

Degrad-EI³: Identifizierung der Degradationsmechanismen in den AEL, PEMEL und HTEL-Elektrolyseuren mit Hilfe von standardisierten chemischen und elektrochemischen Testprotokollen

Sachbericht zum Verwendungsnachweis - Teil II: Eingehende Darstellung

Stand:	24.03.2026
Einreichungsdatum TIB (Teil I+II):	02.04.2026
Partnerin/Partner:	DECHEMA-Forschungsinstitut
Autorinnen/Autoren:	S. Mariappan, N. Bogolowski, B. Sanchez-Batalla, D. Kniep, M. Rudolphi, C- Weidlich, J.-F. Drillet
Fördertitel:	Zuwendung aus dem Sondervermögen Klima- und Transformationsfonds, Einzelplan 60, Kapitel 6092, Titel 68502
Laufzeit:	01.04.2021 bis 31.12.2025
Förderkennzeichen:	03HY110A
Disclaimer:	Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt



Finanziert von der
Europäischen Union
NextGenerationEU

Teil II. Eingehende Darstellung

Inhalt

1. EINGEHENDE DARSTELLUNG DER DURCHGEFÜHRTEN ARBEITEN UND ERGEBNISSE	3
1.1. AP1-DFI: ERSTELLUNG DER BETRIEBSPROTOKOLLE (M1-M24)	3
1.2. AP2-DFI: INBETRIEBNAHME DER EL-TESTSTÄNDE (M7-M15)	5
1.3. AP3-DFI: 1000 H DAUERTEST AN PEMEL & AEL SHORT-STACK (M13-M48)	7
1.3.1. PEMEL Tests an 2 bzw. 3-Zellen PEMEL Short-stacks der Fa. HIAT GmbH	7
1.3.2. AEL Tests an Einzelzellen und 5-Zeller AEL Short-Stacks der Fa. LightBridge	13
1.4. AP4-DFI: BESCHLEUNIGTE DEGRADATIONSTESTS AN EINZELZELLEN (M04-M48)	14
1.4.1. PEMEL Einzelzelltests mit kommerziellen MEA der Fa. Baltic FuelCells	15
1.4.2. Synthese und Test von innovativen bimetallic Ir-Katalysatoren für die PEMEL	20
1.4.3. AEL-Einzelzelltests zur beschleunigten Alterung mit kommerziellen Anoden bzw. Kathoden	25
1.4.4. HTEL-Einzelzelltests mit Zellen der Fa. Kerafol	33
1.5. AP5-DFI: MATERIALUNTERSUCHUNGEN (M04 – M48)	37
1.5.1. Post-mortem Analyse der PEMEL Stackkomponenten nach AST-Betrieb	37
1.5.2. Post-mortem Analyse der Zellkomponenten nach PEMEL Einzelzelltest	40
1.5.3. Charakterisierung der neuartigen Ir-Katalysatoren für die PEMEL	42
1.5.4. Post-mortem Analyse der Elektroden and Elektrolyte der Versuche des Einzelzelltests mit innovativen Ir-Anoden	49
1.5.5. Post-mortem Charakterisierung der Elektroden und Elektrolyte aus den AEL-Einzelzelltests	50
1.5.6. Chemische Degradationstests an Einzelkomponenten der PEMEL, AEL und Interkonnektormaterialien	55
2. NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER GELEISTETEN PROJEKTARBEITEN	69
3. VORAUSSICHTLICHER NUTZEN, INSBESONDERE VERWERTBARKEIT DES ERGEBNISSES – AUCH KONKRETE PLANUNGEN FÜR DIE NÄHERE ZUKUNFT - IM SINNE DES FORTGESCHRIEBENEN VERWERTUNGSPLANS	70
4. WÄHREND DER DURCHFÜHRUNG DES VORHABENS BEKANNT GEWORDENER FORTSCHRITT AUF DEM GEBIET DES VORHABENS BEI ANDEREN STELLEN	70
5. LISTE DER ERFOLGTEN ODER GEPLANTEN VERÖFFENTLICHUNGEN DES ERGEBNISSES NACH NR. 5 DER NKBF/NABF	73
6. LITERATURVERZEICHNIS	75

1. Eingehende Darstellung der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse

Die Hauptziele der Arbeiten am DFI im Rahmen des Degrad-EI3 Vorhabens bestanden darin, in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern und der Industrie Protokolle für die beschleunigte Alterung der drei Elektrolyseurtypen AEL, PEMEL und HTEL zu entwickeln, diese an Short-Stacks und Einzelzellen zu testen, Degradationseffekte und –Mechanismen von Komponenten anhand von chemischen und elektrochemischen Testmethoden sowie Post-Test-Analysen zu bestimmen. Hierüber sollten Prognosen für die Lebensdauer erstellt werden. Für den Aufbau eines neuen H₂-Labors sollten hierfür drei neue Prüfstände angeschafft und neues H₂-Labor eingerichtet werden. Die am DFI relevantesten erzielten Ergebnisse sind nach Arbeitspaketen gegliedert bzw. im Folgenden dargestellt.

1.1. AP1-DFI: Erstellung der Betriebsprotokolle (M1-M24)

Ziele:

Definieren der Betriebsbedingungen der Short-Stack (AEL/PEMEL/HTEL) anhand von publizierten Protokollen und in Zusammenarbeit mit den Partnern bzw. Herstellern. Entwicklung beschleunigter Stressprotokolle (AST) für Einzelzellen.

Ergebnisse:

Bereits zu Beginn des Projektzeitraums wurde in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern, Standardbelastungsprofile für Kurzzeit-, Langzeit-, und Dauerversuche, ebenso beschleunigte Stress- (AST) und Lebensdauertest (ALT) für die Prüfung der AEL, PEMEL und HTEL definiert. Diese wurden während des Projekts bei den Projektpartnern sowie am DFI in Versuchen „in der Praxis“ umgesetzt und überprüft. Die Betriebsbedingungen orientieren sich dabei auch Empfehlungen des European Commission, Joint Research Centre (JRC), u.a. zum Thema „EU harmonised protocols for testing of low temperature water electrolyzers“ (JRC122565) und „EU harmonised testing protocols for hightemperature steam electrolysis“ (JRC129387).^{1,2} Bei der Erstellung der JRC-Veröffentlichung „EU harmonised testing procedure: Determination of water electrolyser energy performance“ (JRC128292), war das DFI selbst involviert.³ Die nachfolgende Tabelle gibt eine Zusammenfassung der erarbeiteten Protokolle für die unterschiedlichen Elektrolyseurtypen:

Tabelle 1: Betriebsprotokolle für Dauerversuche und beschleunigte Stressprotokolle

Elektrolyseur			
Protokoll	PEMEL	AEL	HTEL
Nom. Temperature /°C	60	80/70 (DLR)	ASC: 700-800°C, 1.28V (TNV) ESC: 800-850, 1.28 V (TNV)
Pressure / bar	1.0	1.0	1.0
Flow rate	2.0 ml min ⁻¹ cm ⁻² dT _{inlet/outlet} < 2K	≥ 2.0 ml min ⁻¹ cm ⁻²	10%H ₂ /90% H ₂ O, 50-80% conversion rate
Conditioning (until dU/dt=0)	CC@1.2 A cm ⁻² , EIS/UI every 24h	CC@0.5 A cm ⁻² , EIS/UI every 24h	CC@0.7 A cm ⁻² , EIS/UI every 24h
Short-term Test (24h)	-	CC@0.5 A cm ⁻² , EIS/UI after test	-
Mid-term Test (100h)	-	CC@0.5 A cm ⁻² , EIS/UI every 24h	-
Long-term Test (≥1000h)	CC@2.0 A cm ⁻² >2000h EIS/UI every 200h	CC, 0.5 A cm ²	CC@0.7(cell)/0,5(stack) A cm ⁻² for > 3000h, EIS/UI every 200h
AST (1000h)	Alternating current between 0.05/3 A cm ⁻² , either ramp (di/dt?) or steps	Alternating current between 0 and 1.0 A cm ⁻² , either ramp (0.1 A s ⁻¹) or steps. Hold time 60 min. at OCV.	Cell: 0/1.0 A cm ⁻² , Stack: 0/0.5 A cm ⁻² . Fast ramping, 1 A cm ⁻² s ⁻¹ or 0.5 A cm ⁻² s ⁻¹
ALT	@90°C, 1.5 A cm ⁻² for 200h	@90°C, CC 1.2 A cm ⁻² 10-50 ppm Fe(NO ₃) ₂ ions on hydrogen side	Heat up/shut down procedure from SOFC (Optimal/Nominal T to room T), more severe to stack/sealing!
U _{max1}	2.1 V	2.45 V	ESC 1.7 V

Die Protokolle wurden beim zweiten QT 2.1 On-Line Transfermeeting am 22.06.2022 den beteiligten Partnern aus den Verbänden sowie auf der ersten H₂Giga-Statuskonferenz in Frankfurt a.M. vom 07.-08.09.2022 interessierten Industrie- und Konferenzteilnehmern vorgestellt. Einzelne Ergebnisse zu den beschleunigten Alterungstests wurden auf der dritten H₂Giga-Statuskonferenz in Berlin vom 17.-18.09.2024 interessierten Konferenzteilnehmern vorgestellt.

Fazit:

- Standardisierte Betriebsprofile wurden zu Projektbeginn festgelegt und bei Partnern sowie im DFI getestet und bei Bedarf angepasst. Die Protokolle orientierten sich auch an Empfehlungen des JRC
- Sie wurden beteiligten Partnern aus den Verbänden sowie auf H₂Giga-Statuskonferenzen vorgestellt
- Die Meilensteine **MS1-DFI**: „Erste Testprotokolle für die 3 Elektrolyseurtechnologien liegen vor“ und **MS3-DFI**: „Beschleunigte Degradationsprotokolle für die 3 EL-Technologien liegen vor“ wurden erreicht (siehe Tabelle 1).

1.2. AP2-DFI: Inbetriebnahme der EL-Teststände (M7-M15)

Ziele:

Inbetriebnahme der Teststände der Fa. Horiba FuelCon AG mit kleinen Stack-Einheiten (0,1-1 kW). Auf- und Umbau des Wasserstofflabors.

Ergebnisse:

Die drei Prüfstände für die PEMEL & AEL Niedertemperatur-Elektrolyse (1 kW, Short-Stack & Einzelzelle) und HTEL Hochtemperatur-Festoxidelektrolyse (0,3 kW, nur Einzelzelle) wurden bei der Fa. Horiba FuelCon AG am 01.09.2021 bestellt, nach Eingang des Zuwendungsbescheids. Mitte 2022 wird mit den geplanten Umbauarbeiten im H₂-Labor begonnen.

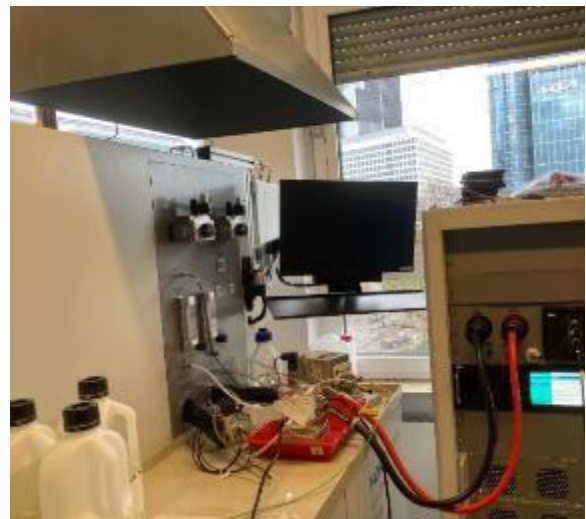
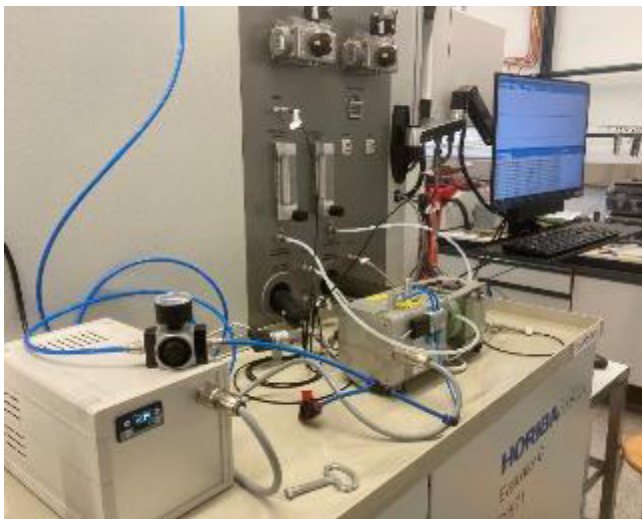


Abbildung 1: Fotografien des (l.o.) PEMEL-, (r.o.) AEL- und (l.u.) HTEL-Prüfstands der Fa. Horiba FuelCon mit jeweils einer Einzelzelle als Prüfling.

Der Hochtemperatur-Prüfstand wurde im Februar 2023 und beide Niedertemperatur-Prüfstände wurden erst Ende September 2023 von der Fa. Horiba FuelCon geliefert. Aufgrund weiterer technischer Probleme mit der Hauselektrik konnte die Inbetriebnahme der drei Anlagen erst Ende Oktober 2023 durch die Fa. Horiba FuelCon durchgeführt werden. Durch einen Brand in der Abluftzentrale des Instituts Anfang Dezember 2023 konnte mit den ersten Tests leider erst Mitte Februar 2024 begonnen werden.

Zur Einarbeitung in die Anlagen wurden zuerst nur kleinere Zellen getestet (siehe Abbildung 1):

- Am Prüfstand kleinere 5 & 25 cm² Zellaufbauten mit MEA der Fa. Baltic FuelCells
- Am AEL-Prüfstand eine neu angefertigte 25 cm² Ni-Zelle mit kommerziellen GDE
- Am HTEL-Prüfstand 16 cm² Zellen der Fa. Kerafol mit 3YSZ-Elektrolyt. Der Horiba HTEL-Prüfstand ist nur für den Test von Einzelzellen ausgelegt.

Die Arbeiten mit den Short-Stacks am PEMEL und AEL-Testständen konnten erst Ende September 2024 durchgeführt werden, da erst dann die Installation der zusätzlichen Abluftanlage für die Prüfstände beendet werden konnte. Mitte September 2024 wurde von Seiten der Fa. Horiba FuelCon allerdings mitgeteilt, dass aus Sicherheitsgründen die „KOH-Balance-Funktion“ an den baugleichen EC-Prüfständen für PEMEL bzw. AEL deaktiviert werden muss. Aufgrund von Fehlern bei der Konstruktion und Materialunverträglichkeiten in der Anlage und der daraus resultierenden sicherheitstechnischen Bedenken seitens des Herstellers musste der Betrieb vom AEL-Teststand mit konzentrierter Kalilauge bei 80°C eingestellt werden. Lediglich der Betrieb mit gering konzentrierter KOH bei 60°C bis Projektende war noch möglich. Beide Prüfstände wurden zwecks Umbaus im Zuge des Umzugs Anfang November 2025 am DFI abgeholt. Versuche, den zuvor als AEL verwendeten Prüfstand zu reinigen, um ihn anschließend als PEMEL-Prüfstand mit Wasser anstelle von KOH verwenden zu können, scheiterten aufgrund der benötigten Wasserqualität für PEM-WE Versuche.

Fazit:

- Die drei AEL, PEMEL & HTEL Prüfstände der Fa. Horiba konnten, wenn auch nach erheblichen Verzögerungen, in Betrieb genommen werden.
- Aufgrund von Materialunverträglichkeiten konnte am AEL-Prüfstand nur 1M KOH verwendet werden.
- Für erforderliche Umbau- und Wartungsmaßnahmen, bedingt durch Fehler in der Konstruktion und aufgrund von Problemen mit den verwendeten Dichtungsmaterialien wurden die AEL- und PEMEL-Prüfstände von der Fa Horiba Anfang November 2025 abgeholt und werden zurzeit noch im Werk überholt und im April 2026 nach Bad Homburg geliefert.

1.3. AP3-DFI: 1000 h Dauertest an PEMEL & AEL Short-Stack (M13-M48)

Ziele:

1000 h – 2000 h Dauertests von EL-Stacks als Datengrundlage für die beschleunigten Degradationstest

Ergebnisse:

1.3.1. PEMEL Tests an 2 bzw. 3-Zellen PEMEL Short-stacks der Fa. HIAT GmbH

Für die Versuche wurden kommerzielle Short-Stacks der Fa. HiAt GmbH angeschafft, deren Degradation anhand der gemeinsam mit den Projektpartnern entwickelten Versuchsprotokolle in Langzeit- und beschleunigten Alterungstests charakterisiert wurden. Es wurden zwei verschiedene Short-Stacks untersucht. Der Stack der ersten Generation bestand aus nur 2 Zellen mit 0,67 kW Leistung (Wasserstoffproduktionskapazität bis zu 0,13 Nm³ h⁻¹) und einer aktiven Fläche von 68 cm² je Zelle (siehe beispielhaft Abbildung 2(a)). Die Stack der zweiten Generation mit 1,0 kW bestanden aus 3 Zellen (Wasserstoffproduktionskapazität bis zu 0,19 Nm³ h⁻¹) und einer aktiven Fläche von 68 cm² pro Zelle. Die Beladung der Anoden- bzw. Kathodenseite betrug in beiden Fällen 2,0 mg cm⁻² Iridium bzw. 1,0 mg cm⁻² Platin. Beide Stack Versionen wurden am PEMEL Prüfstand der HORIBA FuelCon GmbH (siehe Abbildung 2(b)) jeweils kathoden- und anodenseitig drucklos betrieben, mit trockener Kathodenseite und einem Fluss von 5,8 ml H₂O min⁻¹ cm⁻² deionisiertem Millipore-Wasser auf der Anodenseite, das auf 60°C vorgeheizt wurde. Die Stackspannung sowie die Einzelzellspannungen, der angelegte Strom, der Wasserfluss/Gasfluss und die Zelltemperaturen wurden automatisch mit Hilfe der TESTWORK Automatisierungssoftware aufgezeichnet. Vor den eigentlichen Versuchen (BoT) wurden die Stack für 24 h bei 1,2 A cm⁻² konditioniert und anschließend Polarisationskurven (U-i, 0,05 - 2 A cm⁻², 6,7 mA s⁻²) und Impedanzmessungen (0,1, 0,25, 0,5 und 1 A cm⁻², 100 kHz bis 0,03 Hz, 10 % Wechselstromamplitude des angelegten Gleichstroms) um den Stapel zu charakterisieren.

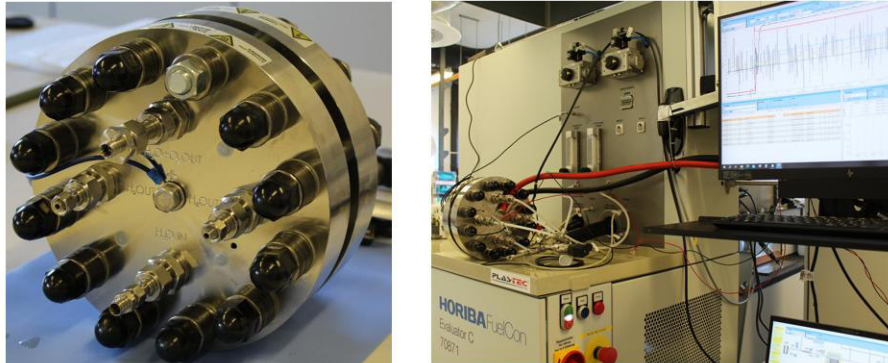


Abbildung 2: Fotografien von (a) einem kommerziellen (HIAT GmbH) PEMEL 2-Zellen-Stack (b) dem Horiba-Prüfstand für PEMEL-Versuche am DFI.

Die Zellspannung eines PEMEL Stacks steht in direktem Zusammenhang mit seinem Wirkungsgrad, da sie ein Maß für die bei der elektrochemischen Reaktion benötigte Energie darstellt. Typische Polarisationskurven einer der Stacks, die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung 3 dargestellt. Wie erwartet sinkt die Zellspannung bei gleicher Stromdichte mit steigender Temperatur, bedingt durch eine Verringerung des (ohmschen) Widerstands der Zellen und die Beschleunigung der Kinetik der Reaktion. Ein Anstieg des Zellspannungsverlaufs in der U/i-Kurve mit der Betriebsdauer bei gleicher Temperatur lässt im allgemeinen auch Rückschlüsse darauf zu, welche Prozesse sich ändern, da bei niedriger Stromdichte hauptsächlich kinetische, bei mittlerer Ohm'sche und bei sehr hoher Stromdichte Massentransportwiderstände für den Kurvenverlauf eine Rolle spielen. Daher ist diese Methode sehr nützlich, um die Degradation zu beurteilen.

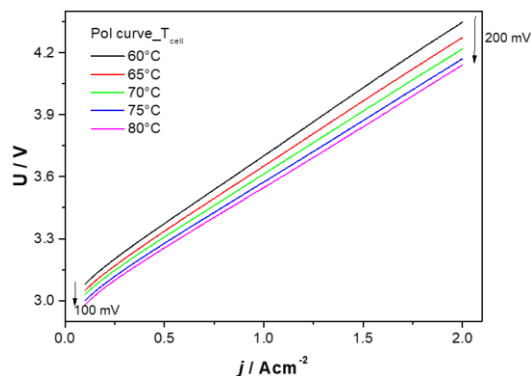


Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit der Stackperformance am BoT.

Zur Untersuchung der Degradation des Stacks wurden die elektrochemischen Kontrollmessungen in regelmäßigen Abständen bis zum Ende der Tests (EoT) wiederholt. In regelmäßigen Abständen wurden auch am Anoden- und Kathodenauslass der Tanks Proben des Anolyten und Katholyten entnommen und diese anschließend analysiert.

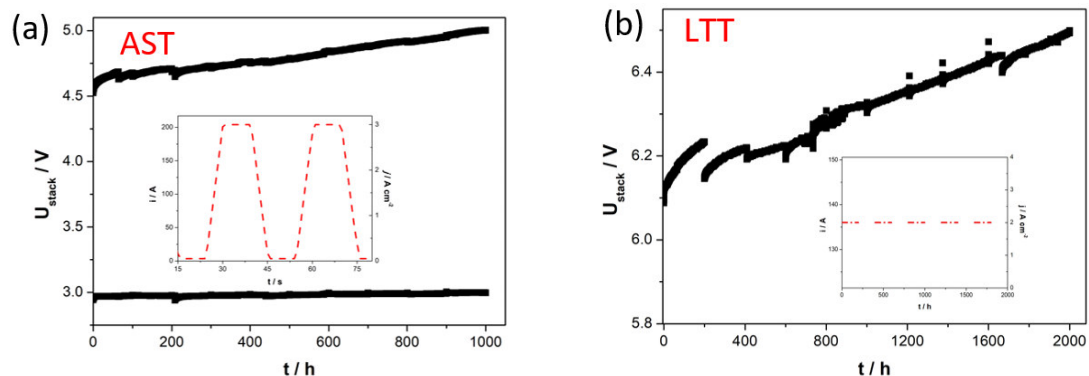


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der Zellspannung der Stacks während (a) 1000 h AST-(2-Zeller) und (b) 2000 h LTT-Betrieb (3-Zeller). Die entsprechenden Stromprofile sind jeweils im Einschub dargestellt.

An den Stacks wurden Alterungstests mit zwei verschiedenen Protokollen durchgeführt:

- Beschleunigter Stresstest (Accelerated Stress Test, AST). Beim AST wurde alle 20s die Stromdichte zwischen $0,05$ und $3,0 \text{ A cm}^{-2}$ geändert (40 s Zyklus^{-1}) bei 60°C . Das Rechtecksignal wurde 1000 Stunden lang wiederholt. Kontrollmessung (U-i/EIS) alle 100 h
- Langzeittest (Long-Term Test, LTT), konstante Stromdichte von $3,0 \text{ A cm}^{-2}$ für 2000 h bei 60°C . Kontrollmessung (U-i/EIS) alle 200h

Die aufgezeichnete Zellspannung über die Zeit während zweier AST- und LTT-Experimente ist vergleichend in Abbildung 4 dargestellt. Die Degradationsrate in $\mu\text{V h}^{-1}$ der Stapel, d.h. der Anstieg der Zellenspannung im Verlauf der Messungen, kann dabei sowohl aus dem Zeitverlauf als auch aus den U/i-Kurven der Kontrollmessungen bestimmt werden. Sie dient als direkter Indikator für die Degradation des Elektrolyseurs. In den ersten 100 h beim AST-Betrieb wird bei der unteren Stromdichte von $0,05 \text{ A cm}^{-2}$ nur ein leichter Anstieg der Stackspannung von $2,94$ auf $2,97 \text{ V}$ ($\Delta U = 30 \text{ mV}$) beobachtet, während bei der oberen Stromdichte von $3,0 \text{ A cm}^{-2}$ die Spannung von $4,56 \text{ V}$ auf $4,68 \text{ V}$ ($\Delta U = 120 \text{ mV}$) deutlich stärker ansteigt. Im LTT-Betrieb ist der Anstieg der Stapelspannung von $6,13$ auf $6,19 \text{ V}$ ($\Delta U = 65 \text{ mV}$) jedoch deutlich geringer. Im Unterschied zum LTT-Betrieb wird aber beim schnellen Lastwechsel im AST-Betrieb zwischen hohen und geringen Zellspannungen umgeschaltet, was insbesondere an der Anodenseite zu einem Wechsel zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen, zu Veränderungen der Größe und/oder Struktur der Katalysatorpartikel oder dem Verlust der aktiven Katalysatoroberfläche durch Auflösung des Elektrodenkatalysators führt.⁴

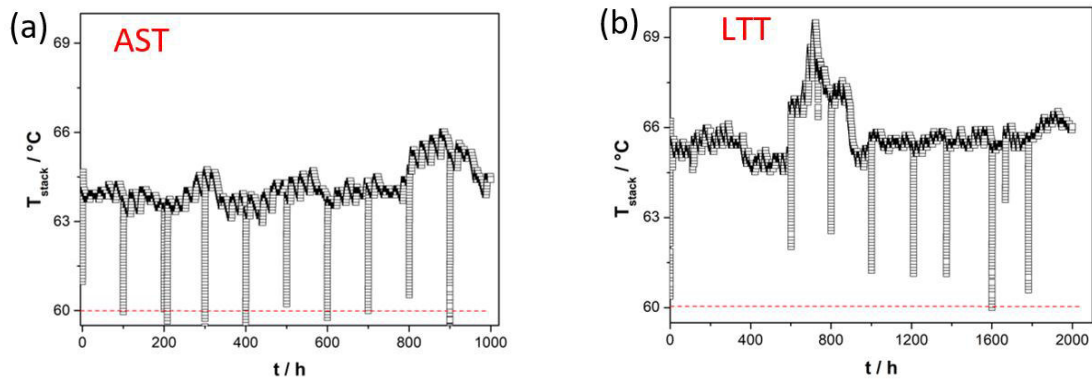


Abbildung 5: Temperaturprofile der Stapel während (a) des AST- und (b) LTT-Betrieb.

Ein weiterer physikalischer Faktor für eine Degradation bei der PEM-Elektrolyse sind Temperaturschwankungen, insbesondere bei hohen Stromdichten.⁵ Abbildung 5 zeigt den Verlauf der Temperatur des Stacks während der beiden Tests, gemessen an der Anodenseite. Während beider Tests stieg die Temperatur während des Betriebs um ca. 5 °C gegenüber der Einlasstemperatur für das Wasser an der Kathodenseite (SP 60°C), ausgelöst durch den ohmschen Verlust im Stack. In den Pausen zwischen der Belastung, während der Aufnahme der Kontrollexperimente, sank die Temperatur schnell wieder auf ca. 60°C. Leichte Variation wurden auch im Betrieb zwischen Tag und Nacht (Änderung der Raumtemperatur, ΔT ca. 1°C) und insbesondere während der Hitzeperiode beim LTT-Versuch (600-900 h) gemessen. Durch die Temperaturerhöhung wird zwar die Effizienz der Elektrolyse verbessert, gleichzeitig aber die Lebensdauer des Elektrolyseurs verkürzt, z. B. durch eine unterschiedliche Belastung/lokale Inhomogenitäten in den Einzelzellen.^{6, 7}

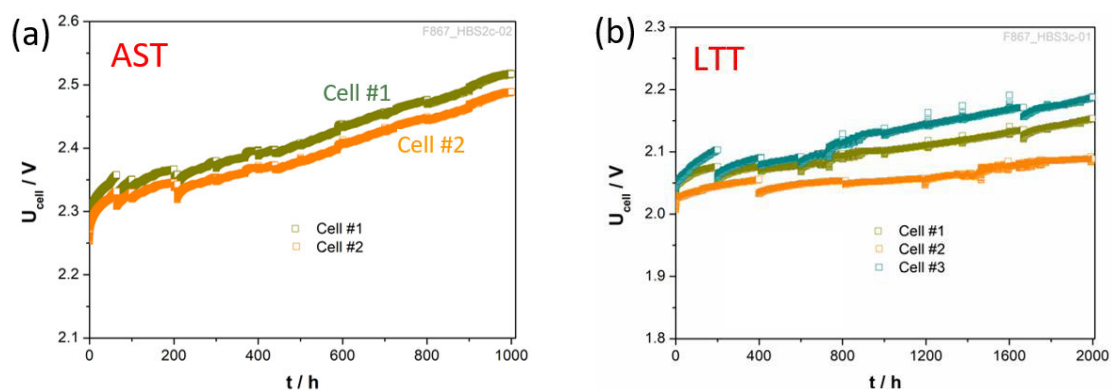


Abbildung 6: Spannungsprofile der Einzelzellen der Stacks während (a) 1000 h AST-(2-Zeller, nur obere Spannung) und (b) 2000 h LTT-Betrieb (3-Zeller).

Die Änderung der Einzelzellspannungen mit der Betriebsdauer der Stacks im AST- und LTT-Betrieb ist Abbildung 6 dargestellt. Für den AST-Versuch ist der Übersichtlichkeit halber nur die Spannung bei der oberen Stromdichte von (3,0 A cm⁻²) dargestellt. Die Zelle mit der #1 befindet sich jeweils an der Wassereinlassseite (Anode), die weiteren Zellen in der Mitte (3-Zeller) oder Außen an der Wasserstoffauslassseite (Kathode). Im Vergleich zur Gesamtzellspannung (siehe Abbildung 4) zeigen beide Einzelzellprofile einen ähnlichen Trend

im Verlauf, jedoch zeigten sich während des Testzeitraums signifikante Unterschiede in der Zellspannung der einzelnen Zellen der Stacks. Die Zellspannung von Zelle #2 z. B. an der Seite des Kathodenauslass war im AST-Betrieb um 22, 28 und 30 mV niedriger als die von Zelle #1 bei 50, 500 bzw. 1000 h Betriebsstunden. Im LTT-Betrieb des 3-Zellers war die Zellspannung der inneren Zelle #2 durchgängig signifikant niedriger als die von Zelle #1 am Wassereinlass. Insgesamt lassen sich die Unterschiede auf Temperaturunterschiede zwischen den Zellen und/oder Unterschiede bei der Verteilung des Wasser-/Gasflusses im Stack zurückführen.

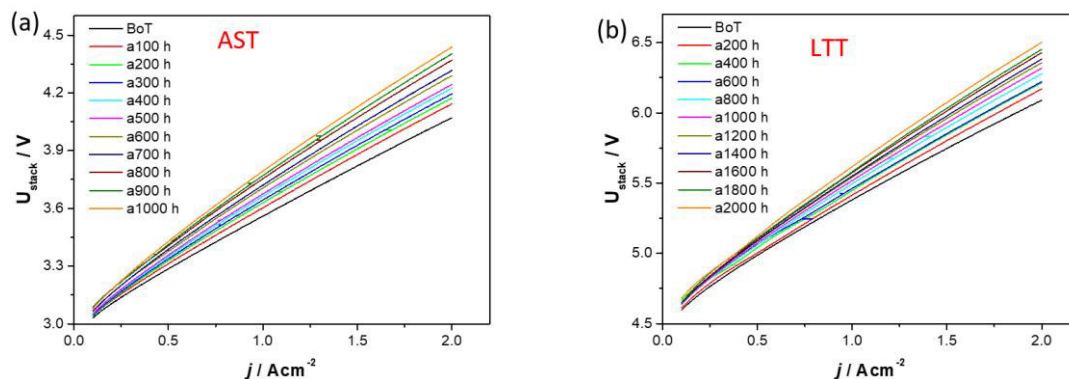


Abbildung 7: Polarisationskurven (U - i) aus Kontrolleexperimenten zu verschiedenen Betriebszeiten während (a) 1000 h AST- und (b) 2000 h LTT-Betrieb.

Die Polarisationskurven der Kontrollversuche in Abbildung 7, die regelmäßig zu verschiedenen Betriebszeiten der Stacks bei den zwei verschiedenen Versuchen aufgezeichnet wurden, zeigen den Zusammenhang zwischen angelegter Stromdichte und Stackspannung/-Performance zum Zeitpunkt der Aufzeichnung. In beiden Fällen ist eine Zunahme der Zellspannung bei niedriger Stromdichte (um 0.05 A cm^{-2}) und eine Zunahme der Steigung der Kurve bzw. der Zellspannung bei hoher Stromdichte (um 2.0 A cm^{-2}) mit der Betriebszeit zu beobachten. Kinetische Verluste in PEMWE-Zellen werden hauptsächlich der verminderten Aktivität für die Sauerstoffentwicklung (Oxygen Evolution Reaction, OER) auf der Anodenseite mit Ir als Elektrolytators. Ohm'sche Verluste z. B. auf die Oxidation der PTL oder der Zunahme des elektrischen Widerstands der Membran.⁸ Diese Vorgänge können auch in den Impedanzspektren in Abbildung 8 beobachtet werden. Mit zunehmender Versuchszeit nimmt der niederfrequente, Ohm'sche Widerstand von anfänglich 6,8 bzw. 9,5 mOhm am BOT auf 8,8 bzw. 12,1 mOhm am EOT zu. Ebenso der Ladungstransfer-Widerstand, die Differenz zwischen hoch- und niederfrequentem Widerstand.

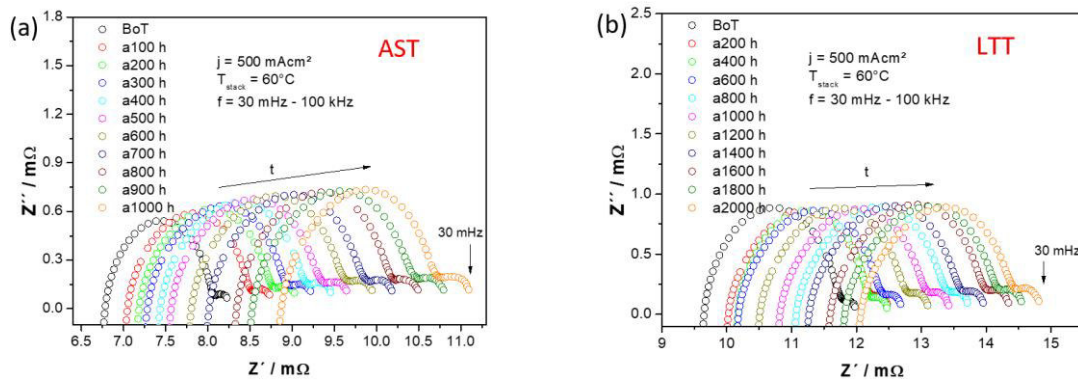


Abbildung 8: Nyquist-plots aus Kontrollexperimenten zu verschiedenen Betriebszeiten während (a) 1000 h AST-(2-Zeller) und (b) 2000 h LTT-Betrieb (3-Zeller).

Abbildung 9 zeigt den Vergleich der aus dem U-t Verlauf bzw. aus den unterschieden der U-i Kontrollkurven berechneten Degradationsraten für verschiedene Betriebszeitintervalle während AST- und LTT-Betrieb der Stacks. Die aus dem U-t Verlauf berechneten Degradationsraten sind insbesondere zu Beginn der Tests häufig höher als die aus den U-i Kurven berechneten Degradationsraten, allerdings sind erstere auch aussagekräftiger, da hier das Zellpotenzial während stationärer Bedingungen ermittelt wird. In beiden Betriebstests wurde innerhalb der ersten 100 bis 200 Stunden nach BOT ein höhere Degradationsrate ermittelt, danach sinken die Werte bis zum EOT auf einen Wert von $360 \pm 10 \mu\text{V h}^{-1}$ beim AST-Betrieb, einem Wert der ca. 2-mal höher ist als die beim LTT-Betrieb bestimmten $210 \pm 5 \mu\text{V h}^{-1}$. In der Literatur werden diese Degradationserscheinungen meist durch Ti-PTL-Passivierung und/oder eine Katalysatorabbau durch Migration, Auflösung oder Agglomeration erklärt.⁹⁻¹¹ Für den simulierten Start/Stop-Betrieb kann zusätzlich eine (teilweise) Reduktion des Anodenkatalysators durch den Wasserstoffübertritt während der Zeit im unteren Lastbereich angenommen werden, die zu einer verstärkten Degradation führt.^{12,13}

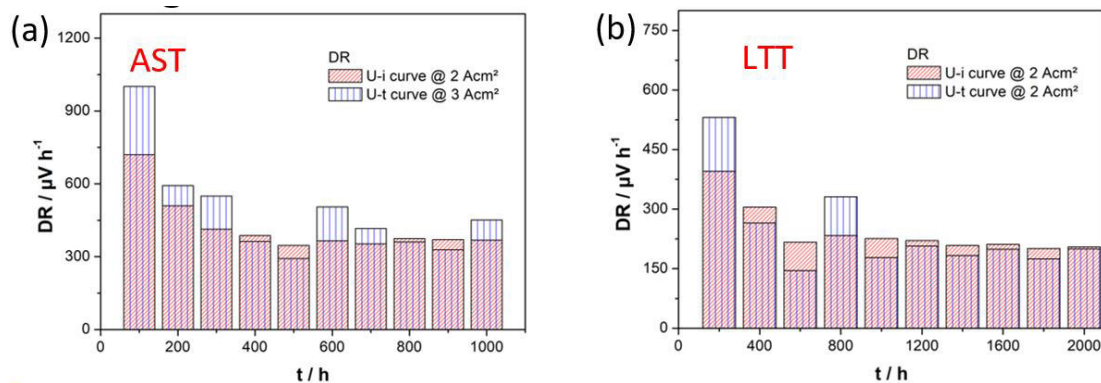


Abbildung 9: Vergleich der aus dem U-t Verlauf bzw. aus den unterschieden der U-i Kurven berechneten Degradationsraten für verschiedene Betriebszeitintervalle während (a) 1000 h AST- und (b) 2000 h LTT-Betrieb.

