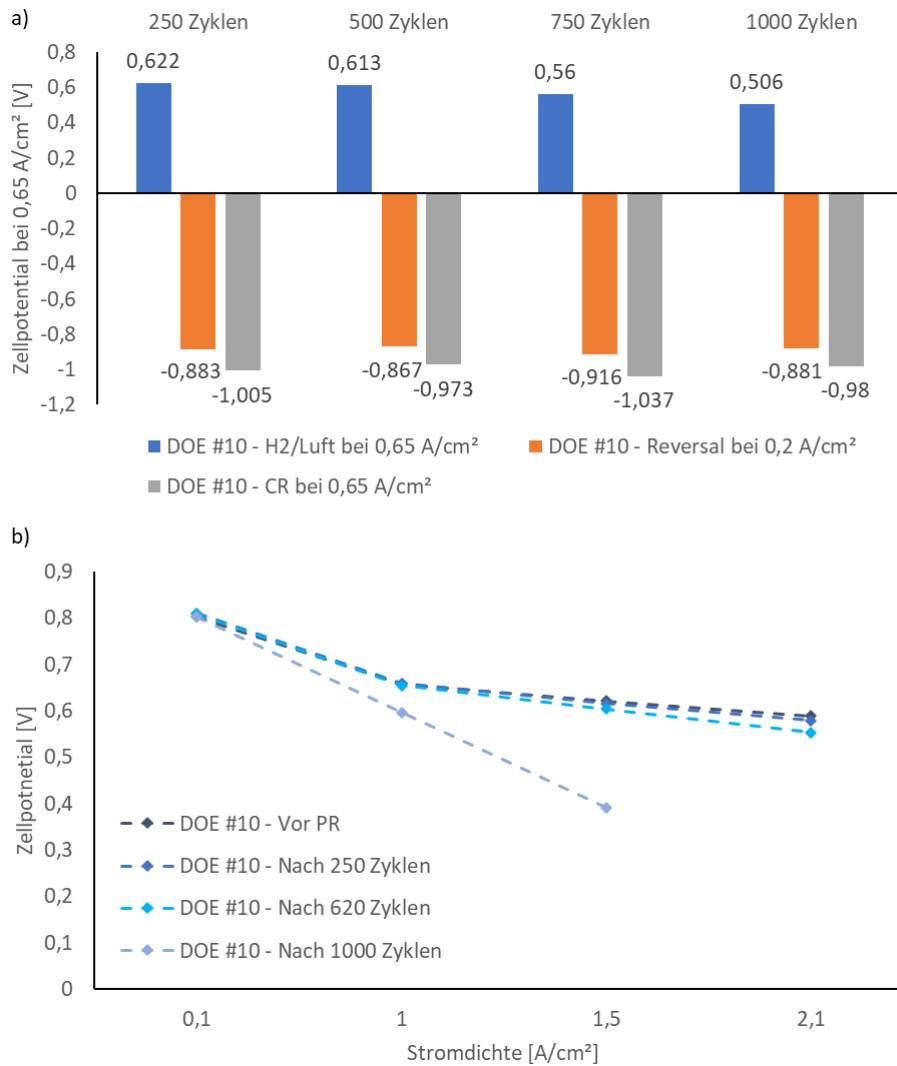


Abbildung 58: Vergleich der Potentiale im Normalbetrieb der Zelle im a) PR-Test und b) in den kurzen Leistungskennlinien. Die Zellspannungen in beiden Stromdichten des Reversal-Betriebs in a) zeigen einen stabilen Verlauf und weisen daher auf keine Degradation des Iridium-Katalysators hin. Sowohl in a) als auch in b) nimmt das Zellpotential im Normalbetrieb (Wasserstoff auf der Anodenseite) durch stetige Degradation ab, jedoch ist die Zelle nach 1000 Zyklen nicht mehr fähig die in b) maximale angepeilte Stromdichte von 2,1 A/cm² zu erreichen. Es ist daher anzunehmen, dass es sich hier um ein Massentransportproblem handelt, welches durch fortschreitende Kohlenstoffkorrosion verursacht wird.

Der Detektion eines Abbruchkriterium ist in Abbildung 59 exemplarisch für zwei Proben dargestellt. Der durch einen grünen Kreis markierte Bereich in Abbildung 59 a) zeigt den Potentialverlauf der Zelle nach Reversal-Betrieb. Hier wird durch die Zuschaltung der Wasserstoffversorgung das Zellpotential aus dem negativen Elektrolyseniveau zurück ins Positive erhöht. Es ist folglich genügend Katalysatoroberfläche zugänglich und hebt das Zellpotential ohne eine Stromlast zurück in das Niveau der offenen Zellspannung (engl. Open Circuit Potential, OCV) [27]. Durch den Abschluss des 1000sten Zyklus beginnt die Konditionierung der Zelle für die letzte Aufnahme der Leistungskennlinie. Entgegengesetzt dazu zeigt Abbildung 59 b) die Erfüllung eines Abbruchkriteriums. Der im roten Kreis markierte Bereich zeigt hier wieder Potentialverlauf der Zelle nach Reversal-Betrieb. In diesem Fall kann die Zelle jedoch unter Zuschaltung der Wasserstoffversorgung keinen Potentialanstieg > 0,1 V

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

erreichen, wodurch das Abbruchkriterium erreicht wird. Erst durch anschließende Temperaturerhöhung während der Konditionierung wird genug Katalysatoroberfläche frei, um den Normalbetrieb bei ausreichend positiven Potentialen zu ermöglichen.

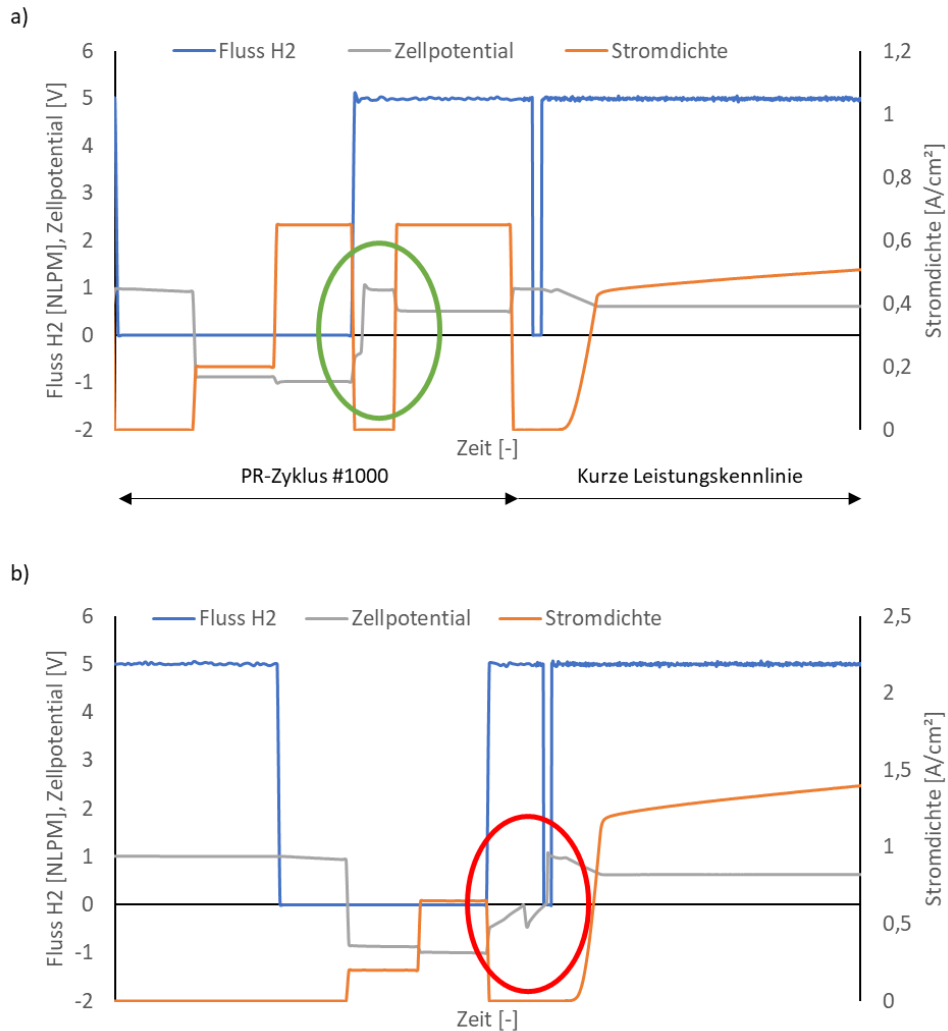


Abbildung 59: Übergang vom letzten PR-Zyklus zur Aufnahme der Leistungskennlinien bei a) durch Abschluss des 1000sten Zyklus und b) durch Erfüllung des Abbruchkriteriums (Zellpotential < 0,1 V). Hier erreicht die Zelle kein positives Potential > 0,1 V. Es wird daher vermutet, dass hier die Struktur der Elektrode zur erhöhten Kondensation von Wasser innerhalb der Elektrode führt. Das kondensierte Wasser wird erst im nächsten Schritt durch das Ausspülen mit Gas ausgetragen und es kann eine Leistungskennlinie aufgenommen werden. Entsprechende Stellen in der Grafik sind durch Kreise hervorgehoben. Grün = Normaler Ablauf und Rot = Erfüllung des Abbruchkriteriums.

Nach dieser Vorgehensweise konnten für alle Proben die maximale Anzahl an PR-Zyklen festgelegt werden, welche in Abbildung 60 präsentiert sind. Auffällig ist, dass die Proben mit $I/C = 1,1$ eine drastisch geringere Anzahl an PR-Zyklen erreicht haben. Dieses Verhalten könnte durch die von vorneherein geringe BET-Oberfläche dieser Proben hervorgerufen werden. In Relation zu den anderen

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

DoE Proben, haben die Proben mit einem $I/C = 1,1$ eine größere Menge an Ionomer, welches die Oberfläche und Poren zwischen Katalysatorpartikeln füllen kann. Somit reduziert sich für diese Proben die aktive Reaktionsoberfläche und die Porosität. Daher könnten diese Proben bereits durch leichte Kohlenstoffkorrosion strukturell so verändert werden, dass erhöhte Massentransportverluste resultieren. Des Weiteren soll erwähnt werden, dass ein erhöhter Ionomergehalt die Kohlenstoffkorrosion begünstigen kann, indem mehr Wasser an die Kohlenstoffoberfläche herangeführt wird. Der Einsatz eines hohen I/C verringert demnach nicht nur das Budget an Poren, welche die Elektrode zur Verfügung hat, sondern bindet durch seine Hydrophilie auch Wasser in Nähe des Kohlenstoffträgers und beschleunigt damit den Verlust der Poren. Die Proben mit $I/C = 0,7$ und $I/C = 0,9$ hingegen erreichen jeweils die maximale Anzahl von PR-Zyklen zwischen 792 - 900 und 973 - 1000. Die Proben mit der geringsten Menge an I/C zeigen damit die höchste Reversal-Toleranz im PR-Test, analog zu den ER-Ergebnissen.

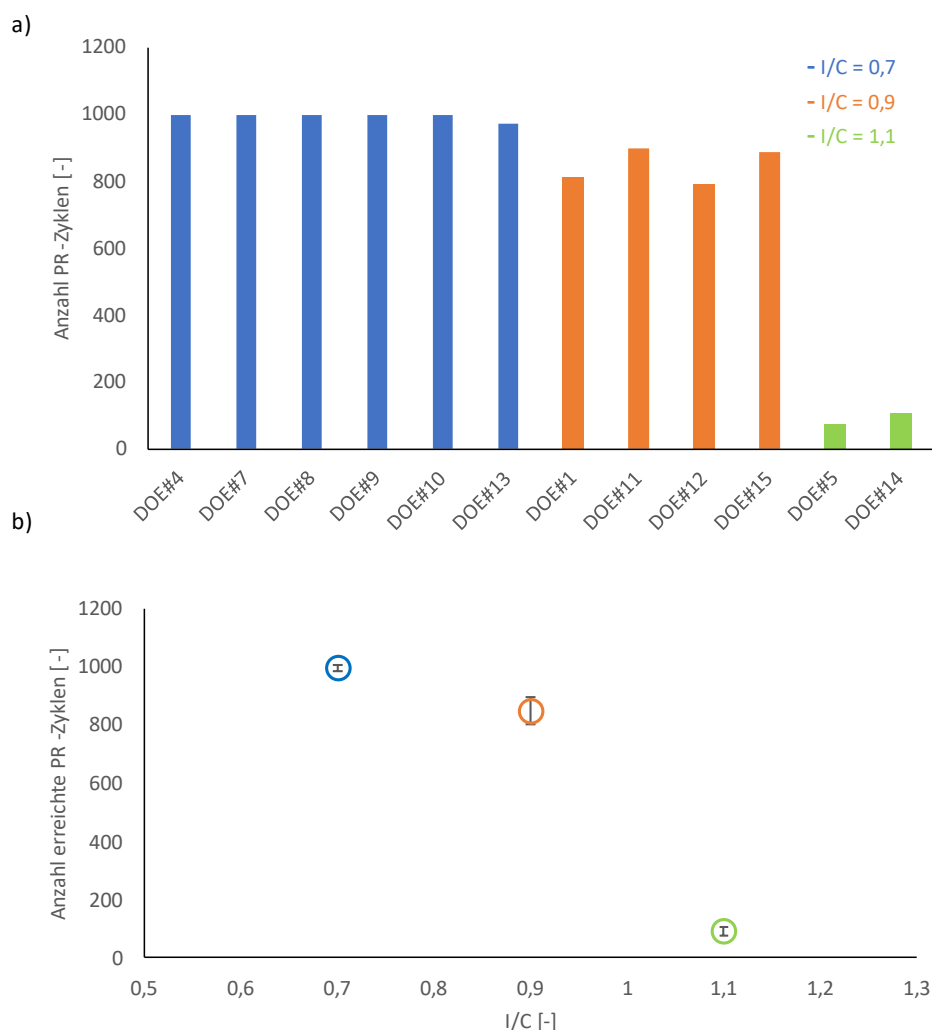


Abbildung 60: a) Maximal erreichte Anzahl PR-Zyklen der verschiedenen DoE Designs geordnet nach I/C und b) Mittelwerte und Standardabweichungen der erreichten PR-Zyklen für die jeweiligen I/C . Die in a) erreichte Anzahl an PR-Zyklen beträgt für $I/C = 0,7$ zwischen 973 – 1000 Zyklen, für $I/C = 0,9$ zwischen 792 – 900 Zyklen und für $I/C = 1,1$ zwischen 75 – 107 Zyklen. Betrachtet man die reine Anzahl an erreichten PR-Zyklen, wird damit der direkte Einfluss der eingesetzten Menge an Ionomer deutlich.

Ergänzend ist in Abbildung 61 die Abnahme der Zellpotentiale aller DoE Proben dargestellt, welche mehr als 250 PR-Zyklen erreicht haben. Die kontinuierliche Abnahme aller Zellpotentiale mit Zunahme der Anzahl an durchlaufenen Zyklen zeigt den Effekt der Zelldegradation und ist abhängig von Mischprozess und der Rezeptur. Der Pulsed Reversal Test kann daher als geeigneter Stresstest genutzt werden, um die Reversal-Toleranz verschiedener Zellen zu untersuchen. Um den Einfluss der Rezeptur und der Prozessierung der Ink herauszuheben, ist in Abbildung 62 die Potentialabnahme der DoE Proben im Pulsed Reversal Test nach I/C und der Zielpartikelgröße für HOR- und OER-Katalysator dargestellt. Abschließend sollen die Ergebnisse der verwendeten Stresstests für Einzelzellen zueinander korreliert werden. Aus den in Abbildung 63 gezeigten Daten lässt sich ein Zusammenhang zwischen ER-Laufzeit und dem im PR-Test aufgenommenen Zellpotential bei 0,65 A/cm² ziehen. Für diese Darstellung wurde das Zellpotential im Normalbetrieb nach einer Anzahl von 750 PR-Zyklen verwendet, um eine möglich hohe Datenbasis für den Vergleich zu ermöglichen. Die offenbare Abhängigkeit der verbleibenden Zelleistung in Korrelation zur Reversal-Toleranz kann durch den verbesserten Schutz der Anodenelektrode mit steigender Reversal-Toleranz gezeigt werden. Durch die Verfügbarkeit von Einzelmessungen können hier jedoch auch mögliche Ausreißer (DOE #10) die Korrelation verfälschen. Nichtsdestotrotz lässt sich mit diesen Ergebnissen der Einsatz von OER-Katalysatoren zum Schutz vor Kohlenstoffkorrosion im Reversal-Betrieb rechtfertigen und durch Anpassungen im Mischprozess und des verwendeten I/C optimieren.