Die Daten zu den Versuchen wurden den Projektpartnern am ZBT zur Modellierung ihrer Lebensdauervorhersage- bzw. Degradationsmodelle übermittelt.

1.3.2. AEL Tests an Einzelzellen und 5-Zellen AEL Short-Stacks der Fa. LightBridge

Für die Inbetriebnahme des AEL-Prüfstandes wurden zuerst Versuche an der 25 cm²-Zelle mit kommerziellen GDE der Fa. Gaskatel GmbH und 30%-iger KOH bei 80°C durchgeführt (siehe Abbildung 10). Bei den Versuchen wurden verschiedene Betriebsbedingungen der Anlage sowie Prüfprotokolle zur Aufnahme von Polarisationskurven und Impedanzspektren erfolgreich getestet.

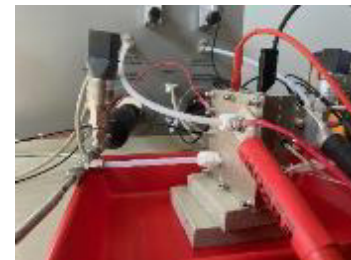
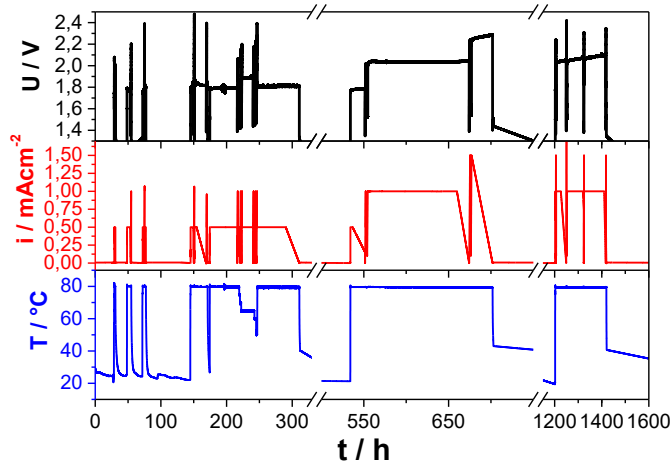


Abbildung 10: (L.o.) Aufzeichnung des Spannungs-/Stromdichte- und Temperaturprofils von Versuchen mit der 25cm² AEL Zelle (r.o.) am Horiba FuelCon Prüfstand.

Für die Versuche zur beschleunigten Alterung alkalischer Stacks wurden zwei 5-Zellen Short-Stacks der Fa. LightBridge in Korea angeschafft, mit einer Elektrodenfläche von 177 cm² und Leistung bis 0,9 kW (0,4 bis 0,5 A cm² bei 1,8 V pro Zelle/60°C) mit Ni-basierten Katalysatoren an Anoden- und Kathodenseite und einer porösen Polymermembrane als Diaphragma (siehe Abbildung 11).

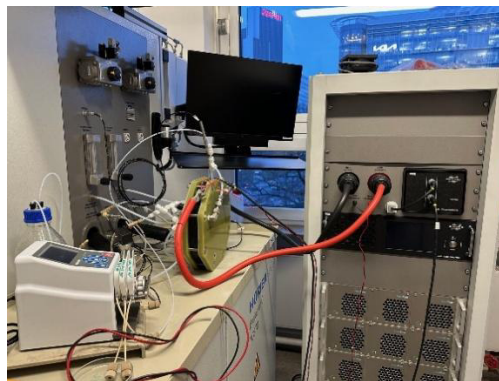
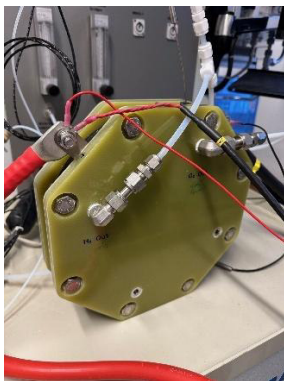


Abbildung 11: Fotografien des (l.) LightBridge Stacks und (r.) des Aufbaus am AEL-Prüfstand bei der Inbetriebnahme.

Bereits bei der Inbetriebnahme einer der beiden Stacks ergaben sich größere Probleme mit der Elektrolytversorgung. Da kurz danach der Betrieb mit konzentrierter, 30%-iger KOH an diesem Prüfstand eingestellt werden musste, konnten die Stacks für die alkalische Elektrolyse nicht weiter

untersucht werden (siehe auch AP2-DFI: Inbetriebnahme der EL-Teststände (M7-M15) in 1.3.). Es konnten daher keine verwertbaren Langzeitergebnisse an den Short-Stacks erzielt werden. Ergebnisse zu Versuchen mit kommerziellen MEA der Fa. FuelCell Store mit 1 M KOH zur alkalischen Membranelektrolyse, die stattdessen am AEL-Prüfstand durchgeführt wurden, sind Kapitel 1.4.3.5. dargestellt. Der Messstand wurde von der Fa. Horiba Anfang November 2025 für Wartungs- und Umbauarbeiten abgeholt.

Fazit:

- Am Horiba PEMEL Prüfstand wurden Dauertests zur beschleunigten Alterung von kommerziellen Short-Stacks der Fa. HIAT GmbH mit 2 bzw. 3 Zellen bei 60°C erfolgreich durchgeführt. Die PEMEL Stacks wurden im AST-Betrieb für 1000 h bei variierender Stromdichte (umschalten zwischen 0,05 und 3,0 A/cm² alle 20s, Start/Stop) und im LTT-Betrieb bei einer konstanten Stromdichte (3,0 A/cm²), entsprechend den entwickelten Protokollen, getestet.
- Bei den PEMEL Experimenten wurden Degradationsraten von ca. 360±10 μV h⁻¹ im AST- und ca. 210±5 μV h⁻¹ im LTT-Betrieb aus den Polarisationskurven für die Stacks bestimmt. Beide Degradationsraten sind sehr hoch und es steht in Frage, ob die hier erzielten Ergebnisse wirklich repräsentativ für die PEMEL-Technologie sind bzw. ob mit Short-Stacks anderer Hersteller eventuell deutlich niedrigere Degradationsraten gemessen werden.
- Die Einzelzell-Spannungsmessungen an den PEMEL-Stacks zeigten Unterschiede im Verhalten, wahrscheinlich bedingt durch inhomogene Temperatur- und Flussverteilungen im Stack. Die Impedanzanalysen zeigten eine Zunahme des Ladungstransfer- und Kontaktwiderstands mit der Betriebsdauer, was auf Degradation durch eine Ti-PTL Passivierung, den Katalysatorabbau, Materialauflösung oder Transporthemmungen beim Betrieb deutet.
- Aufgrund einer Fehlkonstruktion am Horiba-Prüfstand konnten bereits begonnene Arbeiten an kommerziellen 5-Zellen AEL Short-Stacks der Fa. LightBridge bei 80°C leider nicht fortgeführt werden.
- Der Horiba HTEL-Prüfstand ist nicht für den Test von Short-Stacks ausgelegt. Ergebnisse mit Einzelzellen (16 cm²) sind in AP4-DFI, Kapitel 1.4.3. präsentiert.

1.4. AP4-DFI: Beschleunigte Degradationstests an Einzelzellen (M04-M48)

Ziele:

Aufklärung langsamer Degradationsprozesse zur Evaluierung der Lebensdauer der sensiblen Komponenten mittels beschleunigter Degradationstests (ADT) an den verschiedenen

Elektrolyseuren. Evaluierung der Korrosionsbeständigkeit der Einzelkomponenten anhand von beschleunigten chemischen Degradationstests.

Ergebnisse:

Aufgrund der erheblichen Verzögerungen bei der Auslieferung der HTEL, AEL und PEMEL Prüfstände der Fa. Horiba FuelCon kam es im Projekt beim Beginn bzw. der Durchführung der Arbeitspakete AP2-DFI (M7-M15): „Inbetriebnahme Prüfstände“, AP3-DFI (M13-M48): „1000 h Dauertest an Short-Stack“ zu großen Verzögerungen der praktischen Arbeiten. Als Gegenmaßnahmen wurde im AP4-DFI bereits frühzeitig ein neuer Prüfstand für 5 cm² AEL-Zellen aufgebaut. Über eine Umwidmung wurde im Januar 2023 zudem die Mittel für die Umrüstung eines PEM-FC Brennstoffzellenprüfstands auf den Elektrolysebetrieb von 5 cm² Zellen beantragt. Durch den erhöhten Probandendurchsatz sollte einen Teil der Verzögerungen im AP3- bzw. AP4-DFI abgedeckt werden. Durch die Beantragung einer Mittelaufstockung zur Anschaffung eines weiteren Potentiostaten bzw. einer 5 cm²-Zelle und eines Powerboosters für einen vorhandenen Potentiostaten zur technischen Aufrüstung eines bereits am DFI vorhandenen Messplatzes für die Durchführung von Untersuchungen zur beschleunigten Degradation der Zellkomponenten wurde versucht, die Anzahl zur Verfügung stehen Messplätze von Einzelzell-Messungen weiter zu erhöhen. Die neu aufgebauten Prüfstände wurden auch für die H₂Giga-Weiterbildung im Praxiskurs zur Elektrolyse verwendet.

1.4.1. PEMEL Einzelzelltests mit kommerziellen MEA der Fa. Baltic FuelCells

An beiden selbstgebauten kleinen PEM-Testständen wurden kommerzielle MEA der Fa. baltic FuelCells (aktive Fläche 5 cm², 2 mg_{Ir} cm⁻² und 1 mg_{Pt} cm⁻², Nafion N117) untersucht, allerdings in zwei unterschiedlichen Zellgehäusen: eine Zelle von baltic FuelCells und eine *in-house* hergestellte Zelle, beide aus Titan. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Zellen besteht darin, dass die Zelle der Fa. baltic FuelCells (MBN-Zelle) während des gesamten Tests durch Anlegen eines konstanten Drucks komprimiert wird, während bei der am DFI hergestellten Zelle (SBS-Zelle) der Anpressdruck zu Beginn durch Schrauben eingestellt und danach nicht mehr verändert wird. In beiden Zellen wurde ein ansonsten gleicher Aufbau verwendet: eine anodische poröse Transportschicht (PTL) aus Ti Filz (2GDL40, Dicke 1 mm, Bekaert) und eine kathodische PTL aus einem graphitischen Filz mit mikroporöse Transportschicht (Sigracet 39BC, Dicke 325 µm, SGLCarbon). Mit beiden Zellen wurden beschleunigte Degradationstests (ADT) nach dem mit den Projektpartnern ermittelten Protokoll durchgeführt; alle 100h wurden diese mittels Impedanzspektroskopie und Polarisationskurven charakterisiert (siehe Protokoll in Abbildung 12).



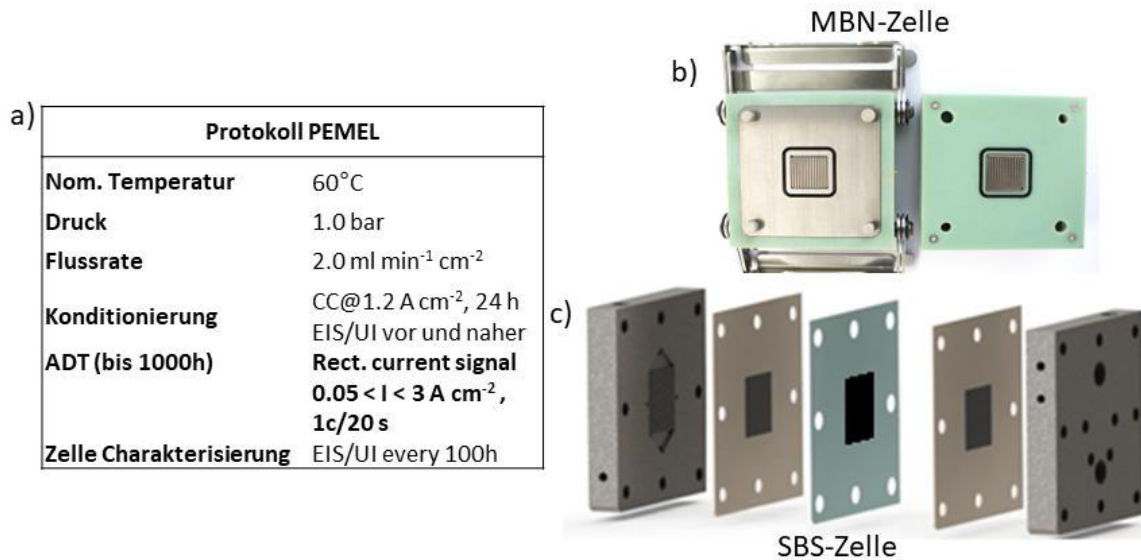


Abbildung 12: (Oben) Fotografien der beiden Messaufbauten und a) Protokoll zur beschleunigten Alterung der Zellen. b) Zelle von Baltic FuelCells (MBN-Zelle) und c) in-house hergestellte Zelle (SBS-Zelle).

Die ersten Ergebnisse zum Verlauf der Zellspannungen der beiden unterschiedlichen Zellaufbauten vs. der Versuchslaufzeit sind in Abbildung 13 gezeigt. Eine Erhöhung der Zellspannung deutet auf eine Degradation der Zelle. Allerdings erlaubt dies keinen Rückschluss auf hierbei ablaufenden die Degradationsprozesse. Nur mit der MBN-Zelle konnte anfangs eine Laufzeit von 1000h erreicht werden, hier wurde eine Degradationsrate von 106 $\mu\text{V/h}$ bestimmt.

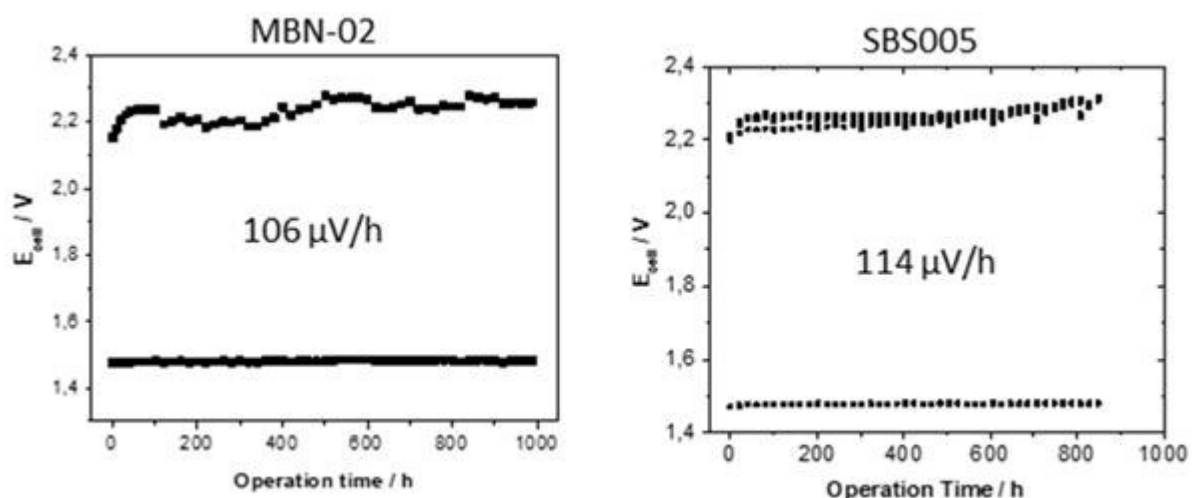


Abbildung 13: Zellspannung vs. Versuchszeit von (l.) der MBN-Zelle und (r.) in der SBS-Zelle. Degradationsraten sind in den Graphen dargestellt. Nur Versuch a) ist vollständig über 1000h gelaufen.

Der Versuch mit der Zelle SBS005 musste aufgrund eines Brands in der Abluftanlage einhergehend mit dem Ausfall der Lüftungsanlage ebenfalls vorzeitig nach 850h abgebrochen

werden. Die Zellspannung stieg in den ersten 100 Stunden schnell an, danach verlangsamte es sich die Degradation allerdings. Hier wurde eine Degradationsrate von $114 \mu\text{V h}^{-1}$ bestimmt, vergleichbar mit der der Zelle MBN-02. Um die unterschiedliche Degradationsprozesse zu identifizieren, wurden die Zellen alle 100 h durch die Aufnahme von Polarisationskurven und Impedanzspektren elektrochemisch charakterisiert (s. Abbildung 14). Eine Erhöhung der Zellspannungen in den Polarisationskurven zeigt eine Degradation der Zelle. Um den Effekt der Erhöhung der Zellspannung aufgrund einer Oxidation der Bipolarplatten oder einer Degradation der Membran von der Abnahme der Elektrodenaktivität oder Transporthemmungen zu trennen, wurde die Polarisationskurve um den ohmschen Widerstand aus der Impedanzmessung bei hoher Frequenz korrigiert (iR-korrigierte Kurven). Die korrigierte Polarisationskurven kann dabei in zwei Bereiche unterteilt werden: niedrige Stromdichte (linker Bereich der Kurve) und höhere Stromdichte (rechter Bereich der Kurve). Steigt die Zellspannung bei der niedriger Stromdichte, wird eine Verringerung der Aktivität des Katalysatormaterials der Elektrode beobachtet. Steigt dagegen die Zellspannung bei höheren Stromdichten, resultiert die Degradation wahrscheinlich aus einer Transporthemmung, wie z. B. der Blockade der Poren oder einer schlechten Entfernung der Glasblasen. In den ersten 100h wird in allen Versuchen beobachtet, dass die Elektrodenaktivität sinkt (Erhöhung der Zellspannung im Bereich kleiner Stromdichte), mit der Zeit aber auch eine Transporthemmung stattfindet (Erhöhung der Zellspannung bei höheren Stromdichten).

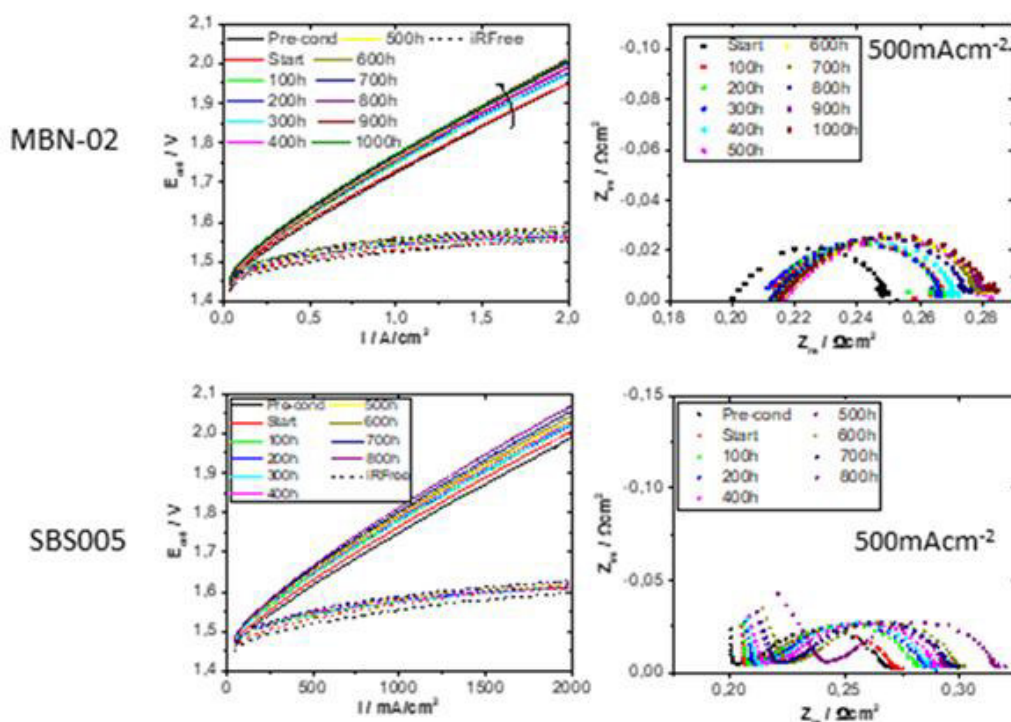
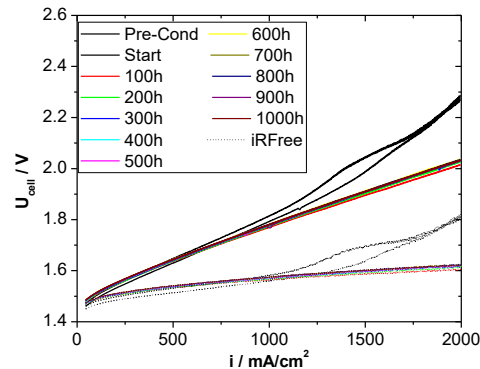


Abbildung 14: Polarisationskurven (l.) und Impedanzspektren (r.) je 100 h Versuchszeit gemessen an den Zellen (o.) MBN-02 und (u.) SBS005.

Aus dem Anstieg des hochfrequenten Widerstands von $0,21$ auf $0,24 \Omega \text{ cm}^{-2}$ in den Impedanzspektren mit der Zeit kann auf eine Oxidation der Bipolarplatten, eine Oxidation der anodisch PTL und/oder eine Degradation der Membran geschlossen werden. Gleichzeitig wird ein Anstieg des niederfrequenten Widerstands der Zellen von $0,27$ auf $0,32 \Omega \text{ cm}^{-2}$ mit der Zeit

beobachtet. Dieses Phänomen deutet auf eine Verringerung der Aktivität des Katalysators oder auf einen Anstieg des Ladungstransfer-Widerstands an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt. Ein weiterer Versuch (SBS007) konnte bis zum regulären Versuchsende von 1000h durchgeführt werden (siehe Abbildung 15, links oben). Die Zellspannung sank in den ersten 100 Stunden schnell (2 mV h^{-1}) ab, danach wurde eine Degradation der Zelle mit einer Rate von nur ca.



$70 \mu\text{V h}^{-1}$ bestimmt.

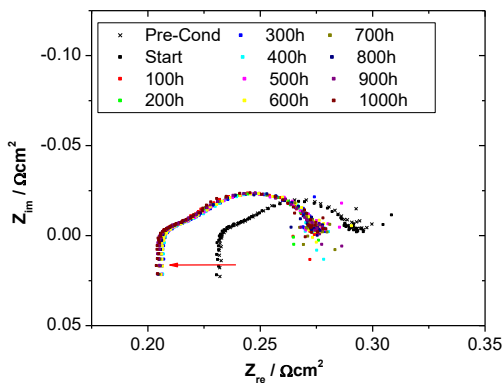
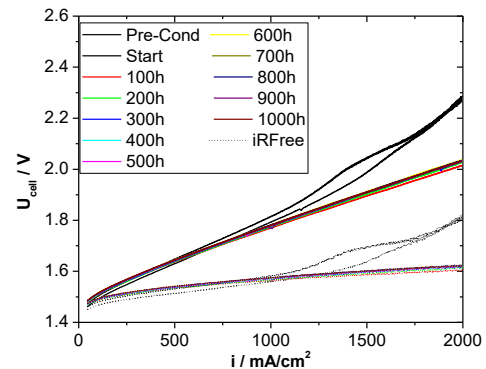
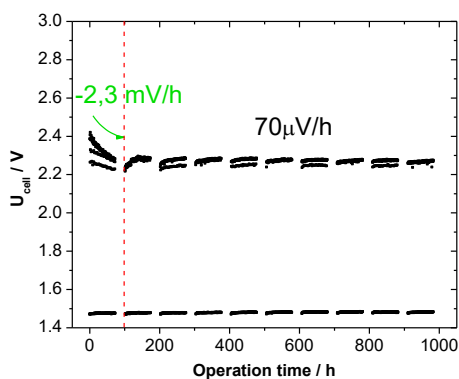


Abbildung 15: (Links oben) Zellspannung vs. Versuchszeit der SBS-Zelle 007, (r.o.) Polarizationskurven und (l.u.) Impedanzspektren bei 500 mA cm^{-2} , aufgezeichnet alle 100h. Degradationsraten sind im Graphen dargestellt.

Um die unterschiedliche Degradationsprozesse zu identifizieren, wurden die Zellen alle 100h durch die Aufnahme von Polarisationskurven und Impedanzspektren elektrochemisch charakterisiert (s. Abbildung 14, unten). Nach den ersten 100h stieg die Aktivität der Elektrode,

die anfänglich in den IR-korrigierten U/I-Kurven zu beobachtende Transporthemmung bei hohen Stromdichten verschwand. Je nach Stromdichte wurden Degradationsraten von ca. 8, 12 und 24 $\mu\text{V h}^{-1}$ bei 0,1, 1 und 2 A cm^{-2} aus den Kurven bestimmt. Diese sind deutlich geringer als bei der Messung der Zelle SBS-005. Der hochfrequente Widerstand im Impedanzspektrum sank im Laufe der ersten 100h deutlich von 0,23 auf 0,20 $\Omega \text{ cm}^2$. Der Durchtritts-/Landungstransfer-Widerstand stieg im Laufe der Messung allerdings leicht von ca. 63 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ am Beginn der Messung auf ca. 70 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ nach 1000h. Für die Analyse der Impedanzmessungen per DRT wurden die Daten im über die Mittelaufstockung Ende 2023 bewilligten MatLab Softwarepaket mittels eines Open-Source Code evaluiert. Dabei wurde, wie schematisch in Abbildung 16 dargestellt, aus dem Spektrum in der Frequenzdomäne ein Spektrum in der Zeitdomäne errechnet. Dies macht es leichter, Änderungen der Impedanzen zu analysieren, da diese häufig deutlicher bzw. empfindlicher in der Zeitdomäne sichtbar sind.

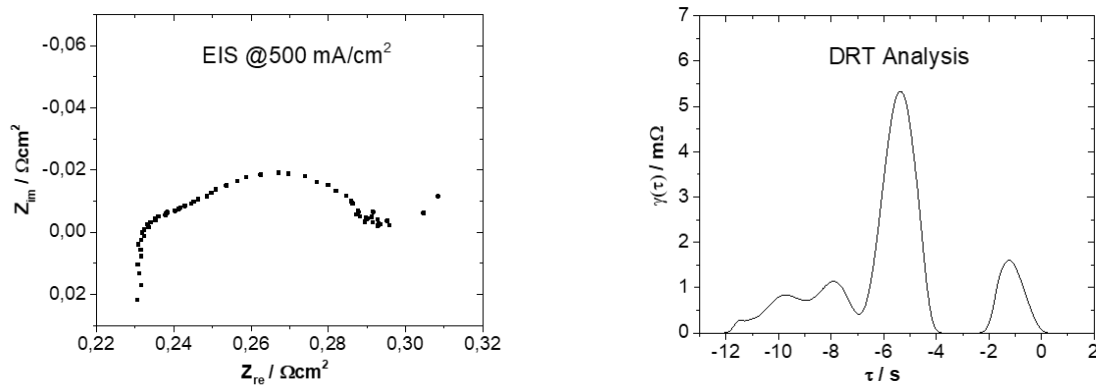


Abbildung 16: Schematische Darstellung eines Impedanzspektrums in (links) der Frequenz- und (rechts) der Zeitdomäne.

Jeder Peak entspricht dabei einem Prozess an einer Zellkomponente mit seiner spezifischen Relaxationszeit $\tau = RC$. Die Fläche jedes Peaks entspricht dem Widerstand des Prozesses. Die Schwierigkeit der Methode liegt in der Zuordnung der Relaxationszeiten/Peaks zu den einzelnen Prozessen. Hierfür wurden zuvor umfangreiche Vorversuche bei unterschiedlichen Betriebsparametern wie Flussraten, Zelltemperatur und angelegter Stromdichte durchgeführt, um die spezifischen Änderungen im Impedanzspektrum zu verfolgen. Diese sind allerdings nicht immer eindeutig. So konnten, wie in Abbildung 17 links gezeigt, die Prozesse mit niedrigen Relaxationszeiten $\ln(\tau)$ im Bereich von -7 bis 2 durch die Variation der Betriebsparameter eindeutig den Prozessen beim Ladungsdurchtritt der OER bzw. dem Transport von Wasser/Gas zugeordnet werden. Die beiden Peaks im Bereich um $\ln(\tau) = -10$ bzw. -8 können wahrscheinlich dem Ionentransport in der Membrane bzw. dem Kontaktwiderstand zugeordnet werden.

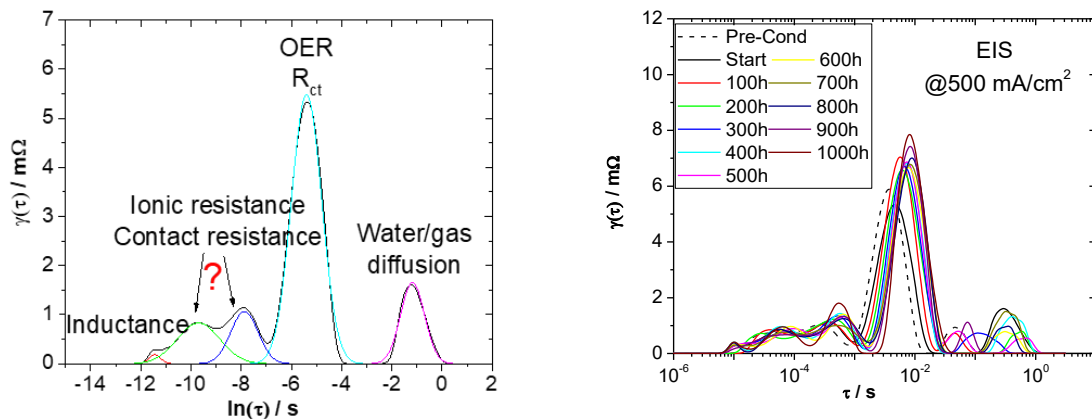


Abbildung 17: (Links) Peakzuordnung aus den Vorversuchen und (rechts) DRT-Spektren errechnet aus den alle 100h aufgezeichneten Impedanzspektren.

Welcher dieser Peaks aber welchem Prozess genau entspricht, konnte aus den Vorversuchen nicht ermittelt werden. Abbildung 17 rechts zeigt die aus den Impedanzspektren berechneten DRT-Spektren. Mit steigender Versuchsdauer nahm die Peakfläche des Peaks mit der Zeitkonstante für den Ladungstransfer der OER bei $\tau = 10^{-2}$ zu und verschob sich zu höheren Relaxationszeiten. Dies deutet darauf hin, dass der Widerstand dieses Prozesses zunimmt. Gleichzeitig stieg auch die Fläche für den Peak um $\tau = 10^{-3}$, der dem Ionentransport durch die Membrane bzw. dem Kontaktwiderstand zugeordnet ist. Die Zunahme des Ladungstransferwiderstand für die OER und die Zunahme des Widerstands für den Ionentransport/Kontaktwiderstand scheinen die Hauptdegradationsmerkmale bei diesem Versuch zu sein. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden auf der 244. Konferenz der ECS in Göteborg (Schweden) vom 08.-12.10.2023 in einem 20-minütigen Vortrag mit dem Titel „Evaluation of Degradation Processes in Alkaline and PEM Water Electrolyzers“ am 11.10.2023 dem Fachpublikum vorgestellt.

1.4.2. Synthese und Test von innovativen bimetallicen Ir-Katalysatoren für die PEMEL

Durch die Arbeiten im Bereich der Entwicklung von Iridiumlegierungen als Katalysatoren für die PEMEL-Kathode sollte die Stabilität der Sauerstoffelektrode erhöht werden. Hierfür wurden ungeträgerte und auf TiO₂-geträgerte bimetalliche Ir-Katalysatoren synthetisiert und in der Halb- bzw. Vollzelle charakterisiert und ihre Stabilität getestet.

1.4.2.1. Synthese von porösen TiO₂-Trägermaterialien

Zur Synthese von TiO₂-Pulvern als Träger für Iridium-Nanopartikel wurden zunächst 30 ml Titan (IV)-isopropoxid (TTIP) in 20 ml Ethanol aufgelöst und anschließend 20 ml Millipore-Wasser unter kräftigem Rühren bei 400 U/min für 20 min zugegeben. Dann wurden 5 ml verdünnte Salzsäure (1-3 M) bei 600 U/min zugegeben und 2 h lang gerührt. Die Mischung wurde in einem mit Teflon ausgekleideten Autoklavenbehälter 8 h lang bei 180°C erhitzt. Im nächsten Schritt wurde die Lösung bei 10.000 U/min für 10 min zentrifugiert, um die Feststoffpartikel abzutrennen.

Anschließend wurden die gesammelten Partikel mindestens 20-mal in Millipore-Wasser gewaschen, um einen nahezu neutralen pH-Wert von 4,5 zu erreichen, und das weiße Pulver im Umluftofen bei 80°C für 15 h getrocknet. Abschließend wurde das Pulver in einem Ofen in synthetischer Luft bei unterschiedlichen Temperaturen (500-700°C) für 3 h mit einer Heizrate von 3,5°C min⁻¹ kalziniert. Abbildung 18 zeigt schematisch die TiO₂-Syntheseschritte als Fließbild mit Fotos.

1.4.2.2 Synthese von TiO₂-gestützten Ir-Katalysatoren

Zur Synthese des TiO₂-gestützten Anodenkatalysators wurden zunächst 2 ml 1 M Natriumhydroxid zu 20 ml Iridiumchlorid-Lösung unter Rühren bei 400 U/min für 1 h zugegeben, um den pH-Wert der Lösung auf 11 einzustellen. Anschließend wurde das Gemisch unter Rückfluss bei 80°C für 1 h erhitzt. Danach wurde die gewünschte Menge an synthetisiertem meso-TiO₂ (540°C) in 20 ml Millipore-Wasser dazugegeben und für 5 min zur Dispergierung mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurden 40–75 Gew.-% des synthetisierten Iridiumhydroxid in die dispergierte TiO₂-Lösung gegeben, diese per Ultraschall für 2 Minuten dispergiert und 2 h lang bei 300 U/min gerührt. Dann wurden 2,5 ml 0,1 M NaBH₄ als Reduktionsmittel tropfenweise zugegeben, anschließend die Suspension in ein mit Teflon ausgekleidetes Autoklavengefäß überführt und in einem Ofen unter hydrothermalen Bedingungen bei 180°C für 3 h erhitzt. Das Produkt wurde in Millipore-Wasser durch Zentrifugation bei 10.000 U/min für 10 min getrennt und fünfmal gewaschen. Im letzten Schritt wurden das gesammelte Katalysatormaterial im Vakuumofen bei 80°C für 4 h getrocknet. Zum Vergleich wurde auch auf einem kommerziellen TiO₂-Pulver (P25) Katalysatoren wie oben beschrieben hergestellt.

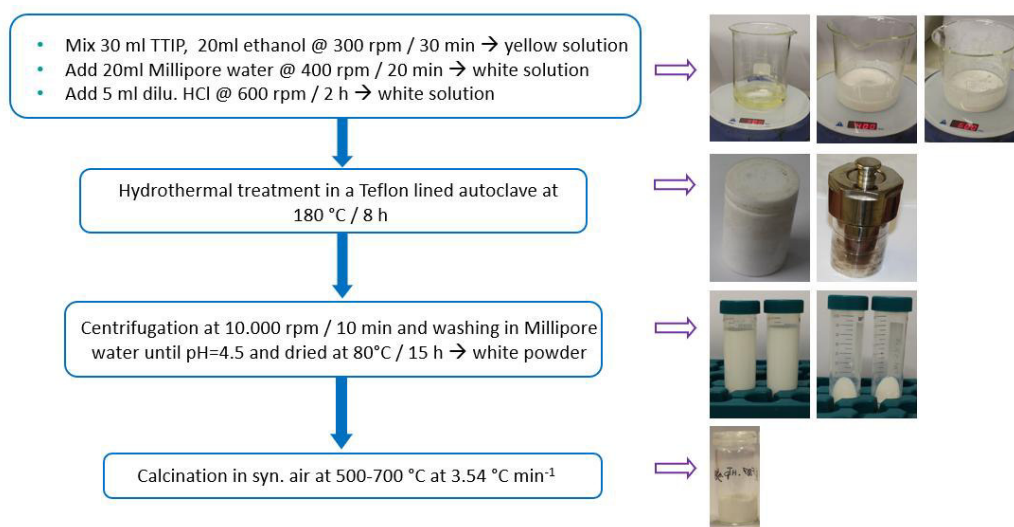


Abbildung 18: Syntheseschritte bei der Herstellung des TiO₂ Pulvers.