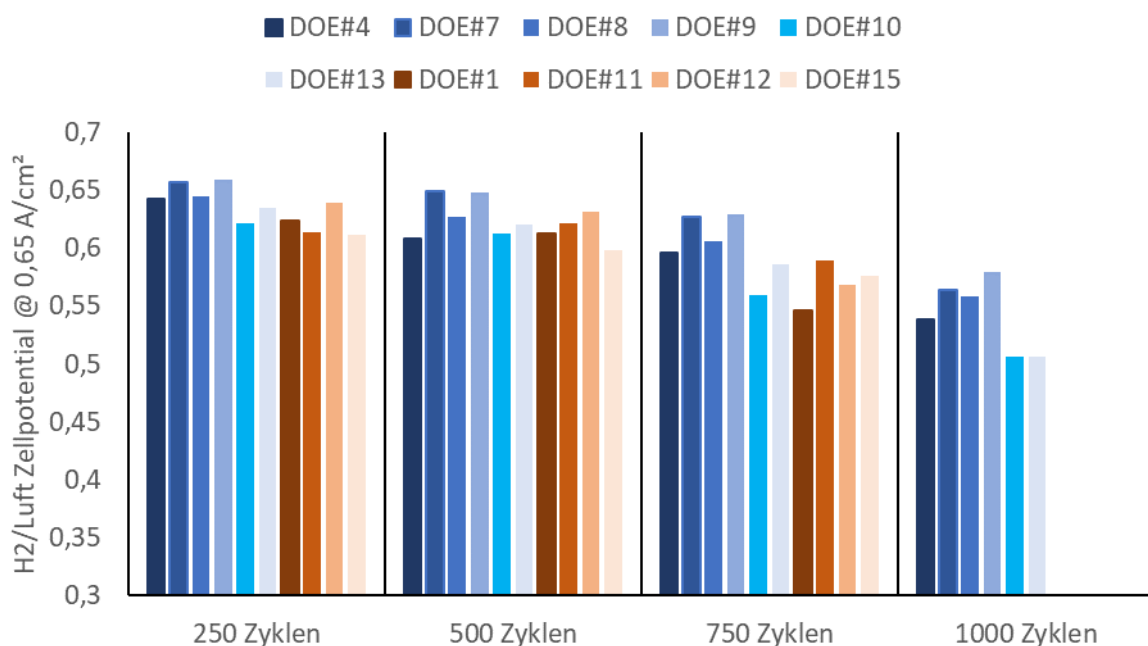


Abbildung 61: Übersicht der Zellpotentiale verschiedener DoE Proben über 250 – 1000 PR-Zyklen. Besonders auffällig sind im Normalbetrieb die hohen Zellpotentiale der Proben bei I/C = 0,7, wobei alle Proben dieser Reihe den PR-Test vollständig durchlaufen konnten und 1000 PR-Zyklen erreicht haben. Die Zellpotentiale Proben mit I/C = 0,9 sind im ersten Viertel des PR-Test noch vergleichbar, konnten jedoch den Normalbetrieb bei 0,65 A/cm² nicht bis 1000 Zyklen aufrechterhalten.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

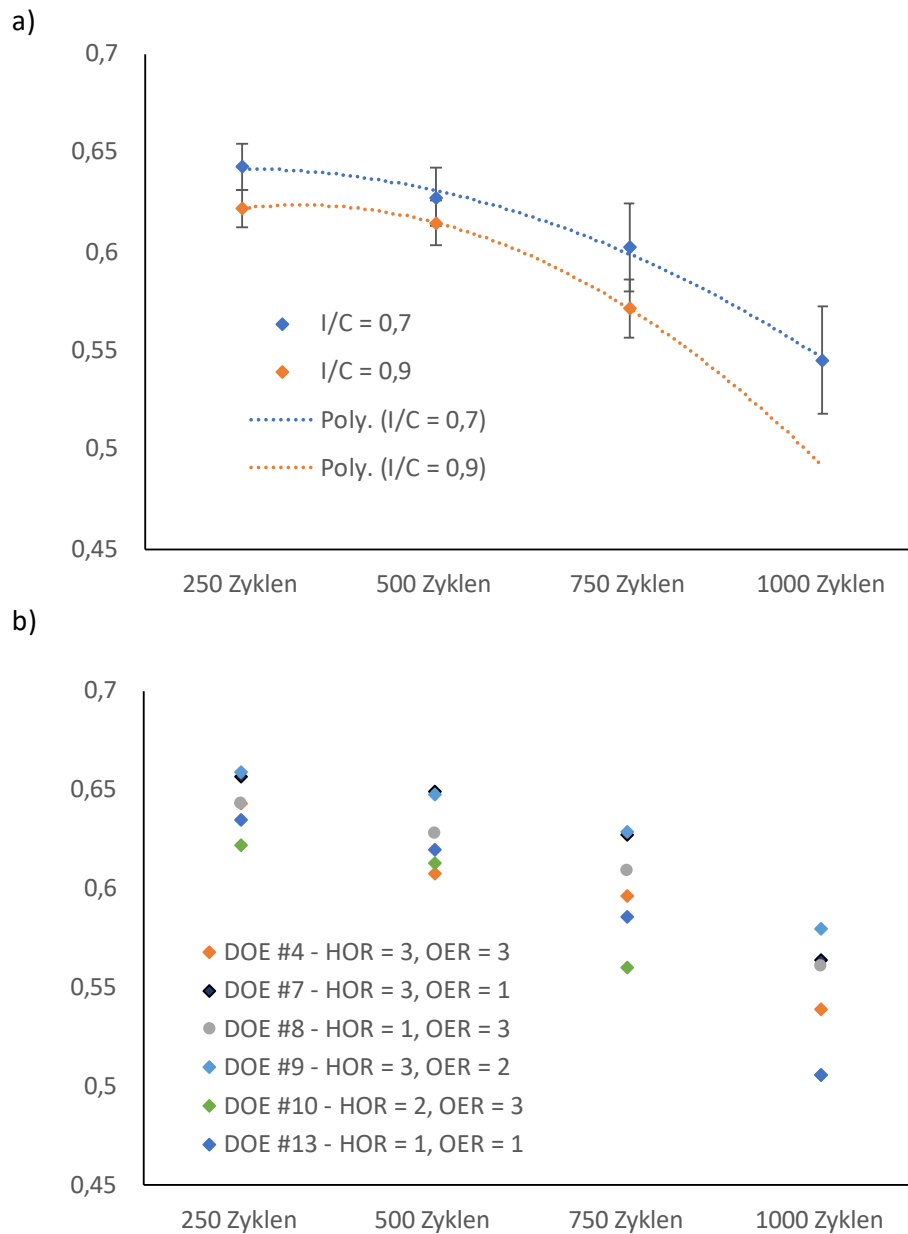


Abbildung 62: Abnahme des Zellpotentials nach 250, 500, 750 und 1000 Zyklen im Normalbetrieb des Pulsed Reversal Tests geordnet nach a) I/C und b) Einfluss der Prozessierung bei festgelegtem $I/C = 0,7$. Es lässt sich neben dem dramatischen Einfluss des I/C auf die Zyklenanzahl des PR-Tests annehmen, dass die Degradation der Elektrode und damit zusammenhängende Abnahme der Zellspannung im Normalbetrieb zudem von den Prozessierungsparametern der Ink abhängen.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

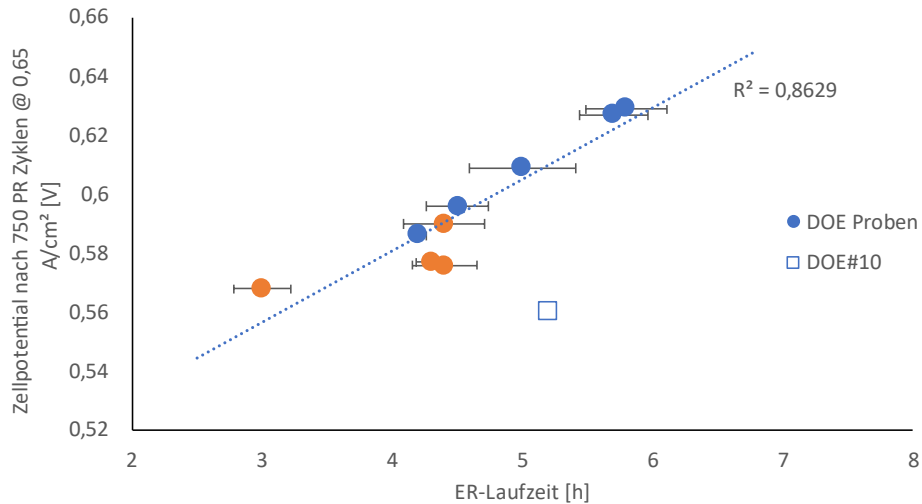


Abbildung 63: Dargestellt ist die Korrelation der ER-Laufzeit zum Zellpotential im Normalbetrieb des PR-Test nach 750 Zyklen. In der Grafik sind die jeweiligen I/C farblich angedeutet (mit Blau = 0,7 und Orange = 0,9). Es ist anzunehmen, dass eine Bewertung der Elektrolysefähigkeit und die damit einhergehende Schutz vor Kohlenstoffkorrosion sowohl durch den Dauerbetrieb als ER-Laufzeit als auch durch das Zellpotential im Normalbetrieb des PR-Tests möglich ist. Weiterhin ist anzunehmen, dass die Bewertung eines spezifischen Elektrodendesigns bezüglich des Degradationsverhaltens im Reversal-Betrieb unabhängig von Rezeptur- und Prozessparametern möglich ist.

6.5 Auswertung faktorieller Versuchsplan

Der in dieser Arbeit verwendete, faktorielle Versuchsplan wurde über die Analysesoftware Minitab ausgewertet. Dazu wurden die experimentell gesammelten Ex situ und In situ Daten als Antwortvariablen definiert und auf ihre Abhängigkeit zu den im Versuchsplan verwendeten Parameter geprüft. Die Bewertung der Einflussfaktoren wurde dabei per Rückwärtselimination der potenziellen Terme durchgeführt. Dabei wird Schritt für Schritt der Term mit der geringsten Signifikanz entfernt, bis alle Terme im Modell enthalten sind, deren p-Werte kleiner oder gleich dem gewählten Signifikanzniveau entsprechen. Die resultierenden R-Quadrate (Güte des Regressionsmodells) und p-Werte (statistische Signifikanz für $p \leq 5\%$) sind in Tabelle 8 gelistet. Durch die Festlegung der statistischen Signifikanz von $p \leq 5\%$ ergibt sich ein Risiko von 5 %, dass ein Parameter einen Effekt oder Einfluss zeigt, obwohl tatsächlich kein Effekt vorhanden ist. Es zeigt sich wie bisher vermutet, dass die unterschiedlichen Antwortvariablen in Abhängigkeit zu mindestens einem der im Versuchsplan gewählten Parameter (I/C, HOR Dv(90) und OER Dv(90)) stehen. Für die Ink Partikelgröße zeigt sich hier die größte Abweichung zu einem linearen Regressionsmodell mit $R^2 = 77,2\%$. Der größte Einfluss auf den Ink Dv(90) ergibt sich jedoch aus dem Faktor des HOR Dv(90). Die Rauheit zeigt mit einem $R^2 = 98,9\%$ sehr gute Übereinstimmung zum Regressionsmodell und ist signifikant von allen Parametern des Versuchsplans abhängig. Die BET-Oberfläche zeigt mit $R^2 = 97,6\%$ ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zum Regressionsmodell und ist bei Berücksichtigung der 1-Faktor-Wechselwirkung nur vom I/C abhängig. Erweitert man die Wechselwirkung auf mehrere Faktoren, kann gezeigt werden, dass der Einfluss der Partikelgrößen für die BET-Oberfläche ebenso signifikant ist. Für die In situ Ergebnisse zeigt sich die größte Abweichung zum Regressionsmodell bei dem

NOC 2,4 A/cm² Punkt. Für diese Antwortvariable hat die kombinierte Wechselwirkung von I/C und OER Dv(90) Signifikanz. Diese Wechselwirkung kann auf Basis aktueller Erkenntnisse nicht nachvollzogen werden. Unter Betrachtung der hohen Abweichung zum Regressionsmodell ist daher der NOC 2,4 A/cm² Punkt nur unter Vorbehalt zu betrachten. Der WUP 2,4 A/cm² Punkt zeigt mit einem R² = 96,6 % hingegen eine sehr gute Korrelation zum Regressionsmodell. Hier ist jedoch die Abhängigkeit aller Parameterkombinationen berücksichtigt und daher sollte die Wertung der statistischen Signifikanz der Parameter höher gewichtet werden als die Abweichung zum Regressionsmodell. Dennoch passt die Signifikanz der 1-Faktor-Wechselwirkungen zum Erwartungsbild, da sowohl I/C, als auch die Partikelgrößen verstärkt Einfluss auf den Massentransport der Schicht haben sollten. Die ER-Laufzeit weist mit einem R² = 94,4 % ebenfalls eine gute Korrelation zum Regressionsmodell auf. Wie erwartet, sind der I/C und der OER Dv(90) hier die signifikanten Einflussgrößen auf die Elektrolysefähigkeit der Elektrode, unter Betrachtung der 1-Faktor-Wechselwirkung. Der HOR Dv(90) ist unter Berücksichtigung der 3-Faktor-Wechselwirkung jedoch ebenso signifikant und unterstützt daher den vermuteten Zusammenhang zur Porenstruktur. Schließlich weist die Antwortvariable PR-Zyklen mit einem R² = 89,1 % eine annehmbare Korrelation zum I/C und zum I/C in Kombination mit dem HOR Dv(90) auf. Da der PR-Test für alle Proben durch das Abbruchkriterium im Normalbetrieb beendet wurde, ist die Korrelation des I/C und des HOR Dv(90) zur Kohlenstoffkorrosion naheliegend und wird durch die statistische Auswertung unterstützt. Ergänzend sind die Pareto-Diagramme der Ex situ und In situ Antwortvariablen in Abbildung 64 und Abbildung 65 dargestellt und zeigen die signifikanten Einflussfaktoren.

Die Verwendung eines faktoriellen Versuchsplans und die Auswertung über die Minitab Software haben gezeigt, dass die Abhängigkeit der in dieser Arbeit gesammelten Ex situ und In situ Ergebnisse signifikant von den Parametern des Versuchsplans abhängen. Diese Auswertung unterstützt daher das in Kapitel 2 erarbeitete Modell. Für die Optimierung der Reversal-Toleranz ist neben dem Einsatz geeigneter Katalysatoren in einer bestimmten Rezeptur auch die Kontrolle über den verwendeten Mischprozess notwendig.

Tabelle 8: R-Quadrate und p-Werte der jeweiligen Antwortvariablen.

Antwortvariable	R-Quadrat [%]	1-Faktor- Wechselwirkung mit p ≤ 5 %	2-Faktor- Wechselwirkung mit p ≤ 5 %	3-Faktor- Wechselwirkung mit p ≤ 5 %
INK PGV	77,2	B	-	-
Rauheit	98,9	A, B, C	-	-
BET	97,6	A	A*B	A*B*C
NOC 2,4 A/cm ²	77,8	-	A*C	-
WUP 2,4 A/cm ²	96,6	A, B, C	A*B, A*C, B*C	A*B*C
ER-Laufzeit	94,4	A, C	-	A*B*C
PR-Zyklenzahl	89,1	A	A*B	-

Mit A = I/C, B = HOR Dv(90) und C = OER Dv(90)

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

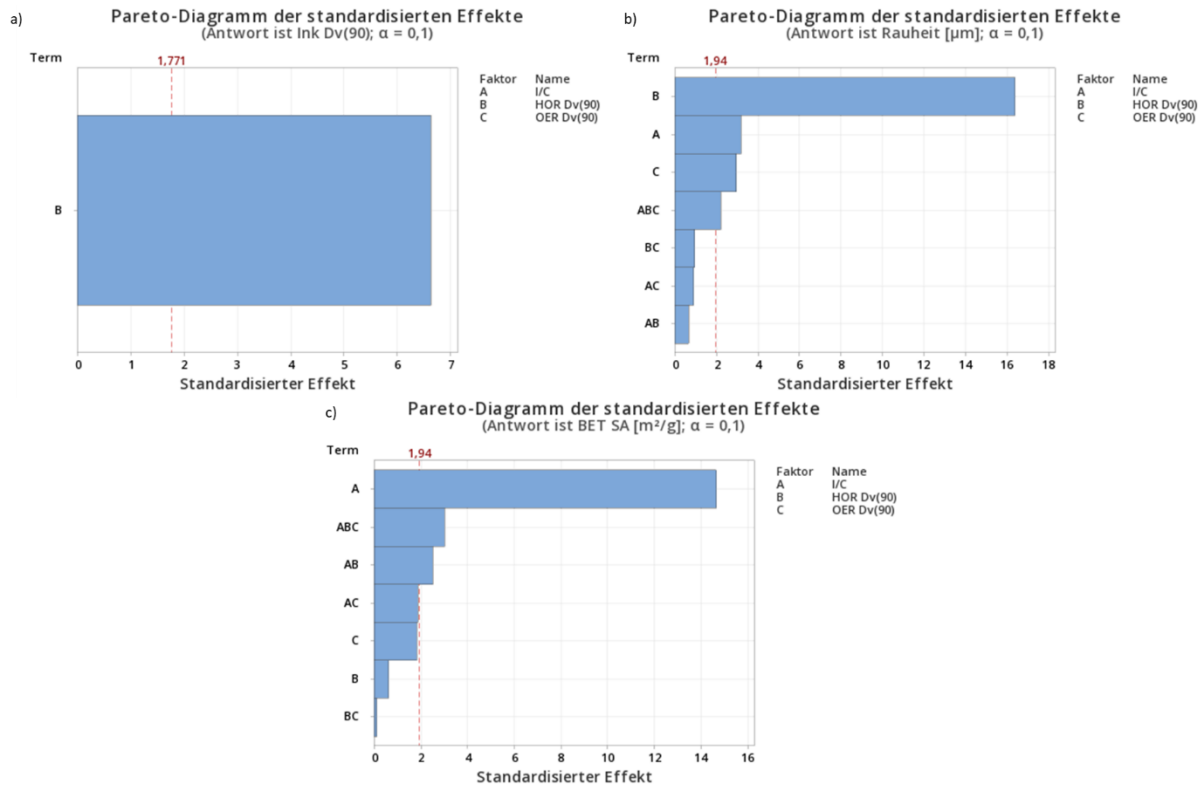


Abbildung 64: Pareto-Diagramme der Ex situ Antwortvariablen mit a) Ink Dv(90), b) Rauheit und c) BET-Oberfläche. Es zeigt sich, dass die Parameter des Ink Dv(90) und der Rauheit in erster Linie durch den HOR Dv(90) dominiert werden. Eine solche Abhängigkeit kann durch den erhöhten Volumenanteil des HOR-Katalysators in der Ink begründet werden. Die BET-Oberfläche weist hingegen eine starke Abhängigkeit zum I/C auf und bestärkt damit die bisherigen Annahmen der direkten Korrelation dieser Werte.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

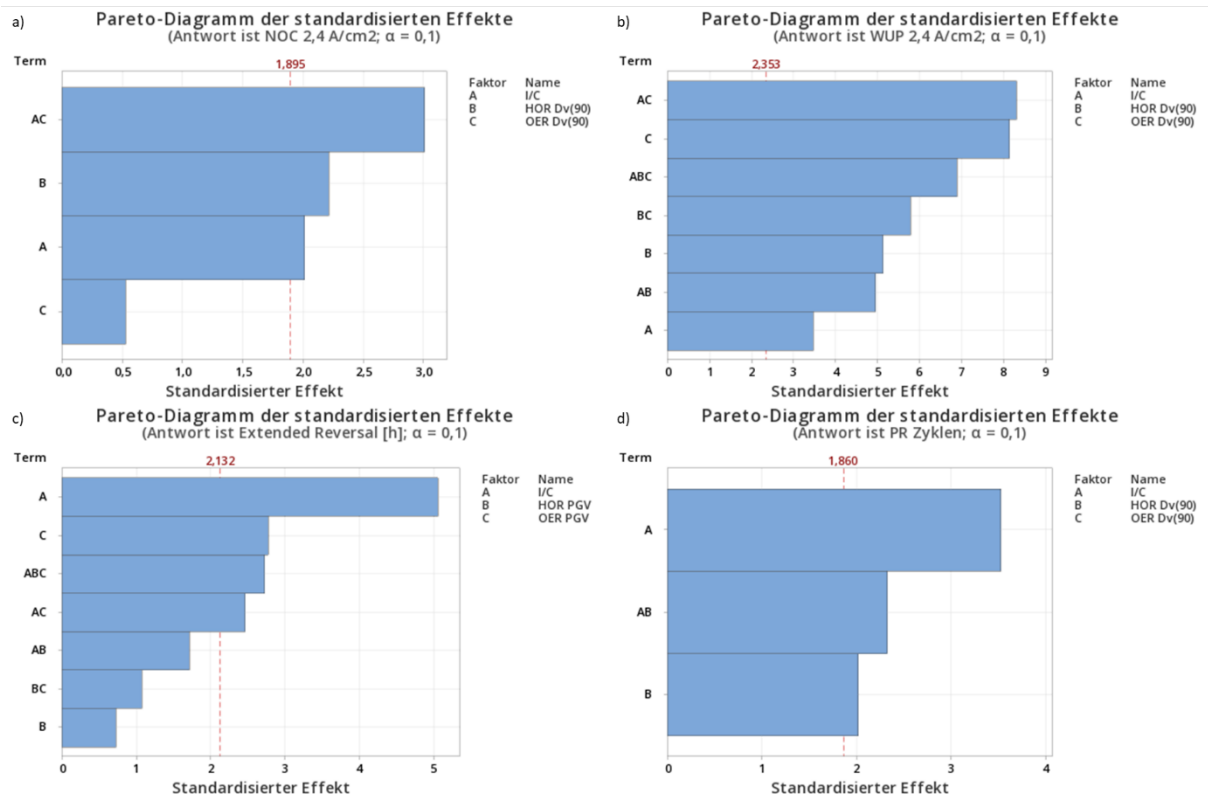


Abbildung 65: Pareto-Diagramme der In situ Antwortvariablen mit a) NOC 2,4 A/cm², b) WUP 2,4 A/cm², c) ER-Laufzeit und d) PR-Zyklen. Für die Leistungspunkte bei NOC und WUP zeigt sich der stärkste Einfluss durch die Kombination von I/C und OER Dv(90), wobei der durch die Rezeptur festgelegte I/C Haupteinflussfaktor für die Stresstests ist.