1.4.2.3. TiO₂ geträgerte Ir-black Katalysatoren - Charakterisierung mittels RDE unter Halbzellen- und Vollzellenbedingungen

Die elektrochemische Aktivität der Ir/TiO₂-Katalysatoren für die OER wurde in 0,5 M H₂SO₄ bei Raumtemperatur auf einer Glaskohlenstoffscheibe in einer RDE-Zelle gemessen. Die

Gesamtbeladung der Elektrode mit dem Katalysator betrug bei allen Versuchen etwa $40 \pm 5 \mu\text{g}_{\text{Ir}} \text{cm}^{-2}$. Abbildung 19(a) vergleicht die LSV-Kurven von mit unterschiedlichen Iridiummengen beladenen, synthetisierten meso-TiO₂ und kommerziellen TiO₂(P25) und deren Aktivität für die OER. Wie zu erwarten, nimmt diese mit zunehmender Iridiumbeladung zu. Im Vergleich zum 75 Gew.-% Ir/TiO₂ (P25)-Katalysator zeigt der 75 Gew.-% Ir/mesoTiO₂-Katalysator das geringste Onset-Potential für die OER und eine geringere Überspannung (20 mV bei 30 mA cm⁻²). Die Massenaktivität bei 1,6 V vs. RHE ist um ca. 22 % höher im Vergleich zum auf kommerziellen TiO₂(P25)-geträgerten Katalysator.

Für Vollzellentests wurden 2 mg_{Ir} cm⁻² einer 75 Gew.-% Ir/TiO₂ Katalysatorfarbe auf der Anodenseite einer zuerst nur einseitig beschichteten kommerziellen MEA (balticFuelCells GmbH, Nafion 117; Kathode: 1 mg_{Pt} cm⁻²) mittels Airbrush-Sprühtechnik aufgebracht. Es wurde ein Stabilitätstest unter beschleunigten Stresstestbedingungen (AST) (rechteckiges Impulssignal mit einer Stromdichte zwischen 0,05 und 1 - 3 A cm⁻² mit einer Haltezeit von 10 s bei jedem Stromwert) in einer 5 cm² Einzelzelle (balticFuelCells) bei 60°C für 200 h durchgeführt. Abbildung 19(b) zeigt den Verlauf der Zellspannung, die in periodischen Intervallen bei hoher und niedriger Stromdichte über die Betriebsdauer gemessen werden. Die MEA mit dem auf dem Ir/TiO₂(P25)-Anodenkatalysator zeigte bereits nach wenigen Stunden bei 3 A cm⁻² Stromdichte eine sehr hohe Zellspannung, oberhalb der Spannungsobergrenze von 2,45 V. Daher wurde eine weitere Messung bei reduzierter oberer Stromdichte von nur 1 A cm⁻² durchgeführt. Die Anode mit dem Ir-Katalysator auf mesoporösem TiO₂ zeigte bis 200 h bei der höheren Stromdichte von 3 A cm⁻² eine dreimal niedrigere Degradationsraten (340 μV h⁻¹) im Vergleich zur MEA mit vergleichbarer Menge von Iridium auf kommerziellem TiO₂(P25) (1170 μV h⁻¹) als Trägermaterial. Die verbesserte Stabilität des Ir/mesoTiO₂-Katalysators wird auf das Vorhandensein einer geringeren Porengröße im mesoporösen Bereich und ein höheres Porenvolumen innerhalb des synthetisierten TiO₂-gestützten Katalysators zurückgeführt.

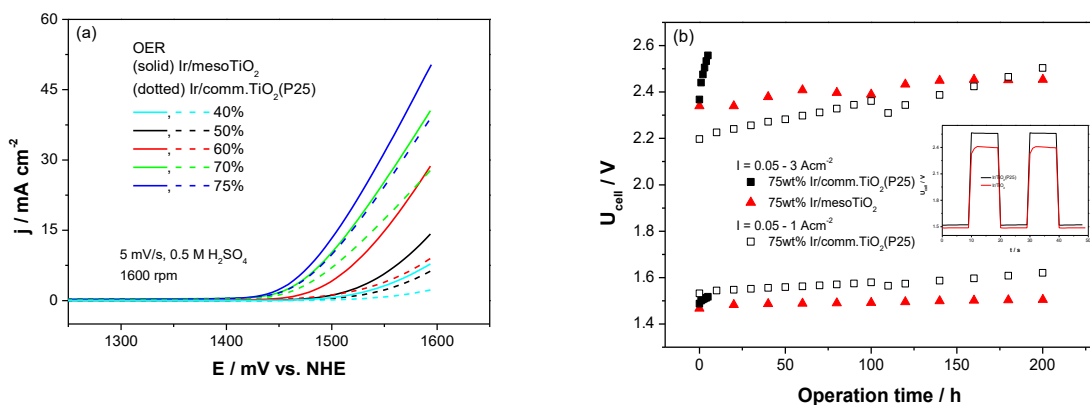


Abbildung 19: (Links) LSVs (1600 RPM) der verschiedenen Ir/TiO₂ Katalysatoren zur Abhängigkeit der Aktivität für die OER von der abgeschiedenen Katalysatormenge und dem Trägermaterial. (Rechts) Stabilität der beiden 75 Gew.-% Ir/TiO₂ Anodenkatalysatoren in der Vollzelle während des AST-Protokolls unter PEMEL-Bedingungen. (Einschub) Angelegtes Stromprofil.

1.4.2.4. Synthese von ungeträgerten, bimetallicen Ir₃M-Katalysatoren

Ungestützte, bimetalliche Ir₃M (M = Cr, Pt, Co, Ni, W) Pulverkatalysatoren wurden mittels Co-Reduktion von Iridiumchlorid (IrCl₃·xH₂O, Sigma Aldrich) in Gegenwart des entsprechenden Cr-, Pt-, Co-, Ni-, W-Metallsalzes (Sigma Aldrich) im Atomverhältnis 3:1 in 2 ml 0,1 M Natriumborhydrid (NaBH₄, Sigma Aldrich) bei 180°C für 3 h unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert. Die Reaktionsprodukte wurden abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zum Vergleich wurde in einem ähnlichen Verfahren, allerdings ohne die Zugabe eines weiteren Metallsalzes, auch ein entsprechender, ungeträgerter reiner Ir-Katalysator synthetisiert. Zum Vergleich wird in den weiteren Messungen auch ein kommerzieller, ungestützter Ir-Black-Katalysator (Alfa Aesar (AA)) untersucht.

1.4.2.5. Synthese von ungeträgerten, bimetallicen Ir₁M₁-Katalysatoren

Um den Iridiummetallgehalt im bimetallicen Katalysatorsystem weiter zu reduzieren, wurden auch Katalysatoren im Atomverhältnis 1:1 von Ir und zweitem Metall Ir₁M₁ (M = Cr, Pt, Ru, Mn, Co, Ni, Ti) wie oben beschrieben hergestellt. Durch die Zugabe von 2 – 2,5 ml konnte ein Co-Präzipitat ausgefällt werden, das anschließend weiter thermisch sowohl unter oxidativen als auch reduktiven Bedingungen behandelt wurde, um die Homogenität und Kristallinität des Katalysatormaterials zu erhöhen.

1.4.2.6. Ungeträgerte, bimetallicen Ir-M-Katalysatoren - Charakterisierung mittels RDE unter Halbzellen-Bedingungen und in der PEMEL Vollzelle

Abbildung 20(a) zeigt die linearen Sweep-Voltammogramme (LSV) der Ir- und Ir-Legierungskatalysatoren für die OER in N₂-gesättigter 0,5 M H₂SO₄. Die anodischen Polarisationskurven aller Katalysatoren zeigen ein gut definiertes Onset-Potential für die OER zwischen 1,41 und 1,43 V.

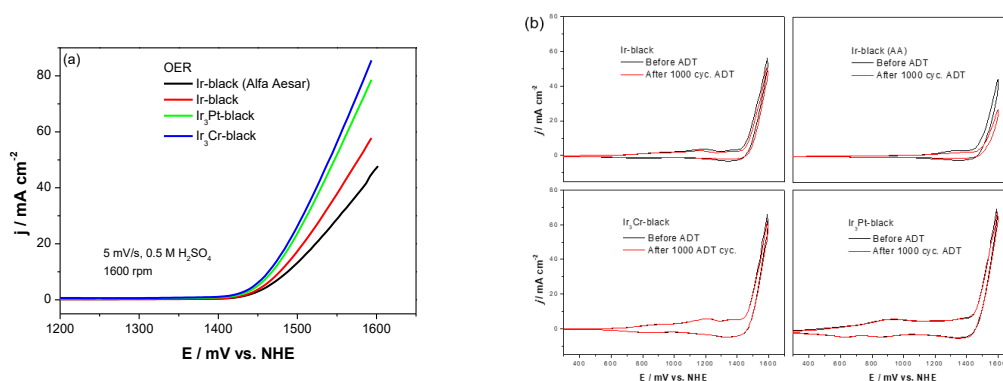


Abbildung 20: (Links) LSVs (1600 RPM) zur Aktivität für die OER und (rechts) CVs (0 RPM) vor und nach 1000 beschleunigten Zyklen zur Alterung der verschiedenen ungeträgerten Ir- und Ir₃Pt/Ir₃Cr-Katalysatoren in 0,5 M H₂SO₄.

Für den am DFI hergestellten Ir-Katalysator wurde im Vergleich zu kommerziellem Ir eine positive Verschiebung von etwa 22 mV bei 30 mA cm⁻² beobachtet. Bemerkenswert ist, dass Ir₃Pt und Ir₃Cr im Vergleich zu den unlegierten Ir-Katalysatoren eine höhere Stromdichte bei 1,6 V und ein geringeres Überpotential für die OER von 20 bzw. 26 mV bei 30 mA cm⁻² erreichen. Die zyklischen Voltammogramme der Katalysatoren vor und nach einer

beschleunigten Alterung über 1000 ADT-Zyklen ist in Abbildung 20(b) dargestellt. Interessanterweise zeigt der Peak für die Sauerstoffentwicklung bei ca. 1,5 V vs. RHE in den CVs der Ir-Legierungskatalysatoren nach 1000 ADT-Zyklen fast keine Änderungen. Die Stromdichte beider Katalysatoren sinkt nur um etwa 3% im höheren Potentialbereich im Vergleich zum Beginn des Tests. Beide zeigen eine hervorragende Stabilität für die OER unter den Bedingungen des ADT-Protokolls in der Halbzelle. Anders die beiden unlegierten Ir- Katalysatoren. Beide zeigen einen signifikanten Verlust der Stromdichte im Bereich zwischen 1,2 und 1,4 V vs. RHE für die OER.

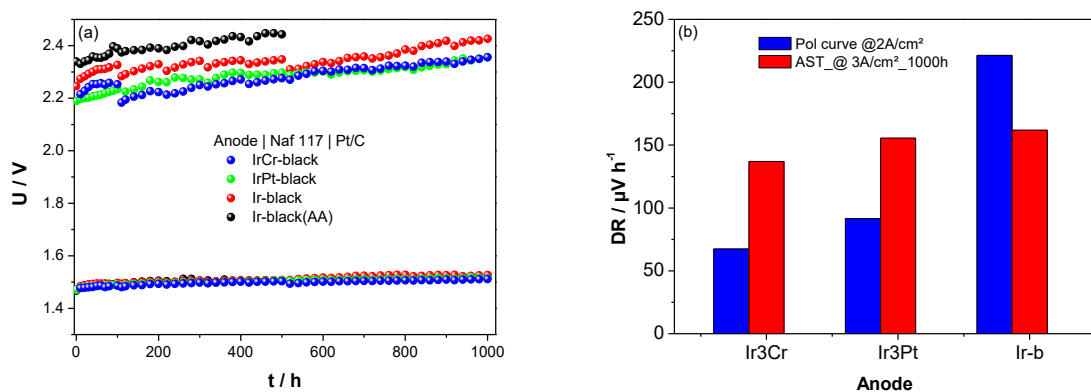


Abbildung 21: Elektrochemische Performance der Vollzellen mit ungeträgerten Ir- und Ir₃Pt bzw. Ir₃Cr-Katalysatoren als Anode unter PEMEL Bedingungen. (a) U-t-Kurven der Performance der Zellen über 1000 h und (b) Vergleich der Degradationsraten, ermittelt aus den U-i-Kurven bzw. aus dem U-t-Plots.

Die Performance der unterschiedlichen Katalysatoren wurde auch unter Vollzellenbedingungen in der 5 cm² Zelle getestet. Hierzu wurden jeweils, wie oben beschrieben, bereits zuvor auf der Kathodenseite einseitige beschichtete kommerzielle MEA, auf der Anodenseite mit 2 mg_{Ir} cm⁻² beschichtet. Die Stabilität der Ir- bzw. Ir₃Pt/Ir₃Cr-Katalysatoren wurde unter beschleunigten Stresstestbedingungen (AST) (rechteckiges Impulssignal mit einer Stromdichte zwischen 0,05 und 3 A cm⁻² mit einer Haltezeit von 10 s bei jedem Stromwert) für 1000 h untersucht und alle 100 h wurde die Zelle mittels Impedanzspektroskopie und durch die Aufnahme von U-i-Kurven charakterisiert. Abbildung 21(a) zeigt den Verlauf der Zellspannungen (U_{cell}) bei zwei verschiedenen Stromdichten über den 1000-stündigen Test. Ein Anstieg der Zellspannung zeigt die Degradation der Zellkomponenten an. In den ersten 50–100 Stunden ist der Anstieg von U_{cell} bei der oberen Stromdichte von 3 A cm⁻² mit der Auflösung kleinerer Partikel (< 1 nm) verbunden, der weitere Anstieg der Zellspannung kann auf Veränderungen der Partikel des aktiven Katalysatormaterials bzw. des Ionomers zurückgeführt werden. Der Test der Zelle mit dem kommerziellen Ir-Anodenkatalysator musste bereits nach 500 h wegen Überschreitung der max. Zellspannung von 2,45 V abgebrochen werden. Die Zelle wurde auch nicht weiter analysiert. Die Zellen mit den am DFI synthetisierten Ir-, Ir₃Cr- und Ir₃Pt-Katalysatoren als Anode konnten dagegen erfolgreich eine Laufzeit von 1000 h erreichen. Die Degradationsraten der drei Systeme wurden sowohl aus dem U-t-Plot als auch aus den U-i-Kurven bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 21(b) verglichen. Die absoluten Werte

beider Kennlinienmethoden zur Bestimmung der Degradationsraten unterscheiden sich zwar, zeigen aber ähnliche Tendenzen. Interessanterweise weisen sowohl die Zelle mit dem Ir₃Cr als auch die mit dem Ir₃Pt-Anodenkatalysator im Vergleich zum Ir-Katalysator eine geringere Degradationsrate/höhere Stabilität auf. Im Ir/Pt-System wurden auch bimetallische Katalysatoren mit höheren Pt-Gehalten bis 1:3 synthetisiert und getestet (siehe Abbildung 22). Der ungeträgerte Ir₃Pt Katalysator zeigte hierbei die größte Aktivität. Eine weitere Erhöhung des Fremdmetalgehalts oberhalb von 25% führte im Falle von Pt allerdings zu einer Verringerung der Aktivität für die OER.

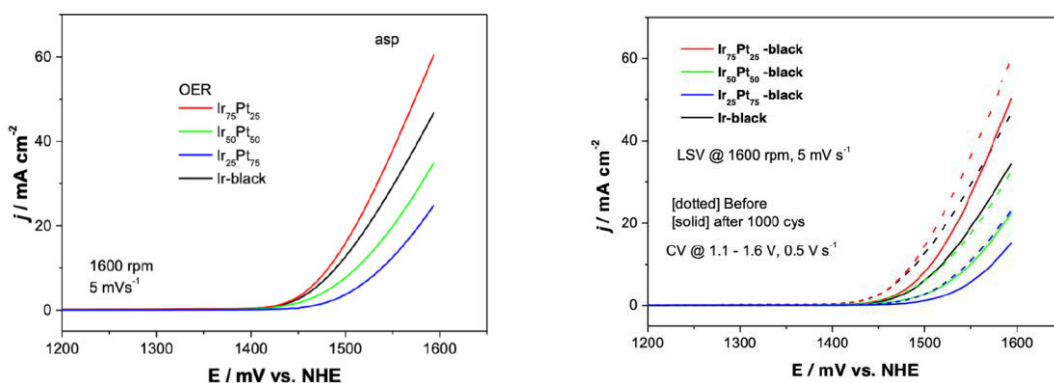


Abbildung 22: (Links) LSVs (1600 RPM) zur Aktivität für die OER und (rechts) CVs (0 RPM) vor und nach 1000 beschleunigten Zyklen zur Alterung der ungeträgerten Ir-black (Ir₁₀₀), Ir₇₅Pt₂₅, Ir₅₀Pt₅₀, and Ir₂₅Pt₇₅ Katalysatoren.

1.4.3. AEL-Einzelzelltests zur beschleunigten Alterung mit kommerziellen Anoden bzw. Kathoden

Als einziger kommerzieller Lieferant für kleinere AEL-Elektroden konnte zu Projektbeginn die Fa. Gaskatel GmbH identifiziert werden, die mit PTFE als Binder kalandrierte Raney-Ni Elektroden zur Verfügung stellte, die als Gasdiffusionselektroden (GDE) eigentlich in der NiMeH-Batterie verwendet werden. Diese wurden bei ersten Versuchen als Anode bzw. Kathode verwendet. Der Projektpartner DLR war leider nicht in der Lage, Elektroden für die AEL-Versuche zur Verfügung stellen. Aus der Not heraus und aufgrund der guten Ergebnisse mit den kommerziellen Raney-Ni GDE wurde mit der Herstellung eigener, zur Leistungssteigerung mit einem weiteren Fremdmetal modifizierter, Anoden für die Sauerstoffentwicklung begonnen. Mit den bereits am DFI zur Verfügung stehenden Methoden. Erst zu Projektende konnte Kontakt zu einem Start-up Unternehmen, der Fa. Adele Hydrogen SAS in Frankreich, hergestellt werden, deren Anoden und Kathoden sehr erfolgreich getestet wurden.

1.4.3.1. AEL-Einzelzelltests mit den kommerziellen Raney-Ni GDE der Fa. Gaskatel GmbH

Am neu aufgebauten, „kleinen“ AEL-Teststand wurden zuerst AEL-Dauerversuche mit der in der Werkstatt hergestellten 5 cm²-Zelle und kommerziellen Raney-Ni GDE der Fa. Gaskatel als Kathode bzw. Anode durchgeführt, mit Zirfon 500 UTP als Diaphragma und 30%iger Kalilauge bei 80°C. In einem über 2500h dauernden Langzeitversuch wurde der Einfluss unterschiedlicher AST-Profile auf die Alterung der Zelle untersucht. Alle 100h wurde die Messung für die Aufnahme

einer U/I-Kurve im Bereich von 0 bis 1 A cm^{-2} und eines Impedanzspektrums bei $0,5 \text{ A}$ unterbrochen sowie der Elektrolyt gewechselt. Nach einer Einfahrphase von 100h konnte beim Umschalten zwischen $0,05$ und $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ mit einer Haltezeit von jeweils 5 Minuten (1 Zyklus pro 10 Minuten) in 1000h keine Degradation der Zelle beobachtet werden – im Gegenteil: Die Performance der Zelle verbesserte sich noch (siehe Abbildung 23). Erst bei einer unteren Stromgrenze von $0,0 \text{ A cm}^{-2}$ konnte im Zeitraum zwischen 1100 und 1600h eine merkliche Degradationsrate von $+33 \mu\text{V h}^{-1}$ bestimmt werden. Mit der Obergrenze von $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ vergrößerte sich diese auf ca. $+38 \mu\text{V h}^{-1}$. Ab 2100h wurde anstelle des rechteckigen Profils, bei dem zwischen beiden Stromdichten umgeschaltet wird, auch ein Dreiecksprofil als ADT-Profil getestet ($0-1,0 \text{ A cm}^{-2}$, 1 A s^{-1} , 1 Zyklus pro 100s). Die Degradationsrate erhöhte sich hier, wahrscheinlich aufgrund der höheren Zyklenzahl pro Zeiteinheit, erneut auf ca. $111 \mu\text{V h}^{-1}$. Dieses Profil scheint den größten Einfluss auf die Degradation zu haben.

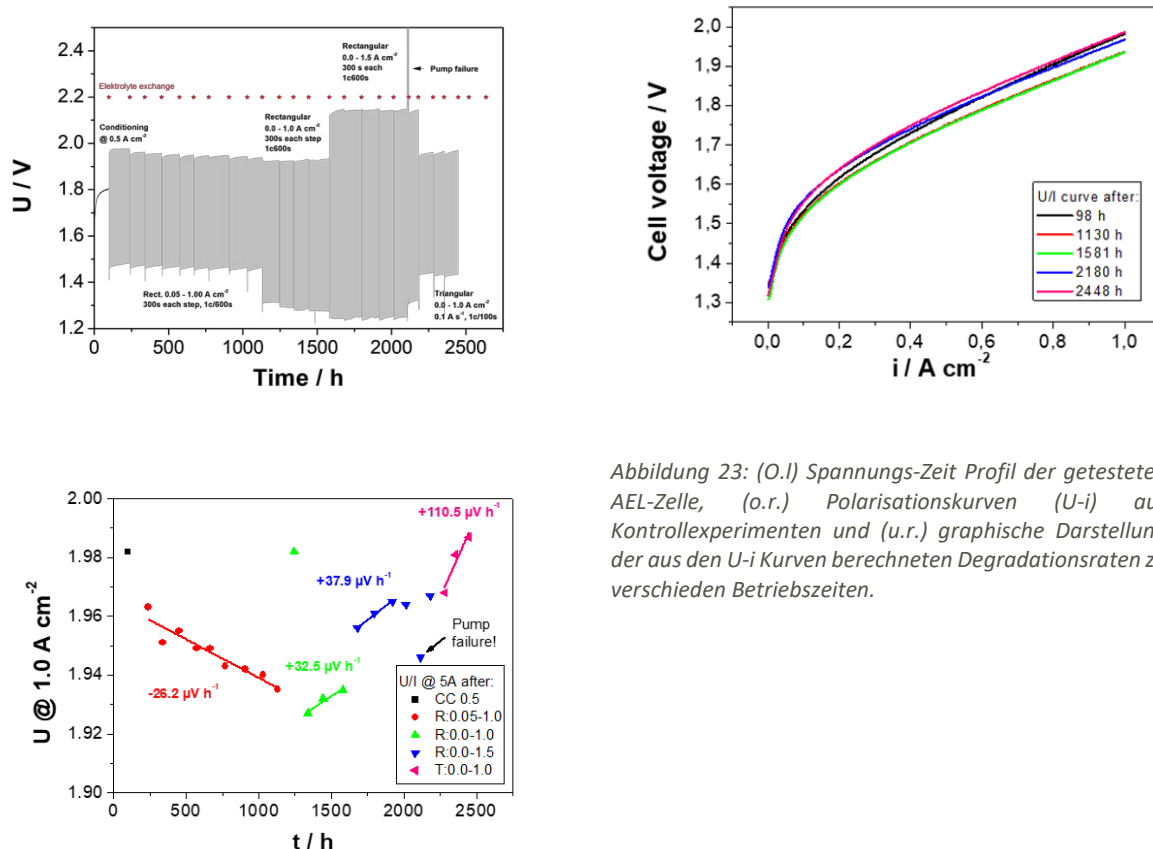


Abbildung 23: (O.l.) Spannungs-Zeit Profil der getesteten AEL-Zelle, (o.r.) Polarisationskurven (U-i) aus Kontrollexperimenten und (u.r.) graphische Darstellung der aus den U-i Kurven berechneten Degradationsraten zu verschiedenen Betriebszeiten.

Diese und erste Ergebnisse der Arbeiten zur Herstellung, Aktivität und Stabilität von am DFI hergestellten Anoden wurden online im Rahmen des QT2.1 Transfermeetings am 14.03.2024 den Partnern im H2Giga-Projekt vorgestellt und auf der internationalen Konferenz zur Elektrolyse (ICE 2023) in Sun City (Südafrika) vom 27.08.-01.09.2023 am 29.08.2023 sowie am 11.06.2024 auf dem AICHEMIA Kongress in Frankfurt in einem 20-minütigen Vortrag mit dem Titel „Influence of Fe/Co/Cr-Modification on Raney-Nickel Activity and Stability as Oxygen Electrode Catalyst in Alkaline Water Electrolysis“ dem Fachpublikum präsentiert.

1.4.3.2. Herstellung von AEL-Anoden am DFI für die Einzelzelltests

Für die Herstellung der Anoden wurde zuerst versucht, über ein Sol-Gel Verfahren binäre Katalysatoren vom Typ Ni₃Fe, Ni₃Cr und Ni₃Co in Pulverform herzustellen. Dies führte allerdings nicht zum Erfolg, da die Oxide der Pulver bei der Reduktion zu stark versinterten und zu duktil waren, um Sie für die Elektrodenherstellung weiter zu zerkleinern. Daher wurde im Weiteren versucht, ternäre Katalysatoren vom Typ Al_xNi_yFe, Al_xNi_yCo, Al_xNi_yCr über das Aufschmelzen der Elemente im Schleudergußofen unter Argonatmosphäre herzustellen. Die Synthese der Pulver der Metalllegierungen, deren Zerkleinerung bzw. die Herstellung der mit PTFE als Binder kalandrierten GDE ist schematisch in Abbildung 24 dargestellt:

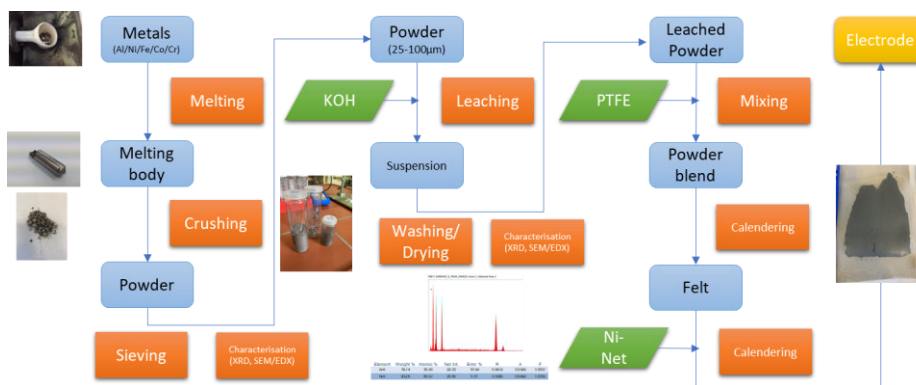


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Herstellung kalandrierten Anoden für die alkalische Sauerstoffentwicklung.

Eine Herausforderung bei der GDE-Herstellung war die Optimierung des Aluminiumgehalts Legierungen und der Laugungsbedingungen der modifizierten Raney-Ni Katalysatoren. Zur Erhöhung der aktiven Oberfläche wird das Aluminium aus der Legierung herausgelaugt. Dies gelang bei den von uns hergestellten Legierungen, wie in ersten Versuchen festgestellt wurde, zufriedenstellend aber erst ab einem Legierungsgehalt von 55 At.%. Bei einem Al-Gehalt oberhalb von 65 at.% waren die gelaugten Pulvermaterialien allerdings zu pyrophor und reagierten beim Trocknen mit der Umgebungsluft, so dass sie nicht kalandriert werden konnten. Es wurden daher im weiteren nur Raney-Ni Legierungen mit einem Al-Gehalt von 60 at.% untersucht, die mit Cr, Co oder Fe modifiziert wurden. Als besonders vielversprechend zur Verwendung als Anode bezüglich Stabilität und Aktivität zeigte sich nach ersten Halbzellenversuche die Modifikation des Raney-Ni mit Eisen. Im Rahmen der Masterarbeit von M. Kiani („Advanced Ni-based catalysts for Alkaline electrolysis anode“, TU Darmstadt) am DFI wurden Katalysatoren mit verschiedenen Eisengehalten von 0% (Al₆₀Ni₄₀), 5% (Al₆₀Ni₃₈Fe₂), 10% (Al₆₀Ni₃₆Fe₄) und 15% (Al₆₀Ni₃₄Fe₆) über das Aufschmelzen verschiedener Zusammensetzungen der Metalle Al, Ni und Fe im Schleudergußofen unter Argonatmosphäre hergestellt und verschiedene Laugungsbedingungen über einen faktoriellen Versuchsplan statistisch untersucht.

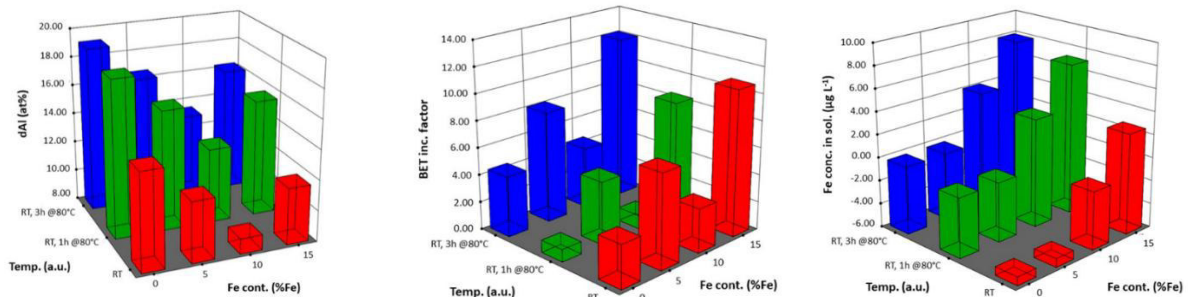


Abbildung 25: Einfluss des Fe-Gehalts und der Laugungstemperatur. Statistische Auswertung von Design Expert aus Laugungsversuchen für 24 Stunden in 50 ml 30 Gew.-% KOH. (Links) Änderung des Al-Konz. (dAl), (Mitte), Faktor für die Zunahme der BET-Oberfläche und (rechts) der Fe-Konz. in der Lauge.

Als Haupteinflussgrößen auf die Laugungskonten zwei Faktoren identifiziert werden: Der Eisengehalt der Pulver und die Laugungstemperatur. Die Tendenzen für eine 24-stündige Laugung der Materialien, wie sie durch die statistische Auswertung der Versuche mit Design Expert evaluiert werden, sind in Abbildung 25 dargestellt. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden zur Untersuchung der elektrochemischen Aktivität der Pulver für die OER zwei verschiedene Laugungsmethoden für die Katalysatorlaugung ausgewählt. Für den ersten Satz Elektroden, die aus Pulvern mit einem Fe-Gehalt von 0, 5, 10 und 15% Fe hergestellt wurden, wurde das Pulver nur bei Raumtemperatur gelaugt. Für den zweiten Elektrodensatz wurde jedes Pulver zunächst 21 h bei Raumtemperatur und anschließend 3 h bei 80 °C gelaugt. Die Pulver wurden anschließend mit PTFE jeweils zu einer GDE kalandriert und in einer kommerziellen GDE-Testzelle in 30% KOH bei Raumtemperatur getestet.

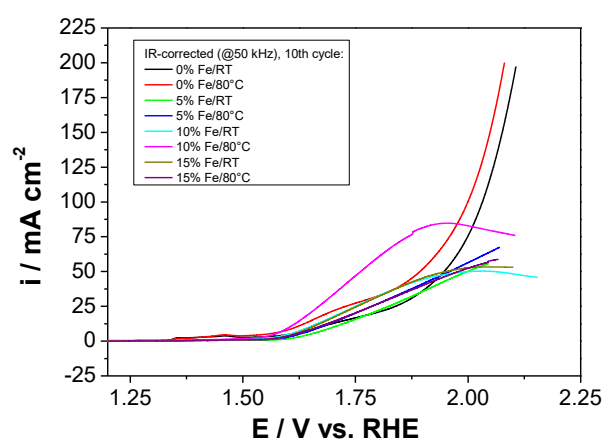
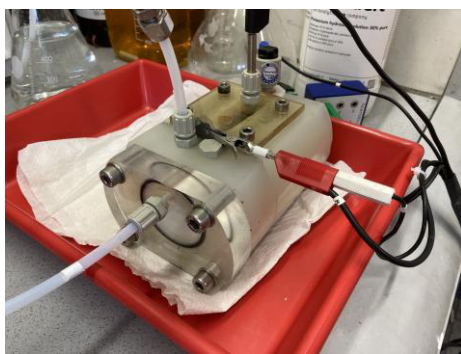


Abbildung 26: (o.l.) Fotografie der GDE-Testzelle, (o.r.) IR-korrigierte anodische Halbzyklen der Sauerstoffentwicklung nach 16h Polarisation der Elektrode.

Die IR-korrigierten anodische Kurven der CVs des 10. Zyklus nach 16 h Polarisation bei 2,1 V vs. RHE für die verschiedenen GDE sind in Abbildung 26 aufgetragen. Die GDE 10%Fe-80°C, mit dem bei 80°C ausgelaugten Pulvermaterial Al₆₀Ni₃₆Fe₄ (10%Fe), zeigt die höchste Stromdichte von 38 mA cm⁻² bei 1,7 V vs. RHE (niedrige Überspannung), während GDE 0%Fe-80°C mit dem

Fe-freien Pulvermaterial Al₆₀Ni₄₀ (0%Fe), das bei 80°C gelaugt wurde, die höchste Stromdichte von 110 mA cm⁻² bei 2 V vs. RHE (hohe Überspannung) aufweist. Für dieses Potential kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der Strom weniger durch die Kinetik der Reaktion als mehr durch den Widerstand der Elektrode beeinflusst wird und transportbedingte Widerstände hieran beteiligt sind. Die Gesamtleistung @1,7 V vs. RHE verringerte sich in der Reihenfolge: 10% Fe-80°C > 0% Fe-80°C > 10% Fe-RT > 15% Fe-RT > 15% Fe-80°C > 5% Fe-80°C.

1.4.3.3. AEL-Einzelzelltests mit den am DFI hergestellten Fe-modifizierten Raney-Ni Anoden

Die GDE's aus den bei 80°C gelaugten Pulvern wurden anschließend als Anode in Vollzellentests mit der kommerziellen AlNi₃-GDE als Kathode und einem Zirfon 500 Diaphragma bei 80°C mit 30%-iger KOH in 72-stündigen Kurzzeittests bei einer Stromdichte von 0,5 A cm⁻² untersucht (siehe Abbildung 27). Nach 48h zeigen die GDEs mit 10 und 15% Fe erstaunlicherweise beide eine etwa gleiche, stabile Zellspannung von etwa 1,71 V, die damit um ca. 100 mV niedriger liegt als bei der Zelle mit kommerzieller Anode/Kathode von Gaskatel bei gleicher Stromdichte. Das Verhalten von GDE 15% Fe-80°C wurde durch Wiederholung des Versuchs bestätigt, ohne dass sich die Leistung signifikant unterschied. Für GDE mit 5 % Fe und ohne Fe ist das Zellpotential jedoch mit 1,76 bzw. 1,86 V deutlich höher, was den positiven Einfluss von Fe in der Legierung auf die OER an der Zellanode unterstreicht.

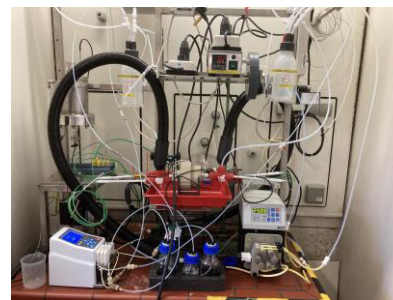
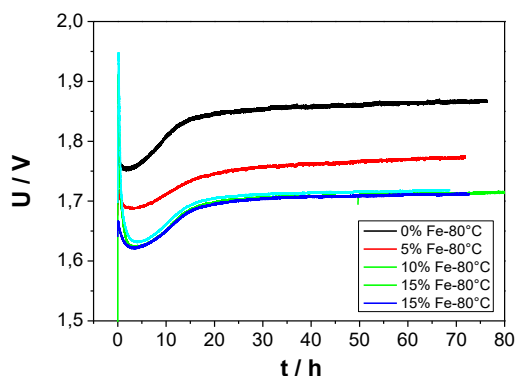


Abbildung 27: (Links) Kurzzeitmessungen der GDEs unter Vollzellenbedingungen bei 500 mA cm⁻² und 80°C in 30 Gew.-% KOH und (rechts) Fotografie des Messaufbaus.

Die Performance der GDE mit 10% Fe (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** links oben, schwarze Punkte) und die einer GDE mit 0% Fe (rot) wurde anschließend in einem über 1600 h andauernden Langzeitversuch unter Bedingungen der beschleunigten Alterung untersucht. Alle 100h wurde die Messung für die Aufnahme einer U/I-Kurve im Bereich von 0 bis 1.5 A cm⁻² und eines Impedanzspektrums bei 0,5 A unterbrochen sowie der Elektrolyt gewechselt (OCV-Phase) und Proben zurückgestellt. Nach einer Einfahrphase von 100h konnte beim Umschalten zwischen 0,05 bzw. 0.0 und 1,0 A cm⁻² mit einer Haltezeit von jeweils 5 Minuten (1 Zyklus pro 10 Minuten) in 1000h eine Degradation der Zelle mit 10%Fe_80°C GDE von ca. 50 μV h⁻¹ beobachtet werden. Nach 1100h stieg die Zellspannung schon von anfänglich 1,92 auf 1,95V. Im Vergleich dazu werden bei der Zelle mit der eisenfreien GDE zu Beginn deutlich höhere Zellspannungen von 1,99 V beobachtet, die aber nach ca. 1000h auf 1,97 absinken. Beim 500-

stündigen Betrieb zwischen 0,0 und 1,5 A cm⁻² zeigt diese Zelle aber wieder eine deutlich höhere Zellspannung im Bereich zwischen 2,17 und 2,1 V. Im gleichen Zeitraum werden für die Zelle mit der Fe-modifizierte Anode Zellspannungen im Bereich zwischen 2,15 und 2,13 V beobachtet. Die zu unterschiedlichen Zeiten aufgezeichneten Polarisationskurven und Impedanzspektren für die Zelle mit 10% Fe_80°C GDE sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** (rechts oben & unten) dargestellt. Zur übersichtlicheren Darstellung sind die Zellspannungen der Polarisationskurven bei verschiedenen Betriebszeiten in der mittleren Abbildung dargestellt. Wie aus den Polarisationskurven ersichtlich, steigen die Zellspannungen im unteren und mittleren Stromdichtebereich in den ersten 500 Betriebsstunden zuerst schnell an, bleiben dann aber weitgehend konstant. Lediglich im Bereich hoher Stromdichten wird eine stärkere Zunahme bei längerer Betriebsdauer beobachtet. Dies deutet auf eine Zunahme der Transporthemmungen in der Zelle, wenn höhere Ströme gefahren werden. In den Impedanzspektren kann beobachtet werden, dass sich der niederfrequente Ohm'sche Widerstand von 133 mOhm cm⁻² mit der Zeit kaum ändern, der hochfrequente Widerstand bzw. der Ladungstransferwiderstand in den ersten 600 Betriebsstunden zwar leicht ansteigt (von 731 auf 744 mOhm cm⁻² bei 126 bzw. 642 h und 1 Hz) aber im Laufe der Betriebszeit aber auch wieder abnimmt (721 mOhm cm⁻² bei 1670 h und 1 Hz). Der Betrieb bei Stromdichten bis 1,5 A cm⁻² in den letzten 500h scheint die Elektrode zusätzlich zu aktivieren. Sehr wahrscheinlich durch eine Erhöhung der aktiven Oberfläche. Eine Veröffentlichung zu den Ergebnissen ist in Vorbereitung.