6.6 Degradationsuntersuchungen

Zur Untersuchung der Materialdegradation wurden jeweils Proben vor und nach Einzelzellentests über elektronenmikroskopische untersucht. Zur Probenvorbereitung wurde ein jeweils aus der Mitte der Einzelzelle geschnittenes Stück für STEM und STEM EDX Messungen in Kombination mit EDX bereitgestellt. Das Probenstück wurde durch die Einbettung in ein Polymer fixiert, sodass die Präparation keine Veränderung der Schichtstruktur zur Folge hat.

Die Analyse der Anodenelektrode vor und nach ER-Test zeigt wie in Abbildung 66 dargestellt, eine deutliche Abnahme der Elektrodendichte. Durch die Abwesenheit der grülichen Partikel nach dem ER-Test lässt sich die angenommene Kohlenstoffkorrosion der Schicht bestätigen. Die zurückbleibende Struktur weist eine von metallischen Partikeln (helle Partikel) dominierte Schicht auf. Durch die Abwesenheit von Fenton Reagenzien kann hier jedoch angenommen werden, dass die verbleibenden Partikel weiterhin von einer Ionenschicht umhüllt sind. Eine Fluor-EDX wurde nicht aufgenommen. An einer anderen Position dieser Probe wurden STEM EDX Messungen durchgeführt, welche die qualitative Veränderung der Elementzusammensetzung nachweisen soll. Die in Abbildung 67 gezeigten STEM EDX Bilder zeigen die Elementverteilung über den Querschnitt der Anodenelektrode. Im direkten Vergleich der Proben vor und nach ER-Test deutet sich eine drastische Abweichung des Kohlenstoff- und Platingehalts an, wobei der Iridiumgehalt der Schicht deutlich dominiert. Diese Umwandlung der Elementverhältnisse kann auf die im ER-Test hervorgerufene Kohlenstoffkorrosion zugewiesen

werden. Der Verbleib der Iridium-Partikel zeigt hier klar, dass der Abbruch des ER-Tests nicht vom Verlust der OER-Aktivität durch Auflösung hervorgerufen wird, sondern mit der veränderten Schichtstruktur der Anode zusammenhängt. Der nahezu vollständige Verlust des Kohlenstoffanteils in der Schicht korreliert zum Ende des ER-Tests und erklärt daher auch die Zunahme des Zellwiderstands durch den Verlust der elektrischen Leitfähigkeit. Da alle Proben des DoE Versuchsplans im ER-Test bis zum Erreichen des Abbruchkriterium getestet wurden, konnte unabhängig von der Prozessierung, oder von der Rezeptur das gleiche Verhalten gefunden werden.

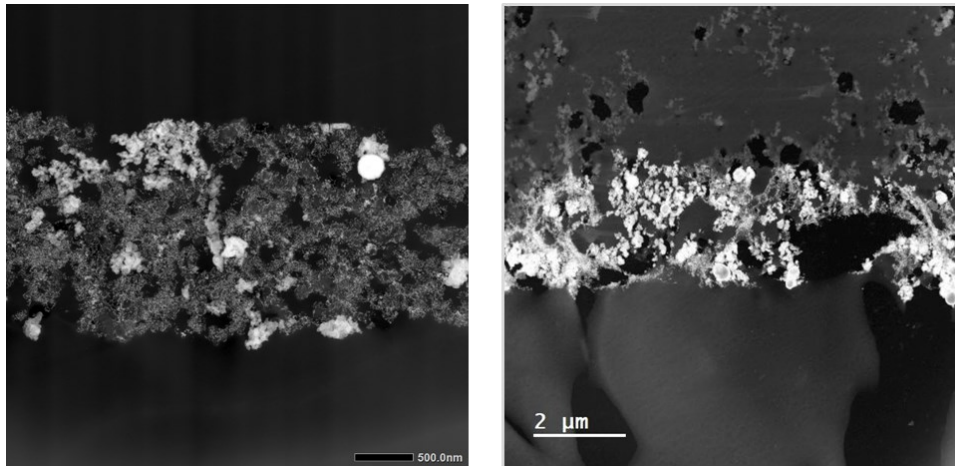


Abbildung 66: STEM der DOE #13 vor (links) und nach (rechts) Extended Reversal Test. Die hellen Platin- und Iridiumpartikel lassen sich von dem dunkleren Kohlenstoffträger unterscheiden, dominieren jedoch die Ansicht nach dem Stresstest. Zu erkennen ist der Verlust der geordneten Porenstruktur durch verstärkte Kohlenstoffkorrosion bei Reversal Bedingungen.

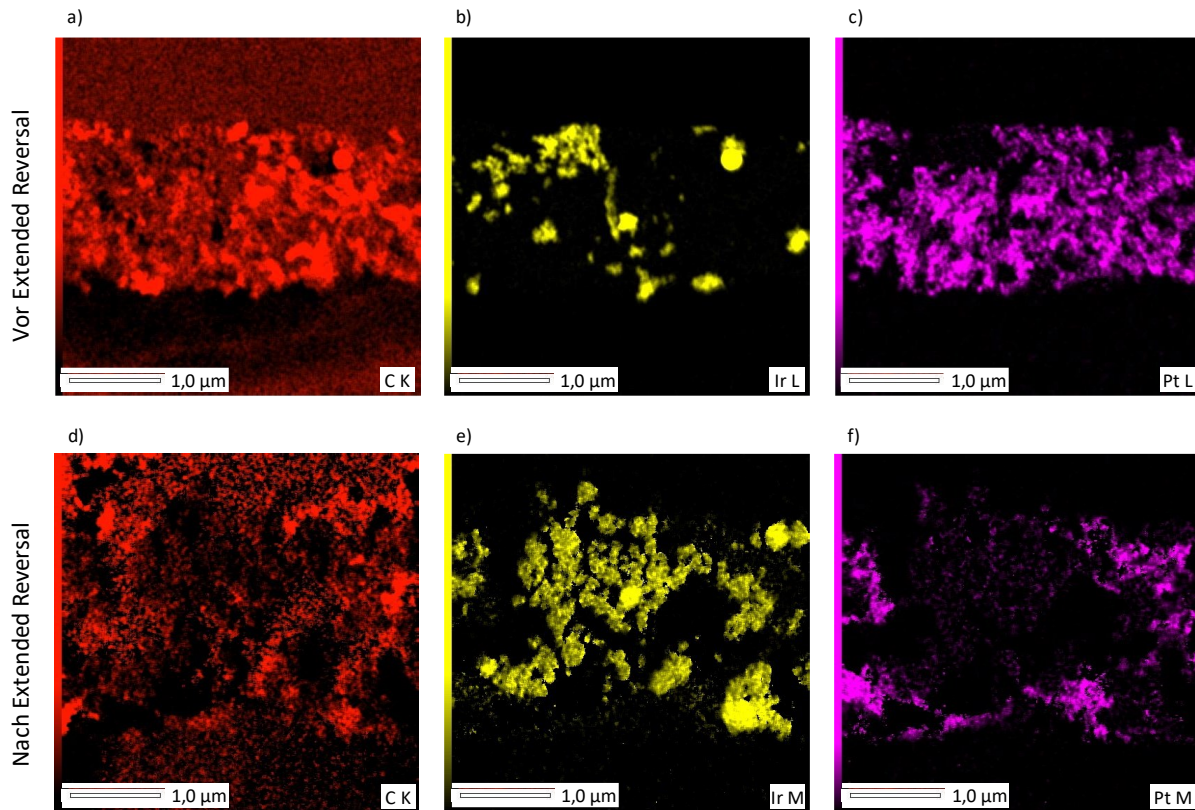


Abbildung 67: STEM EDX Messungen der DOE #13 vor (a - c) und nach (d - f) Extended Reversal Test mit farblicher Kodierung für Kohlenstoff (rot), Iridium (gelb) und Platin (violett). Durch den im Extended Reversal Test verursachten Potentialanstieg auf der Anodenseite lässt sich die Kohlenstoffkorrosion erkennen und zum gleichzeitigen Verlust von Platin korrelieren. Das deutliche Iridium-Signals lässt vermuten, dass Iridium im Rahmen des Extended Reversal Tests kaum Degradation zeigt.

Bezüglich des PR-Test zeigt sich in Abbildung 68 ein vergleichbares Degradationsverhalten durch den wiederholten Reversal-Betrieb. Da der PR-Test jedoch auf eine maximale Anzahl an Stresszyklen (1000) limitiert wurde, lassen sich in Abhängigkeit vom DoE Design unterschiede erkennen. Vergleicht man die STEM Abbildungen der DOE #1 und DOE #13 in Abbildung 68 a) und e), zeigt sich eine starke Abnahme der Porosität und Schichtdicke der Anode. Diese Proben haben das Abbruchkriterium durch mangelnde Leistung im H_2 /Luft-Betrieb erreicht. Durch Zuhilfenahme der STEM EDX Messungen lässt sich jedoch im Vergleich zu den Proben nach ER-Test vermuten, dass die Auflösung der Platinpartikel im PR-Test nicht direkt zum Verlust der Kohlenstoffpartikel korreliert. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die wiederholte Reduktion von Platin-Ionen durch den H_2 /Luft-Betrieb sein, welche das Potential auf der Anodenseite senken [140]. Zudem zeigen die STEM EDX Bilder der DOE #8 in Abbildung 68 i) – l) einen erhöhten Anteil an Kohlenstoff. Diese Probe hat die 1000 Zyklen der PR-Test vollständig durchlaufen und es kann durch die verbliebene Schichtdicke und Porosität der Elektrode angenommen werden, dass hier geringere Massentransportverluste zu erwarten sind. Die Struktur und Verteilung der Iridium-Partikel lässt, wie im ER-Test, auf eine Deaktivierung durch Auflösung ausschließen.

Auswertung Prozess- und Rezeptureinfluss via Einzelzellen

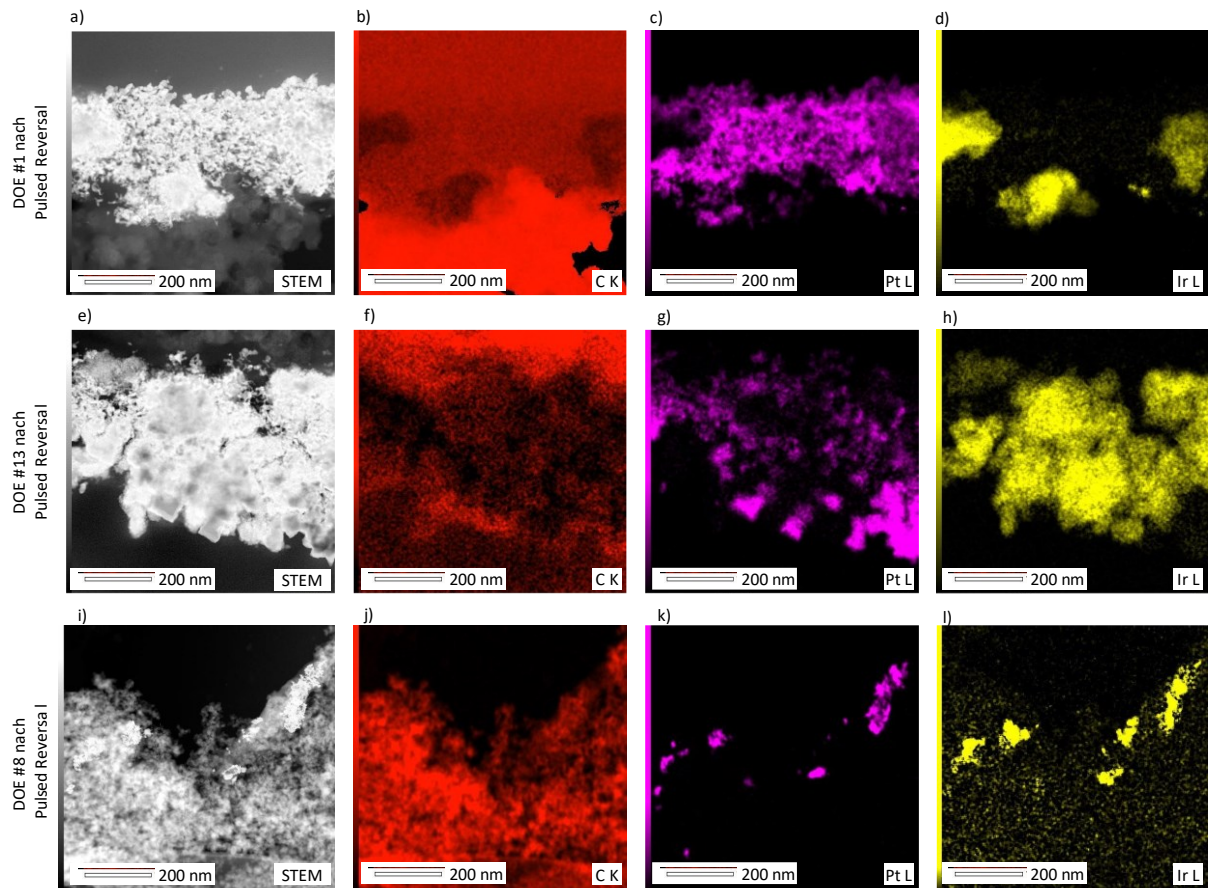


Abbildung 68: Auswahl von DoE Proben mit $I/C = 0,7$ (DOE #13 & #8) und $I/C = 0,9$ (DOE #1). STEM und STEM EDX Bilder der DOE #1 (a - d), DOE #13 (e - h) und DOE #8 (i - l) mit farblicher Kodierung für Kohlenstoff (rot), Platin (violett) und Iridium (gelb). Im Vergleich zu DOE #1 und #13 zeigt die DOE #8 noch eine poröse Elektrodenstruktur nach 1000 PR Zyklen. Zusätzlich zeigt DOE #8 die geringste Intensität für Platin und Iridium, was auf die reduzierte Kohlenstoffkorrosion zurückzuführen ist.

7 Zusammenfassung der Arbeit

Diese Arbeit liefert neue Erkenntnisse in Bezug auf die Widerstandsfähigkeit von Brennstoffzellen gegen die vollständige Wasserstoffunterversorgung und die damit zusammenhängende Zelldegradation. Folgende Zusammenhänge wurden untersucht und identifiziert:

Strukturmodell

Für die Ausgestaltung der Vorgehensweise wurde erstmals ein Modell generiert, welches den Zusammenhang zwischen Elektrodenstruktur und Elektrolysefähigkeit der Anode erklären soll. Dabei wird angenommen, dass der Austausch von Flüssigwasser und gebildetem Sauerstoff innerhalb der Poren vereinfacht wird. Somit soll die Elektrolyse vereinfacht und Kohlenstoffkorrosion minimiert werden.

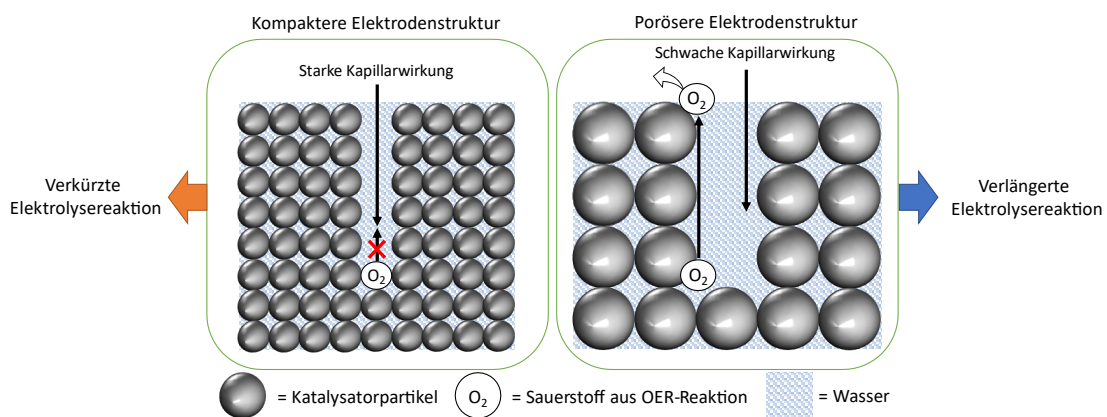


Abbildung 69: Schematische Darstellung von Elektrodenstrukturen mit verschiedenen Porengrößen.

Gezielte Strukturierung der Elektrode durch den Mischprozess

Zur Validierung des Strukturmodells wurde ein serientauglicher Mischprozess verwendet, um Variationen der Elektrodenstruktur zu erhalten. Dabei wurde die Mischdauer auf Basis von Zerkleinerungskurven gewählt, um die in der Anode eingesetzten Katalysatoren gezielt zu zerkleinern. Es wurde ein Zusammenhang zwischen Mischdauer, Partikelgröße und Elektrodenstruktur gezeigt.

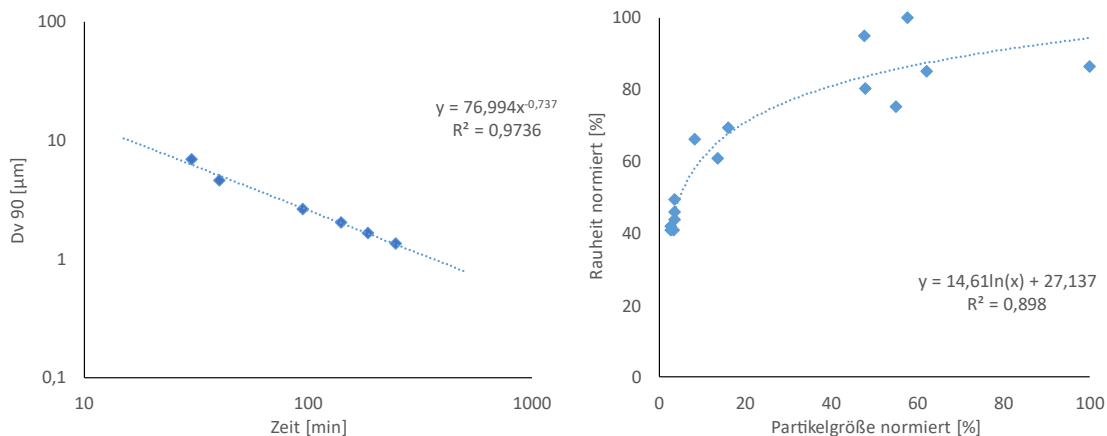


Abbildung 70: Zusammenhang zwischen Mischzeit und Partikelgröße (links) und der Partikelgröße zur Elektrodenrauheit (rechts).

Einfluss der Rezeptur und des Mischprozesses auf RDE-Experimente

Durch den Einsatz von Standardprotokollen wurde die Reversal-Toleranz (Elektrolysefähigkeit) unterschiedlich prozessierter Elektroden bewertet. Da es durch die Elektrolysereaktion zur Ausbildung von Gasbläschen an der Elektrodenoberfläche kommen kann, wurde ein neues Messprotokoll entwickelt, welches diesem Verhalten entgegenwirkt. Die eingesetzten Protokolle haben gezeigt, dass die gezielte Strukturierung von Elektroden einen deutlichen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten in RDE-Test hat.