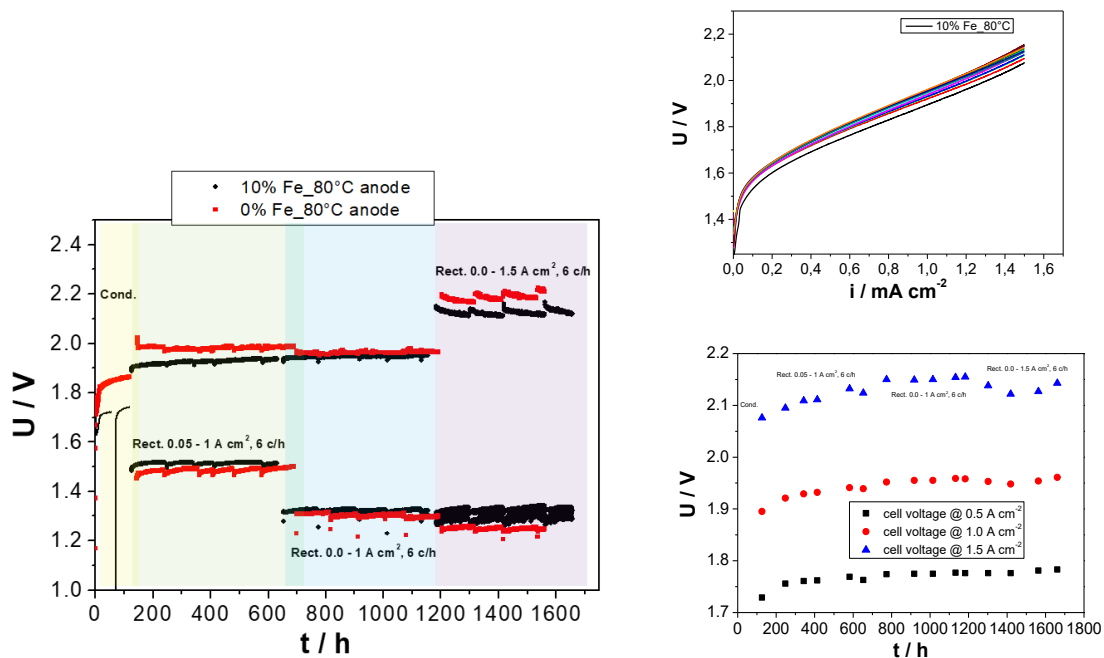
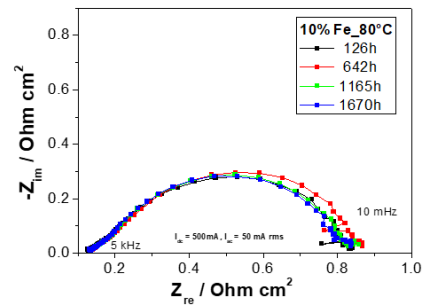


Abbildung 28: (L.o.) Zellspannung der Zelle mit 10%Fe-80°C GDE (schwarz) und 0%Fe-80°C GDE (rot) als Anode und kommerzieller GDE als Kathode bei Belastung mit den unterschiedlichen Profilen (siehe Text). (O.r.) U/i-Kurven und (mitte) Zellspannung aus den U/i-Kurve bei 0,5, 1 und 1,5 A cm⁻² Stromdichte zu unterschiedlichen Zeitpunkten sowie (unten) Impedanzspektren zu verschiedenen Betriebszeiten der Zelle mit 10%Fe_80°C GDE. Zelltemp. 80°C, Elektrolyt 30 Gew.-% KOH.



1.4.3.4. AEL-Einzelzelltest mit den Elektroden der Fa. Adele Hydrogen SAS

Zum Projektende wurde von der französischen Fa. Adele Hydrogen SAS für Versuche am DFI neuartige „Pathfinder“ Anoden und Kathoden, mit über ein Plasmaverfahren auf ein Nickelnetz aufgebracht, bereits gelaugten AlNiX-Legierungen (High Entropy Alloy, HEA) erhalten. Eine genaue Zusammensetzung der Legierungen ist nicht bekannt, deren Analyse wurde durch einen Verschwiegenheitsklausel im Kooperationsvertrag zwischen dem DFI und Adele ausgeschlossen. Im Vergleich zu den Zellen mit den am DFI hergestellten Anode und der kommerziellen GDE der Fa. Gaskatel konnte in der Zelle mit Anode und Kathode der Fa. Adele in unserem Messaufbau und mit unserer Zelle bereits im Temperaturbereich zwischen 70° und 90°C die Stromdichte von 2,0 A cm⁻² unterhalb von 2,0 V Zellspannung erreicht werden (siehe Abbildung 29 rechts, zum Vergleich auch **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Zur Beurteilung der Performance der am DFI hergestellten Anoden wurden in weiteren Tests verschiedene Kombinationen der 10%Fe_GDE und den Kathoden von Gaskatel bzw. Adele bei 80°C in 25-stündigen Kurzzeitversuchen getestet (Abbildung 29, links). Die Zelle mit 10%Fe_80°C-Anode und Gaskatel-Kathode zeigte die höchste Zellspannung von 1,9 V @ 1,0 A cm⁻². Ein Wechsel der Anode zu Adeles Anode zeigt die beste Leistung von 1,68 V @ 1,0 A cm⁻². Weitere Optimierungen sind für die DFI-Anoden erforderlich, insbesondere hinsichtlich Partikelgröße, Reaktionsschichtdicke und Porosität.

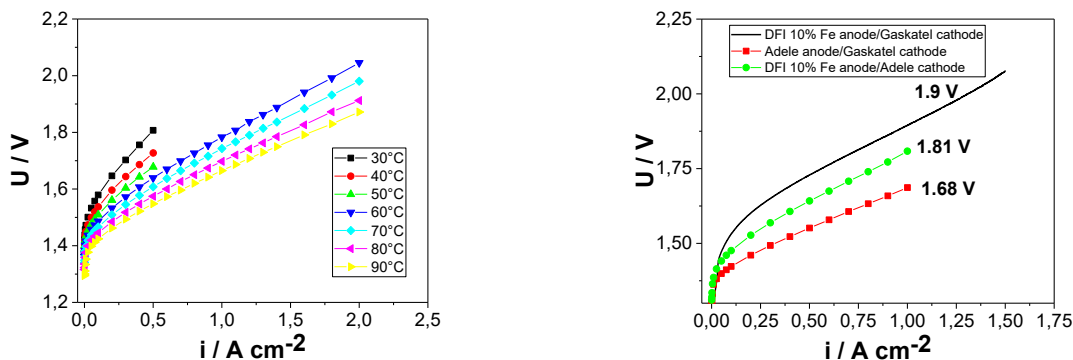


Abbildung 29: Polarisationskurven (Links) von Zellen mit den Adele Elektroden bei verschiedenen Zelltemperaturen und (rechts) von Zellen mit verschiedenen Kombinationen der am DFI hergestellten GDE mit den Kathoden von Gaskatel bzw. Adele bei 80°C Zelltemperatur. Elektrolyt 30 Gew.-% KOH, Zirfon 500 UTP.

Mit den Elektroden von Adele konnte am Messaufbau in der Zelle des DFI auch ein neuer Meilenstein hinsichtlich der Leistung der AEL erreicht werden. Unterhalb von 2,2 V Zellspannung wurde bei 80°C mit 30%-iger KOH/Zifron 500 UTP eine Stromdichte von 3,0 A cm⁻² erreicht (siehe Abbildung 30)!

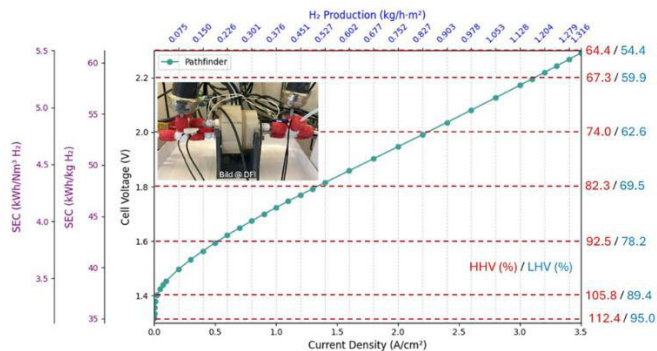


Abbildung 30: Strom-Spannungskurve der Adele-Pathfinder-Elektroden in der 5 cm² AWE-Laborzelle am DFI und von Adele berechnete H₂-Energieeffizienz.

Zur Beurteilung der Stabilität der Adele Elektroden wurden diese auch in einer Zelle in einem 1000-stündigen Langzeitversuch bei konstanter Stromdichte von 1 A cm⁻² und in einem weiteren Versuch 400 h unter Bedingungen der beschleunigten Alterung (schnelles Umschalten alle 18s zwischen 0,05 und 1,1 A cm⁻²) bei 80°C getestet. Bei letzterem Versuch wurde auch untersucht, wie sich das Mischen des Anolyten und Katholyten während des Betriebs auf die Zellspannung auswirkt (siehe Abbildung 31). In beiden Fällen zeigten die Zellen eine sehr stabile Performance der Elektroden, lediglich geringe Degradationsraten von ca. 10-15 μV h⁻¹ konnten bestimmt werden. Das Mischen der beiden Elektrolyte schien im Fall des AST mit den die Degradation der Zelle mit den Adele Elektroden zu verlangsamen. Üblicherweise wurden die Zelltests am DFI so durchgeführt, dass der Anolyt und Katholyt nicht gemischt werden, um die Reaktionsprodukte in beiden Laugen getrennt analysieren zu können. Dies führt allerdings aufgrund von zunehmenden Konzentrationsunterschieden im Anolyt und Katholyt dazu, dass ein kontinuierlicher Anstieg des Zellpotentials beobachtet wird und die Elektrolyte in regelmäßigen Abständen, üblicherweise alle 100 h, gegen frische Kalilauge gewechselt werden müssen. Hier wurde versucht, den Einfluss des Mischens beider Elektrolyte zu untersuchen. Die hier gezeigten Ergebnisse bedürfen allerdings weiterer Untersuchungen: die Messungen musste allerdings vorzeitig aufgrund des Umzugs des DFI an den neuen Standort Bad Homburg abgebrochen werden.

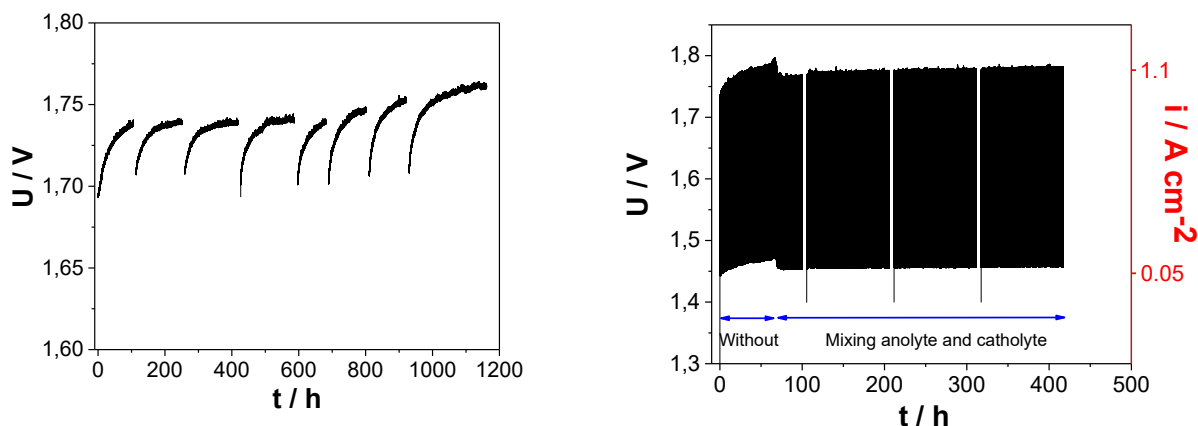


Abbildung 31: Spannungs-/Zeitprofile und (links) zum Langzeitverhalten einer Zelle mit Adele Elektroden bei konstanter Stromdichte Belastung von $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ und (rechts) unter Bedingungen der beschleunigten Alterung beim schnellen Umschalten zwischen $0,05$ und $1,1 \text{ A cm}^{-2}$ alle 18 s .

Die getesteten Elektroden sowie Proben der Elektrolyte wurden dem Partner von Adele, dem LEPMI Institut in Grenoble/Frankreich, übersandt und sollen dort analysiert werden. Eine weitere Zusammenarbeit mit Adele, eventuell in einem neuen Projektantrag, wird angestrebt. Teile der Ergebnisse wurden bereits am 25.09.2026 von O. Bucheli im Rahmen des Industrie Workshops „Advanced Alkaline Electrolysis“ in Dresden dem Publikum präsentiert. Zusammen mit dem DFI wurde von Adele Hydrogen SAS ein Whitepaper mit dem Titel „Pathfinder electrodes: unlocking high-current-density alkaline electrolysis“ veröffentlicht. Eine gemeinsame Publikation von Adele, LEPMI und dem DFI zu den Stabilitätsuntersuchungen an den Adele Elektroden befindet sich noch in der Vorbereitung.

1.4.3.5. AEM-Einzelzelltests an MEA der Fa. Fuelcellstore

Aufgrund der Problematik bei der Verwendung von konzentrierter, 30%-iger Kalilauge in den Prüfständen der Fa. Horiba FuelCon (siehe AP2-DFI: Inbetriebnahme der EL-Teststände (M7-M15) in Kapitel 1.2.) wurden am Ende des Projekts hier stattdessen Versuche mit einer kommerziellen non-PGM MEA mit Ni-Schaum bzw. Fe-Netz PTL aus dem Fuelcellstore in der am DFI angefertigten 25 cm^2 Zelle für die alkalische Membran Elektrolyse (AEM) und 1 M KOH durchgeführt. Die Zellen zeigten aber schon zu Beginn der Messungen eine sehr hohe OCV-Spannung $> 1,7 \text{ V}$ bei 60°C und eine starke Abnahme der Performance/Degradation innerhalb von 200 h Messzeit. Lediglich $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ konnten bei einer Zellspannung von $2,4 \text{ V}$ erreicht werden. Wie die Polarisationskurven bzw. Impedanzmessungen zeigen, steigt sowohl die Zellspannung in der U-i Kurve als auch der niederfrequente und hochfrequente Widerstand stark mit der Betriebszeit. Es ist anzunehmen, dass hierfür eine Zunahme des Widerstands der alkalischen Membrane/der PTL und aber auch eine Verringerung der katalytischen Aktivität verantwortlich ist.

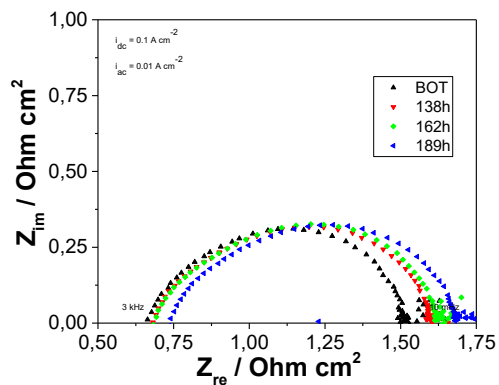
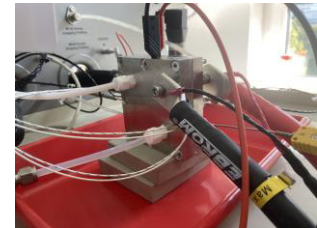
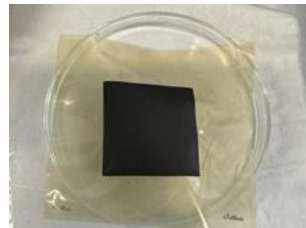
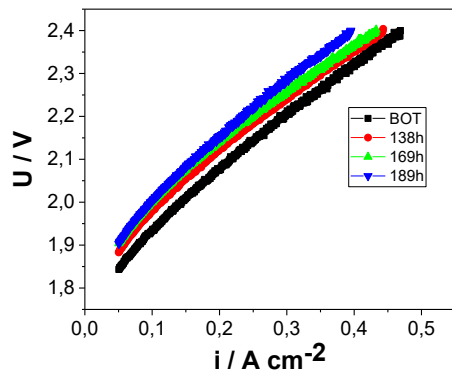


Abbildung 32: (L. o.) Polarisationskurven, (L.u.) Impedanzspektren und (rechts) Aufnahmen der MEA bzw. des Zellaufbaus zu den AEM-Versuchen.

1.4.4. HTEL-Einzelzelltests mit Zellen der Fa. Kerafol

Da der Horiba HT-Prüfstand erst verspätet zur Verfügung stand, wurde zuerst ausweichend versucht, Messungen an einem älteren SOFC-Messplatz mit Befeuchtereinheit für kleine, runde Buttoncells (1,2 cm² aktive Fläche) der Fa. NextCell durchzuführen. An diesem Prüfstand konnte der für die Elektrolysemessungen erforderlichen Wasserdampfanteil von 50% H₂O/50% H₂ nicht erreicht werden. Durch die ungleichmäßige Versorgung der Zelle mit Wasserdampf wurden zu große Schwankungen in der Zellspannung beobachtet was die genaue Analyse der Betriebsspannung und das Aufzeichnen von Impedanzspektren verhinderte.

Nach der Inbetriebnahme des Horiba Prüfstands wurden die Versuche an 16 cm² Ni/YSZ//3YSZ/LSCM und Ni/YSZ//6ScSZ/LSCM Zellen der Fa. Kerafol durchgeführt.

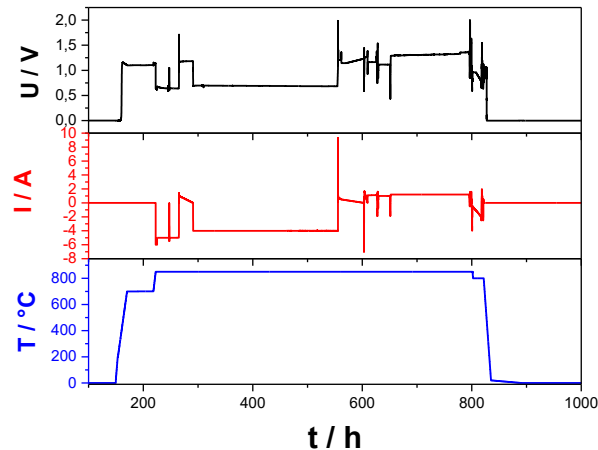


Abbildung 33: (Mitte) Aufzeichnung des Spannungs-/Stromdichte- und Temperaturprofils von Versuchen mit der 16 cm² Ni/YSZ//3YSZ/LSCM -Zelle von Kerafol am Horiba FuelCon Prüfstand, Zelle (l.) vor dem Einbau und (r.) nach dem Ausbau.

Bei den Messungen ergaben sich aber immer wieder Probleme bei der Kontaktierung und der Abdichtung der Zellen im Zellhousing. Es konnten lediglich sehr niedrige Leistungsdichten erreicht werden, die deutlich von den Herstellerangaben abwichen. Zellen oder aber auch die Dichtkeramik brachen (siehe hierzu Abbildung 33). Mit dem Hersteller, Fa. Horiba, fand ein intensiver Austausch bzgl. der Probleme statt. Nach Gesprächen mit den Servicetechnikern konnte schließlich das Problem der Kontaktierung an der Anoden- und Kathodenseite durch Schmieren der Führung des Crofer Kontaktstiftes und polieren der Oberfläche bzw. zurechtbiegen des Pt-Netz an der Sauerstoffseite gelöst werden. Trotz dieser Optimierungsmaßnahme konnte allerdings keine signifikante Verbesserung der Zellperformance erzielt werden. Erst auf der 4. Statuskonferenz im Juli 2025 konnte durch ein intensives Gespräch mit einem Experten für SOFC/SOEC der Fa. Horiba am Ausstellerstand ein neuer Verbesserungsvorschlag erarbeitet werden. Hierfür wurde ein zusätzliches Gewicht zum Beschweren des Zellhousings und eine neue Dichtkeramik angeschafft. Die Maßnahmen konnten allerdings aufgrund der kurzen Restlaufzeit bis zur umzugsbedingten Außerbetriebnahme der Anlage (Oktober 2025) nicht mehr praktisch umgesetzt werden.

Es liegen daher keine Verwertbaren Langzeitergebnisse zur Degradation für die HTEL in der Einzelzelle vor.

Fazit:

- Aufgrund der Verzögerungen bei der Auslieferung der Prüfstände der Fa. Horiba FuelCon wurden am DFI mehrere neue, kleinere PEMEL- und AEL-Prüfstände für 5 bzw. 25 cm² Zellen zur Erhöhung der Messkapazität aufgebaut. Diese wurden auch für die H₂Giga-Weiterbildung im Praxiskurs zur Elektrolyse verwendet.
- An den PEMEL-Messständen wurden Versuche mit kommerziellen aber auch am DFI hergestellten MEA in Langzeitversuchen beschleunigte Degradationstests an Einzelzellen erfolgreich durchgeführt und Degradationsraten ermittelt.
- Am AEL-Prüfstand wurden mit kommerziellen aber auch am DFI hergestellten Elektroden in Langzeitversuchen beschleunigte Degradationstests an Einzelzellen erfolgreich durchgeführt und Degradationsraten ermittelt.
- Für die HTEL-Technologie konnten aufgrund von Problemen bei der Kontaktierung der Zellen, Abdichtung der Zellen im Zellhousing und dem Bruch von Zellen/Dichtkeramiken während der Versuche keine verwertbaren Langzeitergebnisse erzielt werden.
- Die Ergebnisse zu den gemessenen Degradationsraten der Einzelzellen sind in Tabelle 2 noch einmal zusammengefasst, inklusive der Ergebnisse aus den PEMEL Short-Stack Messungen. Diese dienen als Grundlage zur Vorhersage der Lebensdauer der PEMEL- bzw. AEL-Elektrolysetechnologie im Meilenstein MS4-DFI: „Katalog zu Degradations-Mechanismen und Protokolle zu den beschleunigten Degradationstests (AST) erstellt; Lebensdauervorhersagen für die verschiedenen Elektrolyseure möglich“. An dieser Stelle muss allerdings angemerkt werden, dass die errechneten Ergebnisse für die Lebensdauer an den PEMEL Short-Stacks der Fa. HIAT GmbH, insbesondere im Betrieb bei konstanter Stromdichte, wahrscheinlich nicht repräsentativ für die PEMEL-Technologie sind. Auch kann angenommen werden, dass bei „schonender“ Fahrweise der Prüflinge, bei niedrigeren, konstanten Stromdichten, deutlich längere Lebensdauern zu erwarten sind. Die angegebenen Werte gelten im Wesentlichen für den Betrieb unter Bedingungen der beschleunigten Alterung. Die bei den Einzelzellmessungen für die AEL im AST-Betrieb bis 1 A cm⁻² erhaltenen Werte von ca. 10.000 bis 40.000 h zu erwartende, errechnete Lebensdauer sind dennoch bemerkenswert. Allerdings fehlen hier Versuche an entsprechenden Stacks.

Tabelle 2: Errechnete Lebensdauer anhand der Differenz der Einzelzellspannung zu BOT und der max. Zellspannung und der gemessenen Degradationsraten (DR).

Technologie	Prüfling	Hersteller d. MEA/Zellen	#Zellen	U _{BOT} / V	i / A cm ⁻² (Profil)	U _{max,EOT} / V	DR / μV h ⁻¹	Lebensdauer / kh
PEMEL	Short-Stack	HIAT GmbH	2	2,2	0,05 - 3,0 (Start/Stop, 20s)	2,6	360	1,1
	Short-Stack	HIAT GmbH	3	2,1	3,0 (konstant)	2,4	210	1,4
	Einzelzelle	Baltic	1	2,2	0,05 - 3,0 (Start/Stop, 10s)	2,6	70-110	5,7-3,6
	Einzelzelle	DFI/Baltic	1	2,2	0,05 - 3,0 (Start/Stop, 10s)	2,6	150	2,7
AEL	Einzelzelle	Gaskatel	1	1,92	0,0 - 1,0 (Start/Stop, 300s)	2,4	33	14,5
	Einzelzelle	DFI/Gaskatel	1	1,9	0,0 - 1,0 (Start/Stop, 300s)	2,4	50	10,0
	Einzelzelle	Adele	1	1,75	1,0 (konstant)	2,2	10-15	45,0-30,0
	Einzelzelle	Adele	1	1,77	0,05 - 1,1 (Start/Stop, 18 s)	2,2	10-15	43,0-28,7

- Der Meilenstein **MS2-DFI**: „Degradationsmerkmale und -Prozesse der 3 EL-Technologien sind identifiziert.“ wurde erreicht. Die folgenden Merkmale wurden in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern identifiziert und konnten zum Teil in den obigen Versuchen auch beobachtet werden (siehe auch AP5-DFI: Materialuntersuchungen (M04 – M48), Kapitel 5):

Tabelle 3: Degradationsmerkmale und -Prozesse der 3 EL-Technologien.

Technologie	Degradationsmerkmal und -prozesse
PEMEL	<ul style="list-style-type: none"> • Auflösung, Migration und Wachstum von Pt- und Ir-Partikeln: Abnahme der Aktivität • Korrosion der bipolaren Ti-Metallplatten und der Ti-PTL: Erhöhung des Kontaktwiderstands • Zersetzung der Nafion-Membran bei hohen Stromdichten: Zunahme des Membranwiderstands • Vergiftung von Katalysator und Membran z.B. durch Kationen (Na, Ca, Li, Cu, Ni) im Speisewasser: Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche bzw. Zunahme des Membranwiderstands
AEL	<ul style="list-style-type: none"> • Auflösung und Migration von Raney-Ni und Ni-Fe: Abnahme der katalytischen Aktivität, Verringerung der Leitfähigkeit des Elektrolyten • Abnahme der Katalysatoraktivität durch Ionen (Ca, Mg, Cl) in der Lauge und Fe aus der Bipolarplatte: Verringerung der Leitfähigkeit des Elektrolyten, der aktiven Oberfläche • Korrosion der Membran/von ZrO₂: Anstieg des Membranwiderstands • Oxidation/Reduktion des Katalysators während des Stillstands und bei Lastschwankungen (reverse-currents): Verringerung der aktiven Oberfläche • Shunt-currents aufgrund der hohen Leitfähigkeit des Elektrolyten: Nebenreaktionen an den Elektroden, Mischpotentialbildung
HTEL	<ul style="list-style-type: none"> • Ni-Kathode: Modifikation durch Agglomeration/Migration in TPB; Verringerung der Ni-YSZ-Kontaktfläche und dadurch Verringerung der katalytischen Aktivität, Anstieg des Transportwiderstands • LSCF-Anode: Bildung von SrZrO₃, Delaminierung bei hoher Stromdichte, dadurch Anstieg des Widerstands der Anode • Verbindungsleiter: Korrosion, Interdiffusion führt zu Anstieg des Kontaktwiderstands • Redox-Zyklen: Wachstum der Katalysatorpartikel • Cr-Vergiftung während des Brennstoffzellenbetriebs: Erhöhung des Zellwiderstands • Ionenabscheidung aus Wasserdampf auf Zelloberfläche: Blockade der aktiven Zelloberfläche, Katalysatorvergiftung z.B. durch SiO₂, Phosphat

1.5. AP5-DFI: Materialuntersuchungen (M04 – M48)

Ziele:

Untersuchung der aktiven bzw. passiven Komponenten der jeweiligen Zellen auf Degradationsmerkmale mittels REM/WDX/EDX, Raman, FTIR und XPS, der H₂-Versprödung von Peripherie-Bauteilen sowie der Korrosionsprodukte im Elektrolysewasser mittels ICP-MS/OES und IC.

Ergebnisse:

Aufgrund der großen Anzahl an durchgeführten Charakterisierungen von Komponenten vor und nach den Versuchen können hier nur die wichtigsten, ausgewählten Ergebnisse dargestellt werden.

1.5.1. Post-mortem Analyse der PEMEL Stackkomponenten nach AST-Betrieb

Die Post-Mortem-Analyse des PEMEL-Stacks kann wertvolle Einblicke in die Art, den Ort und das Ausmaß von Veränderung in jeder einzelnen Komponente bieten. Durch die Demontage und Analyse eines getesteten Stacks soll die Ursache der Degradation identifiziert und verstanden werden. Kombiniert mit elektrochemischen Messungen kann dies helfen, diese Prozesse zu verstehen. Abbildung 34 zeigt Fotos der Schritte bei der Demontage des 2-Zellen-Stapels und der Komponenten. Auf den ersten Blick lassen sich keine Beschädigungen erkennen, lediglich an den Einlässen ist eine leichte Korrosion der Komponenten erkennbar. Für einen genaueren Vergleich wäre es allerdings vorteilhaft, die Komponenten mit denen eines neuen, unbenutzten Stacks zu Vergleichen. In Anbetracht der Kosten für einen solchen Stacks wurde dies allerdings verworfen. Nach dem Test wurden keine weitere signifikante Veränderung in der Morphologie der katalytischen Schicht oder der Membrandicke festgestellt. Es gab auch keine Hinweise auf etwaige Partikel in der Membran.

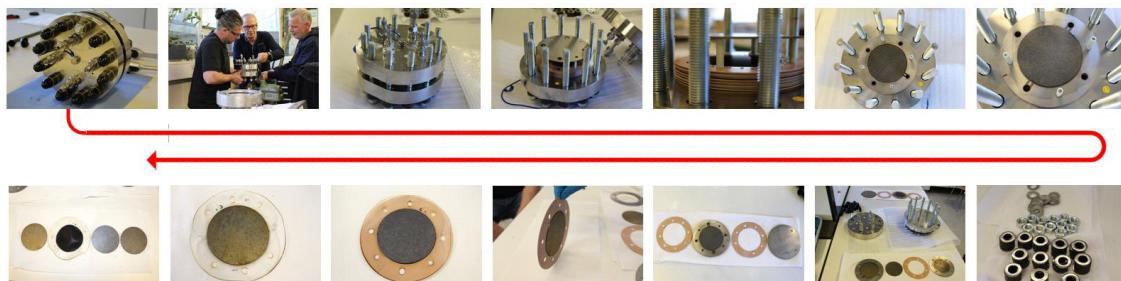


Abbildung 34: Fotografien des Auseinanderbaus und der Komponenten des 2-Zellen PEMEL Kurzstapels nach Versuchsende.

Diese werden erst in den REM-Aufnahmen bei der EDX Mapping Elementanalyse von Querschliffen der beiden MEA nach 1000h AST-Betrieb im Stack sichtbar (siehe Abbildung 35). In beiden MEA ist zwar ein hoher Anteil Iridium in der Anode beider MEA sichtbar, gleichzeitig

aber auch ein erheblicher Anteil an Platin im Übergang von Kathode zur Anode und in der Anode selbst. Titan aus der PTL und den Endplatten ist auf der gesamten Oberfläche des MEA-Querschnitts sichtbar. Der in der MEA-2 als deutlicher Punkt erkennbar massive Ti-Einschluss resultiert wahrscheinlich aus einer mechanischen Ablösung aus der Ti-PTL. Die Ergebnisse legen nahe, dass die starke Degradation des Stacks hauptsächlich auf die Auflösung der Katalysatorschichten und dem damit verbundenen Verlust an aktiver Fläche sowie Veränderungen an der PTL zurückzuführen sind.

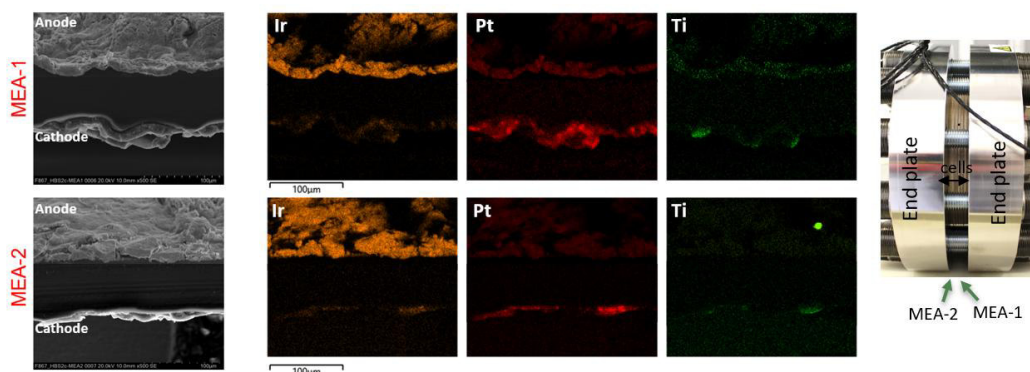


Abbildung 35: SEM Aufnahmen/EDX Mapping Elementanalyse von Querschliffen der beiden MEA nach 1000h AST-Betrieb im Stack.

Um einen tieferen Einblick auf mikroskopischer Ebene zu gewinnen, wurden die Katalysatorschichten von der Oberfläche der MEAs abgekratzt und im TEM untersucht. Abbildung 36 zeigt TEM-Aufnahmen der Anoden- und Kathodenpulverpartikel aus den getesteten MEAs sowie die entsprechenden Partikelgrößenhistogramme. In der Anodenschicht sind die Iridium-Katalysator-Nanopartikel in die Ionomer-Matrix eingebettet. Die Partikelgröße der Anodenkatalysatoren ist größer als die der Kathodenpartikel. Die Partikel in der Anode 1 sind stärker agglomeriert als die in der Anode-2, was mit einem entsprechenden Anstieg der mittleren Partikelgröße von 5,5 auf 7,1 nm einhergeht. In Anode 1 ist eine stärkere Verformung der Ir-Katalysatoren zu beobachten als in Anode 2. In den Kathodenschichten zeigen die TEM-Bilder keinen signifikanten Unterschied zwischen den auf Kohlenstoff geträgerten Platinpartikeln in Kathode 1 und 2. Allerdings waren einige Katalysatorpartikel nach dem 1000-stündigen Test agglomeriert. In der Literatur wird die typische durchschnittliche Partikelgröße von synthetisierten Katalysatoren aus metallischem Ir, Iridiumoxid und Pt auf Kohlenstoffträger mit 1,6, 3,0 bzw. 2,0 nm angegeben.¹⁴⁻¹⁶ Leider fehlt hier der Vergleich mit Material aus einem ungetesteten Stack.

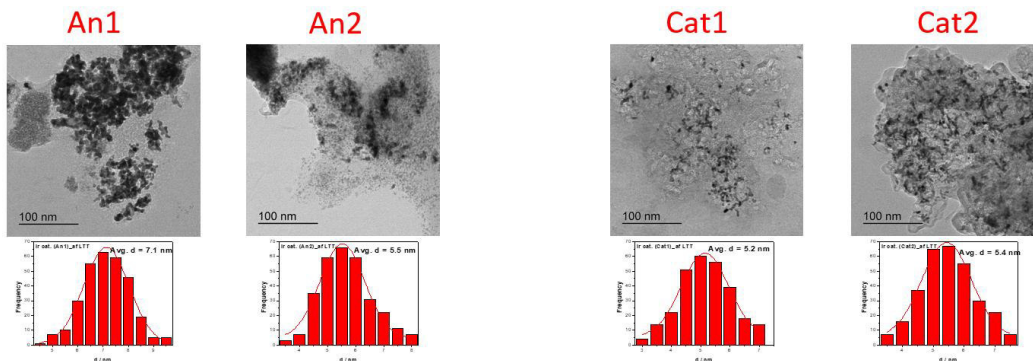


Abbildung 36: TEM-Bilder der Anoden- und Kathodenpartikel aus den MEAs nach 1000 h AST-Betrieb.

Zur Quantifizierung des Gehalts an gelösten Edelmetallen (Ir und Pt) wurden regelmäßig Wasserproben am Auslass der Anode (Anolyt) und der Kathode (Katholyt) entnommen und mittels ICP-MS analysiert. Abbildung 37 zeigt den Gehalt an Iridium und Platin in den Wasserproben nach jedem Intervall während der Testdauer. Die Iridiumauflösung war sowohl im Anolyt als auch im Katholyt höher als die von Platin. Am BoT war die Iridiumauflösung in am höchsten, nahm dann im Laufe der Zeit bis 200 h um etwa 75 % ab, danach bis 800 h fast keine weitere Auflösung statt. Dies deutet darauf hin, dass insbesondere am Anfang eine starke Auflösung kleinerer Ir-Partikel stattfand, diese eventuell zu strukturell stabileren größeren Partikeln agglomerierten oder sich das Iridium an der Kathode wieder ablagerte. Der Anstieg nach nach 800 h könnte auf eine weitere Auflösung von Iridium aufgrund der Zerstörung der Katalysatorschicht oder der Ionenschichten zurückzuführen sein. Im Gegensatz dazu war die Auflösung der Platin-Konzentration am BoT am höchsten und nimmt im Laufe der Betriebszeit bis 1000 h um etwa 50 % ab. Es wird davon ausgegangen, dass die Auflösung von Pt vergleichsweise geringer ist, da an der Kathode reduzierendes Wasserstoffgas vorhanden ist.