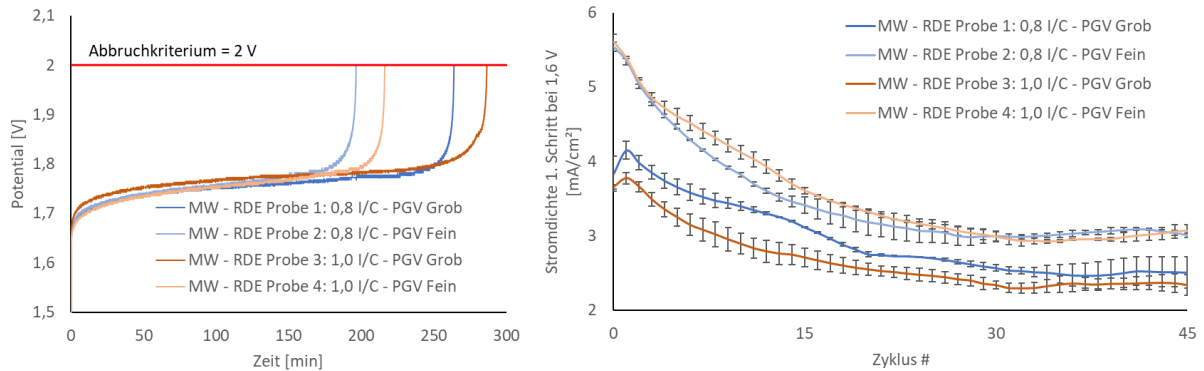


Abbildung 71: Einfluss der Elektrodenrezeptur und -prozessierung auf die Reversal-Toleranz bei konstanter Stromdichte (links). Einfluss der Elektrodenrezeptur und -prozessierung auf die Stromdichte im neu entwickelten Stresstest (rechts).

Einfluss der Rezeptur und des Mischprozesses auf Einzelzellen-Experimente

Über einen faktoriellen Versuchsplan wurden die Einflüsse des Mischprozesses und des I/C-Verhältnisses auf die Reversal-Toleranz untersucht. Es wurde gezeigt, dass die aus dem Modell abgeleiteten Parameter wie erwartet zur Reversal-Laufzeit bei konstanter Stromlast (Extended Reversal) korrelieren. Des Weiteren wurde ein Stressprotokoll eingesetzt, welches periodisch zwischen Reversal- und Normalbetrieb wechselt (Pulsed Reversal). Hier konnte gezeigt werden, dass eine optimierte Extended Reversal-Laufzeit sich ebenfalls positiv auf das Degradationsverhalten im Pulsed Reversal Test auswirkt und die Lebensdauer der Zelle damit nachweisbar verbessert. Abschließend wurden die Ergebnisse über eine statistische Auswertung und bildgebende Methoden verifiziert.

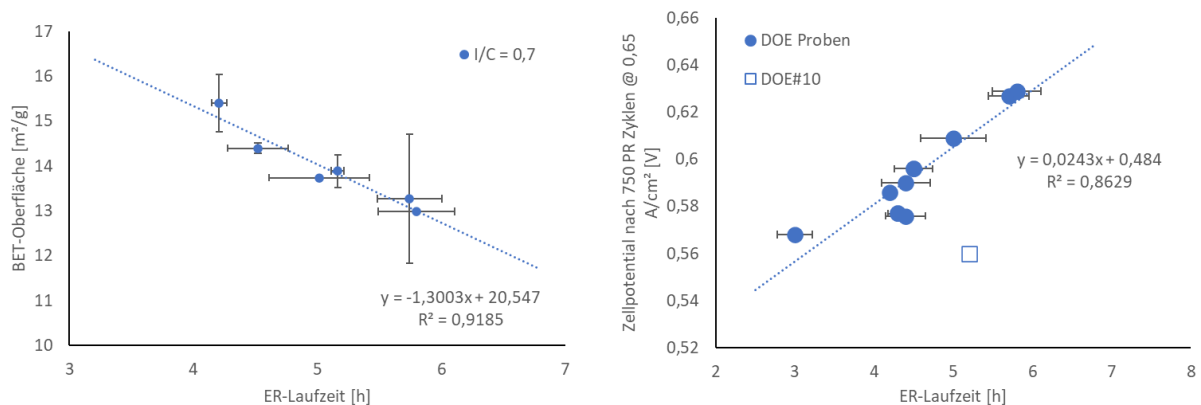


Abbildung 72: Einfluss der inneren Elektrodenstruktur auf die Extended-Reversal-Laufzeit (links). Einfluss der Extended Reversal-Laufzeit auf das Zellpotential nach 750 Pulsed Reversal-Zyklen (rechts).

Fazit

Die vollständige Wasserstoffunterversorgung einer Brennstoffzelle stellt bekanntlich ein großes Risiko für die Lebensdauer der Anodenelektrode dar, weil dabei die Rate der Kohlenstoffkorrosion durch hohe Potentiale immens zunimmt und die Zelle schädigt. Um dieses Verhalten zu mitigieren, wurde in dieser Arbeit ein neuer Ansatz validiert, welcher die prozess- und rezepturabhängige Strukturierung von Anodenelektroden zu ihrer schützenden Fähigkeit der Wasserelektrolyse korreliert. Diese grundlegenden Erkenntnisse können in der Serienproduktion von Brennstoffzellen genutzt werden, um die Lebensdauer der Zellen bei unverändertem Materialeinsatz zu steigern, oder Kosteneinsparungen durch reduzierte Edelmetallbedarfe zu ermöglichen. Die umweltfreundliche Nutzung der Brennstoffzellentechnologie für den Einsatz in der Elektromobilität ist daher einen weiteren Schritt näher und könnte bereits in naher Zukunft zur Realität werden.

Anhang

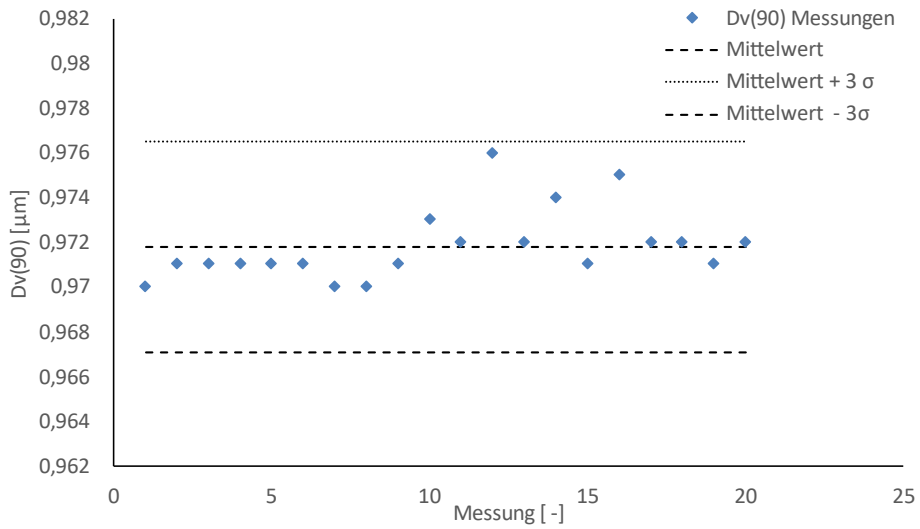


Abbildung 73: Partikelgrößenmessung eines Polystyrol Standards in Anlehnung an eine MSA Typ I.

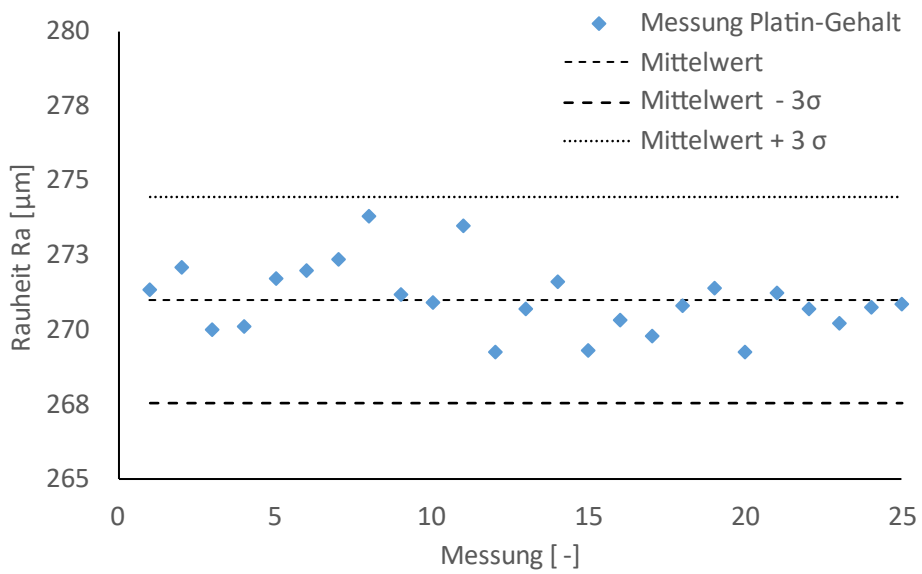


Abbildung 74: Beladungsmessung für Platin in Anlehnung an eine MSA Typ I.

Anhang

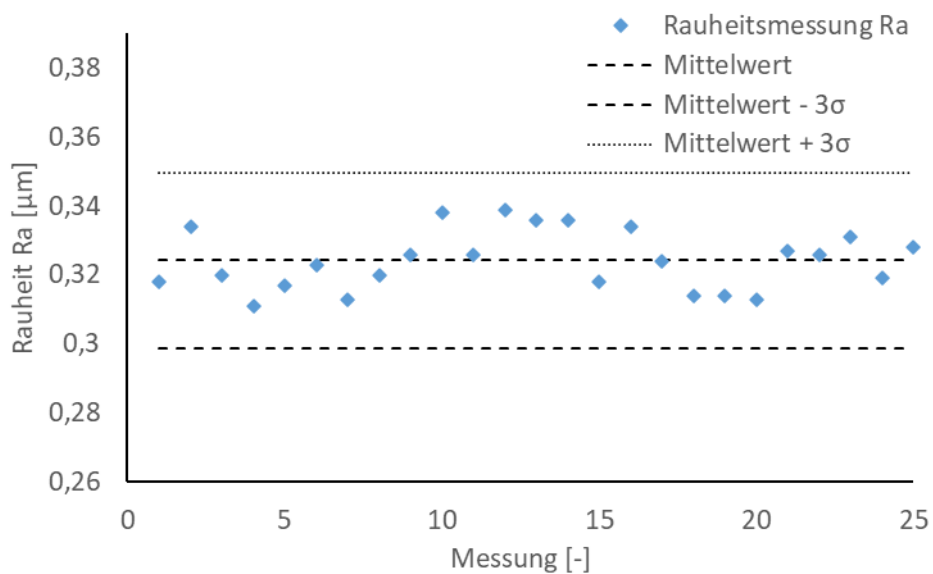


Abbildung 75: Rauheitsmessung in Anlehnung an eine MSA Typ I.

Tabelle 9: Ink- und Elektrodeneigenschaften der DoE Designs.

DoE Design	Ink Dv(90) [μm]	BET-Oberfläche [m ² /g]	Platin Beladung [μg/cm ²]	Iridium Beladung [μg/cm ²]	Mittenrauwert [μm]
DOE #1	1,43	10,9575 ± 0,9085	55,3 ± 1,5	55,7 ± 1,7	0,269
DOE #2	38,1	10,115 ± 0,382	50 ± 2,0	51,4 ± 2,0	0,506
DOE #3	6,11		51,5 ± 1,6	40,7 ± 1,5	0,407
DOE #4	21	14,3985 ± 0,1145	54,2 ± 3,5	51,9 ± 3,7	0,441
DOE #5	1,43	6,9105 ± 0,3965	51,3 ± 2,5	53,2 ± 2,9	0,289
DOE #6	22	6,7185 ± 0,6215	50,7 ± 1,5	52 ± 1,3	0,586
DOE #7	23,7	13,272 ± 1,434	56,2 ± 2,3	56,9 ± 2,3	0,498
DOE #8	1,37	13,737 ± 0,024	58,4 ± 1,4	59,7 ± 1,3	0,256
DOE #9	18,3	12,99	55,6 ± 2,7	53,1 ± 2,2	0,471
DOE #10	3,19	13,8915 ± 0,3635	59 ± 1,6	57 ± 1,6	0,388
DOE #11	18,2	11,4325 ± 0,3845	50,2 ± 3,8	50,6 ± 3,5	0,556
DOE #12	5,23	10,5545 ± 0,7525	55,9 ± 1,9	54,3 ± 1,8	0,357
DOE #13	1,06	15,405 ± 0,0641	57 ± 2,3	56,6 ± 2,4	0,239
DOE #14	1,09	7,5455 ± 0,1545	52,3 ± 2,5	52,6 ± 2,4	0,246
DOE #15	1,29	10,3115 ± 0,0415	54 ± 1,2	55 ± 1,3	0,239

Anhang

Tabelle 10: ER-Laufzeiten und Anzahl PR-Zyklen der DoE Designs.

DoE Design	ER-Laufzeit [h]	PR-Zyklen [-]	PR-Zellpotential bei 0,65 A/cm ² [V]	PR-Reversal bei 0,2 A/cm ² nach 250 Zyklen [V]	PR-Reversal bei 0,65 A/cm ² nach 250 Zyklen [V]	PR- Normalbetrieb bei 0,65 A/cm ² nach 250 Zyklen [V]
DOE #1	4,27 ± 0,12	816	0,577	-0,885	-1,067	0,624
DOE #2	-	-	-	-	-	-
DOE #3	-	-	-	-	-	-
DOE #4	4,52 ± 0,24	1000	0,596	-0,872	-0,993	0,643
DOE #5	3,03 ± 0,39	75	-	-	-	-
DOE #6	-	-	-	-	-	-
DOE #7	5,74 ± 0,26	1000	0,627	-0,863	-0,991	0,657
DOE #8	5,02 ± 0,41	1000	0,609	-0,856	-0,9745	0,643
DOE #9	5,80 ± 0,31	1000	0,629	-0,866	-0,993	0,659
DOE #10	5,16 ± 0,05	1000	0,56	-0,883	-1,005	0,622
DOE #11	4,41 ± 0,31	900	0,59	-0,88	-1,007	0,614
DOE #12	3,00 ± 0,22	792	0,568	-0,873	-0,996	0,639
DOE #13	4,21 ± 0,06	973	0,586	-0,861	-0,98	0,635
DOE #14	2,53 ± 0,60	107	-	-	-	-
DOE #15	4,35 ± 0,25	888	0,576	-0,86	-0,973	0,612

Anhang

Tabelle 11: Regressionsgleichungen der DoE Auswertung.

Parameter	Regressionsgleichung der statistischen Auswertung
ER-Laufzeit [h]	$= 3,36 + 0,31 I/C + 3,52 \text{ HOR PGV} + 1,231 \text{ OER PGV} - 4,27 I/C * \text{HOR PGV}$ $- 1,251 I/C * \text{OER PGV} - 0,838 \text{ HOR PGV} * \text{OER PGV}$ $+ 1,014 I/C * \text{HOR PGV} * \text{OER PGV}$
WUP bei 2,4 A/cm ² [V]	$= 0,0075 + 0,495 I/C + 0,3666 \text{ HOR Dv}(90) + 0,0637 \text{ OER Dv}(90) - 0,4967$ $I/C * \text{HOR Dv}(90)$ $- 0,0822 I/C * \text{OER Dv}(90) - 0,0854 \text{ HOR Dv}(90) * \text{OER Dv}(90) + 0,1139 I/C * \text{HOR}$ $\text{Dv}(90) * \text{OER Dv}(90)$
NOC bei 2,4 A/cm ² [V]	$= 0,6844 - 0,1643 I/C + 0,00484 \text{ HOR Dv}(90) - 0,0322 \text{ OER Dv}(90) + 0,0370$ $I/C * \text{OER Dv}(90)$
Iridium Gehalt	$= 59,45 - 6,13 I/C + 1,84 \text{ HOR Dv}(90) + 3,62 \text{ OER Dv}(90) - 1,91 I/C * \text{HOR}$ $\text{Dv}(90) - 3,22 I/C * \text{OER Dv}(90)$ $- 1,402 \text{ HOR Dv}(90) * \text{OER Dv}(90) + 1,266 I/C * \text{HOR Dv}(90) * \text{OER Dv}(90)$
Platin Gehalt	$= 68,74 - 14,49 I/C - 0,596 \text{ HOR Dv}(90)$
BET-Oberfläche [m ² /g]	$= 33,23 - 24,34 I/C - 3,551 \text{ HOR Dv}(90) - 1,609 \text{ OER Dv}(90) + 3,99 I/C * \text{HOR}$ $\text{Dv}(90) + 1,57 I/C * \text{OER Dv}(90)$ $+ 0,788 \text{ HOR Dv}(90) * \text{OER Dv}(90) - 0,868 I/C * \text{HOR Dv}(90) * \text{OER Dv}(90)$
Mittenrauwert [μm]	$= -0,142 + 0,287 I/C + 0,1360 \text{ HOR Dv}(90) + 0,0746 \text{ OER Dv}(90) - 0,0674$ $I/C * \text{HOR Dv}(90) - 0,0618 I/C * \text{OER Dv}(90)$ $- 0,0275 \text{ HOR Dv}(90) * \text{OER Dv}(90) + 0,0280 I/C * \text{HOR Dv}(90) * \text{OER Dv}(90)$
Ink Dv(90) [μm]	$= -5,73 + 5,513 \text{ HOR Dv}(90)$
PR-Zyklen [-]	$= 2970 - 2662 I/C - 336 \text{ HOR Dv}(90) + 447 I/C * \text{HOR Dv}(90)$

Literaturverzeichnis

- [1] „WHAT IS A COP?“, [Online]. Available: <https://ukcop26.org/uk-presidency/what-is-a-cop/>. [Zugriff am 14 11 2021].
- [2] „COP26 GOALS“, [Online]. Available: <https://ukcop26.org/cop26-goals/>. [Zugriff am 14 11 2021].
- [3] Deutscher Wetterdienst, „Zeitreihen und Trends“, [Online]. Available: <https://www.dwd.de/DE/leistungen/zeitreihen/zeitreihen.html#buehneTop>. [Zugriff am 14 11 2021].
- [4] Departement of Energy, „<https://www.energy.gov>“, [Online]. Available: https://www.energy.gov/sites/default/files/2017/05/f34/fcto_myRDD_fuel_cells.pdf. [Zugriff am 12 09 2021].
- [5] P. Kurzweil und P. Schneipers, Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente, 3. Auflage Hrsg., Springer Vieweg, 2016.
- [6] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU), „www.bmu.de“, 2019. [Online]. Available: https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Pool/Broschueren/klimaschutz_zahlen_2019_broschuere_bf.pdf. [Zugriff am 05 01 2021].
- [7] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, „www.bmu.de“, 2019. [Online]. Available: <https://www.bmu.de/pressemitteilung/schulze-neue-eu-grenzwerte-machen-neuwagen-sparsamer-und-klimafreundlicher/>. [Zugriff am 05 01 2021].
- [8] Umweltbundesamt, „www.umweltbundesamt.de“, 2020. [Online]. Available: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/verkehr/kraftstoffe>. [Zugriff am 05 01 2021].
- [9] Infrastruktur, Bundesministerium für Verkehr und digitale, „www.bmvi.de“, 09 2019. [Online]. Available: https://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Publikationen/G/verkehr-in-zahlen-2019-pdf.pdf?__blob=publicationFile. [Zugriff am 05 01 2021].
- [10] Kraftfahrt-Bundesamt, „www.kba.de“, [Online]. Available: https://www.kba.de/DE/Statistik/Produktkatalog/produkte/Fahrzeuge/fz12_b_uebersicht.html?nn=1146130. [Zugriff am 05 01 2021].
- [11] Kraftfahrt-Bundesamt, „www.kba.de“, [Online]. Available: https://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Neuzulassungen/jahresbilanz/jahresbilanz_inhalt.html?nn=2601598. [Zugriff am 05 01 2021].
- [12] G. Stigler, „The Economies of Scale“, *The Journal of Law and Economics*, Bd. 1, 1958.
- [13] H. Eichseder und M. Klell, Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik, Vieweg+Teubner Verlag, 2010.
- [14] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. G. Colella und F. B. Prinz, Fuel Cell Fundamentals: Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2016.