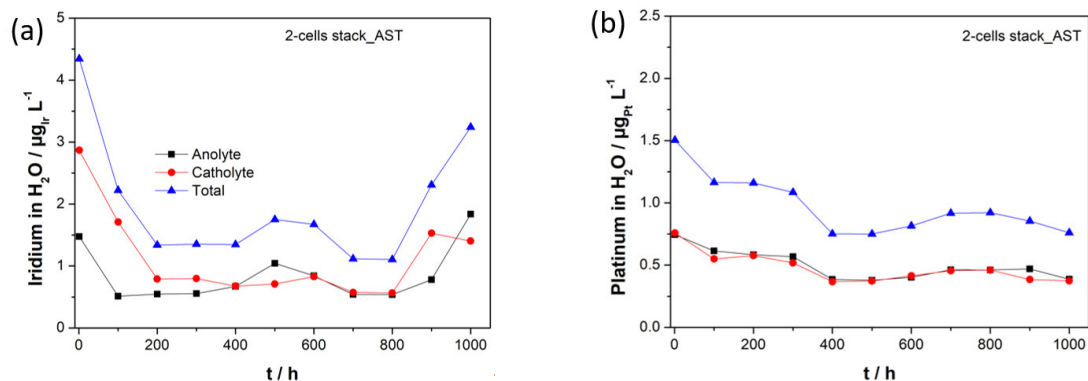


Abbildung 37: (A) Ir- und (b) Pt-Gehalt im Anolyt (schwarz), Katholyt (rot) und Gesamtanteile (blau) der Elektrolyte aus dem Versuch mit AST-Protokoll.

Über einen Mikropartikel-Filter am Wasserauslass der Kathodenseite des Stacks wurden zudem feinere Partikel aus dem Wasserstrom gefiltert und analysiert (Abbildung 38). Der größte Anteil des hier aufgefangenen Materials stellte sich nach REM/EDX-Analyse als Kohlenstoffpartikel der Kathode heraus, mit Anteilen an Ir/Pt \ll Fe < Ti < C.

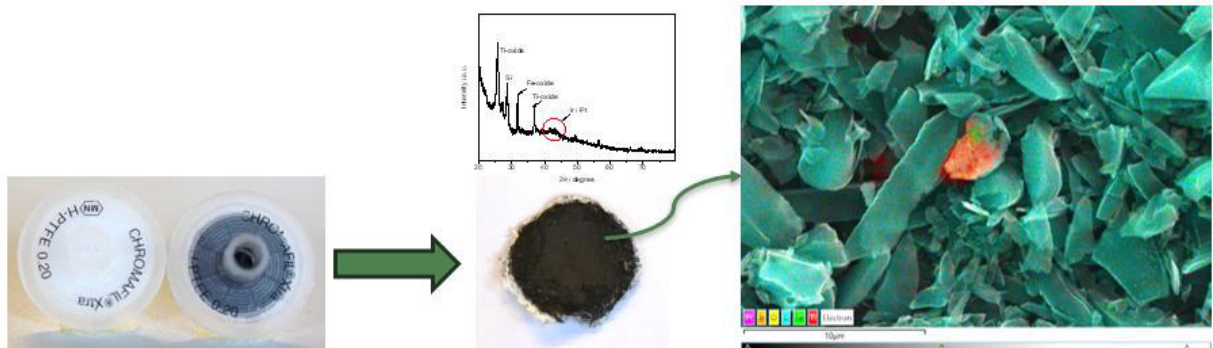


Abbildung 38: Fotografien des Mikrofilters und der Membrane am Analyt-Auslass sowie REM-Analyse des Materials.

1.5.2. Post-mortem Analyse der Zellkomponenten nach PEMEL Einzelzelltest

In den REM-Aufnahmen der Oberfläche der Anode der MEA aus der Zelle MBN-02 (siehe Abbildung 13) als auch im Röntgendiffraktogramm kann eine Zunahme der Partikelgröße in der Ir-Katalysatorschicht beobachtet werden.

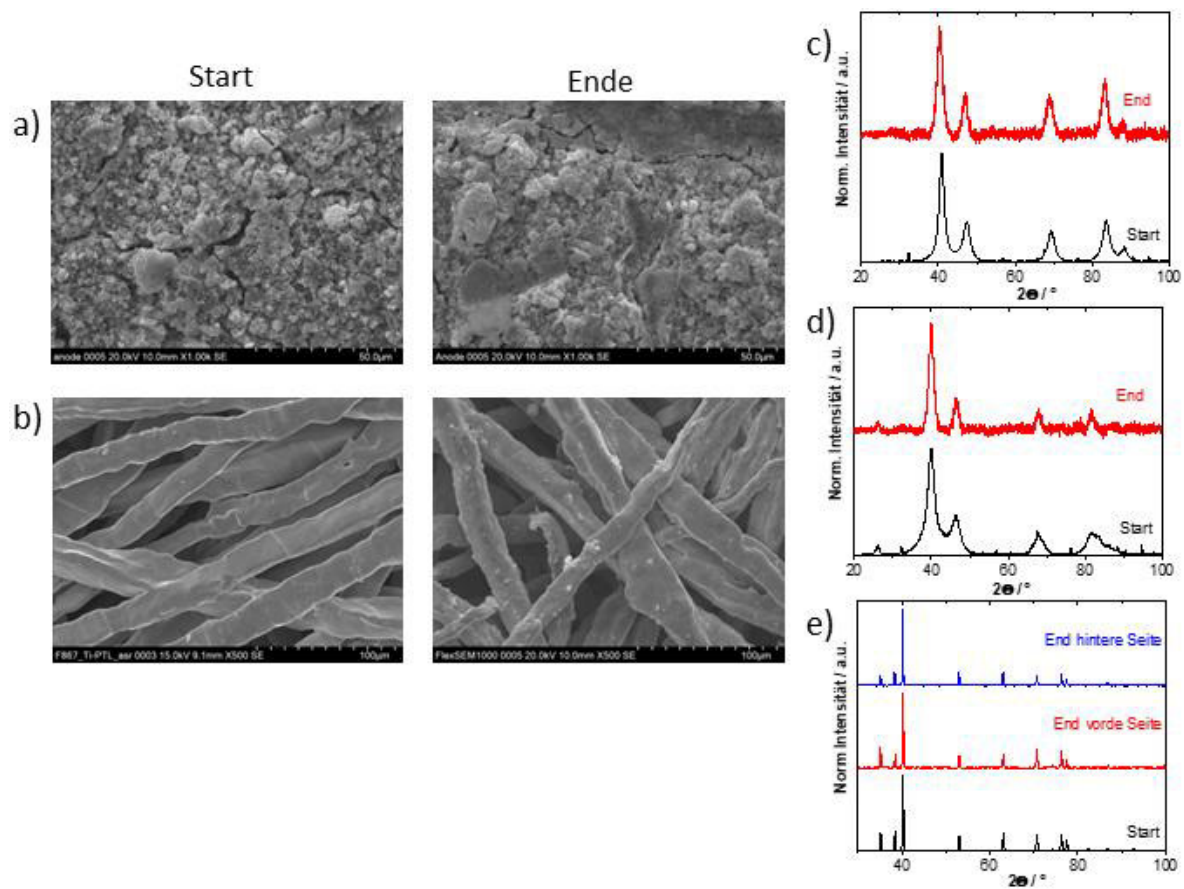


Abbildung 39: (a) REM-Aufnahmen der Anoden Katalysatorschicht und (b) Titan PTL vor (links) und nach (rechts) dem Test. XRD von (c) der Anoden Katalysatorschicht, (d) der Kathoden Katalysatorschicht und (e) Titan PTL vor und nach dem Test.

Zum Vergleich wurden hier auch frische MEA und PTL analysiert. In den REM-Aufnahmen sind zusätzlich Abdrücke der Fasern des Titanfilzes sichtbar (Abbildung 39 a&c). Die Zunahme der

Partikelgröße korreliert mit der Absenkung der Katalysatoraktivität, die in die ersten 100 h beobachtet wurde. Die vergleichende REM-Aufnahme des Titan-Filzes vor und nach dem Versuch zeigt die Abscheidung von Kontaminationen auf der Oberfläche der PTL. Diese wurden mit Hilfe von REM/EDX als eine Mischung aus Fe bzw. Al identifiziert. Wahrscheinlich stammen sie von der Korrosion der Teststandkomponenten (es werden Verbinder aus Edelstahl verwendet) und vom verwendeten Wasser. Die Kristallstruktur der Zellkomponenten zeigte keine Änderungen der Phasen nach dem Test (Abbildung 39 c-e). Anhand der Analyse des Elektrolyten mittels ICP-OES und IC wurde die Korrosion der Zellkomponenten untersucht. Iridium und Titan wurden sowohl im Anolyt als auch im Katholyt gefunden (Abbildung 40 a bzw. b), was darauf hindeutet, dass sowohl die Katalysatorschicht als auch die Bipolarplatte und/oder die PTL während des Betriebs korrodierten. Diese Ionen werden durch die Membran transportiert, weshalb sie auch im Katholyten gefunden wurden. Die Konzentration an Platin im Elektrolyten lag unterhalb der Nachweisgrenze der ICP-OES. Der Anteil an Fluorid in den Elektrolyten wurde mittels IC bestimmt (Abbildung 37c). Die Fluoridmenge im Elektrolyten nahm mit der Betriebszeit zu. Dies bedeutet, dass auch die Membrane und/oder das Ionomer in der Katalysatorschicht während des Tests korrodierten. Diese Korrosion war auf der Kathodenseite höher als auf der Anodenseite.

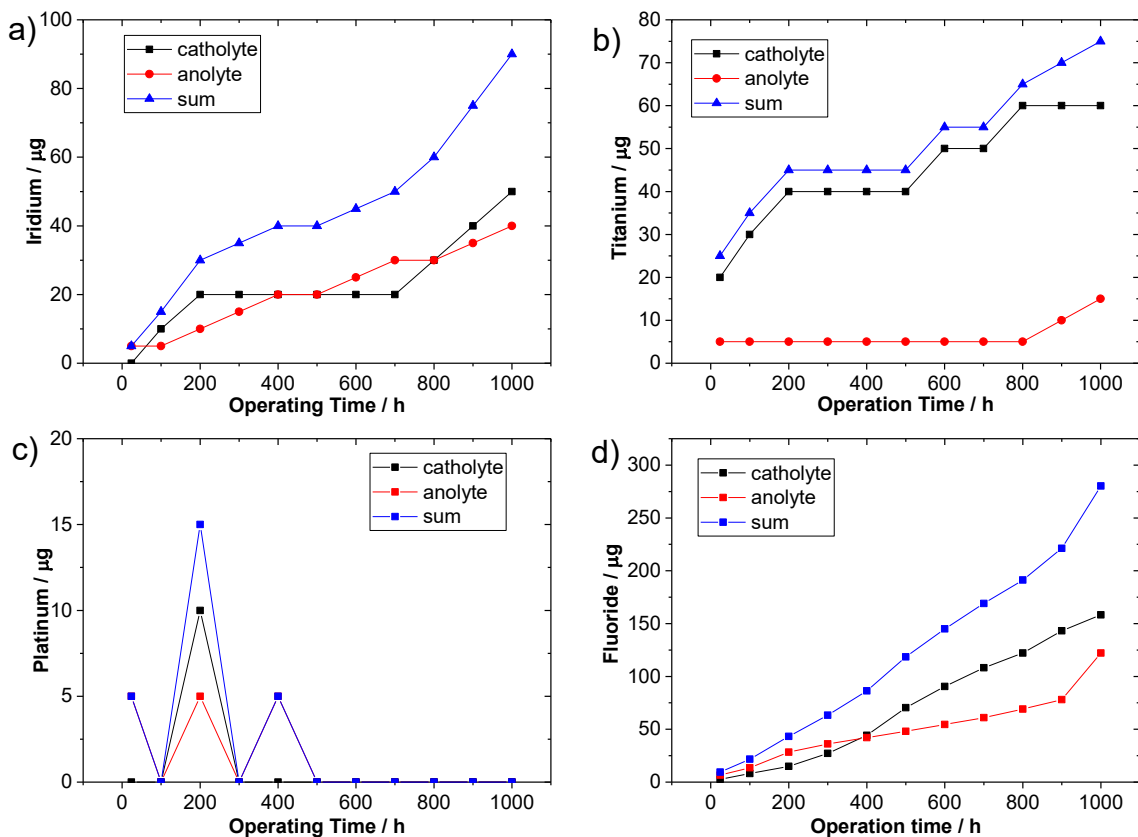


Abbildung 40: Per ICP-OES bestimmter Gehalt an a) Iridium, b) Titan und c) Platin und per IC bestimmter Gehalt an d) Fluorid im Anolyt (rot), Katholyt (schwarz) und Gesamt (blau).

Auch beim Vollzellenversuch SBS-005 (siehe auch Abbildung 13) wurde mittels ICP-OES, TOC und IC die Korrosion der Zellkomponenten anhand der Analyse der Elektrolyte untersucht. Titan, Iridium und Platin wurden sowohl im Anolyt als auch im Katholyt gefunden (Abbildung 41, unten),

was darauf hindeutet, dass sowohl die Katalysatorschicht als auch die Bipolarplatte und/oder die PTL während des Betriebs korrodieren/aufgelöst werden. Dies gilt insbesondere für das Ti der PTL. Hier werden in den Elektrolyten in den ersten 100 h bis zu 200 µg Ti bestimmt. Diese Ionen werden durch die Membran transportiert, weshalb sie auch im Katholyten gefunden werden. Der Anteil an Fluorid und Sulfat in den Elektrolyten wurde mittels Ionenchromatographie gemessen (Abbildung 41, oben). Die Fluorid- und Sulfatmenge im Elektrolyten nahm mit der Betriebszeit allerdings deutlich ab und erreicht mit ca. 100 bzw. 17 µg bei ca. 200-300 Betriebsstunden ein Maximum. Dies bedeutet, dass auch die Membrane und/oder das Ionomer in der Katalysatorschicht während des Tests korrodieren, auf der Kathodenseite stärker als auf der Anodenseite. Organische Verunreinigungen des Elektrolyten wurden mittels eines TOC-Geräts bestimmt. Der Wert für die TOC ist ein Maß für die Menge an Kohlenstoff in organischen Verbindungen in einer Substanz und dient auch als Indikator für die Wasserqualität. Hier zeigt sich ein ähnlicher Trend wie für die Menge an Fluorid bzw. Sulfat. Es ist anzunehmen, dass diese organischen Kohlenstoffverbindungen aus der Degradation des Ionomers in den Reaktionsschichten bzw. der Membrane stammt.

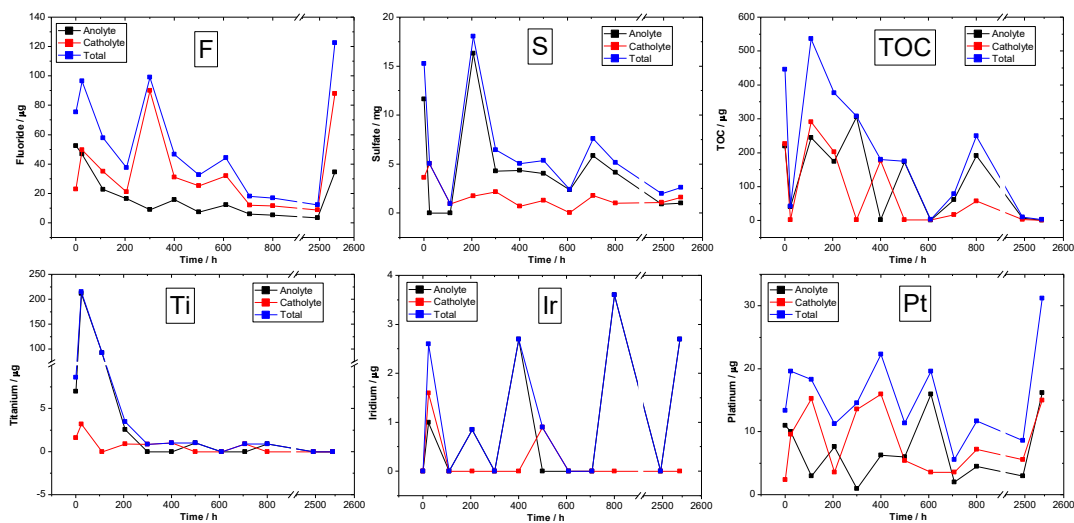


Abbildung 41: Per IC, TOC und ICP-OES bestimmter Gehalt an F, S, Organik, Ti, Ir und Pt im Anolyt (rot), Katholyt (schwarz) und Gesamt (blau) der Zelle SBS-005.

1.5.3. Charakterisierung der neuartigen Ir-Katalysatoren für die PEMEL

1.5.3.1. Charakterisierung der Ir-Katalysatoren mit XRD, Raman, und TEM

Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 42(links) der verschiedenen Ir-Pulver zeigen alle die charakteristischen Peaks von metallischem Ir. Die Peakverbreiterung im Diffraktogramm des "S"-Katalysators kann auf gut dispergierte, kleinere Partikelgröße zurückgeführt werden. Die breiten, weniger ausgeprägten Reflexe in den "E" & "F" Proben sind ein Hinweis auf die amorphe der

Materialien, wahrscheinlich aufgrund der ungenügenden Reduktion des Iridiums, so dass eine Mischung aus Ir-Oxid und Ir-Metall entsteht. Für das kommerzielle Ir black (Alfa Aesar) werden dagegen scharfe Peaks mit breiterer Basis beobachtet, was auf eine Mischung kleinerer und größerer Partikel deutet.

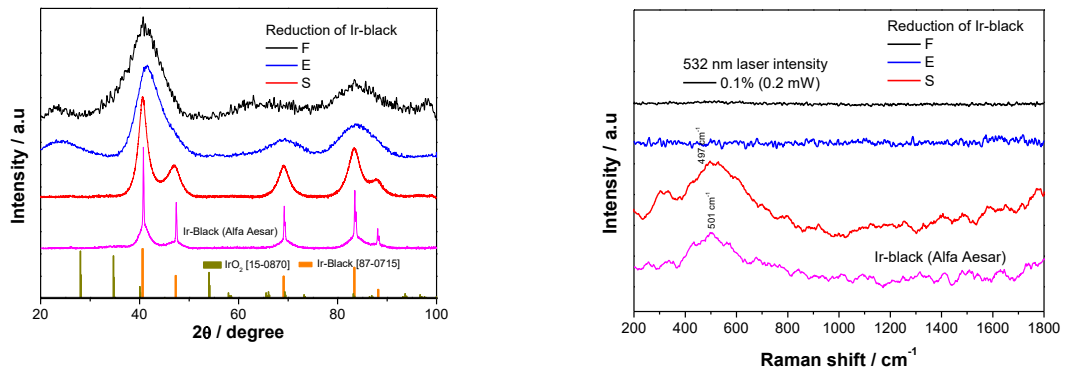


Abbildung 42: (Links) XRD- und (rechts) Raman-Spektren der verschiedenen Ir Katalysatormaterialien.

Metallisches Iridium ist Raman-inaktiv und sollte keine Banden zeigen. Allerdings können durch den Energieeintrag des zur Analyse benutzten Lasers an Luft feinere Ir-Partikel oxidiert werden, was wiederum zu typischen Banden des Ir-oxids bei ca. 570 cm⁻¹ führt. Dies geschieht, wie aus Abbildung 42 (rechts) ersichtlich, lediglich bei dem (S) Ir-black Pulver und dem kommerziellen Ir-Pulver. Die Rotverschiebung spiegelt hierbei die höhere Ordnung der kristallinen Phasenbildung wider. Im Falle des "F" und "E" Ir-black wurden keine nennenswerten Peaks oder Schwingungsbanden beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Proben weder kristallin noch reine Phase sind.

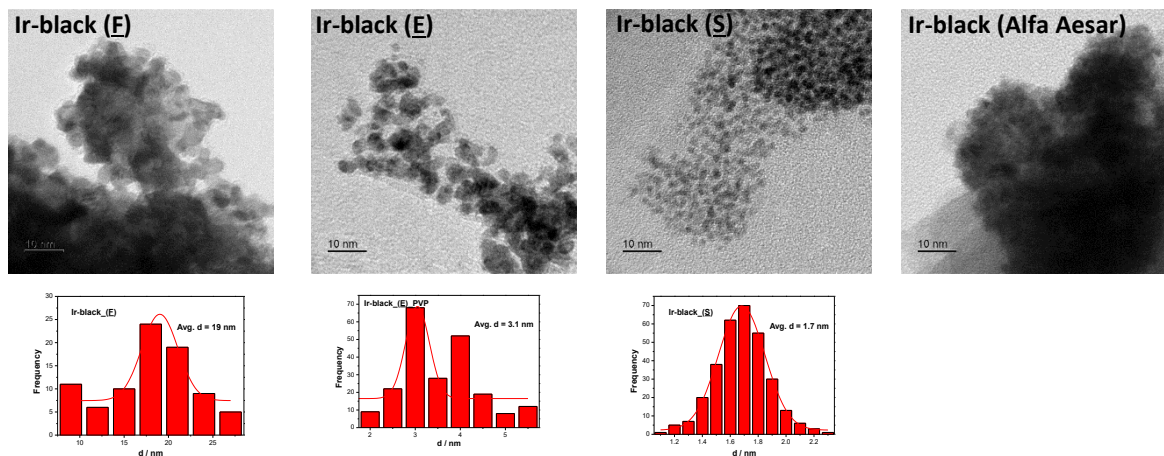


Abbildung 43: TEM-Bilder der verschiedenen ungetragenen Ir-black Katalysatormaterialien und entsprechendes Verteilungshistogramm der Größe der Ir-Teilchen auf der Grundlage einer Auswertung von mehr als 300 Teilchen für jede Probe.

Die Abbildung 43 zeigt TEM Aufnahmen der verschiedenen Iridium-black sowie entsprechende Histogramme der Ir-Teilchengrößenverteilung. Eine Extraktion von PSD-Daten des kommerziellen Ir-black (Alfa Aesar) war aufgrund der geringen Auflösung des TEM-Bildes nicht möglich. Die untersuchten Ir-Partikel unterscheiden sich stark in ihrer Morphologie voneinander. Die über die "S" und "E" Methode hergestellten Ir-Partikel sind gleichmäßig dispergiert, wohingegen bei den über die "F" Methode hergestellten Partikel stärker agglomeriert sind. Basierend auf einer vergleichenden Gaußschen Kurvenanpassung der verschiedenen Histogramme wurde die folgende Reihenfolge in Bezug auf die Qualität der Teilchengrößenverteilung ermittelt: $S \gg E > F$.

1.5.3.2. Charakterisierung der geträgerten Katalysatoren mit XRD, Raman, BET und REM

Abbildung 43a zeigt die Röntgen-Diffraktogramme der synthetisierten TiO₂-Pulver, kalziniert unterschiedlichen Temperaturen. Zum Vergleich ist hier auch das XRD des kommerziellen TiO₂ dargestellt. Das Röntgen-Diffraktogramm des unbehandelten Pulvers vor der Kalzinierung zeigen die Reflexe für Anatas und Brookit. Nach der Kalzinierung bei 500°C nimmt die Intensität der Reflexe für die Brookit-Phase ab. Bei der Kalzinierung oberhalb 530°C bis 650°C wird der Übergang von einer amorphen zu einer kristallinen Phase und die Bildung einer gemischten Anatas- und Rutilstruktur beobachtet. Bei 700°C bildete sich eine reine Rutilphase mit hoher Kristallinität. Abbildung 44b zeigt Raman-Spektren der verschiedenen TiO₂-Pulver. Die Standard-Schwingungsbanden B_{1g} bei 399 cm⁻¹, 513 cm⁻¹, A_{1g} bei 518 cm⁻¹, E_g bei 641 cm⁻¹ und E_g bei 445 cm⁻¹, bzw. A_{1g} bei 608 cm⁻¹ können der Anatas- bzw. Rutilphase zugeordnet werden. Durch die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 550 auf 700°C wird der Übergang von der Anatas- in die Rutil-Phase sichtbar, was die Ergebnisse der XRD-Messungen bestätigt. Wird die Probe bei 540°C kalziniert, können ähnliche Banden wie beim kommerziellen TiO₂ beobachtet werden.

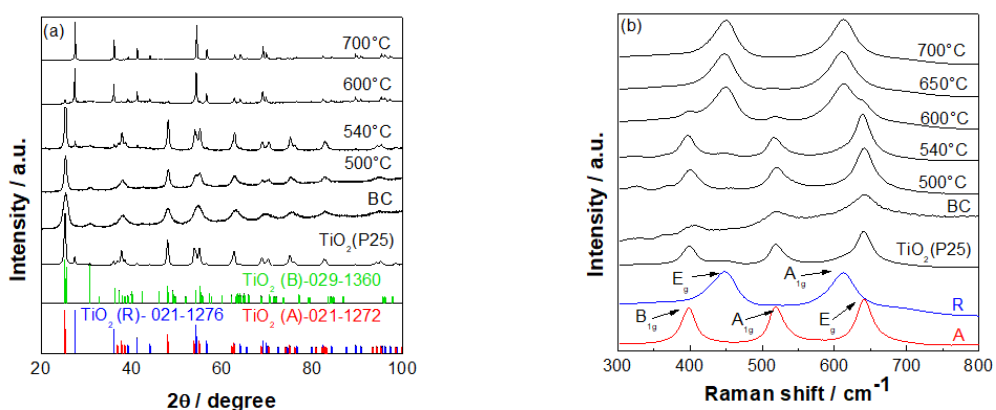


Abbildung 44: (a) Röntgen-Diffraktogramme und (b) Raman-Spektren der synthetisierten TiO₂ Pulver, kalziniert bei 500-700°C, und des kommerziellen TiO₂ (P25).

Die elektrische Leitfähigkeit der TiO₂-Pulverproben wurde mit einem speziell entwickelten Aufbau (Zentrum für Brennstoffzellentechnik, Duisburg /PLMZ) bei 23°C gemessen. Die Leitfähigkeit des synthetisierten TiO₂ lag im Bereich von 0,2 μS cm⁻¹, dreimal niedriger als die Leitfähigkeit des kommerziellen P25-Pulvers. Abbildung 45 zeigt REM-Aufnahmen der unbehandelten (BC) sowie der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten TiO₂-Proben

und dem kommerziellen TiO₂ (P25). Die Aufnahme des unbehandelten Pulvers zeigt kleine, gleichmäßige und kugelförmige Partikel mit einer Größe von 13 nm. Nach der Kalzinierung bei einer Temperatur von über 500 °C nimmt die Partikelgröße mit zunehmender Kalzinierungstemperatur zu und die Partikel werden ungleichmäßig, halbkugelförmig. Die durchschnittliche Partikelgröße (DAVG), abgeleitet aus dem Histogramm der Partikelgrößenverteilung (PSD) des TiO₂ das bei 500, 540, 600, 650 und 700 °C kalziniert wurde, betrug etwa 20, 24, 28, 38 bzw. 65 nm. Darüber hinaus wurde der Einfluss der HCl-Konzentration (1-3 M HCl) auf die Partikelgrößen des TiO₂ untersucht, dass bei 540°C kalziniert wurde. Die Morphologie und Kristallitgröße der Proben hing dabei stark vom pH-Wert der Vorläuferlösung ab. Durch die Erhöhung der HCl-Konzentration nimmt die TiO₂-Partikelgröße zu, die Partikel sind weniger gleichmäßig in der Form. Die BET-Oberfläche des synthetisierten TiO₂ (BC) vor der Kalzinierung betrug etwa 190 m² g⁻¹. Der Wert reduziert sich nach dem Kalzinieren bei 540°C auf 40,3 m² g⁻¹. Bei höherer Kalzinierungstemperatur wird die BET-Oberfläche weiter reduziert. Die Porengröße des synthetisiertem TiO₂ (BC) und bei 540°C kalziniertem TiO₂ betrug 5,4 bzw. 7,5 nm und ist damit kleiner als die 21 nm des kommerziellen TiO₂ (P25). Das bei 540°C kalzinierte TiO₂ wurde in den folgenden Experimenten als Träger für die Herstellung der Anodenkatalysatoren verwendet (siehe AP4-DFI).

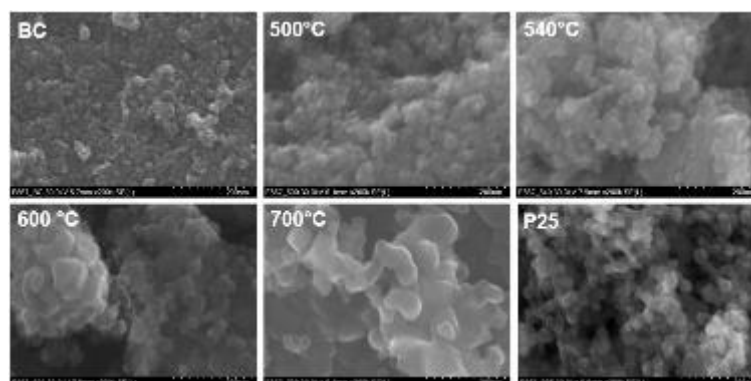


Abbildung 45: REM-Aufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten TiO₂-Proben und dem kommerziellen TiO₂ (P25).

1.5.3.3. Charakterisierung der ungeträgerten, bimetallischen Ir₃M-Katalysatoren mit XRD, BET und TEM

Alle Pulverproben der ungestützten Bimetallkatalysatoren Ir₃M (M = Cr, Pt, Co, Ni, W) wurden mittels XRD charakterisiert. Basierend auf den Ergebnissen der XRD Messungen wurden aber nur das Ir₃Cr- und Ir₃Pt-System sowie die beiden Ir-Katalysatoren, das am DFI synthetisierte und das kommerzielle (AA) Ir-Pulver, für weitere Untersuchungen ausgewählt. Abbildung 46(a) vergleicht die Röntgen-Diffraktogramme der beiden Ir-Katalysatoren und der Ir₃Cr bzw. Ir₃Pt Legierungskatalysatoren mit den Standardreflexen für Pt, Cr und Ir. Die beiden Ir-Pulver zeigen die typischen Reflexe für die kubisch flächenzentrierte (fcc) polykristalline Ir-Struktur. Im Ir₃Cr- und Ir₃Pt-Diffraktogramm ist eine leichte Verschiebung dieser Reflexe im Vergleich zu denen der unlegierten Ir-Pulver sichtbar. Durch die Legierungsbildung und den Einbau der Fremdmetalle in das Ir-Kristallgitter wird dieses im Falle des Ir₃Pt aufgeweitet, der Gitterparameter erhöht sich von 0,38463 auf 0,39108 nm, die Reflexe verschieben sich zu niedrigeren Werten 2θ. Im Falle der

Ir₃Cr-Legierung werden die Gitterabstände auf 0,38102 nm erniedrigt, alle charakteristischen Reflexe werden in Richtung höherer 2 θ -Werte verschoben.

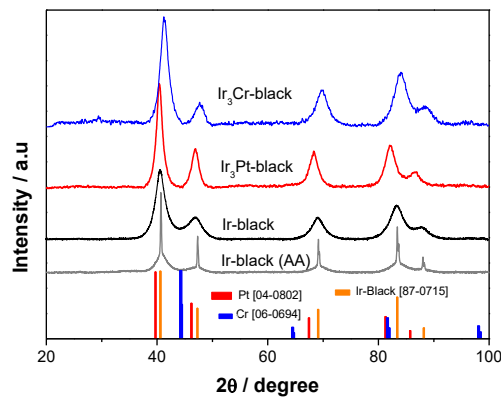


Abbildung 46: Röntgendiffraktogramme der Ir- und Ir₃M Katalysatorpulver.

TEM-Aufnahmen der verschiedenen Pulverpartikel und Histogramme ihrer Partikelgrößenverteilung sind in Abbildung 47 gezeigt. Die am DFI hergestellten Katalysatorpartikel besitzen mit ca. 2nm eine wesentlich geringere mittlere Partikelgröße als das kommerzielle Ir-(AA)-Pulver, das mit 11 nm fünf bis sechsmal größer ist.

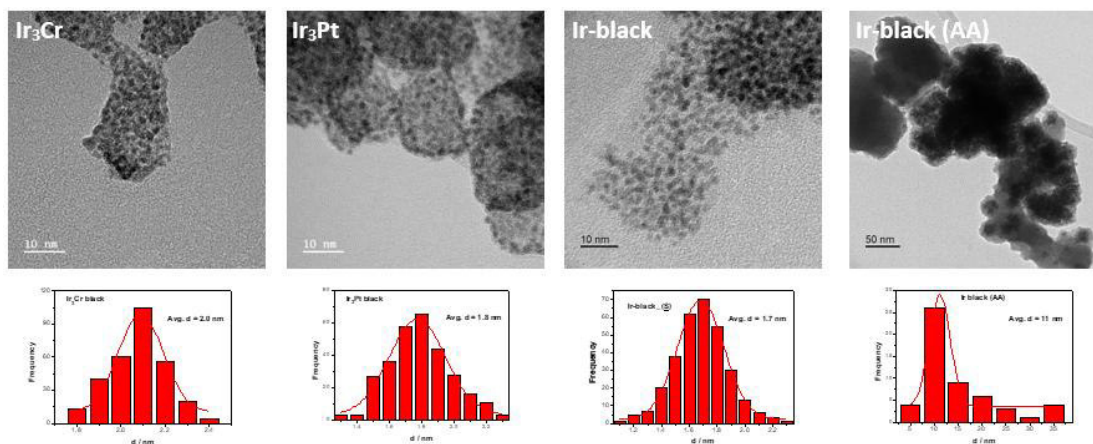


Abbildung 47: TEM-Aufnahmen und Histogramme der Partikelgrößenverteilung der Ir- und Ir₃M Katalysatorpulver.

1.5.3.4. Charakterisierung der ungetragerten, bimetallicen Ir-Pt-Katalysatoren mit XRD, BET und TEM

Die Röntgendiffraktogramme der ungetragenen Ir₅₀M₅₀-Katalysatoren (M = Pt, Ru, Cr, Mn, Ni, Co, Ti) wurden mit denen von Ir-black (Ir₁₀₀) und deren Standardreferenzmustern verglichen. Das Diffraktogramm von Ir₅₀Pt₅₀ besaß eine gute Phasenreinheit und besteht aus einer bimetallicen Legierungsphase. Die anderen Übergangsmetalle (Cr, Mn, Ni, Co, Ti) führten zu Materialien mit schlechter Kristallinität oder zu einer komplexen, mehrphasigen Struktur. Daher wurde das Ir-Pt-System als vielversprechendster Kandidat für eine weitere eingehende Optimierung der

Zusammensetzung und für elektrochemische Tests ausgewählt. Es wurden drei weitere Zusammensetzungen ($\text{Ir}_{75}\text{Pt}_{25}$, $\text{Ir}_{60}\text{Pt}_{40}$ und $\text{Ir}_{25}\text{Pt}_{75}$) synthetisiert und mittels XRD analysiert (Abbildung 48). Alle bimetallic Proben weisen eine einphasige FCC-Struktur auf, die gut mit Iridium (JCPDS 87-0715) und Platin (JCPDS 04-0802) indexiert ist, ohne Anzeichen von Sekundärphasen oder unlegierten Metallen, was die erfolgreiche Bildung homogener Katalysatoren bestätigt.

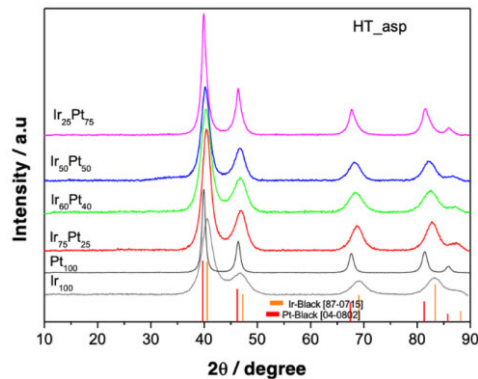


Abbildung 48: Röntgendiffraktogramme der Ir_{100} , Pt_{100} , $\text{Ir}_{75}\text{Pt}_{25}$, $\text{Ir}_{60}\text{Pt}_{40}$, $\text{Ir}_{50}\text{Pt}_{50}$ und $\text{Ir}_{25}\text{Pt}_{75}$ Katalysatorpulver.

Das auffälligste Merkmal dieser Muster ist die systematische Verschiebung der Beugungspeaks in Abhängigkeit vom Ir:Pt-Verhältnis. Dieser Trend ist ein klassisches Beispiel für das Vegardsche Gesetz, wonach der Gitterparameter einer Mischlegierung annähernd eine lineare Funktion der Konzentrationen ihrer Bestandteile ist.¹⁷

Oberflächen- und Porositätsanalyse nach BET

Abbildung 49 zeigt die Argon Adsorptions-/Desorptionsisothermen für die hergestellten Katalysatoren Ir_{100} , $\text{Ir}_{75}\text{Pt}_{25}$, $\text{Ir}_{50}\text{Pt}_{50}$ und $\text{Ir}_{25}\text{Pt}_{75}$. Bei hohem relativem Druck ($P/P_0 > 0,7$) ist für jede Probe eine deutliche Hystereseschleife zu beobachten, was das Vorhandensein von Poren bestätigt, die durch die Agglomeration der primären Nanopartikel entstanden sind. Die in Abbildung 49 dargestellten Porengrößenverteilungsprofile (PSD) wurden aus den Isothermen-Diagrammen abgeleitet. Die Diagramme bestätigen den mesoporösen Charakter der Materialien, wobei die meisten Poren im Bereich von 5 bis 40 nm liegen. Der reine Ir_{100} -Katalysator weist die höchste BET-Oberfläche ($60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) auf. Die Ir-reichen und atomgleichen bimetallic Katalysatoren $\text{Ir}_{75}\text{Pt}_{25}$ ($47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und $\text{Ir}_{50}\text{Pt}_{50}$ ($48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) weisen ähnliche und relativ hohe Oberflächen auf. Ein deutlicher Rückgang der Oberfläche ist beim Pt-reichen Katalysator $\text{Ir}_{25}\text{Pt}_{75}$ zu beobachten, der mit $32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ den niedrigsten Wert der Serie aufweist. Dieser Trend bei den Oberflächenwerten lässt sich direkt mit den in der XRD-Analyse (s. oben) beobachteten strukturellen Eigenschaften in Verbindung bringen. Die $\text{Ir}_{25}\text{Pt}_{75}$ -Probe wies die schärfsten Peaks auf, was auf die größte Kristallitgröße hindeutet und zu der geringsten Oberfläche führt. Die anderen Katalysatoren zeigten breitere XRD-Peaks und weisen entsprechend höhere Oberflächen auf.

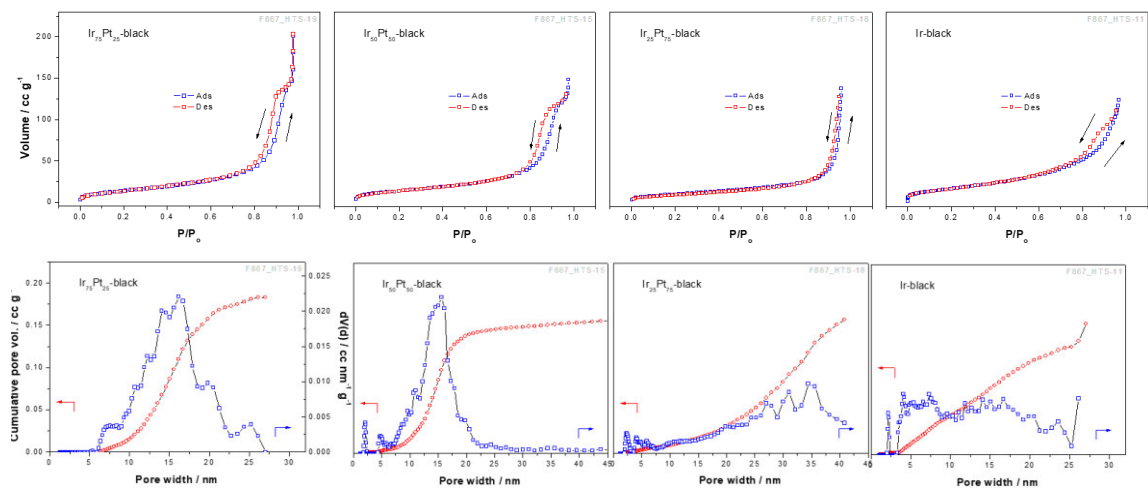


Abbildung 49: Argon Adsorptions- und Desorptionisotherme der Ir₁₀₀, Ir₇₅Pt₂₅, Ir₅₀Pt₅₀ und Ir₂₅Pt₇₅ Katalysatorpartikel.

Die aus den BET-Messungen erhalten physikalischen Daten zu den Ir/Pt-Katalysatoren sowie die Daten zu den thermisch, unter reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen, modifizierten Katalysatorpartikel sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Das reduktive Glühen führt bei allen Ir-Pt-Katalysatorzusammensetzungen zu einer drastischen Verringerung der spezifischen Oberfläche und des Gesamtporenvolumens führt. Diese erheblichen Verluste sind wahrscheinlich eine direkte Folge der strukturellen Veränderungen. Die während des Temperns zugeführte Wärmeenergie treibt das Partikelwachstum an, und das Sintern führt zu kristallineren Partikeln. Ähnliches geschieht auch bei der oxidativen thermischen Behandlung der Proben. Trotz dieser Veränderungen weisen alle vier oxidativ behandelten Katalysatoren sehr ähnliche BET-Werte auf. Einhergehend mit einem Verlust an aktiver Oberfläche könnte dies den beobachteten Rückgang der katalytischen Aktivität bei allen wärmebehandelten Proben erklären.

Tabelle 4: Liste der physikalischen Parameter des hergestellten und wärmebehandelten Ir- und Ir-Pt-Katalysatorsysteme

Beschreibung	System	BET (m ² /g)	Porenweite (nm)	Porenvol. (cc/g)
Pristiner Ir-Pt-black Kat	Ir Pt _{75 25}	47	16	0.183
	Ir Pt _{50 50}	48	15	0.163
	Ir Pt _{25 75}	32	34	0.158
	Ir	60	27	0.155
	Pt	22	27	0.140
Bei 300°C in H ₂ -Atmosphäre Ir-Pt-black Kat	Ir Pt _{75 25}	24	19	0.101
	Ir Pt _{50 50}	15.6	12	0.066
	Ir Pt _{25 75}	15.6	27	0.107
	Ir	22	12	0.077
Bei 370°C in O ₂ -Atmosphäre behandelte Ir-Pt-black Kat	Ir Pt _{75 25}	37	19.1	0.157
	Ir Pt _{50 50}	39.8	14.5	0.149
	Ir Pt _{25 75}	33	34	0.163
	Ir	37.7	40.8	0.116

1.5.4. Post-mortem Analyse der Elektroden and Elektrolyte der Versuche des Einzelzelltests mit innovativen Ir-Anoden

Nach den 1000 h AST-Messungen (siehe Abbildung 21) in der Vollzelle wurden die MEAs vorsichtig von der Zelle gelöst und in der metallographischen Werkstatt des DFI ein Querschliff zur Analyse hergestellt. Abbildung 50 (a) zeigt REM-Aufnahmen des Querschliffs durch die MEAs und die EDX-Kartierung der repräsentativen Elemente.

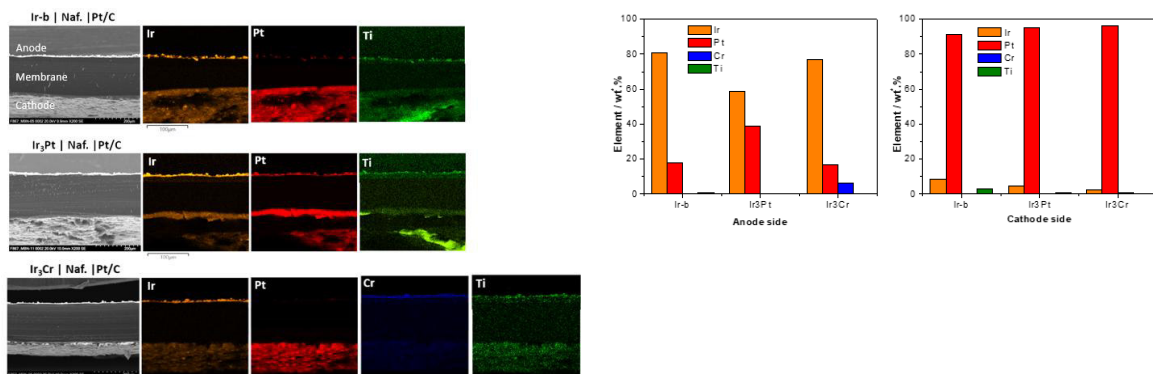


Abbildung 50: Post-mortem Analyse der Elektroden nach AST: (a) REM-Aufnahmen von Querschliffen der MEAs und EDX-Elementkartierung und (b) Vergleich der auf der Anode bzw. Kathode per EDX-Analyse detektierten Stoffmengen.

Die REM-Aufnahmen der Querschliffe zeigen deutlich den Aufbau und die Schichtstruktur der einzelnen Elektroden und der Membrane der MEAs. In allen Fällen wurden Ir- und Ti- sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite detektiert, was auf einen Transport durch die Membrane deutet. Überraschenderweise kann auch das Vorhandensein von Pt auf der Anodenseite in der MEA mit der unlegierten Ir-Anode beobachtet werden, in deutlich größerer Menge als bei der MEA mit der Ir₃Cr-Anode. Die EDX-Auswertung zur quantitativen Bilanzierung der Anteile der Elemente wurde aus dieser Untersuchung extrahiert und ist in Abbildung 47(b) graphisch dargestellt. Sie zeigt, dass die Ir-Auflösung in Gegenwart eines zweiten Metalls wie Cr oder Pt im Katalysator im Vergleich zum unlegierten Ir-Katalysator deutlich abgesenkt wird. Sowohl in Ir₃Cr als auch in Ir₃Pt führte die Legierungsbildung zu einer hohen Retention des Ir bzw. zu einer geringeren Migration von Ir an die Kathode. In den während des AST gesammelten Elektrolyten konnten mittels ICP-MS hohe Ti-Konzentration im Bereich von 75-250 µg L⁻¹ aus der PTL- und/oder den Ti-Verteilerstrukturen des Zellendplatten bestimmt werden. Dies soll in Zukunft durch die Verwendung von platinieren Ti-PTL bei den Zellversuchen unterdrückt werden. Aus der Analyse der Elektrolyte des Vollzellenversuchs mit der Ir₃Cr-Anode ergibt sich auch eine um bis zu 50% geringere Auflösung/Korrosion von Pt bzw. Ir, abgeschätzt aus einer Normalisierung auf den Gesamtmetallgehalt.

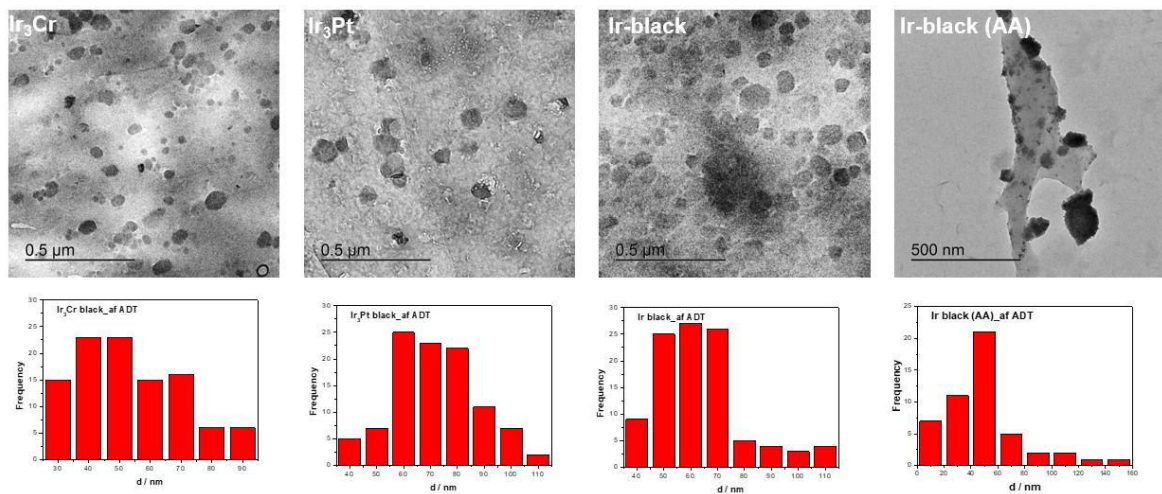


Abbildung 51: TEM-Aufnahmen und Histogramme der Partikelgrößenverteilung der Ir- und Ir₃M Elektrode nach AST.

1.5.5. Post-mortem Charakterisierung der Elektroden und Elektrolyte aus den AEL-Einzelzelltests

Die in der 5 cm²-Zelle im 2400-stündigen AST-Betrieb unter verschiedenen Protokollen getesteten kommerziellen Raney-Ni Anoden und Kathoden der Fa. Gaskatel (siehe Abbildung 23) wurden nach dem Versuch mittels REM/EDX bzw. XPS charakterisiert. Für die Untersuchungen im REM wurden Querschliffe der Elektroden angefertigt. Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen sind in Abbildung 52 gezeigt. Die pristine GDE besteht aus einzelnen, unregelmäßig geformten Körnern, die durch das PTFE verbunden werden. Der Korndurchmesser beträgt zwischen 10 und 50 µm. Es sind aber auch einzelne, kleinere Körner zu erkennen. Die Risse innerhalb der Körner können eventuell auf die Präparation des Schliffes zurückgeführt werden. Vor den Versuchen konnte mit Hilfe von EDX eine mittlere Zusammensetzung von ca. Ni:Al = 3:1 (AlNi₃) bestimmt werden. Nach den Versuchen wurde ein deutlich höherer Ni-Gehalt bestimmt, ca. Ni:Al = 9:1. Ein großer Teil des Aluminiums wurde während des alkalischen Betriebs der Elektroden bei 80°C entweder chemisch oder elektrochemisch von der Oberfläche und dem inneren der Körner herausgelöst, was auch die auffällige, blumenkohllartige Struktur des inneren der Körner nach den Versuchen erklärt. Die Zunahme der aktiven Oberfläche/Porosität der Körner durch das Herauslösen des Aluminiums könnte auch die Zunahme der Performance der Zelle in den ersten 1000 h Betrieb erklären. Der chemische Kontrast, der in den BSE-Aufnahmen zu erkennen ist, stammt wahrscheinlich von Resten der Kalilauge/des Aluminiumhydroxids (Bayerit), die beim Spülen der Elektroden nicht herausgelöst wurden.

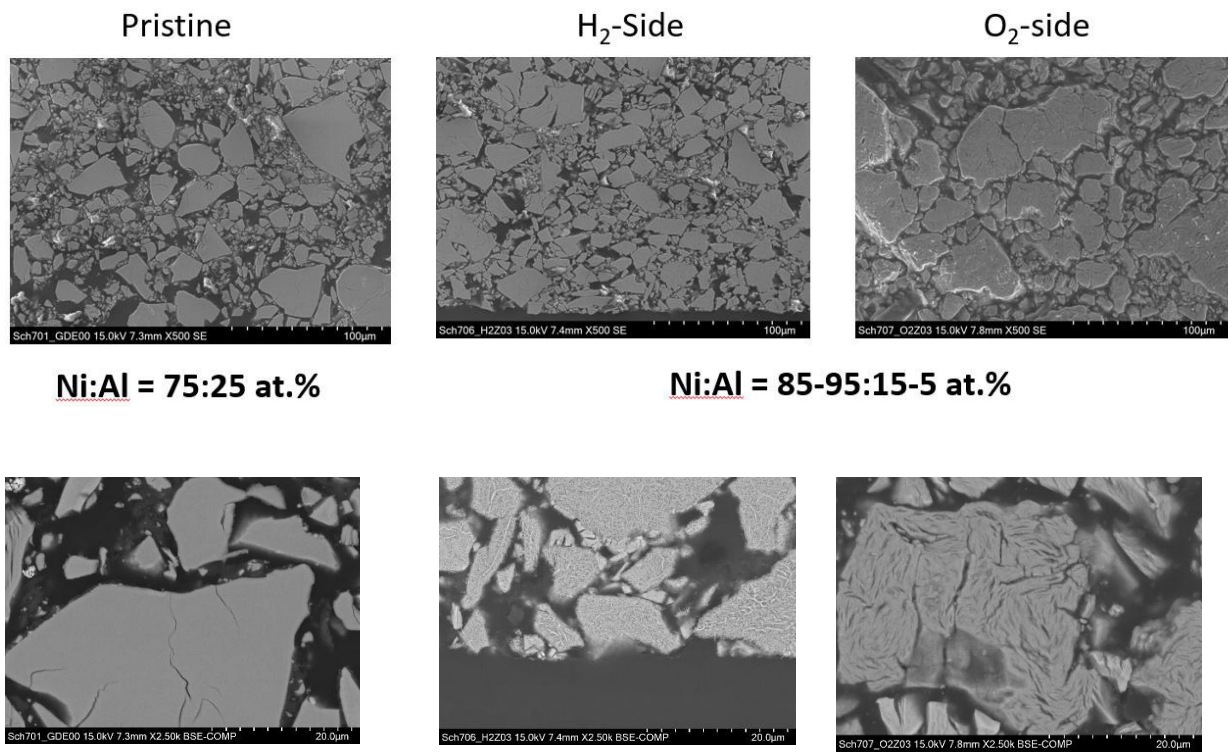


Abbildung 52: REM-Aufnahmen der Querschliffe der (l.) pristinen GDE und der (m.) Kathode bzw. (r.) Anode nach den Versuchen in verschiedenen Vergrößerungen.

Mit dem über Projektmittel angeschafften XPS 9030 der Fa. JEOL wurden u.a. Elektroden aus den AEL-Versuchen charakterisiert (siehe Abbildung 53).

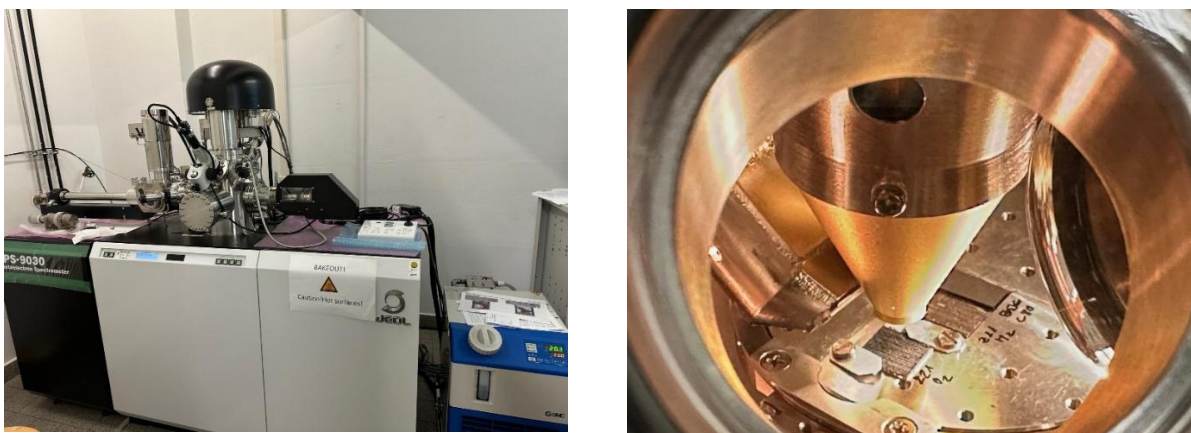


Abbildung 53: Fotografien (l.) des JEOL 9030 XPS und Proben zur Analyse in der Hauptkammer.

Ex-situ Röntgenphotoelektronen-Spektren der Oberflächen der pristinen Elektrode sowie der Anode und Kathode nach dem Versuch für den O1s- & Ni2p-Bereich sind in Abbildung 54 gezeigt, zusätzlich auch Detailspektren des Na-1s, Zr-3d und Ag-3d Bereich. Im Sauerstoffbereich ist eine deutliche Peakverbreiterung sowie das Auftreten weiterer Peaks erkennbar, was auf das Vorhandensein von Kristallwasser bzw. Metalloxide (Aluminiumoxid/-hydroxid, Kaliumhydroxid,

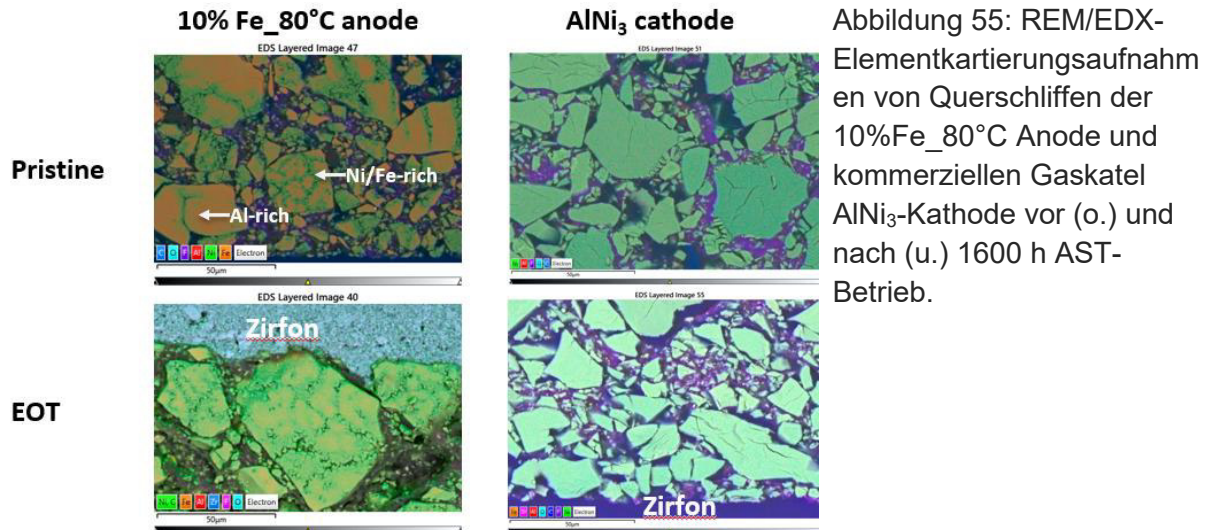


Abbildung 55: REM/EDX-Elementkartierungsaufnahmen von Querschnitten der 10%Fe_{80°C} Anode und kommerziellen Gaskatel AlNi₃-Kathode vor (o.) und nach (u.) 1600 h AST-Betrieb.

Die Ergebnisse zur Analyse der chemischen Zusammensetzung mittels EDX aus Aufnahmen der Oberflächen der Elektroden vor und nach den Versuchen mit den am DFI hergestellten 10% Fe und eisenfreier GDE sind in Tabelle 5 zusammengefasst:

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung für Al, Ni und Fe der Elektroden vor und nach 1600h AST-Betrieb bei 80°C.

Elektrode	Al / at.%	Ni / at.%	Fe / at.%
Pristine 10%Fe Anode	41,2±13.7	52,6±12.1	6,3±2.0
10% Fe Anode EOT	8.8±5.5	83.0±5.0	8.2±1.0
Pristine AlNi ₃ Kathode	28.8±14.1	71.7±14.1	-
AlNi ₃ Kathode EOT	4.7±2.5	93.8±2.5	1.5±0.4
Pristine 0%Fe Anode	50.2±14.1	49.7±14.1	-
0% Fe Anode EOT	3.1±1.6	97.0±1.6	-

Sowohl bei der Anode mit Eisen als auch bei der Anode ohne Eisen kann eine Abnahme des Al-Gehalts nach Testende festgestellt werden. Die Abnahme ist aber höher bei der Fe-freien GDE (ca. 90% vs. 80%). Das Verhältnis zwischen Ni:Fe bei der Fe-modifizierten GDE vor und nach dem Versuch ändert sich allerdings nicht signifikant, bleibt konstant bei ca. 10%. Auffällig ist hier das Vorhandensein von Fe in der kommerziellen GDE nach Versuchsende. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass hier aus Verunreinigungen der Kalilauge mit der Zeit durch den gebildeten Wasserstoff Eisen reduktiv abgeschieden wurde.

Wie der Vergleich der ICP-OES Analysen der Anolyt- und Katholytproben in Abbildung 56 zeigt, wird insbesondere innerhalb der ersten 500h Betriebsdauer (Umschaltbetrieb 0,05 zu 1,0 A cm⁻²) eine signifikante Menge von bis zu 160 mg L⁻¹ an Al aus den Reaktionsschichten in den Elektrolyten herausgelöst. Wie der Fe-Gehalt des Anolyt von 0,8 mg L⁻¹ zu Beginn des Versuchs

zeigt, wird Anfangs auch eine signifikante Menge Eisen gelöst. Im Katholyt konnte keine signifikante, nachweisbare Menge Eisen detektiert werden. Auch konnte in allen Elektrolyten mit Hilfe der ICP-OES kein gelöstes Nickel nachgewiesen werden. Die Mengen an Al- und Fe lagen zu Ende des Versuchs im Bereich von 0,2 – 0,1 mg L⁻¹, nahe der Nachweisgrenze.

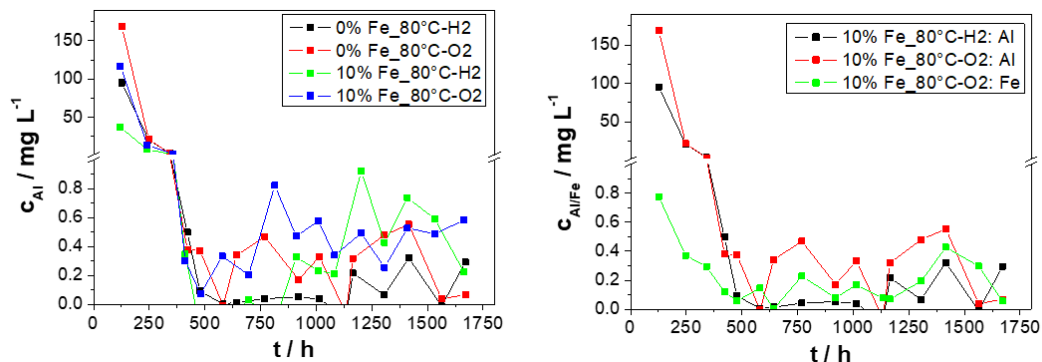


Abbildung 56: ICP-OES Analyse der Elektrolyte und deren Gehalt an (l.) Al für beide Versuche und (r.) Vergleich des Al/Fe-Gehalts in den Lösungen der Zelle mit 10%Fe_80°C GDE zu unterschiedlichen Betriebszeiten entnommenen Elektrolytproben während des 1600 h AST-Betrieb beim Versuch mit der 10%Fe-80°C GDE.

Detailspektren des Ni2p, Al2p/Ni3p-, O1s und des Fe2p Bereichs der ex-situ XPS-Charakterisierung der Elektroden vor und nach dem Versuch sind in Abbildung 57 gezeigt. In allen Bereichen werden, wahrscheinlich aufgrund der hohen Oberflächenrauheit und Porosität der Elektroden, breite Peaks beobachtet, was eine Peak-Anpassung erschwerte. Im Ni2p-Spektrum der pristinen Elektrode mit 10% Fe und der Elektrode ohne Fe sind zwei breite Peaks erkennbar, der eigentliche Ni2p^{3/2} Peak bei 856,2 eV und sein korrespondierender Satelliten Peak bei höherer Bindungsenergie von 861,8 eV. Über eine Multiplet-Strukturanpassung mit den Parametern von Biesinger et al. können in diesen Peaks verschiedene Ni-Spezies wie NiO/Ni(OH)₂ identifiziert werden.^{18,19} Bei den Elektroden nach dem Test war dies nicht mehr möglich. Hier wird eine deutliche Erhöhung der Peak-Halbwertsbreite im Vergleich zu den pristinen Elektroden beobachtet, wahrscheinlich aufgrund einer Erhöhung der Inhomogenitäten auf der Oberfläche. Die Ergebnisse der Peak-Dekonvolution waren nicht eindeutig. Die beiden Peaks für NiO/Ni(OH)₂ sind daher nur schematisch durch breite Peaks mit einer Halbwertsbreite von 3 eV dargestellt. Im Vergleich zur pristinen Elektrode zeigen die Elektroden nach dem Test eine deutliche Abnahme der Al2p (ca. 73,9 eV) Peakfläche im Vergleich zur Fläche des Ni3p (ca. 68,1 eV) Peaks. Wie auch bei den SEM/EDX Aufnahmen des Elektrodeninneren kann hier eine Abnahme des Al-Gehalts der Oberfläche beobachtet werden. Im O1s Spektrum werden zusätzlich zu dem breiten Peak bei 531,5 eV, der aufgrund der Lage einer Metallhydroxid Spezies zugeordnet werden kann, auf den Elektroden nach dem Test weitere Peaks bei 533 bzw. 529 eV beobachtet, was auf das Vorhandensein von Kristallwasser, z.B. Reste von Aluminiumoxid/-hydroxid, Kaliumhydroxid, oder im Falle der Fe-haltigen GDE auf das Vorhandensein ein (Nickel-)Eisenoxid-Spezies schließen lässt. Im Fe2p Bereich werden im Vergleich zur eisenfreien kommerziellen AlNi₃ Elektrode zwar geringe Signale für das Fe2p^{3/2,1/2}-Doublett beobachtet. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist für eine Peak-Anpassung jedoch zu gering und der Untergrund ist zu

hoch. Anscheinend liegen lediglich geringe Mengen Fe auf der Oberfläche vor, im Gegensatz zum inneren der Elektrode (siehe Tabelle 5). Hier werden ca. 8 at.% Eisen detektiert.

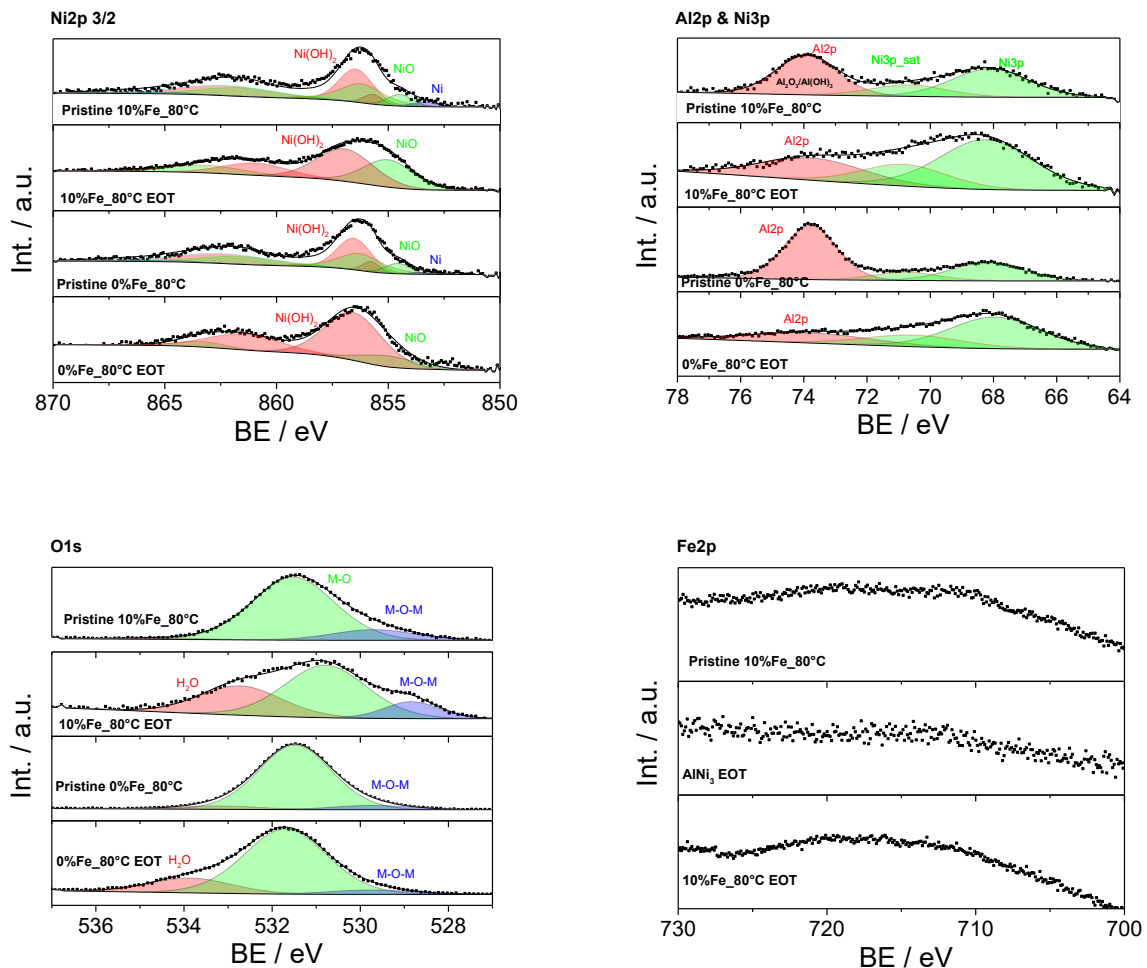


Abbildung 57: XPS-Aufnahmen der Oberfläche der pristinen und getesteten 10%Fe_80°C und 0%Fe_80°C GDE nach 1600 h Betrieb in der 5 cm² Zelle. Zum Vergleich wird für den Fe2p-Bereich auch die XPS-Aufnahme der pristinen AlNi₃ GDE gezeigt.

Für den Projektpartner DLR wurden Anoden/Kathoden und Elektrolyte aus deren AST-Versuchen mittel XRD, XPS und ICP-OES charakterisiert. Von den Elektroden wurden in der metallographischen Werkstatt des DFIs Querschliffe hergestellt und die mittels REM/EDX untersucht. Die Ergebnisse sollen in einer gemeinsamen, Publikation mit dem IPA veröffentlicht werden.

1.5.6. Chemische Degradationstests an Einzelkomponenten der PEMEL, AEL und Interkonnektormaterialien

Es wurden Auslagerungstest über 1000 h von PEMEL-Komponenten wie Nafion-Membrane, Ir- und Pt/C Pulver, Ti-Bleche und poröse Ti-Transportlage sowie Teile einer kompletten MEA in 1M H₂SO₄ und auch AEL-Komponenten wie Zirfon-Diaphragmen, Ni-Pulver, Ni-Netze und Ni-GDE sowie verschiedener Dichtungsmaterialien in 30%iger KOH bei 80°C im Ofen durchgeführt. Metallische Werkstoffe wurden bei Temperaturen von 700-900°C unter verschiedenen H₂O/H₂-

Gasatmosphären ausgelagert und analysiert. Der Umgang mit Wasserstoff und seine Wechselwirkung mit Werkstoffen stellt eine große Herausforderung dar, insbesondere für Konstruktionswerkstoffe und metallische Bauteile im Allgemeinen. Der Umgang mit Wasserstoff und seine Wechselwirkung mit Werkstoffen stellt eine große Herausforderung dar, insbesondere für Konstruktionswerkstoffe und metallische Bauteile im Allgemeinen. Aufgrund ihrer kleinen Atomradien können Wasserstoffatome schnell in das Stahlgitter eindiffundieren und sich zwischen den Zwischengitterplätzen bewegen. Im Material kann Wasserstoff die mechanischen Eigenschaften, wie Bruchzähigkeit und Bruchdehnung, verändern, was zu frühen Bauteilversagen führen kann. Interkonnektorwerkstoffe in HTEL-Stacks sind einer gemischten Wasserstoff- und Wasserdampf-atmosphäre ausgesetzt, die je nach Mischungsverhältnis reduzierend oder oxidierend auf die Werkstoffe wirken kann. In Auslagerungstests und in Permeationsversuchen wurde der Einfluss des Wasserstoffs bzw. des Wasserdampfgehalts auf verschiedene, mögliche Interkonnektor-Materialien untersucht.

1.5.6.1. Chemische Degradationsversuche an AEL/PEMEL Komponenten

Die Ti-PTL von Baekert und -Platten die in 1M H₂SO₄ bei 80°C und die FKM/Viton Proben sowie Ni-PTL von Dioxide Materials die in 30%-iger KOH bei 80°C ausgelagert wurden haben sich als nicht stabil erwiesen. Bei den Ti-PTL und beim FKM/Viton wurde eine vollständige Auflösung, am Ti-Blech eine starke Korrosion beobachtet. Bei der Ni-PTL der Fa. Oxide Materials wurden mittels ICP-OES qualitativ höhere Fremdmittelgehalte von Cr, Mn und Cu als Korrosionsprodukte in der Lösung nachgewiesen.

Tabelle 6: Ergebnisse der Auslagerungstests von PEMEL- und AEL-Materialien. Einwaage, Methode zur Bestimmung, Probenverdünnung und Konzentration.

Material	Auslagerung @ 80°C	Einwaage (mg/dm ³)	Methode, Element	Probe (V/V)	Konz. (µg/dm ³) @1000h
Ir-black Pulver	1M H ₂ SO ₄	1.000	ICP-MS, Ir	1:1000	15 ± 1
Pt/C Pulver (40%)	1M H ₂ SO ₄	1.000	ICP-MS, Pt	1:1000	1,55 ± 0.05
Ti-PTL	1M H ₂ SO ₄	3.300	-	-	Vollständig aufgelöst nach 24h
Ti-Blech	1M H ₂ SO ₄	10.000	-	-	Stark korrodiert nach 100h, schwarz
MEA N117*	1M H ₂ SO ₄	Pt:188; Ir:376	ICP-MS, Ir/Pt	1:1000	Pt: 0,66 ± 0,02 ; Ir:1,55 ± 0,05
Zirfol Diaphragma	KOH (30 Gew. %)	15.000	ICP-OES, Zr	1:100	Zr-Gehalt nicht signifikant, im Bereich der reinen, verdünnten Kalilauge
Ni-Pulver	KOH (30 Gew. %)	1.275	ICP-OES, Ni	1:100	Ni-Gehalt nicht signifikant, im Bereich der reinen, verdünnten Kalilauge
Ni-PTL	KOH (30 Gew. %)	5.200	ICP-OES, Ni	1:100	Ni-Gehalt nicht signifikant, im Bereich der reinen, verdünnten Kalilauge, Fremdmittelgehalte von Cr, Mn und Cu als Korrosionsprodukte
Ni-Netz	KOH (30 Gew. %)	11.300	ICP-OES, Ni	1:100	Ni-Gehalt nicht signifikant, im Bereich der reinen, verdünnten Kalilauge
Ni-GDE	KOH (30 Gew. %)	14.000	ICP-OES, Ni	1:100	Ni-Gehalt nicht signifikant, im Bereich der reinen, verdünnten Kalilauge
EPDM & PEEK	KOH (30 Gew. %)	-	ICP-OES, Ni	Optisch	Keine Korrosion erkennbar
FKM (Viton)	KOH (30 Gew. %)	-	ICP-OES, Ni	Optisch	Vollständig aufgelöst nach 100h

* 2 mg Ir cm⁻², 1 mg Pt cm⁻²

Bei den in 1 M H₂SO₄ bei 80°C für 1000h ausgelagerten, 1:1000 verdünnten, Pt/C Proben wurde anfänglich eine starke Auflösung des Pt detektiert, die Konzentration blieb nach 100h aber nahezu konstant. Beim Ir-Pulver dagegen wurde eine kontinuierliche Auflösung beobachtet, der Ir-Gehalt stieg mit der Zeit nahezu linear. Die Auflösung von Pt und Ir aus der MEA war deutlich geringer als beim Pulver.