- [15] „cellcentric GmbH & Co. KG,“ [Online]. Available: <https://cellcentric.net/technologie>. [Zugriff am 10 Oktober 2022].
- [16] G. Mirshekari, R. Ouimet, Z. Zeng, H. Yu, S. Bliznakov, L. Bonville, A. Niedzwiecki, C. Capuano, K. Ayers und R. Maric, „High-performance and cost-effective membrane electrode assemblies for advanced proton exchange membrane water electrolyzers: Long-term durability assessment,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 46, Nr. 2, pp. 1526-1539, 2021.
- [17] F. Scheepers, M. Stähler, A. Stähler, E. Rauls, M. Müller, M. Carmo und W. Lehnert, „Improving the Efficiency of PEM Electrolyzers through Membrane-Specific Pressure Optimization,“ *Energies*, Bd. 13, Nr. 3, 2020.
- [18] K. Lee, N. Chang, J. Zhuo, C. Chakrabarti, S. Kadri und S. Vrudhula, „A fuel-cell-battery hybrid for portable embedded systems,“ *ACM Transactions on Design Automation of Electronic Systems*, pp. 2188-2193, 2008.
- [19] S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, A. Mingers und K. Mayrhofer, „Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 1. – Metallic iridium,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pp. 69-78, 2016.
- [20] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*, Springer Vieweg, 2018.
- [21] M. Faraday, „IV. Experimental Researches in Electricity. Third Series,“ *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Bd. 123, pp. 23-54, 1833.
- [22] F. C. Strong, „Faraday’s laws in one equation,“ *Journal of Chemical Education*, Bd. 38, Nr. 2, p. 98, 1961.
- [23] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel und D. Stolten, „A comprehensive review on PEM water electrolysis,“ *International journal of hydrogen energy*, Bd. 38, Nr. 12, pp. 4901-4934, 2013.
- [24] S. Schlömer, T. Bruckner, L. Fulton, E. Hertwich, A. McKinnon, D. Perzyk, J. Roy, R. Schaeffler, R. Sims, P. Smith und R. Wiser, „Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change“.
- [25] A. Kazim und T. N. Veziroglu, „Utilization of solar-hydrogen energy in the UAE to maintain its share in the world energy market for the 21st century,“ *Renewable Energy*, Bd. 24, Nr. 2, pp. 259-274, 2001.
- [26] J. Chi und H. Yu, „Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production,“ *Chinese Journal of Catalysis*, Bd. 39, Nr. 3, pp. 390-394, 2018.
- [27] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*, 3. Auflage Hrsg., Wiesbaden: Springer Vieweg, 2016.
- [28] IEA, „Key World Energy Statistics 2020,“ IEA, Paris, 2020.
- [29] I. E. Agency, „www.iea.org,“ [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>. [Zugriff am 12 09 2021].

- [30] U.S. Energy Information Administration, „<https://www.eia.gov/>,“ [Online]. Available: https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/global_oil.php. [Zugriff am 26 08 2022].
- [31] B. Lee, H. Chae, N. H. Choi, C. Moon, S. Moon und H. Lim, „Economic evaluation with sensitivity and profitability analysis for hydrogen production from water electrolysis in Korea,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 42, Nr. 10, pp. 6462-6471, 2017.
- [32] H. Lim, „Hydrogen selectivity and permeance effect on the water gas shift reaction (WGS) in a membrane reactor,“ *Korean Journal of Chemical Engineering*, pp. 1522-1527, 2015.
- [33] A. Züttel, „Hydrogen storage methods,“ *Naturwissenschaften*, pp. 157-172, 2004.
- [34] M. A. Rakib, J. R. Grace, C. J. Lim, S. S. E. H. Elnashaie und B. Ghiasi, „Steam reforming of propane in a fluidized bed membrane reactor for hydrogen production,“ *International Journal of Hydrogen*, Bd. 35, Nr. 12, pp. 6276-6290, 2010.
- [35] A. Boyano, A. M. Blanco-Marigorta, T. Morosuk und G. Tsatsaronis, „Exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming process for hydrogen production,“ *Energy*, Bd. 36, Nr. 4, pp. 2202-2214, 2011.
- [36] M. R. Rahimpour, M. Jafari und D. Iranshahi, „Progress in catalytic naphtha reforming process: A review,“ *Applied Energy*, Bd. 109, pp. 79-93, 2013.
- [37] J. Huang und I. Dincer, „Parametric analysis and assessment of a coal gasification plant for hydrogen production,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 39, Nr. 7, pp. 3294-3303, 2014.
- [38] Y. Kalinci, A. Hepbasli und I. Dincer, „Biomass-based hydrogen production: A review and analysis,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 34, Nr. 21, pp. 8799-8817, 2009.
- [39] C. Spöri, J. T. H. Kwan, A. Bonakdarpour, D. P. Wilkinson und P. Strasser, „The Stability Challenges of Oxygen Evolving Catalysts: Towards a Common Fundamental Understanding and Mitigation of Catalyst Degradation,“ *Angewandte Chemie International Edition*, Nr. 56, pp. 5994-6021, 2017.
- [40] S. S. Kumar und V. Himabindu, „Hydrogen production by PEM water electrolysis - A review,“ *Materials Science for Energy Technologies*, Bd. 2, Nr. 3, pp. 442-454, 2019.
- [41] „U.S Department of Energy. Development of real-time characterization tools and associated efforts to assist membrane electrode assembly manufacturing scale-up.,“ [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/downloads/>.
- [42] K. Frölich, „Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen,“ Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT): Fakultät für Maschinenbau, 2014.
- [43] M. Ulsh, „<https://www.hydrogen.energy.gov/>,“ 05 2020. [Online]. Available: https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review20/h2006_ulsh_2020_p.pdf. [Zugriff am 14 02 2021].

- [44] S. Litster und G. McLean, „PEM fuel cell electrodes,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 130, pp. 61-76, 2004.
- [45] O. Bethoux, „Hydrogen Fuel Cell Road Vehicles: State of the Art and Perspectives,“ *energies*, Bd. 13, Nr. 21, 09 11 2020.
- [46] N. R. E. Laboratory, „<http://www.nrel.gov>,“ nrel, [Online]. Available: http://www.nrel.gov/continuum/sustainable_transportation/fuel_cell_efs.html. [Zugriff am 16 08 2020].
- [47] J. Wang, „Barriers of scaling-up fuel cells: Cost, durability and reliability,“ *Energy*, Bd. 80, Nr. 1, pp. 509-521, 02 2015.
- [48] A. Olabi, T. Wilberforce und M. Ali Abdelkareem, „Fuel cell application in the automotive industry and future perspective,“ *Energy*, Bd. 214, p. 118955, 2021.
- [49] J. Zhang, PEM Fuel Cell Elektrocatalysts and Catalyst Layers, Springer-Verlag, 2008.
- [50] K. R. Cooper, „In Situ PEM FC Electrochemical Surface Area And Catalyst Utilization Measurement,“ 2017.
- [51] S.-A. Sheppard, S. A. Campbell, J. R. Smith, G. W. Lloyd, F. C. Walsh und T. R. Ralph, „Electrochemical and microscopic characterisation of platinum-coated perfluorosulfonic acid (Nafion 117) materials,“ *Analyst*, Bd. 10, Nr. 123, pp. 1923-1929, 1998.
- [52] T. Binninger, E. Fabbri, R. Kötz und T. J. Schmidt, „Determination of the Electrochemically Active Surface Area of Metal-Oxide Supported Platinum Catalyst,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 3, Nr. 161, pp. H121-H128, 2014.
- [53] S. Trasatti und O. A. Petrii, „Real surface area measurements in electrochemistry,“ *Pure and Applied Chemistry*, Bd. 63, Nr. 5, pp. 711-734, 1991.
- [54] S. Trasatti, „Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Bd. 39, Nr. 1, pp. 163-184, 09 1972.
- [55] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard und H. Jónsson, „Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode,“ *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 108, Nr. 46, pp. 17886-17892, 10 2004.
- [56] W. Schmickler und E. Santos, „Hydrogen reaction and electrocatalysis,“ in *Interfacial Electrochemistry*, 2. Hrsg., Springer, 2010, pp. 163-175.
- [57] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodolet und R. Chenitz, „Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction,“ *Chemical Reviews*, Bd. 116, Nr. 6, pp. 3594-3657, 02 2016.
- [58] H. Wendt, E. V. Spinacé, A. O. Neto und M. Linardi, „Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development,“ *Química Nova*, Bd. 28, Nr. 6, pp. 1066-1075, 11 2005.

- [59] W. Xu und K. Scott, „The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 35, Nr. 21, pp. 12029-12037, 2010.
- [60] J. Tilquin, R. Côte, D. Guay, J. Dodelet und G. Denès, „Carbon monoxide poisoning of platinum-graphite catalysts for polymer electrolyte fuel cells: comparison between platinum-supported on graphite and intercalated in graphite,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 61, Nr. 1-2, pp. 193-200, 07 1996.
- [61] K. Lim, H.-S. Oh, S.-E. Jang, Y.-J. Ko, H.-J. Kim und H. Kim, „Effect of operating conditions on carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 193, Nr. 2, pp. 575-579, 09 2009.
- [62] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang und D. Wilkinson, „A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 115, Nr. 2, pp. 95-110, 04 2006.
- [63] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat und C.-J. Liu, „A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells,“ *Journal of Materials Chemistry A*, Nr. 5, pp. 1808-1825, 12 2017.
- [64] R. Fleischmann und H. Böhm, „Wasserstoffoxidation an verschiedenen wolframcarbidgebietmaterialien,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 22, Nr. 10, pp. 1123-1128, 10 1977.
- [65] J. Christian, S. Smith, M. Whittingham und H. Abruna, „Tungsten based electrocatalyst for fuel cell applications,“ *Electrochemistry Communications*, Bd. 9, Nr. 8, pp. 2128-2132, 08 2007.
- [66] A. Serov und C. Kwak, „Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application,“ *Applied Catalysis B: Environmental*, Nr. 90, pp. 313-320, 2009.
- [67] I. Hsu, Y. Kimmel, Y. Dai, S. Chen und J. Chen, „Rotating disk electrode measurements of activity and stability of monolayer Pt on tungsten carbide disks for oxygen reduction reaction,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 199, Nr. 1, pp. 46-52, 02 2012.
- [68] D. Ham, C. Pak, G. Bae, S. Han, K. Kwon, S.-A. Jin, H. Chang, S. H. Choi und J. Lee, „Palladium–nickel alloys loaded on tungsten carbide as platinum-free anode electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells,“ *Chemical Communications*, Bd. 47, Nr. 20, pp. 5792-5794, 04 2011.
- [69] A. Pozio, R. Silva, M. Francesco und L. Giorgi, „Nafion degradation in PEMFCs from end plate iron contamination,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 48, Nr. 11, pp. 1543-1549, 05 2003.
- [70] R. Singh, P. Sui, K. Wong, E. Kjeang, S. Knights und N. Djilali, „Modeling the Effect of Chemical Membrane Degradation on PEMFC Performance,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr. 6, pp. 3328-3336, 04 2018.
- [71] H.D.Holland und K. Turekian, *Treatise on Geochemistry*, 1 Hrsg., Bd. 3, Oxford: Elsevier Ltd., 2005, p. 18.

- [72] T. Reier, H. N. Nong, D. Teschner, R. Schlögl und P. Strasser, „Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction in Acidic Environments – Reaction Mechanisms and Catalysts,“ *Advanced Energy Materials*, Bd. 7, Nr. 1, p. 1601275, 2017.
- [73] J. O. Bockris, „Kinetics of Activation Controlled Consecutive Electrochemical Reactions: Anodic Evolution of Oxygen,“ *Journal of Chemical Physics*, Bd. 24, Nr. 4, p. 817, 1956.
- [74] Z. Shi, X. Wang, J. Ge, C. Liu und W. Xing, „Fundamental understanding of the acidic oxygen evolution reaction: mechanism study and state-of-the-art catalysts,“ *Nanoscale*, Bd. 12, Nr. 25, pp. 13249-13275, Juli 2020.
- [75] J. Rossmeisl, A. Logadottir und J. Nørskov, „Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces,“ *Chemical Physics*, Bd. 319, Nr. 1-3, pp. 178-184, Dezember 2005.
- [76] S. Chang, J. Connell, N. Danilovic, R. Subbaraman, K.-C. Chang, V. Stamenkovic und N. Markovic, „Activity–stability relationship in the surface electrochemistry of the oxygen evolution reaction,“ *Faraday Discussions*, Nr. 176, pp. 125-133, 07 2014.
- [77] G. Li, H. Yu, W. Song, X. Wang, Y. Li, Z. Shao und B. Yi, „Zeolite-templated Ir_xRu_{1-x}O₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in solid polymer electrolyte water electrolyzers,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 37, Nr. 22, pp. 16786-16794, 11 2012.
- [78] K. Papazisi, A. Siokou, S. Balomenou und D. Tsiplakides, „Preparation and characterization of Ir_xPt_{1-x}O₂ anode electrocatalysts for the oxygen evolution reaction,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 37, Nr. 21, pp. 16642-16648, 11 2012.
- [79] P. Mazúr, J. Polonský, M. Páidar und K. Bouzek, „Non-conductive TiO₂ as the anode catalyst support for PEM water electrolysis,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 37, Nr. 17, pp. 12081-12088, 09 2012.
- [80] X. Wu, J. Tayal, S. Basu und K. Scott, „Nano-crystalline Ru_xSn_{1-x} – xO₂ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 36, Nr. 22, pp. 14796-14804, 11 2011.
- [81] J. Hu, H. Meng, J. Zhang und C. Cao, „Degradation mechanism of long service life Ti/IrO₂–Ta₂O₅ oxide anodes in sulphuric acid,“ *Corrosion Science*, Bd. 44, Nr. 8, pp. 1655-1668, 08 2002.
- [82] A. Terrezo, J. Bisquert, E. Pereira und G. Garcia-Belmonte, „Separation of transport, charge storage and reaction processes of porous electrocatalytic IrO₂ and IrO₂/Nb₂O₅ electrodes,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Bd. 508, Nr. 1-2, pp. 59-69, 07 2001.
- [83] G. Chen, X. Chen und P. Yue, „Electrochemical Behavior of Novel Ti/IrO_x–Sb₂O₅–SnO₂ Anodes,“ *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 106, Nr. 17, pp. 4364-4369, 04 2002.
- [84] J.-W. Yu, G.-B. Jung, Y.-J. Su, C.-C. Yeh, M.-Y. Kan, C.-Y. Lee und C.-J. Lai, „Proton exchange membrane water electrolysis system-membrane electrode assembly with additive,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 44, Nr. 30, pp. 15721-15726, 06 2019.
- [85] R. Ma, S. Cheng, X. Zhang, S. Li, Z. Liu und X. Li, „Oxygen evolution and corrosion behavior of low-MnO₂-content Pb-MnO₂ composite anodes for metal electrowinning,“ *Hydrometallurgy*, Bd. 159, pp. 6-11, 01 2016.

- [86] C. I. Man und e. al., „Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces,“ *ChemCatChem*, Bd. 3, Nr. 7, pp. 1159-1165, 2011.
- [87] A. Grimaud und e. al., „Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution,“ *nature chemistry*, Bd. 9, Nr. 5, pp. 457-465, 2017.
- [88] X.-K. Gu, J. C. A. Camayang, S. Samira und E. Nikolla, „Oxygen evolution electrocatalysis using mixed metal oxides under acidic conditions: Challenges and opportunities,“ *Journal of Catalysis*, Bd. 388, pp. 130-140, 2020.
- [89] H.-Y. Qu, X. He, Y. Wang und S. Hou, „Electrocatalysis for the Oxygen Evolution Reaction in Acidic,“ *applied sciences*, Bd. 11, Nr. 10, p. 4320, 2021.
- [90] V. K. Puthiyapura, S. Pasupathi, S. Basu, X. Wu, H. Su, N. Varaguanpandiyam, B. Pollet und K. Scott, „Ru_xNb_{1-x}O₂ catalyst for the oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 38, pp. 8605-8616, 07 2013.
- [91] S. Ardizzone, C. L. Bianchi, G. Cappelletti, M. Ionita, A. Minguzzi, S. Rondinini und A. Vertova, „Composite ternary SnO₂-IrO₂-Ta₂O₅ oxide electrocatalysts,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Bd. 589, Nr. 1, pp. 160-166, 04 2006.
- [92] H.-S. Oh, H. Nong, T. Reier, A. Bergmann, M. Glied, J. d. Araújo, E. Willinger, R. Schlögl, D. Teschner und P. Strasser, „Electrochemical Catalyst-Support Effects and Their Stabilizing Role for IrO_x Nanoparticle Catalysts during the Oxygen Evolution Reaction,“ *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 138, pp. 12552-12563, 08 2016.
- [93] W. Hu, S. Chen und X. Q., „IrO₂/NbTiO₂ electrocatalyst for oxygen evolution,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 39, Nr. 13, pp. 6967-6976, 04 2014.
- [94] R. Borup und e. al., „Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation,“ *Chemical Reviews*, Bd. 107, Nr. 10, pp. 3907-3951, 2007.
- [95] M. Pourbaix, „Atlas of electrochemical equilibria,“ *Pergamon Press Ltd.*, Nr. 1, 1966.
- [96] B. Vion-Dury, M. Chatenet, L. Guétaz und F. Maillard, „Determination of Aging Markers and their Use as a Tool to Characterize Pt/C Nanoparticles Degradation Mechanism in Model PEMFC Cathode Environment,“ *ECS Transactions*, Bd. 41, Nr. 1, 2011.
- [97] L. Dubau und e. al., „A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies,“ *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, Bd. 3, pp. 540-560, 05 03 2014.
- [98] M. Wilson, F. Garzon, S. Sickafus und S. Gottesfeld, „Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 140, pp. 2872-2877, 1993.
- [99] R. Borup und e. al., „PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 163, Nr. 1, pp. 76-81, 07 12 2006.
- [100] P. J. Ferreira und e. al., „Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange - A Mechanistic Investigation,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 152, Nr. 11, pp. 2256-2271, 2005.

- [101] K. Yasuda und e. al., „Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 8, pp. 746-752, 19 12 2005.
- [102] W. Vielstich, A. Lamm und H. A. Gasteiger, Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology, applications, Bd. 3, Wiley, 2003.
- [103] J. Wang und e. al., „Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 171, Nr. 2, pp. 331-339, 27 09 2007.
- [104] K. Kinoshita, Carbon: electrochemical and physicochemical properties, 1988.
- [105] L. M. Roen, C. H. Paik und T. D. Jarvi, „Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes,“ *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 7, Nr. 1, pp. 19-22, 2004.
- [106] M. F. Mathias und e. al., „Two Fuel Cell Cars In,“ *The Electrochemical Society Interface*, pp. 24-35, 2005.
- [107] S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, N. Kulyk, J.-P. Grote, A. Savan, B. Shrestha, S. Merzlikin, B. Breitbach, A. Ludwig und K. J. J. Mayrhofer, „Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability,“ *Catalysis Today*, Bd. 262, pp. 170-180, 03 2016.
- [108] S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, A. Mingers und K. J. Mayrhofer, „Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2. – Electrochemically grown hydrous iridium oxide,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Bd. 774, pp. 102-110, 2016.
- [109] S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, A. A. Topalov, N. Kulyk, I. Katsounaros und K. J. Mayrhofer, „Dissolution of Noble Metals during Oxygen Evolution in Acidic Media,“ *CHEMCATCHEM Communications*, Bd. 6, pp. 2219-2223, 2014.
- [110] S. Cherevko, „Stability and dissolution of electrocatalysts: Building the bridge between model and “real world” systems,“ *Current Opinion in Electrochemistry*, Nr. 8, pp. 118-125, 2018.
- [111] D. F. Abbott, D. Lebedev, K. Waltar, M. Povia, M. Nachtegaal, E. Fabbri, C. Copéret und T. J. Schmidt, „Iridium Oxide for the Oxygen Evolution Reaction: Correlation between Particle Size, Morphology, and the Surface Hydroxo Layer from Operando XAS,“ *Chemistry of Materials*, Nr. 28, pp. 6591-6604, 2016.
- [112] P. J. Reinländer und J. Durst, „Transformation of the OER-Active IrO_x Species under Transient Operation Conditions in PEM Water Electrolysis,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Nr. 168, p. 024511, 2021.
- [113] M. Povia, D. F. Abbott, J. Herranz, A. Heinritz, D. Lebedev, B.-J. Kim, E. Fabbri, A. Patru, J. Kohlbrecher, R. Schäublin, M. Nachtegaal, C. Copéret und T. J. Schmidt, „Operando X-ray characterization of high surface area iridium oxides to decouple their activity losses for the oxygen evolution reaction,“ *Energy & Environmental Science*, Nr. 12, pp. 3038-3052, 2019.
- [114] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu und W. Merida, „A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies,“ *Journal of Power Sources*, Nr. 184, pp. 104-119, 2008.

- [115] J. Zhang, F. Coms und S. Kumaraguru, „Necessity to Avoid Titanium Oxide as Electrocatalyst Support in PEM Fuel Cells: A Membrane Durability Study,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Nr. 168, p. 024520, 2021.
- [116] P. Kurzweil, „Grundlagen, Materialien, Anwendung, Gaserzeugung,“ in *Brennstoffzellentechnik*, 3 Hrsg., Amberg, Springer Vieweg, 2016, p. 82.
- [117] O. Kasian, J.-P. Grote, S. Geiger, S. Cherevko und K. J. Mayrhofer, „The Common Intermediates of Oxygen Evolution and Dissolution Reactions during Water Electrolysis on Iridium,“ *Angewandte Chemie - International Edition*, Bd. 57, Nr. 9, pp. 2488-2491, 2018.
- [118] P. Mandal, B. K. Hong, J.-G. Oh und S. Lister, „Understanding the voltage reversal behavior of automotive fuel cells,“ *Journal of Power Sources*, Nr. 397, pp. 397-404, 2018.
- [119] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann und C. Merten, „Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 176, Nr. 2, pp. 444-451, 2008.
- [120] B. K. Hong, P. Mandal, J.-G. Oh und S. Lister, „On the impact of water activity on reversal tolerant fuel cell anode performance and durability,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 328, pp. 280-288, 2016.
- [121] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda und Y. Miyazaki, „Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 130, Nr. 1-2, pp. 42-49, 2004.
- [122] P. Mandal, B. K. Hong, J.-G. Oh und S. Lister, „3D Imaging of Fuel Cell Electrode Structure Degraded under Cell Voltage Reversal Conditions Using Nanoscale X-Ray Computed Tomography,“ *The Electrochemical Society*, Bd. 69, Nr. 17, pp. 443-453, 2015.
- [123] R. H. Barton, „Cell voltage monitor for a fuel cell stack“. US Patent 6724194B1, 2004.
- [124] R. T. Atanasoski, L. L. Atanasoska und D. A. Cullen, „Efficient Oxygen Evolution Reaction Catalysts for Cell Reversal and Start/Stop Tolerance,“ in *Electrocatalysis in Fuel Cells*, London, Springer, 2013, pp. 637-663.
- [125] T. R. Ralph und M. P. Hogarth, „Catalysis for Low Temperature Fuel Cells,“ *Platinum Metals Review*, Bd. 46, Nr. 3, pp. 117-135, 2002.
- [126] J. L. Taylor, D. P. Wilkinson, T. R. Ralph und S. D. Knights, „FUEL CELL ANODE STRUCTURES FOR VOLTAGE REVERSAL TOLERANCE“. US Patent WO/2001/015249, 2003.
- [127] H. S. Oh, J.-G. Oh, S. Haam, K. Arunabha, B. Roh, I. Hwang und H. Kim, „On-line mass spectrometry study of carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells,“ *Electrochemistry Communications*, Bd. 10, Nr. 7, pp. 1048-1051, 2008.
- [128] P. Mardle und S. Du, „Introduction to Materials for PEMFC Electrodes,“ *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, pp. 1-14, 2020.
- [129] W. Bi, Q. Sun, Y. Deng und T. F. Fuller, „The effect of humidity and oxygen partial pressure on degradation of Pt/C catalyst in PEM fuel cell,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 54, Nr. 6, pp. 1826-1833, 2009.

- [130] M. Bernt und H. A. Gasteiger, „Influence of Ionomer Content in IrO₂/TiO₂ Electrodes on PEM Water Electrolyser Performance,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 11, pp. F3179-F3189, 2016.
- [131] A. Li, H. Chan und N.-t. Nguyen, „Anti-flooding cathode catalyst layer for high performance PEM fuel cell,“ *Electrochemistry Communications*, Bd. 11, Nr. 4, pp. 897-900, 2009.
- [132] T. Soboleva, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin und S. Holdcroft, „PEMFC catalyst layers: The role of micropores and mesopores on water sorption and fuel cell activity,“ *ACS Applied Materials and Interfaces*, Bd. 3, Nr. 6, pp. 1827-1837, 2011.
- [133] W. Chen, C. Cai, S. Li, J. Tan und M. Pan, „Thickness effects of anode catalyst layer on reversal tolerant performance in proton exchange membrane fuel cell,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 46, Nr. 12, pp. 8749-8757, 2021.
- [134] E. Ortel, T. Reier, P. Strasser und R. Kraehnert, „Mesoporous IrO₂ films templated by PEO-PB-PEO block-copolymers: Self-assembly, crystallization behavior, and electrocatalytic performance,“ *Chemistry of Materials*, Bd. 23, Nr. 13, pp. 3201-3209, 2011.
- [135] Y. Wang, X. Xie, C. Zhou, Q. Feng, Y. Zhou, X.-Z. Yuan, J. Xu, J. Fan, L. Zeng, H. Li und H. Wang, „Study of relative humidity on durability of the reversal tolerant proton exchange membrane fuel cell anode using a segmented cell,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 449, p. 227542, 2020.
- [136] L. Hu, B. K. Hong, J.-G. Oh und S. Litster, „Robust Operation of Fuel Cell Systems in Subfreezing Conditions: A Material-Based Solution to Achieve Better Anode Durability,“ *ACS Applied Energy Materials*, Bd. 2, Nr. 10, pp. 7152-7161, 2019.
- [137] D. Liang, Q. Shen, M. Hou, Z. Shao und B. Yi, „Study of the cell reversal process of large area proton exchange membrane fuel cells under fuel starvation,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 192, Nr. 2, pp. 847-853, 2009.
- [138] H. H. Lim, W. H. Lee, Y. Jeong und H. Kim, „Analysis of Carbon Corrosion in Anode under Fuel Starvation Using On-Line Mass Spectrometry in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 14, p. F1580, 2017.
- [139] T. Joo, L. Hu, B. K. Hong, J.-G. Oh und S. Litster, „On the origin of deactivation of reversal-tolerant fuel cell anodes under voltage reversal conditions,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 472, p. 228439, 2020.
- [140] D. Bentele, K. Aylar, K. Olsen, E. Klemm und S. H. Eberhardt, „PEMFC Anode Durability: Innovative Characterization Methods and Further Insights on OER Based Reversal Tolerance,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 168, Nr. 2, p. 024515, 2021.
- [141] L. Zhang, K. Xiong, S. Chen, L. Li, Z. Deng und Z. Wei, „In situ growth of ruthenium oxide-nickel oxide nanorod arrays on nickel foam as a binder-free integrated cathode for hydrogen evolution,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 274, pp. 114-120, 10 2015.
- [142] M. Debe, „Tutorial on the Fundamental Characteristics and Practical Properties of Nanostructured Thin Film (NSTF) Catalysts,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 160, Nr. 6, pp. F522-F534, 03 2013.

- [143] S. Ghadge, P. Patel, M. Datta, O. Velikokhatnyi, P. Shanthi und P. Kumta, „First report of vertically aligned (Sn,Ir)O₂:F solid solution nanotubes: Highly efficient and robust oxygen evolution electrocatalysts for proton exchange membrane based water electrolysis,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 392, pp. 139-149, 07 2018.
- [144] A. Walcarius, „Template-directed porous electrodes in electroanalysis,“ *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Bd. 396, Nr. 1, pp. 261-272, 2010.
- [145] F. Jiang, T. Zheng und Y. Yang, „Preparation and electrochromic properties of tungsten oxide and iridium oxide porous films,“ *Journal of Non-Crystalline Solids*, Bd. 354, Nr. 12-13, pp. 1290-1293, 2008.
- [146] A. W. Jensen, G. W. Sievers, K. D. Jensen, J. Quinson, J. A. Arminio-Ravelo, V. Brüser, M. Arenz und M. Escudero-Escribano, „Self-supported nanostructured iridium-based networks as highly active electrocatalysts for oxygen evolution in acidic media,“ *Journal of Materials Chemistry A*, Bd. 8, Nr. 3, pp. 1066-1071, 2020.
- [147] M. El Hannach, T. Soboleva, K. Malek, A. A. Franco, M. Prat, J. Pauchet und S. Holdcroft, „Characterization of pore network structure in catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 247, pp. 322-326, 2014.
- [148] N. Yousfi-Steiner, P. Mocotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez und A. Asianides, „A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 183, Nr. 1, pp. 260-274, 2008.
- [149] L. Moriau, M. Bele, Ž. Marinko, F. Ruiz-Zepeda, G. K. Podboršek, M. Šala, A. K. Šurca, J. Kovač, I. Arčon, P. Jovanovič, N. Hodnik und L. Suhadolnik, „Effect of the Morphology of the High-Surface-Area Support on the Performance of the Oxygen-Evolution Reaction for Iridium Nanoparticles,“ *ACS Catalysis*, Bd. 11, Nr. 2, pp. 670-681, 2021.
- [150] M. Eikerling, A. Kornyshev und A. Kucernak, „Water Management in Cathode Catalyst Layers of PEM Fuel Cells: A Structure-Based Model,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 59, Nr. 10, pp. 38-44, 2006.
- [151] L. M. Da Silva, D. V. Franco, L. A. De Faria und J. F. Boodts, „Surface, kinetics and electrocatalytic properties of Ti/(IrO₂ + Ta₂O₅) electrodes, prepared using controlled cooling rate, for ozone production,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 49, Nr. 22-23, pp. 3977-3988, 2004.
- [152] M. F. Tovini, A. Hartig-Weiß, H. A. Gasteiger und H. A. El-Sayed, „The Discrepancy in Oxygen Evolution Reaction Catalyst Lifetime Explained: RDE vs MEA - Dynamicity within the Catalyst Layer Matters,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 168, Nr. 1, p. 014512, 2021.
- [153] J. Knöppel, M. Möckl, D. Escalera-López, K. Stojanovski, M. Bierling, T. Böhm, S. Thiele, M. Rzepka und S. Cherevko, „On the limitations in assessing stability of oxygen evolution catalysts using aqueous model electrochemical cells,“ *Nature Communications*, Bd. 12, pp. 1-18, 2021.
- [154] G. C. Da Silva, K. J. Mayrhofer, E. A. Ticianelli und S. Cherevko, „Dissolution stability: The major challenge in the regenerative fuel cells bifunctional catalysis,“ *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr. 16, pp. F1376-F1384, 2018.

- [155] S. M. Alia und G. C. Anderson, „Iridium Oxygen Evolution Activity and Durability Baselines in Rotating Disk Electrode Half-Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 166, Nr. 4, pp. F282-F294, 2019.
- [156] C. E. Moore, J. Eastcott, M. Cimenti und N. G. E. L. Kremliaikova, „Novel methodology for ex situ characterization of iridium oxide catalysts in voltage reversal tolerant proton exchange membrane fuel cell anodes,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 417, pp. 53-60, 2019.
- [157] M. Gliech, M. Klingenhof, M. Görlin und P. Strasser, „Supported metal oxide nanoparticle electrocatalysts: How immobilization affects catalytic performance,“ *Applied Catalysis A: General*, Bd. 568, pp. 11-15, 2018.
- [158] Y.-C. Park, H. Tokiwa, K. Kakinuma, M. Watanabe und M. Uchida, „Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 315, pp. 179-191, 2016.
- [159] A. Kusoglu und A. Z. Weber, „New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers,“ *Chemical Reviews*, Bd. 117, Nr. 3, pp. 987-1104, 2017.
- [160] P. W. Atkins, 2 Hrsg., Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1996, pp. 907-912.
- [161] L. F. Hermanns, „Indirect tuning of the cathodic PEMFC electrode microstructure and its functionality for automotive application,“ Dissertation, LMU München: Fakultät für Chemie und Pharmazie, 2016.
- [162] H. G. Merkus, „Laser Diffraction,“ in *Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality*, Dordrecht, Springer, 2009, pp. 259-258.
- [163] „Particle size analysis - Laser diffraction methods,“ 2020.
- [164] V. S. Kulkarni und C. Shaw, „Chapter 11 - Miscellaneous Physical, Chemical, and Microbiological Test Methods,“ *Essential Chemistry for Formulators of Semisolid and Liquid Dosages*, pp. 193-221, 2016.
- [165] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol und T. Siemieniowska, „Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,“ *Pure Applied Chemistry*, Bd. 57, Nr. 4, pp. 603-619, 1985.
- [166] „DIN ISO 9277:2014-1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren (ISO 9277:2010),“ 2014.
- [167] M. K. K. Thommes, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol und S. Sing, „Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),“ *Pure and Applied Chemistry*, Bd. 87, Nr. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [168] A. J. Bard und Faulkner, „METHODS INVOLVING FORCED CONVECTION-HYDRODYNAMIC METHODS,“ in *ELECTROCHEMICAL METHODS*, 2. Hrsg., John Wiley & Sons, Inc., 2001, pp. 331-368.

- [169] M. Karuppanan, Y. Kim, S. Gok, E. Lee, J. Y. Hwang, J.-H. Jang, Y.-H. Cho, T. Lim, Y.-E. Sung und O. J. Kwon, „A highly durable carbon-nanofiber-supported Pt–C core–shell cathode catalyst for ultra-low Pt loading proton exchange membrane fuel cells: facile carbon encapsulation,“ *Energy & Environmental Science*, Nr. 12, pp. 2820-2829, 2019.
- [170] Z. Qiao, S. Hwang, X. Li, C. Wang, W. Samarakoon, S. Karakalos, D. Li, M. Chen, M. Wang, Z. Liu, G. Wang, H. Zhou, Z. Feng, D. Su, J. S. Spendelow und G. Wu, „3D porous graphitic nanocarbon for enhancing the performance and durability of Pt catalysts: a balance between graphitization and hierarchical porosity,“ *Energy & Environmental Science*, Nr. 12, pp. 2830-2841, 2019.
- [171] A. Riese, D. Banham, S. Ye und X. Sun, „Accelerated Stress Testing by Rotating Disk Electrode for Carbon Corrosion in Fuel Cell Catalyst Supports,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 162, Nr. 7, pp. F783-F788, 2015.
- [172] S. Stariha, N. Macauley, B. T. Sneed, D. Langlois, K. L. More, R. Mukundan und R. L. Borup, „Recent Advances in Catalyst Accelerated Stress Tests for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr. 7, pp. F492-F501, 2018.
- [173] H. El-Sayed, A. Weiß, L. F. Olbrich, G. P. Putro und H. A. Gasteiger, „OER Catalyst Stability Investigation Using RDE Technique: A Stability Measure or an Artifact?,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 166, Nr. 8, pp. F458-F464, 2019.
- [174] Y. Peng, J.-Y. Choi, K. Bai, Y. Zhang und D. Banham, „Pulsed vs. galvanostatic accelerated stress test protocols: Comparing predictions for anode reversal tolerance in proton exchange membrane fuel cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 500, p. 229986, 2021.
- [175] J. Homan, *Influence of processing on performance and durability of a reversal tolerant anode for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)*, Delft University of Technology: Nicht veröffentlicht (bis 15.12.2023), 2021.
- [176] E. Dietrich und A. Schulze, in *Statistische Verfahren zur Maschinen- und Prozessqualifikation*, Carl Hanser Verlag, 1995, pp. 282-309.
- [177] M. Zogg, „Zerkleinern,“ in *Einführung in die Mechanische Verfahrenstechnik*, 3. Hrsg., Stuttgart, B.G. Teubner, 1993, pp. 50-76.
- [178] G. Ziegler und R. Hogg, „Particle Size Reduction,“ in *INDUSTRIAL CHOCOLATE MANUFACTURE AND USE*, WILEY-BLACKWELL, 2009, pp. 142-148.
- [179] A. R. Zeradhan, A. A. Topalov, Q. V. Overmeere, S. Cherevko, X. Chen, E. Ventosa, W. Schuhmann und K. J. J. Mayrhofer, „Rational design of the electrode morphology for oxygen evolution-enhancing the performance for catalytic water oxidation,“ *RSC Advances*, Bd. 4, Nr. 19, pp. 9579-9587, 2014.
- [180] C. Cai, Z. Wan, Y. Rao, W. Chen, J. Zhou, J. Tan und M. Pan, „Water electrolysis plateau in voltage reversal process for proton exchange membrane fuel cells,“ *Journal of Power Sources*, Nr. 455, p. 227952, 2020.
- [181] V. Parry, G. Berthomé, J.-C. Joud, O. Lemaire und A. A. Franco, „XPS investigations of the proton exchange membrane fuel cell active layers aging: Characterization of the mitigating role of an

- anodic CO contamination on cathode degradation," *Journal of Power Sources*, Bd. 96, Nr. 5, pp. 2530-2538, 2011.
- [182] T. Mashio, A. Ohma und T. Tokumasu, „Molecular Dynamics Study of Ionomer Adsorption at a Carbon Surface in Catalyst Ink," *Electrochimica Acta*, Bd. 202, pp. 14-23, 2016.
- [183] C. Cai, Y. Rao, J. Zhou, L. Zhang, W. Chen, Z. Wan, J. Tan und M. Pan, „Carbon corrosion: A novel termination mechanism of the water electrolysis plateau during voltage reversal," *Journal of Power Sources*, Bd. 473, p. 228542, 2020.
- [184] S. M. Alia, K. S. Reeves, J. S. Baxter und D. A. Cullen, „The Impact of Ink and Spray Variables on Catalyst Layer Properties, Electrolyzer Performance, and Electrolyzer Durability," *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 167, Nr. 14, p. 144512, 2020.
- [185] „Homepage der europäischen Kommission," 05 01 2021. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/clima/policies/eu-climate-action_de.
- [186] T. Kuhnimhof und B. Lenz, „Globaler Verkehr I: Entwicklung des globalen Personenverkehrs und verkehrspolitische Implikationen," in *Handbuch Verkehrspolitik*, 2014, pp. 1 - 18.
- [187] V. Puthiyapura, S. Pasupathi, S. Basu, X. Wu, H. Su, N. Varagunapandiyan, B. Pollet und K. Scott, „RuxNb1-xO2 catalyst for the oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers," *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 38, Nr. 21, pp. 8605-8616, 2013.
- [188] S. Siracusano, V. Baglio, C. D'Urso, V. Antonucci und A. Aricó, „Preparation and characterization of titanium suboxides as conductive supports of IrO2 electrocatalysts for application in SPE electrolyzers," *Electrochimica Acta*, Bd. 54, Nr. 26, pp. 6292-6299, 2009.
- [189] Q. Zhao, *Electromobility research in Germany and China: structural differences*, Bd. 117, Scientometrics, Hrsg., 2018, pp. 473 - 493.
- [190] S. Ferro, D. Rosestolato, C. A. Martinez-Huitle und A. P. D. Battisti, „On the oxygen evolution reaction at IrO2-SnO2 mixed-oxide electrodes," *Electrochimica Acta*, Bd. 146, pp. 257-261, 2014.
- [191] F. Karimi und B. A. Peppley, „Metal Carbide and Oxide Supports for Iridium-Based Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts for Polymer-Electrolyte-Membrane Water Electrolysis," *Electrochimica Acta*, Nr. 246, pp. 654-670, 2017.
- [192] H.-S. Oh, H. N. Nong, M. G. T. Reier und P. Strasser, „Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers," *Chemical Science*, Bd. 6, pp. 3321-3328, 2015.
- [193] A. Eftekhari, „Tuning the electrocatalysts for oxygen evolution reaction," *Materials Today Energy*, Bd. 5, pp. 37-57, 2017.
- [194] A. Wilson, R. Newell, M. McNevin, M. D. J.T. Muckerman und D. DuBois, „Hydrogen Oxidation and Production Using Nickel-Based Molecular Catalysts with Positioned Proton Relays," *Journal of American Chemical Society*, Bd. 128, Nr. 1, pp. 358-366, 2006.
- [195] S. Lu und Z. Zhuang, „Electrocatalysts for hydrogen oxidation and evolution reactions," *Science China Materials*, Bd. 59, Nr. 3, pp. 217-238, 2016.