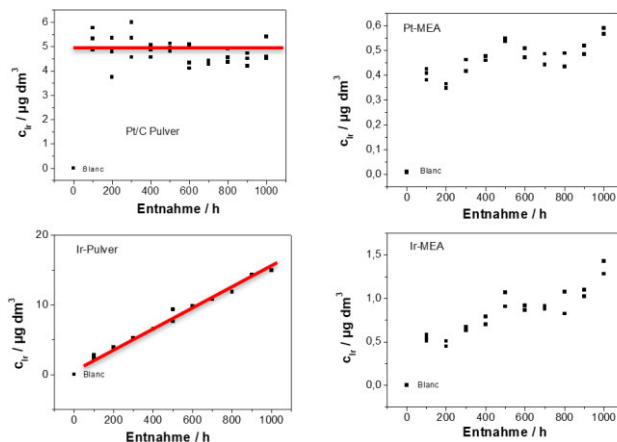


Abbildung 58: Mit ICP-MS bestimmter Gehalt an Pt und Ir in der 1 M H₂SO₄ nach Auslagerung von Pt-/Ir-Pulver und einer MEA nach verschiedenen Auslagerungszeiten.

Eine quantitative Analyse der KOH-Proben mittels ICP-MS war aufgrund der hohen Salzlaster allerdings nicht möglich – die Einlassdüse zum Vakuumsystem verstopfte sehr schnell. Daher wurden die Proben stattdessen mittels ICP-OES, bei einer geringeren Probenverdünnung von nur 1:100, aber geringerer Empfindlichkeit analysiert. Qualitativ fanden sich in allen Proben hohe Gehalte an Alkali- und Erdalkalimetallen (Na, Mg, Ba, Ca etc.), die, wie der Vergleich mit der Blindprobe zeigt, aus der Kalilauge stammen. Der Ni-Gehalt war in allen Proben allerdings nur gering, unterhalb Nachweisgrenze von 5 µg/L und im Bereich der Blindprobe. Daher ist anzunehmen, dass Ni sehr stabil ist unter den Auslagerungsbedingungen. Es wurden allerdings höhere Al-Gehalte in den Proben der ausgelagerten Ni-GDE, aber auch in der Blindprobe festgestellt.

Von den in 1 M H₂SO₄ bei 80 °C für 1000 h ausgelagerten Nafion 117 Membranstücke wurden alle 100 h 3 Membrane rausgenommen und deren Leitfähigkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 59a dargestellt. Die Auslagerungszeit hatte keinen Einfluss auf der Leitfähigkeit der Membran. Die Standardabweichung der Leitfähigkeitswerte war 3%.

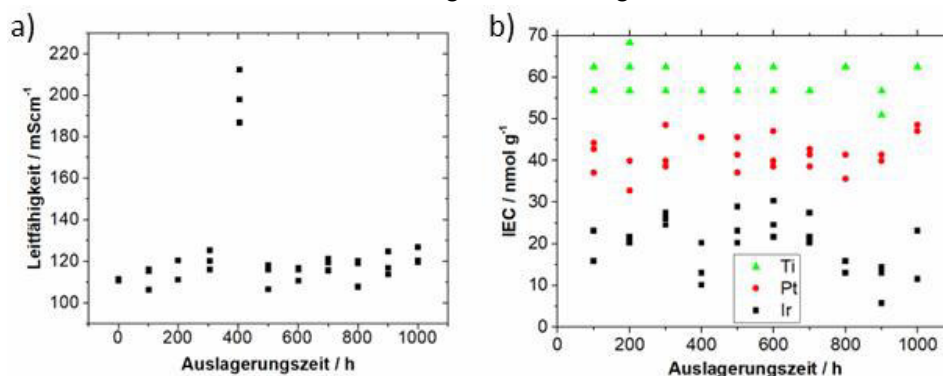


Abbildung 59: a) Leitfähigkeit und b) Ionenaustauschkapazität (IEC) vs. Auslagerungszeit der N117 Membrane.

Membranstücke wurden außerdem in 0,1 mM Ir-, 0,1 mM Pt- bzw. 0,1 mM Ti-Lösung in 1 M H₂SO₄ bei 80°C für 1000 h gelagert. Alle 100 h wurden 3 Membranen aus jeder Lösung rausgenommen, gespült und in 1 M H₂SO₄ bei Raumtemperatur 24 h gelagert. Die Ir, Pt und Ti Konzentration wurde mittels ICP-OES gemessen und die Ionenaustauschkapazität wurde berechnet. Titan scheint einfacher mit den Protonen ausgetauscht zu werden als Platin und Iridium (siehe Abbildung 59b). Was auffallend ist, ist dass die IEC unabhängig von der Auslagerungszeit blieb, was vermuten lässt, dass die Protonen bereits in den ersten 100 h ausgetauscht werden, und danach nicht mehr.

1.5.6.2. Auslagerungstests möglicher Interkonnektor-Materialien für die HTEL

Es wurden verschiedene Stähle (P91, 1.4006, 1.4742, 1.4762, Crofer 22 APU und Crofer 22 H), sowie Nickelbasislegierungen (Haynes 230, Haynes 233, Haynes 244), bezüglich ihrer Eignung für den Einsatz als Interkonnektor-Materialien in der HTEL untersucht. Die Zusammensetzung der metallischen Werkstoffe ist in Tabelle 7 dargestellt. Dabei stand insbesondere das Degradationsverhalten in Wasserstoff-Wasserdampf-Atmosphären wie sie bei Temperaturen bis 900°C auf der Brennstoffseite auftreten im Fokus der Untersuchungen.

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe

	Werkstoff	C	Cr	Fe	Mn	Si	Al	Ni	Cu	W	Mo	Co	Nb	V	
Ferritische Stähle	1.4762	0,12	25	rest	1	1	1,2	-	-	-	-	-	-	-	Cr-Gehalt abnehmend
	Crofer 22 APU	0,03	20	rest	0,3	0,5	0,5	-	0,5	-	-	-	-	-	
	Crofer 22 H	0,03	20	rest	0,8	0,6	0,1	0,5	0,5	3	-	-	-	-	
	1.4742	0,12	18	rest	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	
	1.4006	0,1	13	rest	1,5	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
	P91	0,1	8,5	rest	0,4	0,5	0,04	0,3	0,3		1		0,08	0,2	
Ni-Basis	Haynes 244	0,03	8	2	0,8	-	0,5	rest	-	6	22,5	-	-	-	
	Haynes 233	0,1	19	1,5	0,4	0,2	3,3	rest	-	-	7,5	19	-	-	
	Haynes 230	0,1	22	3	0,5	0,4	0,3	rest	-	14	2	5	0,5	-	

Erste Tests erfolgten in 90%/10% (H₂O/H₂) bei 900°C für 300h. Die ausgelagerten Interkonnektorwerkstoffe zeigen mit zunehmendem Chromgehalt ein besseres Oxidationsverhalten. Die Werkstoffe wurden zuerst geschliffen und anschließend mit einer Nickelpaste beschichtet ausgelagert, um die Anbindung an das Kathodenmaterial zu simulieren. Bei den vernickelten Proben wurde nach Auslagerung mittels SEM/WDX Interdiffusion sowohl in das Substrat als auch in die Nickelschicht beobachtet. Der Versuchsaufbau sowie makroskopische Aufnahmen einiger Proben nach der Auslagerung sind in Abbildung 60 gezeigt.

Weitere Tests erfolgten unter oxidierenden Bedingungen bei 700 °C in einer Eingangsatmosphäre von 90 % H₂O – 10 % H₂ sowie bei 800 °C, sowohl in derselben Eingangsatmosphäre als auch in einer möglichen Ausgangsatmosphäre von 10 % H₂O – 90% H₂. Diese Versuche dienen zur Überprüfung des Oxidationsverhalten der Interkonnektorwerkstoffe.

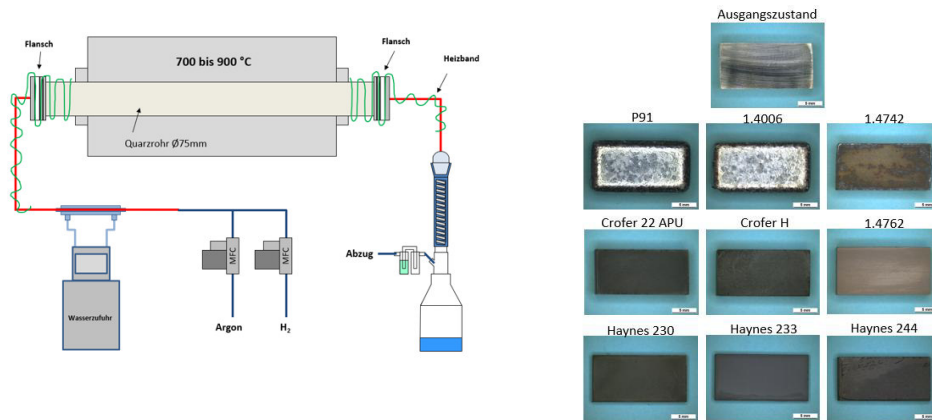


Abbildung 60: (Links) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus und (rechts) makroskopische Aufnahmen von Proben nach der Auslagerung bei 900 °C in 90% H₂O – 10% H₂-Atmosphäre.

In Abbildung 61 sind die Massenänderungskurven über der Zeit dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Chromgehalt der Stähle das Oxidationsverhalten verbessert wird. Die Aluminiumoxid-bildenden Stähle AISI 442 und AISI 446 weisen bei 700 °C im Vergleich zu den anderen untersuchten Stählen eine deutlich dünnere Oxidschicht auf (siehe Abbildung 62).

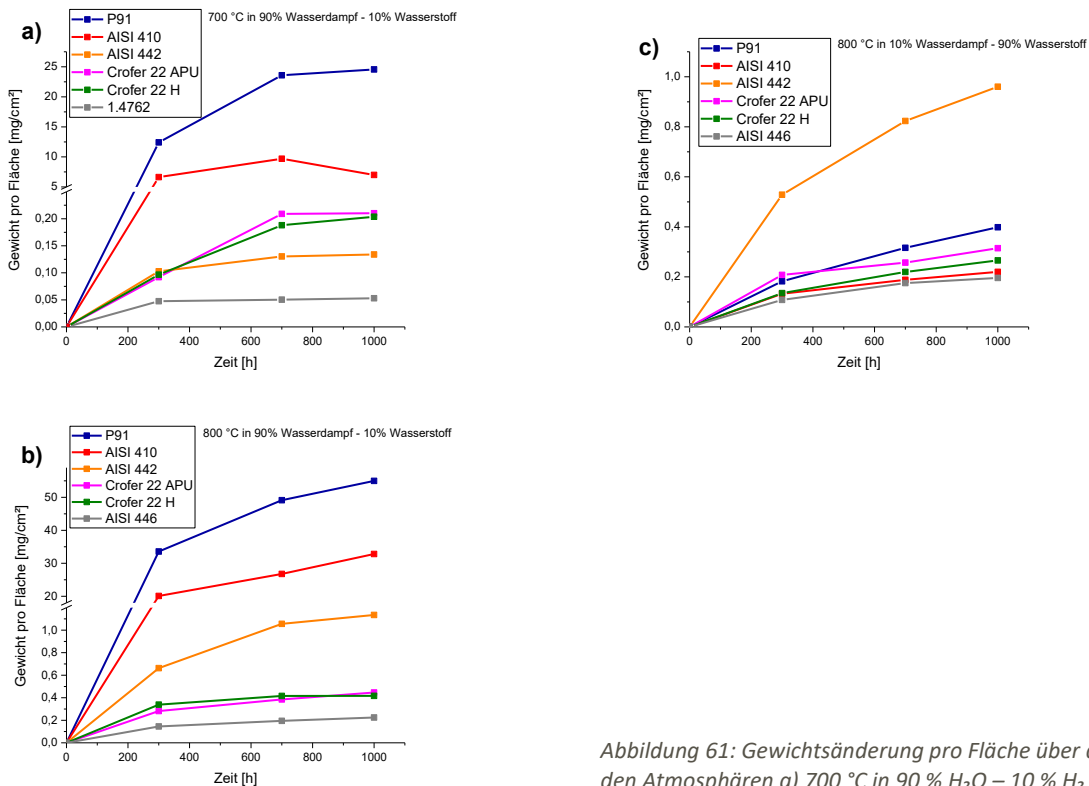


Abbildung 61: Gewichtsänderung pro Fläche über der Zeit in den Atmosphären a) 700 °C in 90 % H₂O – 10 % H₂ b) 800 °C in 90 % H₂O – 10 % H₂ und c) 800 °C in 10 % H₂O – 90 % H₂.

Allerdings kann AISI 442 ab 800 °C aufgrund seines geringen Aluminiumgehalts diese Schutzschicht nicht mehr stabil ausbilden und bildet stattdessen – wie die ferritischen Stähle – eine CrMn-Spinellschicht. Eine Ausnahme davon bildet der AISI 446 der in allen Atmosphären

eine Al₂O₃ Schicht ausbildet, sowie der AISI 442 der 700 °C Atmosphäre ebenfalls eine Al₂O₃ Schicht ausbildet. Die Stähle P91 und AISI 410, die über einen zu niedrigen Chromgehalt verfügen, können keine dichte Schutzschicht ausbilden. In der Atmosphäre mit 90 % H₂O – 10 % H₂ bildet sich sowohl bei 700 °C als auch bei 800 °C schnellwachsendes Eisenoxid, welches zum Abplatzen neigt. Bei 800 °C in der Atmosphäre mit 10 % H₂O – 90 % H₂ verschiebt sich der Sauerstoffpartialdruck zu deutlich niedrigeren Werten. Unter diesen Bedingungen können P91 und AISI 410 eine dichte CrMn-Spinell-Schicht mit einer darunterliegenden SiO₂-Schicht ausbilden, wodurch keine Eisenoxidbildung mehr erfolgt. Für die ferritischen Stähle AISI 442, Crofer 22 APU, Crofer 22 H und AISI 446 führt der reduzierte Sauerstoffpartialdruck zu dünneren Oxidschichten. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass sich durch die Veränderung der Atmosphäre über die Weglänge des Interkonnektors hinweg während der Wasserstoffumsetzung ein Gradient in der Dicke der Oxidschicht vom Gaseinlass zum Gasauslass ausbildet.

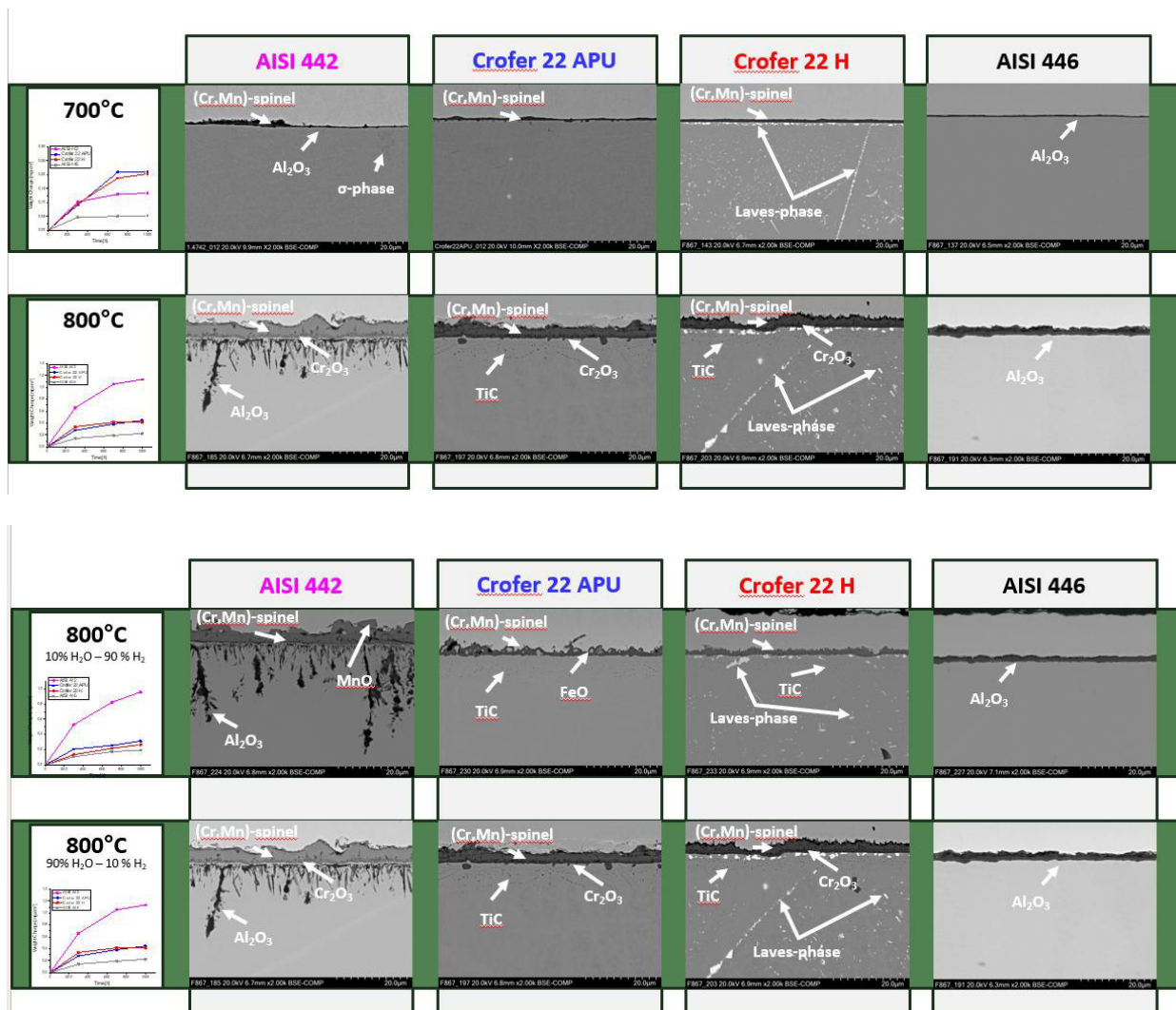


Abbildung 62: ESMA-Aufnahmen der Querschliffe ausgelagerter Proben AISI 442, Crofer 22 APU, Crofer 22 H und AISI 446. Für die Auslagerungsbedingungen siehe Legende links.

1.5.6.3. Diffusion von Wasserstoff in verschiedenen Interkonnektor-Werkstoffen

In den folgenden Untersuchungen wurde die Degradation der Interkonnektor-Werkstoffe durch Wasserstoff näher beleuchtet. In Permeationstests wurde das Diffusionsverhalten der Werkstoffe untersucht. Dazu wurden die Proben auf der einen Seite der Zelle mit einer Stromdichte von -11 mA cm^{-2} kathodisch beladen und auf der Oxidationsseite bei einem Potential von $+540 \text{ mV vs. SHE}$ der Oxidationsstrom des Wasserstoffs gemessen. Als Elektrolyt diente beidseitig $0,1 \text{ M NaOH}$ -Lösung. Neben der Beladung wurde ebenfalls die Entladung detektiert und ein zweiter Zyklus gefahren. Der effektive Diffusionskoeffizient wurde nach DIN EN ISO 17081 bestimmt.

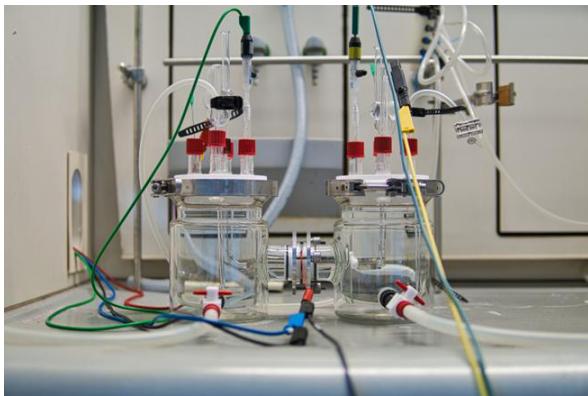


Abbildung 63: Fotografien (l.) des Zellaufbaus zur elektrochemischen Beladung der Proben mit Wasserstoff, (r.) des Bruker Galileo G8 TDA-Instruments zur Bestimmung des eingelagerten H₂.

Zur Bewertung des Wasserstoffabsorptionspotenzials der verschiedenen ferritischen Stähle wurden die Materialien in einer $0,1 \text{ M NaOH}$ -Lösung mit $0,25 \text{ g/l}$ Thioharnstoff als Rekombinationsgift bei einer Stromdichte von -5 mA/cm^2 kathodisch beladen. Anschließend wurden TDA-Messungen mit einem Bruker Galileo G8 mit Infrarotofen IR07 durchgeführt, um die Menge des diffusiblen Wasserstoffs durch isotherme Messungen bei 210°C zu quantifizieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Wasserstoffdiffusions-, Permeations- und Absorptionsparameter

	AISI 442	Crofer 22 APU	Crofer 22 H	AISI 446
D_{eff} 1st transient	$2.13 \times 10^{-7} \text{ [cm}^2/\text{s]}$	$5.26 \times 10^{-7} \text{ [cm}^2/\text{s]}$	$6.27 \times 10^{-7} \text{ [cm}^2/\text{s]}$	$0.48 \times 10^{-7} \text{ [cm}^2/\text{s]}$
D_{eff} 2nd transient	$4.43 \times 10^{-7} \text{ [cm}^2/\text{s]}$	$5.73 \times 10^{-7} \text{ [cm}^2/\text{s]}$	$14.43 \times 10^{-7} \text{ [cm}^2/\text{s]}$	$0.74 \times 10^{-7} \text{ [cm}^2/\text{s]}$
C₀	$9.74 \times 10^{-5} \text{ [mol/cm}^3]$	$1.41 \times 10^{-4} \text{ [mol/cm}^3]$	$7.48 \times 10^{-5} \text{ [mol/cm}^3]$	$8.99 \times 10^{-5} \text{ [mol/cm}^3]$
C_H; 0,5h charged	0.17 ppm	0.47 ppm	0.36 ppm	0.62 ppm
C_H; 4h charged	0.64 ppm	0.91 ppm	0.87 ppm	2.96 ppm

Im Vergleich weisen AISI 442 und 446 die niedrigsten Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff auf, während Crofer 22 APU und Crofer 22 H deutlich höhere Werte aufweisen. Der Diffusionskoeffizient der Stähle sinkt mit steigender Härte. Das Auftragen der

Diffusionskoeffizienten über die Korngröße (Abbildung 64) zeigt, dass der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Korngröße steigt.

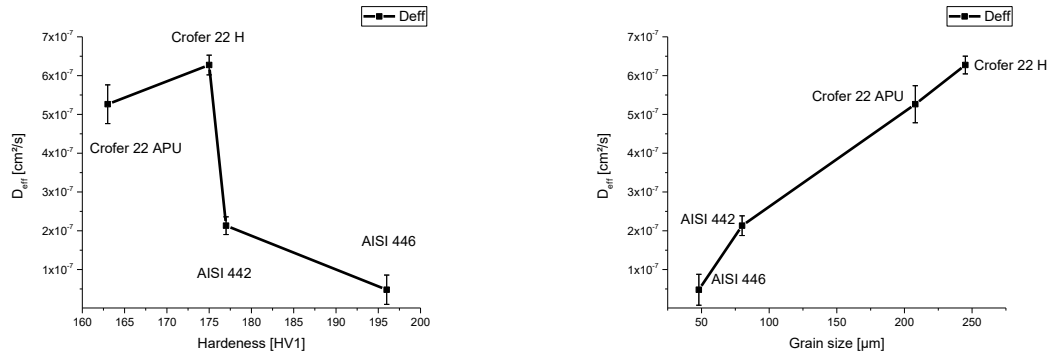


Abbildung 64: Wasserstoffdiffusionskoeffizient im Vergleich zu (links) Härte und (rechts) Korngröße.

Der Gehalt an absorbiertem Wasserstoff ist in AISI 442 am geringsten, Crofer 22 H und Crofer 22 APU nahezu identisch, und in AISI 446 am höchsten. Insgesamt zeigt sich eine Steigerung des Wasserstoffgehalts über den Gehalt der Legierungselementen in Eisen (Abbildung 65).

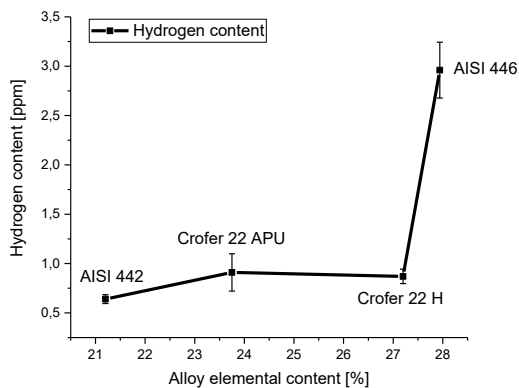


Abbildung 65: Wasserstoffgehalt über den Gehalt von Legierungselementen in Eisen.

1.5.6.4. Einfluss der Wasserstoffversprödung auf die mechanischen Eigenschaften von Interkonnektormaterialien

Zur Untersuchung der Auswirkung des Wasserstoffs auf die mechanischen Eigenschaften der Interkonnektorwerkstoffe wurden elektrochemisch mit Wasserstoff beladene und unbeladene Zugproben im Langsamzugversuch (SSRT) nach DIN EN ISO 7539-7 getestet. Nach 4 Stunden elektrochemischer Beladung der Zugproben zeigen alle geprüften Werkstoffe eine Verringerung der Bruchdehnung und der Zugspannung im Vergleich zu den unbeladenen Zugproben. Dies zeigt, dass die Wasserstoffdegradation bei allen getesteten Werkstoffen eine Rolle spielt (siehe Abbildung 66).

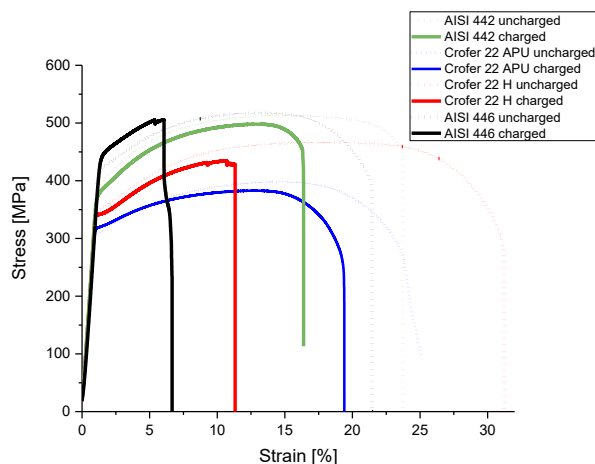


Abbildung 66: SSRT von Zugproben im unbeladenen und beladenen Zustand.

Diese und weitere Ergebnisse der Untersuchungen wurden auf der internationalen Konferenz EUROCORR 2023 vom 27.-31. August 2023 in Brüssel (Belgien) am 28.08.2023 in einem Vortrag mit dem Titel „Hydrogen permeation and embrittlement of ferritic/martensitic SOEC/SOFC interconnect material“ und auf der International Hydrogen Conference (ICH) vom 17.-21. September 2023 in Park City (USA) am 20.10.2023 in einem Vortrag mit dem gleichen Titel einem Fachpublikum zur Diskussion präsentiert. Die Ergebnisse hierzu wurden am 05. April 2024 im International Journal of Hydrogen Energy veröffentlicht.

Da es von Seiten der Wirtschaft und Forschung die Bestrebung gibt für eine bessere Effizienz der HTEL diese unter 15 bis 20 bar Druck zu betreiben, wurde in weiteren Versuchen das Verhalten der Werkstoffe unter Druckwasserstoff näher studiert. Dazu wurden Proben im Druckofen für 30 Tage unter 18 bar mit Druckwasserstoff (Reinheit 5.0) bei 300 °C beaufschlagt. Anschließend wurde der Wasserstoffgehalt mittels TDA gemessen, um das Absorptionspotential für Wasserstoff zu ermitteln. Zusätzlich wurden Zugproben nach DIN EN ISO 7539-7 gefertigt und im Druckaufbau mit Wasserstoff beladen. Nach der Auslagerung der Stähle in Wasserstoffatmosphäre wurden die Proben im Stickstofftank gelagert, um mögliche Effusionseffekte zu vermeiden. Anschließend erfolgte die Prüfung im Langsamzugversuch. Abbildung 67 zeigt die TDA-Kurven der Rampenmessungen für die martensitischen und ferritischen Stähle. Es ist zu erkennen, dass alle Kurven sich zumindest in zwei oder sogar mehreren Peaks aufteilen. Bei den martensitischen Stählen P91 und AISI 410 zeigt sich, dass der erste Peak (diffusibler Wasserstoff) deutlich höher als der zweite Peak ist (getrappter Wasserstoff). Bei den ferritischen Stählen wird ein umgekehrtes Verhalten beobachtet.

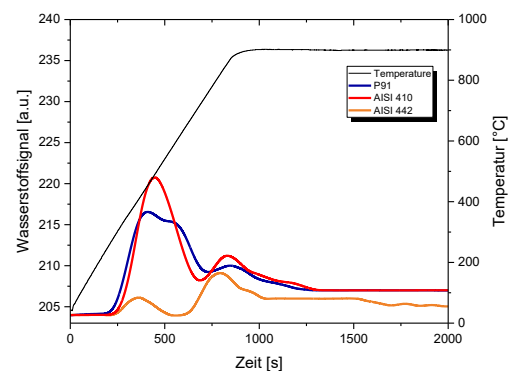
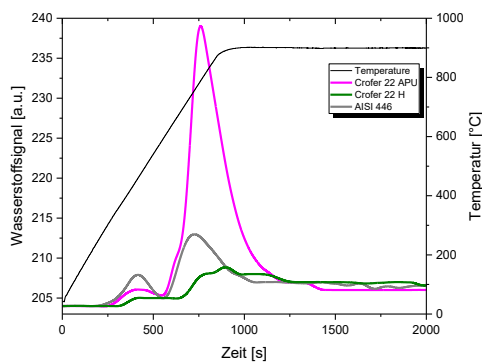
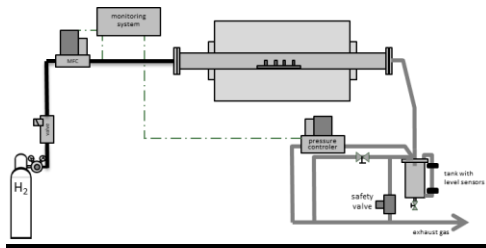


Abbildung 67: (O.) Schematische Darstellung und Fotografie des Versuchsaufbaus zur Druckbelastung der Proben mit H₂ und (u.) TDA-Messkurven der Proben nach 30-tägiger Druckwasserstoffbeladung und einer bis 900 °C gemessenen 1 °C/s Temperaturrampe in der TDA.

Der zweite Peak ist im Vergleich zum ersten von der Amplitude des Wasserstoffsignals her deutlich zum ersten Peak erhöht. Vergleicht man die Flächen unter den Peaks (als Maß für den H-Gehalt) miteinander, so zeigt der erste Peak der martensitischen Stähle eine größere Fläche unterhalb der Kurve als die ferritischen Stähle. Die Fläche unterhalb des zweiten Peaks zeigen Crofer 22 H und AISI 442 die geringsten Anteile. Crofer 22 APU zeigt die Größte Fläche unterhalb der Kurve des zweiten Peaks. Die Wasserstoffgehalte sind in der folgenden Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Wasserstoffgehalte der Interkonnektormaterialien nach Druckwasserstoffbeladung.

Werkstoff	Beladedauer [Tage]	Druck [bar]	Beladetemperatur [°C]	Messungstemperatur [°C]	Wasserstoffgehalt [ppm]
P91	30	18	300	0,5 K/s Rampe bis 900°C	0,56 ± 0,13
AISI 410	30	18	300	0,5 K/s Rampe bis 900°C	0,44 ± 0,05
AISI 442	30	18	300	0,5 K/s Rampe bis 900°C	0,27 ± 0,02
Crofer 22 APU	30	18	300	0,5 K/s Rampe bis 900°C	0,61 ± 0,04
Crofer 22 H	30	18	300	0,5 K/s Rampe bis 900°C	0,31 ± 0,11
AISI 446	30	18	300	0,5 K/s Rampe bis 900°C	0,36 ± 0,02

Es ist erkennbar, dass bei der Druckwasserstoffbeladung niedrigere Wasserstoffgehalte bestimmt wurden als bei der elektrochemischen Wasserstoffbeladung. Dies ist hauptsächlich auf das unterschiedliche Absorptionsverhalten der unterschiedlichen Beladungsarten

zurückzuführen. So stellen 18 bar einen vergleichsweise geringen Druck für die Wasserstoffbeladung aus der Gasphase dar. Zudem dauert das Spülen des Ofenraums mit Argon 30 Minuten vor der Probenentnahme, währenddessen der Wasserstoff teilweise effundieren kann.

Der erste Peak ist bei den beiden martensitischen Stählen P91 und AISI 410 deutlich ausgeprägter, da martensitische Stähle einen geringeren Diffusionskoeffizienten aufweisen, was zu einem reduzierten Verlust durch Effusion beiträgt.

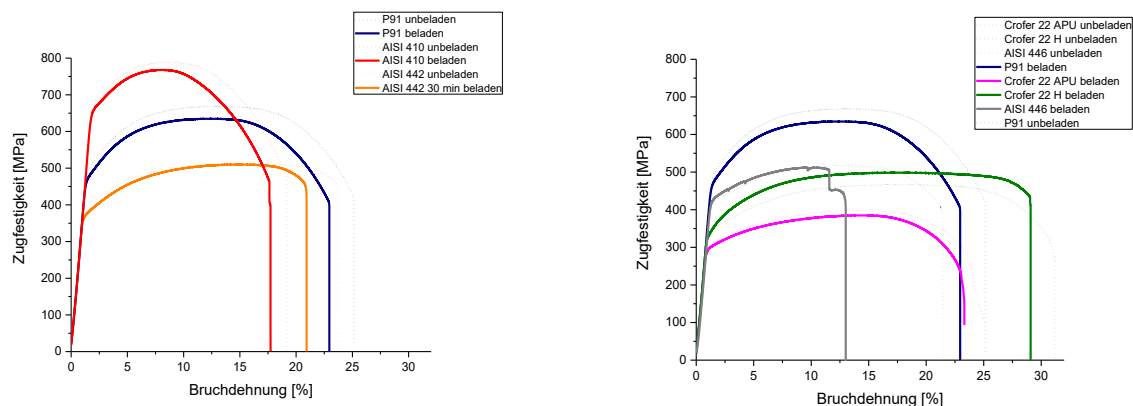


Abbildung 68: Zugversuche an beladenen und unbeladenen Druckwasserstoffproben.

Wie auch die elektrochemische Beladung führt die Druckwasserstoffbeladung bei allen Stählen zu einem Rückgang an Bruchdehnung A_t wenn der beladene und unbeladene Zustand miteinander verglichen werden (Abbildung 68). Dieser Rückgang ist recht moderat und zeigt einen Unterschied zwischen 1,4 % und 2,5 % in der Abnahme. Eine Ausnahme bildet AISI 446 dessen Bruchdehnung um 10,9 % abnimmt. Crofer 22 APU zeigt die geringste Abnahme der Bruchdehnung von 0,3%. Werden die Ergebnisse mit den elektrochemischen Beladungen verglichen, zeigt sich aufgrund des geringeren Wasserstoffeintrags eine insgesamt geringere Abnahme der Bruchdehnung. Lediglich AISI 446 weist auch nach der Gasbeladung eine deutliche Reduktion der Bruchdehnung auf. Dies deutet darauf hin, dass nicht nur die Menge des absorbierten Wasserstoffs, sondern auch dessen Verteilung im Material eine entscheidende Rolle spielt. Durch die erhöhte Temperatur von 300 °C bei der Druckwasserstoffbeladung wird die Diffusionsrate des Wasserstoffs gesteigert, sodass er schneller zu kritischen Stellen im Material und insbesondere weiter ins Innere der Probe gelangen kann.

Abbildung 69 zeigt für AISI 442 und Crofer 22 APU eine ähnliche duktile Bruchstruktur im beladenen und unbeladenen Zustand der Proben. Der Crofer 22 H zeigt im unbeladenen Zustand einen duktilen Bruch, während im beladenen Zustand ein Sprödbruch erkennbar ist. Der AISI 446 zeigt ein ähnliches Verhalten wie der Crofer 22 H.