Literaturverzeichnis

- [196] J. Polonský, M. Petrushina, E. Christensen, K. Bouzek, C. Prag, J. Andersen und N. Bjerrum, „Tantalum carbide as a novel support material for anode electrocatalysts in polymer electrolyte membrane water electrolyzers,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 37, Nr. 3, pp. 2173-2181, 2012.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Auftragung der jährlichen Temperaturanomalie in Deutschland im Vergleich zum Referenzzeitraum 1961 - 1991 [3]. Die Zunahme der positiven Temperaturanomalien ist über eine lineare Trendlinie dargestellt.	i
Abbildung 2: Betriebszustände und Folgen des Reversal-Betriebs für die Anode. Im Normalbetrieb wird die Anodenseite der PEM-Brennstoffzelle mit Wasserstoff versorgt und über den Einsatz von Katalysatoren zu Protonen und Elektronen gespalten. Durch die Unterversorgung im Reversal-Betrieb wird der Elektronenfluss durch Kohlenstoffkorrosion, oder die Elektrolysereaktion aufrechterhalten. Dabei führt die Kohlenstoffkorrosion nach einer bestimmten Zeit zum Zellversagen.	iii
Abbildung 3: Vorgehensweise bei der vorliegenden Arbeit.	iv
Abbildung 4: Notwendigkeit der Entwicklung alternativer Antriebe für den Transportsektor zur Erfüllung der Anforderungen des European Green Deal.	1
Abbildung 5: Schematische Darstellung einer PEM-Brennstoffzelle. Durch den Einsatz von Katalysatoren auf der Anode und Kathode werden Wasserstoff und Luftsauerstoff gespalten. Als Produkt wird Wasser produziert.	2
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Funktion einer Brennstoffzelle. Durch die katalytische Spaltung von Wasserstoff auf der Anodenseite werden Protonen durch die Membran auf die Kathodenseite transportiert und reagieren mit Luftsauerstoff zu Wasser. Die bei der Wasserstoffspaltung entstandenen Elektronen können für den Antrieb von Elektromotoren genutzt werden [15].	3
Abbildung 7: Schematische Darstellung der PEM-Elektrolyse. Durch das Anlegen einer Spannung und der katalytischen Aktivität von Edelmetallen wird Wasser auf der Anodenseite zu Sauerstoff und Protonen gespalten. Durch Rekombination der Protonen auf der Kathodenseite entsteht Wasserstoff. Damit entspricht die PEM-Elektrolyse der Rückkehrreaktion der PEM-Brennstoffzelle.	4
Abbildung 8: Volcano Plot für die HOR-Reaktion [56].	12
Abbildung 9: Vorgeschlagene OER-Reaktionsmechanismen im sauren Milieu [72]. Die Reaktionen I – III basieren hierbei auf Berechnungen der Tafel-Steigung, wobei Reaktion IV auf Basis der Dichtefunktionaltheorie abgeleitet wurde.	14
Abbildung 10: Volcano Plot ausgewählter Oxide bezüglich der OER-Reaktion auf Basis des Sabatier-Prinzips [86]. Demnach lässt sich das Überpotential für eine Reaktion minimieren, wenn die Bindungsenergie von Übergangszuständen einen Wert annimmt, der sich nicht zu hoch und nicht zu niedrig ist.	15
Abbildung 11: Vergleich OER-Reaktionsmechanismen via (a) AEM (Adsorbate Evolution Mechanism) auf Basis von DFT-Berechnungen und (b) LOER (Lattice Oxygen Evolution Reaction) welcher die pH-Abhängigkeit bestimmter OER-Katalysatoren berücksichtigt und eine katalytische Fehlstelle an der Kristalloberfläche annimmt. [89].	16
Abbildung 12: Dominante Degradationswege für Pt/C Katalysatoren [96]. Berücksichtigt sind die Kohlenstoff Korrosion des Trägers, die Kristallmigration von Platin-Kristalliten und der Verlust von katalytisch aktiver Oberfläche durch Oswald-Reifung oder Auflösung.	17
Abbildung 13: Mögliche Reaktionspfade für Iridium bei der OER-Reaktion in Anlehnung an [117]. Es wird angenommen, dass die Auflösung von Iridium durch das Durchlaufen verschiedener Oxidationsstufen während der OER-Reaktion begründet ist.	19

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 14: Potentialverläufe im Reversal-Betrieb. Durch die Zunahme des Anodenpotentials bei fehlender Wasserstoffversorgung kehrt sich per Definition (Kathodenspannung - Anodenspannung) die Zellspannung um (Reversal) und wird negativ [121].	20
Abbildung 15: Verlauf des Zellpotentials. a) Vor Reversal Experiment, b) nach 3 min Reversal, c) nach 7 min Reversal. Die drastische Abnahme der Zellspannung nach kurzer Reversal-Zeit zeigt die Notwendigkeit eines Reversal-Toleranten Zelldesigns [121].	21
Abbildung 16: Potentialverläufe zweier Zelldesigns im a) Normalbetrieb und b) Reversal-Betrieb eines Pulsed-Reversal Tests. Der Pulsed-Reversal Stresstest wechselt dabei wiederholt zwischen Reversal-Betrieb und Normalbetrieb. Es zeigt sich, dass die MEA-2 (rote Kurven) deutlich geringe Verluste im Normalbetrieb durch wiederholte Reversal-Zustände erfährt und damit eine längere Lebensdauer im realen Einsatz zeigen sollte [140].	23
Abbildung 17: Einflüsse auf das Wassermanagement der Zelle (in Anlehnung an [148]).	25
Abbildung 18: Einfluss Kugeldurchmesser auf Anzahl, Oberfläche und Volumen in einer Einheitszelle. Der Porendurchmesser zwischen Kugeln nimmt bei Verdopplung des Kugelradius quadratisch zu, wobei sich die Kugeloberfläche und das Porenvolumen zwischen den Kugeln halbieren.	26
Abbildung 19: Porenbefüllungsgrad zwischen Katalysatorpartikeln einer festgelegten Größe für a) ohne Zugabe von Ionomer, b) Teilbefüllung durch Ionomer, c) vollständige Befüllung durch Ionomer.	27
Abbildung 20: Einfluss der Partikelgröße auf das Ausgasen von Elektrodenschichten. Um den Austrag der Produktgase der Elektrolysereaktion zu fördern, sind große Porendurchmesser und eine möglichst geringe Anzahl an Partikelschichten zu bevorzugen.	28
Abbildung 21: Ausprägung der Kapillarwirkung auf Basis der Young-Laplace-Gleichung. Die Kapillarwirkung befindet sich in Abhängigkeit der Partikelgrößen und der damit zusammenhängenden Ausbildung der Porengrößen. Es wird angenommen, dass größere Porendurchmesser das Ausgasen von Poren nicht durch die Ansaugung von Flüssigwasser verhindern.	29
Abbildung 22: Schematische Darstellung der Kern-Prozessschritte bei der Herstellung einer CCM. Im ersten Schritt werden die Ink-Rohstoffe in einem Behälter vermischt und über einen geeigneten Mischprozess homogenisiert. Der Mischprozess ist abgeschlossen, sobald zuvor definierte Ink-Eigenschaften erreicht sind. Im nächsten Schritt wird die frisch hergestellte Ink über ein Dosiersystem und einen geeigneten Auftragsprozess auf ein Trägersubstrat aufgetragen und getrocknet. Im finalen Schritt wird die CCM durch die Verpressung von Elektroden an die Membran hergestellt, wobei das Trägersubstrat von den Elektroden entfernt wird.	30
Abbildung 23: Einfluss der Mischzeit auf die Partikelgrößenverteilung von Inks. Durch Ausdehnung der Mischzeit bei einem festgelegten Energieeintrag lassen sich kleinere Partikelgrößen herstellen.	32
Abbildung 24: Einfluss der Mischzeit auf die Strukturierung der Elektrodenoberfläche. Die mittels kurzer Mischzeit hergestellte Ink resultiert in einer deutlich inhomogeneren Oberflächenrauheit. Damit bestätigt sich die Annahme, dass die vom Mischprozess abhängige Elektrodenstrukturierung über die Rauheitsmessung möglich ist.	33
Abbildung 25: Einteilung von Isothermen (links) und Hysteresen (rechts) nach IUPAC [165]. Die in dieser Arbeit verwendeten Rohstoffe und die daraus erzeugten Elektroden können nach der Typ II Isotherme klassifiziert werden. Die hergestellten Elektroden haben damit keine, oder nur einen vernachlässigbaren Anteil an Mikro- und Mesoporen (< 50 nm). Zusätzlich kann die Hysterese der hergestellten Elektroden dem Typ H3 zugeordnet werden und führt damit zu der Annahme, dass die Ausbildung der Poren eng und schlitzartig erfolgt.	34
Abbildung 26: Probenvorbereitung für die Physisorptionsmessung von ACDs. Die Herstellung einer Probe erfolgt durch den Zuschnitt von jeweils 5 cm breiten Streifen, wobei mehrere dieser	

Streifen gestapelt und schließlich zusammengerollt werden. Die gerollte Probe muss dabei so kompakt sein, dass sie in die Probenkammer der Physisorptionsanlage passt.	35
Abbildung 27: Vergleich der in RDE eingesetzten Stresstests. a) Konstante Stromlast bis zum Versagen der Schicht. b) Stresstest zur kontinuierlichen Bewertung der Degradation. (Stressphasen in rot). Der Reversal Messung in a) wird bei zwei Stresslasten (10 mA und 50 mA) durchgeführt, um den Einfluss der Elektrodenstruktur bei unterschiedlich starker Produktion von Gasbläschen zu untersuchen. Das Abbruchkriterium ist hier bei -1,5 V festgelegt, um die Hardware zu schützen. Der RDE Stresstest in b) ist so konzipiert, dass die Gasbläschen der Elektrolysereaktion keinen Störfaktor darstellen sollen. Er wird daher zur Bewertung des Einflusses der Elektrodenstruktur auf die elektrochemische Degradation der Elektrode verwendet.	37
Abbildung 28: Vergleich der auf Zellebene eingesetzten Stresstests. a) Konstante Stromlast (Extended Reversal) bis zum Versagen der Zelle. Abgesehen von der Konditionierung und den Leistungskennlinien wird hierbei nur die Fähigkeit der Zelle zur Aufrechterhaltung der Elektrolysereaktion bewertet. Die Dauer der Elektrolysereaktion wird hierbei als Extended Reversal Zeit bezeichnet und gilt als Maß für die Aktivität des OER-Katalysators. Das Abbruchkriterium ist auf - 1,5 V festgelegt, um die Hardware zu schützen. b) Stresstest zur kontinuierlichen Bewertung der Degradation. Hierbei werden sowohl die Elektrolysefähigkeit als auch der Normalbetrieb der Zelle zyklisch getestet. Zusätzlich wird die Elektrolysefähigkeit bei zwei Stromdichten getestet, um etwaige Massentransportprobleme zu berücksichtigen. Die Anzahl an durchgeführten Zyklen gilt hier als Maß für die Stabilität der Elektrode gegenüber wiederholte Reversal Bedingungen. Zusätzlich wird die Zelldegradation alle 250 Zyklen über kurze Leistungskennlinien bewertet. (Stressphasen in rot).	39
Abbildung 29: Teilfaktorieller DoE Versuchsplan mit 15 ausgewählten Parameterkombinationen. Für den I/C wurden die Werte 0,7, 0,9 und 1,1 getestet. Für die Partikelgrößen des HOR- und OER-Katalysators wurden die Zielgrößen 1, 3 und 5 μm getestet. Die Herstellung der DoE Proben erfolgte in zufälliger Reihenfolge, wie in der Abbildung dargestellt.	40
Abbildung 30: Zerkleinerungskurven von HOR- und OER-Inks über die Zeit. Um die Wiederholbarkeit der Partikelzerkleinerung zu gewährleisten, wurden jeweils drei Zerkleinerungsversuche für HOR- und OER-Inks durchgeführt, wobei jeweils unterschiedliche I/Cs genutzt wurden. Damit soll der Einfluss der Partikelstabilisierung in Abhängigkeit zur verfügbaren Menge an Ionomer berücksichtigt werden. Es zeigt sich wie erwartet, dass die Zerkleinerungskurve der Probe "Ink real", welche sowohl HOR-, als auch OER-Katalysator beinhaltet, zwischen den Inks mit jeweils einem Katalysator befindet.	43
Abbildung 31: Summenverteilung von HOR- und OER-Inks zu verschiedenen Zuständen. Es zeigt sich eine direkte Abhängigkeit zum $Dv(90)$ der Inks, welcher für die Festlegung des Mischprozesses genutzt wurde.	43
Abbildung 32: Zerkleinerungskurve einer Ink mit HOR- und OER-Katalysator. Die lineare Regression zeigt bei doppelt logarithmischer Auftragung eine ausreichende Güte. Der hier genutzte Zerkleinerungsprozess wird damit als gezielt steuerbarer Prozess definiert und eignet sich damit als Mischprozess für die verwendeten Materialien.	44
Abbildung 33: Messsystemanalyse Typ I durch ECSA-Messungen zur Bewertung der Wiederholbarkeit von RDE-Messungen. Die Auswertung ergibt eine Standardabweichung von $\pm 5,7 \%$ und lässt eine Normalverteilung der Messergebnisse annehmen, da mehr als 75 % der Messungen innerhalb einer Standardabweichung liegen.	45
Abbildung 34: ECSA-Verlauf über wiederholte Konditionierungszyklen (0,05 – 1,2 V) unter Luft- und Stickstoffatmosphäre. Die ECSA-Messung erfolgte nach jedem Konditionierungszyklus zwischen 0,065 – 0,865 V. Berücksichtigt man die Ergebnisse der Messsystemanalyse ($\pm 5,7 \%$) lässt sich	

- hier annehmen, dass der Einfluss der Konditionierung auf die ECSA-Messung vernachlässigt werden kann..... 46
- Abbildung 35: Vergleich der Partikelgrößenverteilung der RDE Proben 1 – 4. Die Ink der Proben 1 und 2 wurde mit einem I/C = 0,8 angesetzt. Aus dieser Ink wurde jeweils nach 40 min und 245 min eine Probe entnommen. Die Ink der Proben 3 und 4 wurden mit einem I/C = 1,0 angesetzt. Aus dieser Ink wurde jeweils nach 45 min und 245 min eine Probe entnommen. Durch diese Vorgehensweise konnte gewährleistet werden, dass Proben unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung und I/C ohne den Einfluss des händischen Ink-Herstellungsprozesses getestet werden können. 48
- Abbildung 36: Höhenprofile und resultierende Mittenrauwert a) der Probe 4 mit einem $Dv(90)$ von $4,99 \mu\text{m}$ und b) der Probe 3 mit einem $Dv(90) = 1,21 \mu\text{m}$. Die Abhängigkeit zwischen $Dv(90)$ und Oberflächenrauheit zeigt sich im direkten Vergleich der Proben, da die Probe 4 mit einer breiten Partikelgrößenverteilung eine deutlich inhomogenere Oberfläche aufweist. 48
- Abbildung 37: Einfluss der Partikelgrößen auf die Elektrodenrauheit. Es zeigt sich wie zuvor beschrieben, dass die Proben 2 und 4 durch die längere Mischdauer eine deutlich geringe Rauheit aufweisen als die Proben 1 und 3. Zusätzlich lässt sich aus den Standardabweichungen annehmen, dass die Proben 1 und 3 eine inhomogenere Struktur ausbilden..... 49
- Abbildung 38: Gemittelte Laufzeiten der RDE Proben 1 – 4 unter a) 10 mA und b) 50 mA. In a) zeigt sich unter der Stromdichte von 10 mA/cm^2 , dass die Proben mit grober Struktur eine ca. 30 % längere Laufzeit im Vergleich zu den Proben mit feiner Oberfläche aufweisen. Hier kann angenommen werden, dass die Ausbildung von Kanälen an der Elektrodenoberfläche eine Senke für Gasbläschen ausbildet und damit die Elektrolysereaktion durch eine zum Großteil benetzte Katalysatoroberfläche weiterführt. In b) zeigt sich unter der Stromdichte von 50 mA/cm^2 , dass die Kurvenläufe deutlich verkürzt sind und unregelmäßig verlaufen. Es ist anzunehmen, dass bei einer solch hohen Stromdichte keine Prozess- und Rezepturabhängigkeit darstellbar ist, da die Blockade der Katalysatoroberfläche zu chaotisch abläuft. 51
- Abbildung 39: Cyclovoltammetrie zwischen 0,05 – 1,2 V und einer Laufgeschwindigkeit von 100 mV/s zur Konditionierung der RDE-Elektrode am Beispiel von Probe 2. Gezeigt ist jeweils der 15. Konditionierungszyklus vor Beginn der ECSA-Messung zwischen 0,065 – 0,865 V. Für die Umdrehungsgeschwindigkeit wurden 1600 RPM verwendet..... 52
- Abbildung 40: Ein Zyklus des RDE-Stresstest bestehend aus Stress-Phase, Ruhephase und ECSA Messung. Die Stress-Phase beinhaltet zehn Spannungsverläufe zwischen 1,2 – 1,65 V mit einer Laufgeschwindigkeit von 10 mV/s und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1600 RPM. Während der Ruhephase wird ein Potential von 50 mV für 8 Minuten bei 1600 RPM gehalten. Vor der nächsten Stress-Phase folgt die Konditionierung durch 15 Zyklen bei 0,05 – 1,2 V und eine ECSA Messung zwischen 0,065 – 0,865 V. Sowohl Konditionierung als auch ECSA Messung erfolgen bei einer Laufgeschwindigkeit von 100 mV/s und bei 1600 RPM..... 53
- Abbildung 41: Verlauf der gemittelten OER-Aktivität bei 1,6 V zum 1. und 10. Schritt der Stressphase über 75 Zyklen. In a) zeigt sich eine rezepturunabhängige Aktivitätssteigerung für die RDE Proben mit kleinerer Partikelgrößenverteilung (Probe 2 und Probe 4) um ca. 50 %. Die durch die Zerkleinerung der Partikel zunehmende Katalysatoroberfläche scheint hier initial vorteilhaft bezüglich der OER-Aktivität zu sein, bringt jedoch ebenso einen scheinbar erhöhten Aktivitätsverlust mit Zunahme der Anzahl an Stresszyklen mit sich. In b) sind die OER-Aktivitäten im jeweils 10. Schritt eines Stresszyklus dargestellt. Es zeigt sich ein zu a) vergleichbares Bild, jedoch generell reduzierter OER-Aktivitäten für alle Proben. Es ist anzumerken, dass alle gemessenen Aktivitäten sich einem scheinbaren Plateau nähern, es jedoch in Bezug auf den Reversal-Betrieb vorteilhaft sein kann, die initial verfügbare OER-Aktivität weitestgehend zu optimieren..... 55