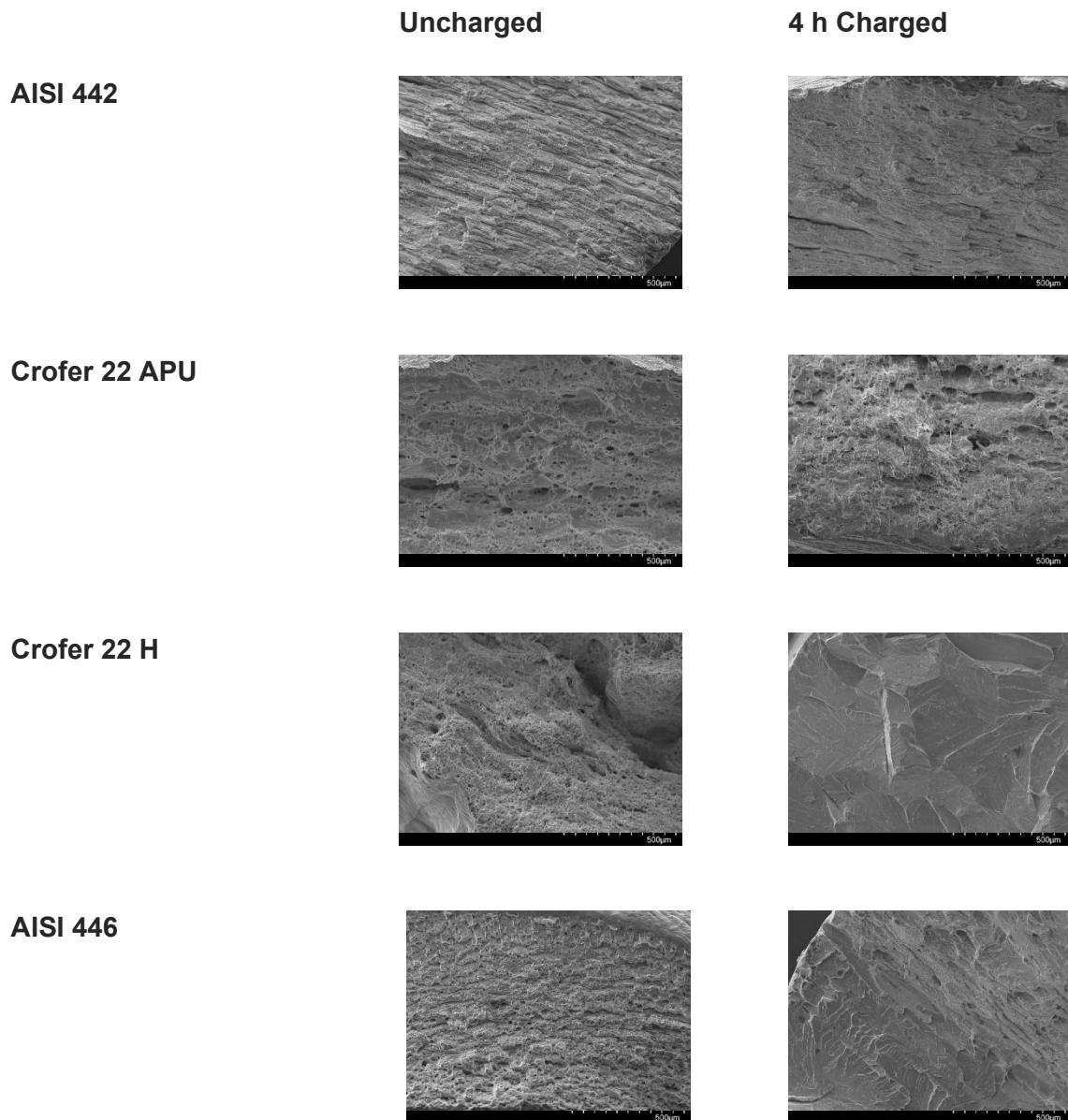


Abbildung 69: SEM Analysen der Bruchstruktur verschiedener Materialien im elektrochemisch beladenen und unbeladenen Zustand.

Ein ähnliches Verhalten wird für die über Druckwasserstoff beladenen Prüflinge beobachtet (Abbildung 70).

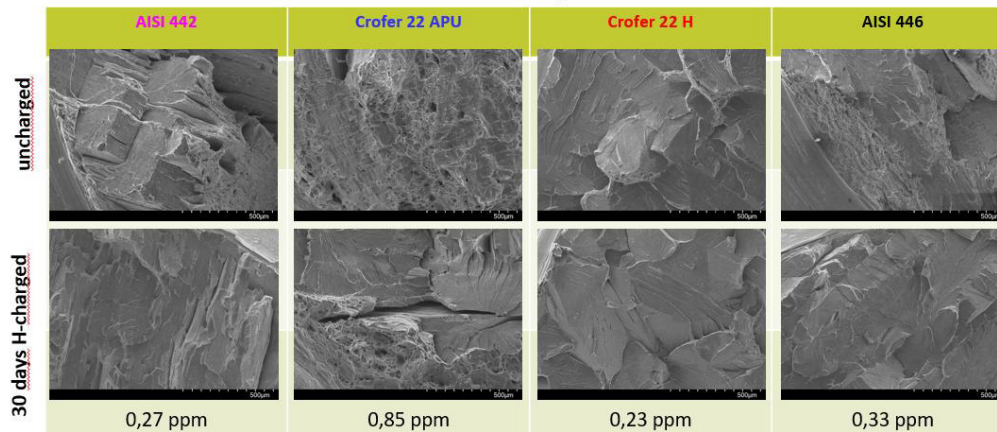


Abbildung 70:
SEM-Analysen
der
Bruchstruktur
verschiedener
Materialien im
druckbeladenen
und
unbeladenen
Zustand.

Fazit:

- Es wurden umfangreiche Untersuchungen an den Komponenten der Einzelzellen und Short-Stacks - sowohl vor und nach den beschleunigten Alterungsversuchen - als auch den chemisch ausgelagerten Proben wie PEMEL- und AEL-Komponenten und Interkonnektormaterialien durchgeführt, soweit dies möglich war.
- Wichtige Degradationsmechanismen für die beiden Elektrolysetechnologien PEMEL & AEL, die Anhand der elektrochemischen Experimente an den Stacks und Einzelzellen und der Post-Mortem Analysen identifiziert wurden, sind im nachfolgenden Degradationskatalog zusammengefasst.

Tabelle 10: Degradationskatalog der verschiedenen Elektrolyse-Technologien

Technologie	Degradationsmechanismen	Beobachtet	Methode
PEMEL	Auflösung, Migration und Wachstum von Pt- und Ir-Partikeln und damit Abnahme der elektrochemischen aktiven Oberfläche	Stack, Einzelzelle, chemische Auslagerung in H ₂ SO ₄	Polarisationskurven, EIS, SEM/EDX, TEM, ICP-MS/OES Analyse der Elektrolyte
	Korrosion der bipolaren Ti-Metallplatten und der Ti-PTL	Stack, Einzelzelle, chemische Auslagerung in H ₂ SO ₄	EIS, SEM/EDX, ICP-MS/OES Analyse der Elektrolyte
	Zersetzung der Nafion-Membran/des Nafion Binders in der Reaktionsschicht bei hohen Stromdichten	Einzelzelle	EIS, IC, TOC
	Vergiftung von Katalysator und Membran z.B. durch Kationen/Anionen im Speisewasser	Stack	Schneller Anstieg der Stackspannung des älteren PEMEL Stacks beim Betrieb am AEL-Prüfstand
AEL	Auflösung und Migration von Al & Fe im Raney-Ni und Ni-Fe	Einzelzelle	Polarisationskurven, EIS, SEM/EDX, XPS, ICP-OES Analyse der Elektrolyte
	Konzentrationsänderungen im KOH-Elektrolyten, eventuell durch gelöste Al-/Fe-Ionen. Oxidation/Reduktion des Katalysators während des Stillstands beim Elektrolyttausch	Einzelzelle	Strom-/Spannungsverhalten beim Wiederaufstart des Prüfstands nach Elektrolytwechsel/OCV, Polarisationkurve, ICP-OES Analyse der Elektrolyte
	Ni PTL		
HTEL	Oxidation des Interkonnektormaterials, Interdiffusion Ni, Cr, Mn	Chemische Auslagerung in H ₂ O/H ₂ Atmosphäre	ESMA, TGA
	Wasserstoffversprödung des Interkonnektormaterials	Elektrochemische und Druckbelastung der Proben	TDA, Zugversuche

- Der **Meilenstein MS4-DFI**: „Katalog zu Degradationsmechanismen und Protokolle zu den beschleunigten Degradationstests (AST) erstellt; Lebensdauervorhersagen für die verschiedenen Elektrolyseure möglich“ konnte nur zum Teil erreicht werden. Es wurden für alle 3 Technologien Prüfprotokolle zu beschleunigten Degradationstests (siehe Tabelle 1) erstellt und Degradationsmerkmale identifiziert (siehe MS2-DFI, Tabelle 3). Anhand der Ergebnisse der Messungen konnte auch ein Katalog zu Degradationsmechanismen (siehe Tabelle 3 & Tabelle 10) und Lebensdauervorhersagen (siehe Tabelle 2) zur PEMEL- und AEL-Technologie erstellt werden. Aufgrund fehlgeschlagener Dauerversuche war letzteres aber nicht für die HTEL-Technologie möglich.

2. Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die nachfolgende Tabelle enthält eine Übersicht der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises und deren Verwendung.

Table 11: Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Pos.	Ausgaben/Gegenstände
0843	Über diese Position wurden die folgenden Gegenstände angeschafft: <ul style="list-style-type: none"> • Chemikalien, Laborgase, Kalilauge, Labor- und Verbrauchsmittel • MEA und Elektroden für die Einzelzellversuche • Reinstchemikalien für die Synthese von Ir-M-Katalysatoren und AlNiFe-Legierungen • 3YSZ und 6ScSZ Elektrolytsubstrate von der Fa. Kerafol • Diverse Verschraubungen und Verbindungen für den Aufbau der Teststände • Material für die Werkstatt zum Anfertigen von Zellen und für die Metallographie zum Anfertigen von Schlifflinien
0843	Über diese Position wurden Short-Stacks der Fa. HIAT GmbH und LightBridge beschafft
0846	Die Mittel wurden für die Teilnahme an den halbjährlichen Projekttreffen sowie die Teilnahme und Präsentation der Forschungsergebnisse u.a. auf den nachfolgenden Tagungen verwendet: <ul style="list-style-type: none"> • ICE 2023, 27.08.-01.09.2023, Sun City (ZA) • 244. Konferenz der ECS, 08.-12.10.2023, Göteborg (Schweden) • International Hydrogen Conference (ICH), 17.-21.09.2023, Park City (USA) • ECS Prime 2024, 06.-11.10.2024, Honolulu (USA)
0850	Die folgenden Investitionen wurden getätigt: <ul style="list-style-type: none"> • XPS der Fa. JEOL zur Oberflächenanalyse von MEA & Elektroden • Prüfstände für PEMEL, AEL und HTEL der Fa. Horiba FuelCon sowie Kühler von der Fa. Lauda • Ein Potentiostat der Fa. Ivium sowie Powerbooster für Potentiostaten der Fa. Gamry und Zahner zur Erweiterung der Messkapazitäten am Institut • 3-Zonen Klapprohrofen der Fa. Carbolite und Quarzglasrohre der Fa. QCS für Auslagerungsversuche • Gas-MS der Fa. Pfeiffer mit Messrechner zur Gasanalyse • Zellaufnahmen und Ti-Einsatzzelle der Fa. Baltic FuelCells für Einzelzelltests

2. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Im Rahmen des Teilprojekts Degrad-El³ wurden grundlegende Fragestellungen zur Degradation von Elektrolyseuren mit einem hohen Anwendungspotential untersucht, mit deren Hilfe der Bedarf an Grünem Wasserstoff gedeckt werden soll. Hierfür braucht es große Kapazitäten an leistungsfähigen, kostengünstigen Elektrolyseuren mit langer Lebensdauer. Die zu erwartenden Ergebnisse orientierten sich dabei an industriellen Ansprüchen und sollen in anwendungsnaher Form aufgearbeitet werden. Wie unter dem obigen Punkten 2 detailliert dargestellt, wurden die Arbeiten und die finanziellen Mittel entsprechend der Arbeitspakete und an die Projektergebnisse ausgerichtet.

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

Das DECHEMA-Forschungsinstitut hat in hohem Maße von dem Teilprojekt Degrad-EL³ des H₂Giga-Vorhabens profitiert. Durch die enge Zusammenarbeit mit den Projektpartnern konnte das Know-how des DFI im Bereich Elektrolyse entschieden erweitert werden. Das DFI ist sehr gut vernetzt und wird durch die Anschaffung von jeweils einem AEL, PEMEL und HTEL-Messtand an Attraktivität als Partner für weitere F&E-Projekten gewinnen. Die Erfahrungen des Instituts bezüglich der Herstellung, Handhabung und Eigenschaften der Elektrolyseure sollen in weiteren Projekten und in Praxiskursen in der Weiterbildung umgesetzt werden. So wird momentan ein Nachfolgeprojekt zum Thema Wasserstoff vorbereitet. Nach Möglichkeit soll hier die Heranbildung von (wissenschaftlichem) Nachwuchs durch den Einsatz von studentischen Hilfskräften und Doktoranden während der Projektlaufzeit vorangetrieben werden. Die Erkenntnisse des Projekts tragen erheblich zur Erweiterung der vorhandenen Expertise im Bereich Energiespeicher und –Wandler bei und sorgen dafür, dass das DFI als Partner für weitere Projekte attraktiv ist, einhergehend mit einer Stärkung der Wettbewerbsfähigkeit und Verbundfähigkeit gegenüber anderen vergleichbaren Instituten.

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

Publikationen zum Thema Degradation von Elektrolyseuren wurden laufend durch Recherche in einschlägigen Fachpublikationen sowie über Suchdienste wie ScienceDirect verfolgt. Für die drei Elektrolyseurtechnologien werden einige wichtige Publikationen unten zusammengefasst.

PEM:

In ihrem Artikel mit dem Titel „Is iridium demand a potential bottleneck in the realization of large-scale PEM water electrolysis?“ analysieren die Autoren C. Minke et al. die Rolle von Iridium als wichtigem Katalysatormaterial in der PEMEL.²⁰ Sie identifizieren zwei wichtige Voraussetzungen, um den immensen zukünftigen Iridiumbedarf für eine große PEMWE-Industrie zu decken: erstens die drastische Reduzierung der Iridiumkatalysatorbeladung in den PEMWE-Zellen und zweitens die Entwicklung einer effektiven Recyclinginfrastruktur für Iridiumkatalysatoren mit technischen EOL-Recyclingraten von mindestens 90% parallel zur Realisierung der industriellen PEMWE-Herstellung. Möckl et al. untersuchten die Stabilität neuartiger MEA auf Basis von Nafion® 117 mit niedrigerer Iridiumbeladung von nur 0.25 mg_{Ir}/cm² durch Lastwechsel zwischen 0,2 und 2,0 A cm⁻² und verglichen die Ergebnisse mit Messungen an konventionellen MEA mit Beladung von 2 mg_{Ir}/cm². Nach dem Test wurde eine 4-fach höhere OER-Massenaktivität der neuen MEA gegenüber der konventionellen festgestellt.²¹ Tomic et al. fassten die verschiedenen Testprotokolle zur Untersuchung der Degradation von PEMEL-Zellen und -Stapeln in ihren Übersichtsartikel zusammen.²² Voronova et al. haben ein realistisches Solarprofil als

Stabilitätstestprofil für den PEMEL-Betrieb simuliert. Durch den Vergleich mit typischen Stabilitätstests konnten die verschiedenen Degradationsprozesse identifiziert werden.²³ Liu et al. untersuchten die Auswirkungen der Schnittstelle PTL/Katalysatorschicht auf die Degradation der MEAs. Die Beschichtung der PTLs mit Platingruppenmetallen führte zu einer Verringerung des Ionomerverlusts und einer Umstrukturierung der anodischen MEA.²⁴ Kojima et al. vergleichen in ihrem Übersichtsartikel den Einfluss fluktuierender, erneuerbarer Energie auf die unterschiedlichen Elektrolyseurtypen.²⁵ Ferner et al. berichteten von einer verbesserten Leistung, einer verbesserten Stabilität mit 95% reduzierter Ir-Belastung und 80 % geringeren Kosten durch eine Kompositanode aus IrO_x und Pt-Black als leitfähiges Additiv.²⁷ Liang et al. berichteten über effiziente und langlebige poröse Ir-Metall-Aerogel-Katalysatoren für OER bei einer niedrigen Ir-Beladung von 0,5 mgIr cm⁻², eine vierfache Steigerung der Massenaktivität und eine verbesserte Stabilität für 1000 h mit einer niedrigen Degradationsrate von 40 μV h⁻¹.²⁶ S. Fahr et al. veröffentlichen einen Übersichtsartikel zu Cross-over Phänomenen bei der PEM-Elektrolyse und Strategien zur Vermeidung derselben. Der dominierende Mechanismus für den Wasserstoff-Crossover ist die Diffusion, die sowohl durch die hohen Wasserstoffpartialdrücke an der Kathode als auch durch die Übersättigung in der Katalysatorschicht aufgrund von Transportlimitierungen angetrieben wird.²⁷ Das JRC veröffentlicht Ergänzungen zum Stack-Testing zur bestehenden Publikation im Bereich beschleunigte Alterungstests für Niedertemperatur-Elektrolyseure (<https://data.europa.eu/doi/10.2760/988717>, JRC133726). Als wesentliche Neuerung werden hier auch Messungen zur Qualitätskontrolle der Elektrolyte vorgesehen, insbesondere in Hinsicht auf Fluorid, PFAs und PAHs. K. Nagasawa et al. untersuchen die Degradation einer 50-kW PEMEL Stacks mit 30 Zellen unter Verwendung eines beschleunigten Degradationstestprotokolls, das erneuerbare Energien simulieren soll. Als Degradationsmechanismen werden die Verringerung der Anodenkatalysatorbeladung sowie eine inhomogene Oxidation des Anodenstromkollektors identifiziert.²⁸ B. Kimmel et al. untersuchten die Alterung eines PEMWE-Stacks, der bei 4 A cm⁻² betrieben wurde über einen Zeitraum von 2200 Stunden. Als Degradationsmechanismen konnten (i) die Verringerung der Membranschichtdicke (ii) ein signifikanter Ionomerverlust an den Anoden, (iii) einen Verlust von Edelmetall aus den Elektroden, einhergehend mit der Ablagerung geringer Ir- und Pt-Konzentrationen in der Membran und (iv) eine heterogene Anreicherung von Ti auf der Kathodenseite (BPPs) festgestellt werden.²⁹

AEL:

J. Brauns und T. Turek untersuchten zur Evaluierung eines dynamischen Betriebskonzepts für die alkalischen Wasserelektrolyse die Degradation eines Stacks mittels eines synthetische Stromdichteprofile mit Wind- und Photovoltaik-Leistungscharakteristik. Das dynamische Betriebskonzept wurde mit stationären Experimenten mit gemischten Elektrolytzyklen verglichen. Die experimentelle Auswertung zeigte, dass die ausgewählten Betriebskonzepte in der Lage waren, die Gasverunreinigung im Vergleich zu den Referenzbetriebsbedingungen zu reduzieren, ohne dass das Zellpotential merklich erhöht wurde.³⁰ Kim et al. untersuchten die (de)aktivierung von Raney NiFe Anoden unter Verwendung von beschleunigten Deaktivierungstests, bei denen Start/Stop Vorgänge (ADT1), die Belastung bei hoher Stromdichte (ADT2) und die zyklische Voltammetrie (ADT3) Anwendung fanden.³¹ S. Appelhaus et al. veröffentlichen die Ergebnisse zu einem Round-Robin Test mit Elektroden für die alkalische Elektrolyse an 11 verschiedenen

Instituten in Europa und Nordamerika. Der unterschiedliche Eisengehalt in den verwendeten Elektrolyten, Konditionierung der Zellen und die Temperaturregelung wurden als wichtige Schlüsselfaktoren für Abweichungen bei den erzielten Ergebnissen identifiziert.³² Y. Zhou et al. diskutieren in ihrem Übersichtsartikel verschiedene NiFe-basierten Elektrokatalysatoren für die alkalische Sauerstoffentwicklung und deren Perspektiven bzw. Kriterien für die Verwendung unter industriell relevanten Bedingungen.³³ E. Berner et al. untersuchen die Verwendung von Schäumen aus NiFe-Legierungen (93-2 at.% Fe) als Elektroden für die alkalische OER in der AEM. In einer Konfiguration mit trockener Anode konnten im Pulsbetrieb für 10h bei 1,82 V vs. bis zu 3 A cm⁻² mit einer Elektrode mit ca. 60 at.% Fe erreicht werden.³⁴ J. Scholl et al. veröffentlichen Untersuchungen an einer Zero-Gap-Vollzelle für die alkalische Wasserelektrolyse, die mit zwei Referenzelektroden in den Einlässen ausgestattet ist. In den Polarisationskurven und Impedanzspektren können so Degradationseffekte der Anode/Kathode und Membrane voneinander getrennt werden.³⁵

HTEL:

Im Projektzeitraum wurden im Bereich der HTEL-Elektrolyse mehrere Artikel veröffentlicht. B. Königshofer et al. untersuchten den Einfluss von hohen Dampfpartialdrücken, schnelle Lastwechseln, hohe Spannungen, hohe Dampfumwandlungsraten und den Wechsel zwischen SOFC/SOEC Betrieb und Grade von Auswirkungen auf Leistung und Mikrostruktur von SOEC-Zellen. Die wichtigsten Ergebnisse wurden in Form eines Vorschlags für beschleunigte Stresstestprotokolle (AST) zusammengefasst, um Leistungsänderungen über langfristige Betriebszeiträume vorherzusagen.³⁶ In ihrem Übersichtsartikel diskutieren Pan et al. verschiedene, in der Literatur vorgeschlagene Mechanismen, der Degradation der Lufterlektrode im HTEL-Betrieb und Strategien zur Vermeidung.³⁷ Königshofer et al. untersuchten experimentell die Degradation eines 10-Zellen SOEC-Stacks für mehr als 2000 h in einem beschleunigten Alterungstest bei hohen Dampfpartialdrücken am Gaseinlass, höheren Zellspannungen, niedriger Zelltemperatur und hoher Dampfumwandlungsrate.³⁸ T. Brylewski et al. untersuchten die Oxidationskinetik und die elektrischen Eigenschaften von Crofer 22H Interkonnetkormaterialien unter Luft und Ar/H₂/H₂O Atmosphäre. Die gebildete Oxidschicht bestand jeweils aus Cr₂O₃ und Manganchrom Spinellen, deren Mn:Cr Verhältnis stark vom Sauerstoffpartialdruck abhängt.³⁹

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

Die erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen sind in der unteren Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 12: Veröffentlichungen

Datum	Art der Veröffentlichung	Titel, Quelle/Zitat (Journal, Konferenz)	Autoren	Link
08.09.2022	Konferenzbeitrag (oral)	“Identifizierung von Degradationsmechanismen & Entwicklung von Methoden zur Lebensdauervorhersage der AEL, PEMEL & HTEL Elektrolyseure“, 1. Statuskonferenz H2Giga	J.-F. Drillet, N. Bogolowski & D. Kniep, F. Razmjooei, J. Schnabel, A. Leon, J. Scheffold, B. Oberschachtsiek	
22.06.2023	Videokonferenz	QT2.1 Transfermeeting: Testprotokolle	N. Bogolowski, J.F. Drillet	
29.08.2023	Konferenzbeitrag (oral)	“Hydrogen permeation and embrittlement of ferritic/martensitic SOEC/SOFC interconnect material“, Eurocorr 2023	D. Kniep, S. Schewe, M. Rudolphi, M. Galetz	
29.08.2023	Konferenzbeitrag (oral)	“Influence of Fe/Co/Cr-Modification on Raney-Nickel Activity and Stability as Oxygen Electrode Catalyst in Alkaline Water Electrolysis“, ICE 2023	N. Bogolowski, R. Korbus, J.-F. Drillet	
31.08.2023	Konferenzbeitrag (oral)	“Main Catalyst Degradation Mechanisms in AEL, PEMEL and HTEL Electrolyzers“, ICE 2023	N. Bogolowski, D. Kniep, R. Korbus, S. Mariappan, B. Sánchez-Batalla, M. Galetz, C. Weidlich, J.-F. Drillet	
18.09.2023	Konferenzbeitrag (oral)	“Hydrogen permeation and embrittlement of ferritic SOEC/SOFC interconnect materials“, International Hydrogen Conference: Understanding Hydrogen-Materials Interactions	D. Kniep, M. Rudolphi, M. Galetz, C. Mathias, J.-F. Drillet	https://dc.engconfintl.org/hydrogen/81
20.09.2023	Konferenzbeitrag (oral)	“Identification of degradation mechanisms & development of methods for lifetime prediction of AEL, PEMEL & HTEL water electrolyzers“, 2. Statuskonferenz H2Giga	N. Bogolowski, D. Kniep, B. Sanchez-Batala, M. Sakthivel, J. Schnabel, T. Nagel, D. Kreplin, J. Scheffold, A. Gusak, P. Pojan, F. Razmjooei, A. Leon, A.-S. Ansar, B. Oberschachtsiek, J.-F. Drillet	
11.10.2023	Konferenzbeitrag (oral)	“Evaluation of Degradation Processes in Alkaline and PEM Water Electrolyzers“, 244. ECS conference	B. Sánchez Batalla, N. Bogolowski, S. Mariappan, C. Weidlich, J.-F. Drillet	
14.03.2024	Videokonferenz	QT2.1 Transfermeeting: AEL-Technologie	D. Ullmer, N. Bogolowski, F. S. Razmjooei, S.-A. Ansar, J.-F. Drillet	
11.06.2024	Konferenzbeitrag (oral)	“Fuel-side degradation of interconnect candidate ferritic steels for SOEC/SOFC“, ACHEMA congress 2024	D. Kniep, M. Rudolphi, N. Bogolowski, J.-F. Drillet, M.C. Galetz	

Datum	Art der Veröffentlichung	Titel, Quelle/Zitat (Journal, Konferenz)	Autoren	Link
11.06.2024	Konferenzbeitrag (oral)	“Influence of Fe/Co/Cr-Modification on Raney-Nickel Activity and Stability as Oxygen Electrode Catalyst in Alkaline Water Electrolysis”, AICHEMA congress 2024	N. Bogolowski, R. Korbus, J.-F. Drillet	
09.10.2024	Konferenzbeitrag (oral)	“Activity and Stability of Iridium-Based Alloy Catalysts for PEM Electrolyzer”, ECS Prime 2024	S. Mariappan, J.-F. Drillet	
17.- 18.09.2024	Poster	“Main Critical Material Issues for Large-Scale Development of AWE, PEMWE and HTWE Electrolyzers” 3. Statuskonferenz H2Giga	N. Bogolowski, B. Sánchez Batalla, D. Kniep, M. Sakthivel, M. Rudolphi, J.-F. Drillet	
2024	Journal Beitrag	“Activity and Stability of Iridium-Based Alloy Catalysts for PEM Electrolyzer“, ECS Transaction	S. Mariappan, J.-F. Drillet	DOI 10.1149/11405.0107e cst
10.07.2025	Journal Beitrag	“Hydrogen permeation and embrittlement behavior of ferritic SOEC/SOFC interconnect candidates“, International Journal of Hydrogen Energy	Kniep, David; Schewe, Sven; Rudolphi, Mario; Galetz, Mathias C.	DOI: 10.1016/j.ijhydene.20 24.03.337
02.- 04.07.2025	Poster	“Increase in performance and stability of alkaline water electrolysis cell by using Ni-Fe anode catalyst“, 4. Statuskonferenz H2Giga	N. Bogolowski, M. Kiani Salavat, J.-F. Drillet	
02.- 04.07.2025	Poster	“A degradation study based on accelerated stress tests of a 0.67 kW PEM electrolyzer short stack (DEGRAD-EL3)“, 4. Statuskonferenz H2Giga	S. Mariappan, J.-F. Drillet	
02.- 04.07.2025	Poster	“Fuel-Side Degradation of Ferritic Interconnect Steels for SOEC Applications“, 4. Statuskonferenz H2Giga	D. Kniep, M. Rudolphi, N. Bogolowski, J.-F. Drillet, M.C. Galetz	
09.2025	Whitepaper	“Pathfinder electrodes: unlocking high-current-density alkaline electrolysis”	V. Trouche, H. Doan (Adele Hydrogen), N. Bogolowski, J.-F. Drillet (DFI)	https://dechema-dfi.de/DegradEL3/_/Adele_DFI_Hydrogen_Technology_Insight_1.pdf
2026	Journal Beitrag	“Exploring Alkaline Water Electrolyzer Degradation: AI-Driven Insights for Dynamic Operation“, in Vorbereitung	n.N. (DLR, ZBT, DFI)	
2026	Journal Beitrag	“Stability and Activity of Fe-modified Raney-Ni powders for alkaline water electrolysis“, in Vorbereitung	N. Bogolowski, M. Kiani, J.-F. Drillet	
2026	Journal Beitrag	“Evaluation of Activity and Stability of Iridium-Based Alloy Catalysts in 25cm ² PEM Electrolyzer“, in Vorbereitung	M. Sakthivel, J.F. Drillet	

6. Literaturverzeichnis

1. Tsotridis, G. & Pilenga, A.; "EU harmonised protocols for testing of low temperature water electrolyzers". Publications Office of the European Union, 2023. doi:10.2760/58880.
2. Malkow, T. & Pilenga, A.; "EU Harmonised Testing Protocols for High-Temperature Steam Electrolysis". Publications Office of the European Union, 2023. Doi:10.2760/31803
3. Malkow, T. & Pilenga, A.; "Determination of water electrolyser energy performance: specific energy consumption and energy efficiency". Publications Office of the European Union, 2023. doi:10.2760/349795.
4. Weiß, A.; Siebel, A.; Bernt, M.; Shen, T.; Tileli, V.; Gasteiger H.; "Impact of Intermittent Operation on Lifetime and Performance of a PEM Water Electrolyzer". J. Electrochem. Soc. 166, F487–F497 (2019).
5. Chandesis, M.; Médeau, V.; Guillet, N.; Chelghoum, S.; Thoby, D.; Fouda-Onana, F.; "Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density". Int. J. Hydrogen Energy 40, 1353–1366 (2015).
6. Siracusano, S.; Baglio, V.; Briguglio, N.; Brunaccini, G.; Di Blasi, A.; Stassi, A.; Ornelas, R.; Trifoni, E.; Antonucci, V.; Aricò, A.; "An electrochemical study of a PEM stack for water electrolysis". Int. J. Hydrogen Energy 37, 1939–1946 (2012).
7. Zwaschka, G.; Thiel, L. & Leskau, R.; "Temperature optimization of PEM water electrolyzers for minimum hydrogen prices". Int. J. Hydrogen Energy 138, 58–63 (2025).
8. Kuhnert, E.; Heidinger, M.; Sandu, D.; Hacker, V. & Bodner, M.; "Analysis of PEM Water Electrolyzer Failure Due to Induced Hydrogen Crossover in Catalyst-Coated PFSA Membranes". Membranes 13, 348 (2023).
9. Rakousky, C.; Reimer, U.; Wippermann, K.; Kuhri, S.; Carmo, M.; Lueke, W.; Stolten, D.; "Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Restraining degradation in the presence of fluctuating power". J. Power Sources 342, 38–47 (2017).
10. Wu, Z.; Tang, X.; Zhang, J.; Su, C.; Li, K.; Zhang, N.; Kong, Y.; Yang, Y.; "Mechanism of titanium ion transfer in proton exchange membrane water electrolyzer and its impact on performance degradation". Int. J. Hydrogen Energy 174, 151427 (2025).
11. Li, N.; Araya, S. S. & Kær, S. K.; "Investigating low and high load cycling tests as accelerated stress tests for proton exchange membrane water electrolysis". Electrochim. Acta 370, 137748 (2021).
12. Xu, B.; Ma, W.; Wu, W.; Wang, Y.; Yang, Y.; Li, J.; Zhu, X.; Liao, Q.; "Degradation prediction of PEM water electrolyzer under constant and start-stop loads based on CNN-LSTM". Energy and AI 18, 100420 (2024).
13. Kornherr, M.; Schramm, C.; Ernst, M. F.; Müller, M. & Gasteiger, H.; "A. Analysis of the Cause for the Performance Degradation of PEM Water Electrolyzers upon Intermittent Operation at Different Operating Conditions". J. Electrochem. Soc. 172, 124522 (2025).
14. Rajan, Z. S. H. S.; Binninger, T.; Kooyman, P. J.; Susac, D. & Mohamed, R.; "Organometallic chemical deposition of crystalline iridium oxide nanoparticles on antimony-doped tin oxide support with high-performance for the oxygen evolution reaction". Catal. Sci. Technol. 10, 3938–3948 (2020).
15. Bizzotto, F.; Quinson, J.; Zana, A.; Kirkensgaard, J.; Dworzak, A.; Oezaslan, M.; Arenz, M.; "Ir nanoparticles with ultrahigh dispersion as oxygen evolution reaction (OER) catalysts: Synthesis and activity benchmarking". Catal. Sci. Technol. 9, 6345–6356 (2019).
16. Sakthivel, M. & Drillet, J.-F.; "An extensive study about influence of the carbon support morphology on Pt activity and stability for oxygen reduction reaction". Appl. Catal. B 231, 62–72 (2018).
17. Zen, E.; "Validity of "vegard's law"". American Mineralogist 41, 523–524 (1956).
18. Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. & Smart, R. S. C.; "X-ray photoelectron spectroscopic chemical state Quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems". Surface and Interface Analysis 41, 324–332 (2009).
19. Biesinger, M.; Payne, B.; Grosvenor, A.; Lau, L.; Gerson, A.; "Smart Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni". Appl. Surf. Sci. 257, 2717–2730 (2011).
20. Minke, C.; Suermann, M.; Bensmann, B. & Hanke-Rauschenbach, R.; "Is iridium demand a potential bottleneck in the realization of large-scale PEM water electrolysis?". Int. J. Hydrogen Energy 46, 23581–23590 (2021).

21. Möckl, M. et al.; "Durability Testing of Low-Iridium PEM Water Electrolysis Membrane Electrode Assemblies". *J. Electrochem. Soc.* 169, 064505 (2022).
22. Tomić, A. Z.; Pivac, I. & Barbir, F.; "A review of testing procedures for proton exchange membrane electrolyzer degradation". *J. Power Sources* 557, 232569 (2023).
23. Voronova, A. et al.; "Systematic degradation analysis in renewable energy-powered proton exchange membrane water electrolysis". *Energy Environ. Sci.* 16, 5170–5184 (2023).
24. Liu, C. et al.; "Degradation Effects at the Porous Transport Layer/Catalyst Layer Interface in Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyzer". *J. Electrochem. Soc.* 170, 034508 (2023).
25. Kojima, H. et al.; "Influence of renewable energy power fluctuations on water electrolysis for green hydrogen production". *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 48 4572–4593 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.018> (2023).
26. Ferner, K. J. & Litster, S.; "Composite Anode for PEM Water Electrolyzers: Lowering Iridium Loadings and Reducing Material Costs with a Conductive Additive". *ACS Appl. Energy Mater.* 7, 8124–8135 (2024).
27. Liang, J. et al.; "Constructing Highly Porous Low Iridium Anode Catalysts Via Dealloying for Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers". *Advanced Materials* 37, 2409386 (2025).
28. Fahr, S.; Engel, F. K.; Rehfeldt, S.; Peschel, A. & Klein, H.; "Overview and evaluation of crossover phenomena and mitigation measures in proton exchange membrane (PEM) electrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 68 705–721 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.248> (2024).
29. Kimmel, B.; Morawietz, T.; Gazdzicki, P.; Gago, A. S. & Friedrich, K. A.; "Degradation mechanisms of a proton exchange membrane water electrolyzer stack operating at high current densities". *Electrochim. Acta* 542, (2025).
30. Brauns, J. & Turek, T.; "Experimental evaluation of dynamic operating concepts for alkaline water electrolyzers powered by renewable energy". *Electrochim. Acta* 404, 139715 (2022).
31. Kim, J. E. et al.; "Probing the (de)activation of Raney nickel–iron anodes during alkaline water electrolysis by accelerated deactivation testing". *Electrochem. commun.* 157, (2023).
32. Appelhaus, S. et al.; "Benchmarking performance: A round-robin testing for liquid alkaline electrolysis". *Int. J. Hydrogen Energy* 95, 1004–1010 (2024).
33. Zhou, Y. et al.; "NiFe-Based Electrocatalysts for Alkaline Oxygen Evolution: Challenges, Strategies, and Advances Toward Industrial-Scale Deployment". *Adv. Funct. Mater.* 34, 2410618 (2024).
34. Berner, E.; Wiberg, G. K. H. & Arenz, M.; "Investigation of NiFe alloy foams at high oxygen evolution reaction rates using a dry anode setup in alkaline environment". *J. Power Sources* 631, (2025).
35. Scholl, J. et al.; "Unraveling processes in an alkaline water electrolysis cell with reference electrodes and electrochemical impedance spectroscopy". *Int. J. Hydrogen Energy* 203, (2026).
36. Königshofer, B. et al.; "Development of test protocols for solid oxide electrolysis cells operated under accelerated degradation conditions." *J. Power Sources* 497, (2021).
37. Pan, Z. et al.; "On the delamination of air electrodes of solid oxide electrolysis cells: A mini-review. *Electrochemistry Communications*". *J. Elec Com* 137, 107267 (2022).
38. Königshofer, B. et al.; "Accelerated degradation for solid oxide electrolyzers: Analysis and prediction of performance for varying operating environments". *J. Power Sources* 523, 230982 (2022).
39. Brylewski, T. et al.; "Oxidation kinetics and electrical properties of oxide scales formed under exposure to air and Ar–H₂–H₂O atmospheres on the Crofer 22 H ferritic steel for high-temperature applications such as interconnects in solid oxide cell stacks". *Int. J. Hydrogen Energy* 94, 209–222 (2024).