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 42: Verlauf der gemittelten ECSA für die RDE Proben 1 – 4 mit den jeweiligen Standardabweichungen als transparente Balken. Im Gegensatz zur OER-Aktivität scheint der ECSA als Maß für die verfügbare Platinoberfläche nicht Prozess- oder Rezepturabhängig auf das verwendete Stressprotokoll zu sein. Zudem lässt sich die Annahme treffen, dass initial erhöhte OER-Aktivitäten einen Einfluss auf die Kohlenstoffkorrosion und die damit verknüpfte Platinoberfläche haben sollten, jedoch ist der Versuchsaufbau der RDE hier möglicherweise nicht sensibel, da keine Kompression (vgl. Brennstoffzellen-Stack) vorhanden ist. 56
- Abbildung 43: Darstellung der XPS-Messungen als a) Gesamtübersicht und Detailaufnahmen von b) Kohlenstoff C 1s, c) Fluor F 1s und d) Titan Ti 2p_{3/2}. Man kann hier die drastische Abnahme der Titan- und Fluor-Peaks hervorheben. Es ist anzunehmen, dass die im OER-Betrieb freiwerdenden Titan-Ionen die Degradation des Ionomers durch die Fenton-Reaktion beschleunigen und damit zum Verlust des Fluor-Signals führen [115]. 58
- Abbildung 44: Teilfaktorieller Versuchsplan mit 15 ausgewählten Parameterkombinationen. Die Steuerung der DoE-Parameter erfolgte durch Festlegung der Rezeptur (I/C) und zeitlich getrennte Zugaben der Katalysatoren in einen Mischbehälter. 59
- Abbildung 45: Übersicht Edelmetallbeladungen der jeweiligen DoE-Designs und deren Verhältnis. Die Beladungswerte wurden während dem Beschichtungsprozess abwechselnd über XRF-Messungen in der Mitte und am Rand der Elektrode ermittelt. Die dargestellten Mittelwerte wurden in Abhängigkeit zur Beschichtungsdauer über 70 – 100 Messwerte ermittelt. Abgesehen von der Probe DOE #3 konnte für alle DoE-Proben ein Pt:Ir-Verhältnis von $1 \pm 0,05$ erreicht werden. Die Probe der DOE #3 wird hier im Rahmen der Vollständigkeit gezeigt, konnte jedoch im nächsten Prozessschritt der CCM-Herstellung nicht verarbeitet werden und wird daher nicht weiter betrachtet. 61
- Abbildung 46: Veränderung der Elektrodenrauheit a) aller DoE-Proben und b) DoE-Proben mit I/C = 0,7 in Bezug auf den Ink Dv(90). Vergleicht man das Bestimmtheitsmaß der logarithmischen Korrelation, lässt sich der Prozesseinfluss auf die Struktur der Elektrodenoberfläche verdeutlichen. 62
- Abbildung 47: BET-Oberfläche gegen a) den Mittenrauwert, b) den Dv(90) und c) dem I/C. Im Gegensatz zur Elektrodenoberfläche zeigt die innere Oberfläche der hergestellten Elektroden keine Prozessabhängigkeit und kann daher wohl auch nicht gezielt gesteuert werden. Die Abhängigkeit der BET-Oberfläche zum I/C ist deutlich erkennbar und wie zu erwarten, umgekehrt proportional. Durch erhöhte Zugabe von Ionomer wirkt dieses als Füllmaterial zwischen Poren und reduziert damit die innere Oberfläche der Elektrode. 63
- Abbildung 48: Vergleich der Isothermen der eingesetzten Katalysatormaterialien. Beide Materialien zeigen Isothermen, welche in die Kategorie des Typ II eingeordnet werden. Damit besitzen weder HOR-, noch OER-Katalysator einen signifikante Anteil von Mikro- und Mesoporen. Abgesehen davon kann dem HOR-Katalysator jedoch eine deutlich höhere Oberfläche zugeordnet werden, wobei diese durch das Trägermaterial (Kohlenstoff) begründet ist. 64
- Abbildung 49: Dargestellt sind die gemittelten Isothermen der nach I/C kategorisierten DoE-Proben. Die Bestimmung der jeweiligen Isothermen einer DoE-Probe wurden über Wiederholungsmessungen geprüft. Eine umgekehrt proportionale Zunahme der inneren Elektrodenoberfläche kann anhand der Darstellung angenommen werden und bestätigt die Hypothese der Befüllung der Poren mit zunehmendem Bedeckungsgrad durch das Ionomer. ... 65
- Abbildung 50: Schematische Darstellung der Oberflächenveränderung bei Partikelbruch als Modell zur Erklärung mangelnder Oberflächenzunahme bei Partikelbruch. 65
- Abbildung 51: Leistungskennlinien der konditionierten Einzelzellen im a) Betriebszustand NOC und b) Betriebszustand WUP mit jeweiliger Vergrößerung des Bereiches bei 2,4 A/cm². Die verstärkte Auffächerung der Leistungskennlinien im WUP Betrieb weist auf einen erhöhten

- Massentransportverlust hin, welcher verstärkt dem erhöhten I/C zuzusprechen ist. Zu beachten ist der hohe Leistungsverlust der DoE-Probe mit $I/C = 1,1$ (DOE #5 und DOE #14), wobei die Zellspannungsverluste niedrigerer I/Cs keiner Ordnung folgen. Außerdem ist die Auffächerung der DoE-Proben mit weniger Ionomeranteil jedoch weniger ausgeprägt und korreliert nicht zu den genutzten Prozesseinstellungen..... 67
- Abbildung 52: Exemplarischer Verlauf der ER-Messung für DoE Designs jeweils eines I/C. Die in der Grafik eingezeichneten Klammern sollen für DOE #10 die beiden dominanten Effekte während des Extended Reversal Tests (Elektrolyse und Kohlenstoffkorrosion) veranschaulichen. Anzumerken ist hier die weite Auffächerung der Reversal Laufzeit bei DOE #14, welche vermutlich durch Inhomogenitäten in der Elektrodenbeschaffenheit verursacht wurde..... 68
- Abbildung 53: Verlauf der Zellwiderstände für DoE Designs jeweils eines I/C. Es wird angenommen, dass die rapide Zunahme des Widerstandes gegen Ende des Extended Reversal Tests auf den durch Kohlenstoffkorrosion verursachten Kontaktverlust zurückzuführen ist [183]. 69
- Abbildung 54: ER-Laufzeiten und Standardabweichungen der nach I/C geordneten DoE Proben. Die Korrelation der Elektrolysefähigkeit zur eingesetzten Menge an Ionomer bestätigt Aussagen anderer Arbeitsgruppen [132, 184]. Eine zusätzliche Abhängigkeit zur Ink-Prozessierung lässt sich innerhalb eines festgelegten I/C unter Berücksichtigung der Streuungen vermuten. 69
- Abbildung 55: Dargestellt ist der Einfluss des I/C auf die BET-Oberfläche. Neben dem umgekehrt proportionalem Verhältnis zwischen I/C und BET-Oberfläche lässt sich innerhalb eines I/C eine prozessabhängige Streuung des BET-Wertes vermuten. Die Ermittlung der Standardabweichungen wurde über Wiederholungsmessungen der jeweiligen DoE-Proben erreicht. 70
- Abbildung 56: Dargestellt ist die Wechselwirkung der BET-Oberfläche zur ER-Laufzeit für DoE-Proben mit $I/C = 0,7$. Es kann angenommen werden, dass die umgekehrt proportionale Beziehung hier durch die Unterschiede in der Prozessierung verursacht werden. Dabei führen größere Partikel zu größeren Poren, welche die Abtragung von Produktgasen während der Elektrolysereaktion vereinfachen können..... 71
- Abbildung 57: Dargestellt sind die Potentialverläufe für den Normal- und Reversal-Betrieb der DOE #10 im Pulsed Reversal Test bis 1000 Zyklen. Die gestrichelten Linien markieren den Zeitpunkt, an dem kurze Leistungskennlinien aufgenommen werden, um die Degradation der Zellspannung zu verfolgen. Weiterhin wird die Abnahme der Zellspannung im Normalbetrieb der stetigen Kohlenstoffkorrosion zugeschrieben. Eine konstante Zunahme der Zellspannungen bei den genutzten Stromdichten des Reversal-Betriebs konnte nicht beobachtet werden und lässt damit auf die Stabilität des Iridium-Katalysators schließen. 72
- Abbildung 58: Vergleich der Potentiale im Normalbetrieb der Zelle im a) PR-Test und b) in den kurzen Leistungskennlinien. Die Zellspannungen in beiden Stromdichten des Reversal-Betriebs in a) zeigen einen stabilen Verlauf und weisen daher auf keine Degradation des Iridium-Katalysators hin. Sowohl in a) als auch in b) nimmt das Zellpotential im Normalbetrieb (Wasserstoff auf der Anodenseite) durch stetige Degradation ab, jedoch ist die Zelle nach 1000 Zyklen nicht mehr fähig die in b) maximale angepeilte Stromdichte von $2,1 \text{ A/cm}^2$ zu erreichen. Es ist daher anzunehmen, dass es sich hier um ein Massentransportproblem handelt, welches durch fortschreitende Kohlenstoffkorrosion verursacht wird. 73
- Abbildung 59: Übergang vom letzten PR-Zyklus zur Aufnahme der Leistungskennlinien bei a) durch Abschluss des 1000sten Zyklus und b) durch Erfüllung des Abbruchkriteriums (Zellpotential $< 0,1 \text{ V}$). Hier erreicht die Zelle kein positives Potential $> 0,1 \text{ V}$. Es wird daher vermutet, dass hier die Struktur der Elektrode zur erhöhten Kondensation von Wasser innerhalb der Elektrode führt. Das kondensierte Wasser wird erst im nächsten Schritt durch das Ausspülen mit Gas ausgetragen und es kann eine Leistungskennlinie aufgenommen werden. Entsprechende Stellen

in der Grafik sind durch Kreise hervorgehoben. Grün = Normaler Ablauf und Rot = Erfüllung des Abbruchkriteriums.....	74
Abbildung 60: a) Maximal erreichte Anzahl PR-Zyklen der verschiedenen DoE Designs geordnet nach I/C und b) Mittelwerte und Standardabweichungen der erreichten PR-Zyklen für die jeweiligen I/C. Die in a) erreichte Anzahl an PR-Zyklen beträgt für I/C = 0,7 zwischen 973 – 1000 Zyklen, für I/C = 0,9 zwischen 792 – 900 Zyklen und für I/C = 1,1 zwischen 75 – 107 Zyklen. Betrachtet man die reine Anzahl an erreichten PR-Zyklen, wird damit der direkte Einfluss der eingesetzten Menge an Ionomer deutlich.....	75
Abbildung 61: Übersicht der Zellpotentiale verschiedener DoE Proben über 250 – 1000 PR-Zyklen. Besonders auffällig sind im Normalbetrieb die hohen Zellpotentiale der Proben bei I/C = 0,7, wobei alle Proben dieser Reihe den PR-Test vollständig durchlaufen konnten und 1000 PR-Zyklen erreicht haben. Die Zellpotentiale Proben mit I/C = 0,9 sind im ersten Viertel des PR-Test noch vergleichbar, konnten jedoch den Normalbetrieb bei 0,65 A/cm ² nicht bis 1000 Zyklen aufrechterhalten.	76
Abbildung 62: Abnahme des Zellpotentials nach 250, 500, 750 und 1000 Zyklen im Normalbetrieb des Pulsed Reversal Tests geordnet nach a) I/C und b) Einfluss der Prozessierung bei festgelegtem I/C = 0,7. Es lässt sich neben dem dramatischen Einfluss des I/C auf die Zyklanzahl des PR-Tests annehmen, dass die Degradation der Elektrode und damit zusammenhängende Abnahme der Zellspannung im Normalbetrieb zudem von den Prozessierungsparametern der Ink abhängen.....	77
Abbildung 63: Dargestellt ist die Korrelation der ER-Laufzeit zum Zellpotential im Normalbetrieb des PR-Test nach 750 Zyklen. In der Grafik sind die jeweiligen I/C farblich angedeutet (mit Blau = 0,7 und Orange = 0,9). Es ist anzunehmen, dass eine Bewertung der Elektrolysefähigkeit und die damit einhergehende Schutz vor Kohlenstoffkorrosion sowohl durch den Dauerbetrieb als ER-Laufzeit als auch durch das Zellpotential im Normalbetrieb des PR-Tests möglich ist. Weiterhin ist anzunehmen, dass die Bewertung eines spezifischen Elektrodendesigns bezüglich des Degradationsverhaltens im Reversal-Betrieb unabhängig von Rezeptur- und Prozessparametern möglich ist.	78
Abbildung 64: Pareto-Diagramme der Ex situ Antwortvariablen mit a) Ink Dv(90), b) Rauheit und c) BET-Oberfläche. Es zeigt sich, dass die Parameter des Ink Dv(90) und der Rauheit in erster Linie durch den HOR Dv(90) dominiert werden. Eine solche Abhängigkeit kann durch den erhöhten Volumenanteil des HOR-Katalysators in der Ink begründet werden. Die BET-Oberfläche weist hingegen eine starke Abhängigkeit zum I/C auf und bestärkt damit die bisherigen Annahmen der direkten Korrelation dieser Werte.	80
Abbildung 65: Pareto-Diagramme der In situ Antwortvariablen mit a) NOC 2,4 A/cm ² , b) WUP 2,4 A/cm ² , c) ER-Laufzeit und d) PR-Zyklen. Für die Leistungspunkte bei NOC und WUP zeigt sich der stärkste Einfluss durch die Kombination von I/C und OER Dv(90), wobei der durch die Rezeptur festgelegte I/C Haupteinflussfaktor für die Stresstests ist.	81
Abbildung 66: STEM der DOE #13 vor (links) und nach (rechts) Extended Reversal Test. Die hellen Platin- und Iridiumpartikel lassen sich von dem dunkleren Kohlenstoffträger unterscheiden, dominieren jedoch die Ansicht nach dem Stresstest. Zu erkennen ist der Verlust der geordneten Porenstruktur durch verstärkte Kohlenstoffkorrosion bei Reversal Bedingungen.....	82
Abbildung 67: STEM EDX Messungen der DOE #13 vor (a - c) und nach (d - f) Extended Reversal Test mit farblicher Kodierung für Kohlenstoff (rot), Iridium (gelb) und Platin (violett). Durch den im Extended Reversal Test verursachten Potentialanstieg auf der Anodenseite lässt sich die Kohlenstoffkorrosion erkennen und zum gleichzeitigen Verlust von Platin korrelieren. Das deutliche Iridium-Signals lässt vermuten, dass Iridium im Rahmen des Extended Reversal Tests kaum Degradation zeigt.	83

Tabellenverzeichnis

Abbildung 68: Auswahl von DoE Proben mit I/C = 0,7 (DOE #13 & #8) und I/C = 0,9 (DOE #1). STEM und STEM EDX Bilder der DOE #1 (a - d), DOE #13 (e - h) und DOE #8 (i - l) mit farblicher Kodierung für Kohlenstoff (rot), Platin (violett) und Iridium (gelb). Im Vergleich zu DOE #1 und #13 zeigt die DOE #8 noch eine poröse Elektrodenstruktur nach 1000 PR Zyklen. Zusätzlich zeigt DOE #8 die geringste Intensität für Platin und Iridium, was auf die reduzierte Kohlenstoffkorrosion zurückzuführen ist.	84
Abbildung 69: Schematische Darstellung von Elektrodenstrukturen mit verschiedenen Porengrößen.	85
Abbildung 70: Zusammenhang zwischen Mischzeit und Partikelgröße (links) und der Partikelgröße zur Elektrodenrauheit (rechts).	85
Abbildung 71: Einfluss der Elektrodenrezeptur und -prozessierung auf die Reversal-Toleranz bei konstanter Stromdichte (links). Einfluss der Elektrodenrezeptur und -prozessierung auf die Stromdichte im neu entwickelten Stresstest (rechts).	86
Abbildung 72: Einfluss der inneren Elektrodenstruktur auf die Extended-Reversal-Laufzeit (links). Einfluss der Extended Reversal-Laufzeit auf das Zellpotential nach 750 Pulsed Reversal-Zyklen (rechts).	86
Abbildung 73: Partikelgrößenmessung eines Polystyrol Standards in Anlehnung an eine MSA Typ I..	88
Abbildung 74: Beladungsmessung für Platin in Anlehnung an eine MSA Typ I.	88
Abbildung 75: Rauheitsmessung in Anlehnung an eine MSA Typ I.	89

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Energiedichten ausgewählter Energieträger und Speicher [27, p. 246].....	8
Tabelle 2: Auswahl Technologien zur Herstellung von Wasserstoff [40].	9
Tabelle 3: Auflistung der Paramterkombinationen des DoE Versuchsplans.	41
Tabelle 4: Eigenschaften der für die RDE-Charakterisierung ausgewählten Inks.	47
Tabelle 5: Verlauf der Stromdichten der RDE Proben 1 - 4 im jeweils 1. Schritt eines RDE-Stresszyklus.	54
Tabelle 6: Verlauf der Stromdichten der RDE Proben 1 - 4 im jeweils 10. Schritt eines RDE-Stresszyklus.	54
Tabelle 7: DoE mit jeweiligen Mischzeiten und resultierendem Ink $Dv(90)$	60
Tabelle 8: R-Quadrate und p-Werte der jeweiligen Antwortvariablen.	79
Tabelle 9: Ink- und Elektroden-eigenschaften der DoE Designs.	89
Tabelle 10: ER-Laufzeiten und Anzahl PR-Zyklen der DoE Designs.	90
Tabelle 11: Regressionsgleichungen der DoE Auswertung.	91