



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2020

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 22 EWBG

Entwicklung von Lithium-Schwefel-Batterien auf Basis polymerummantelter Li_2S -Kathodenmaterialien und innovativer Silizium-Anoden

Laufzeit:

01.04.2017 – 30.09.2020

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH
Duisburg

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP)
Greifswald

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. [22 EWBG]

Thema

[Entwicklung von Membran-Elektroden-Einheiten für die alkalische Elektrolyse auf Basis ionenleitender poröser Keramikmembranen]

Berichtszeitraum

[01.04.2017 - 30.09.2020]

Forschungsvereinigung

[Umwelttechnik]

Forschungseinrichtung(en)

1. Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)
2. INP - Leibniz Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V (INP)

Gefördert durch:

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassung	2
2	Ausgangslage und Zielsetzung	3
3	Erzielte Forschungsergebnisse	5
AP1:	Entwicklung einer Anionen-leitenden Keramikmembran (Verantwortlich: ZBT)	5
AP1.1:	Auswahl und Optimierung der porösen Keramikmembran (ZBT).....	5
AP1.2:	Untersuchungen zur Funktionalität der Membran (ZBT, INP)	13
AP1.3	Einstellen der Membranleitfähigkeit durch Imprägnierung mit Ionomer (ZBT)	14
AP2:	Plasmagestütztes Ätzen von Polymeren (Verantwortlich: INP)	15
AP2.1:	Plasmaätzen der Polymer-/Katalysatoroberfläche (INP)	15
AP2.2:	Plasmaätzen der Polymer-/Keramikoberfläche (INP)	15
AP3:	Entwicklung des Syntheseverfahrens zur Herstellung von Katalysatorschichten für die Elektrolyse-MEA (Verantwortlich: INP)	18
AP3.1:	Abscheidung von Nickel als Katalysator mittels Magnetron Sputtern (INP)	18
AP3.2:	Abscheidung von binären und ternären Ni-basierenden Katalysatoren mittels Co-Sputtering (INP).....	19
AP3.3:	Synthese von Co-Oxid-Anoden für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) mittels MS (INP).....	25
AP3.4:	Charakterisierung der hergestellten Katalysatorschichten (INP/ZBT)	26
AP4:	Anpassung und Optimierung der Testzelle (Verantwortlich: ZBT).....	26
AP4.1:	Entwicklung eines angepassten Dichtungskonzeptes für bestehende Bipolarplatten (ZBT).....	27
AP4.2:	Auswahl geeigneter Stromverteiler (ZBT).....	28
AP4.3:	In-situ-Untersuchung der katalysatorbeschichteten Keramikmembran (ZBT)	28
AP4.4:	Untersuchung der CCM nach dem Betrieb (ZBT).....	29
4	Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen (ZBT/INP)	30
5	Verwendung der Zuwendung (ZBT / INP)	34
6	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der im Projekt erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU	35
7	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft (ZBT/INP)	36
7.1	Geplanter Ergebnistransfer während der Projektlaufzeit	36
7.2	Geplanter Ergebnistransfer nach Abschluss des Vorhabens	37
7.3	Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts in die Wirtschaft	38
8	Danksagung	39

1 Kurzfassung

Ziel des Forschungsvorhabens Cera-MEA ist der Einsatz von porösen und alkalibeständigen Keramikmembranen mit einer Stärke von weniger als 100 µm zur Entwicklung von neuartigen Membran-Elektroden-Einheiten (Membrane Electrode Assembly: MEA) für die Wasser-Elektrolyse. Der Katalysator sollte mittels PVD-Prozesses auf die keramischen Membranen aufgebracht werden. Die PVD-Beschichtung mit einem aktiven Katalysator sollte durch das Leibniz-Institut für Plasmaforschung (INP) in Greifswald in der Abteilung Plasma Process Technology erfolgen. Um eine ionische Leitfähigkeit der Keramikmembranen bei den anvisierten Betriebstemperaturen herzustellen, sollten die Poren dieser katalysatorbeschichteten Keramikmembran mit einem gelösten Anionen-leitenden Festelektrolyten gefüllt werden. Die so gefertigten Membran-Elektroden-Einheiten wurden in einer optimierten Testzelle in Betrieb genommen und auf ihre Leistungsfähigkeit und Lebensdauer getestet. Auf dieser Grundlage sollten Optimierungen des MEA-Aufbaus inklusive der Katalysatorzusammensetzung durchgeführt werden. Nach erfolgreichem Abschluss des Vorhabens sollte eine neuartige Membran-Elektroden-Einheit für die Alkalische Polymermembran-Wasserelektrolyse (AEM-WE) zur Verfügung stehen. Zu den Vorteilen gegenüber noch nicht kommerziell erhältlichen MEA mit Anionen-leitenden Membranen würden unter anderem eine erhöhte mechanische Stabilität sowie die bessere Anbindung des Katalysators an die Membran zählen.

Die Ziele des Vorhabens wurden teilweise erreicht.

2 Ausgangslage und Zielsetzung

Für die Herstellung von Wasserstoff mittels Elektrolysesystemen auf Basis von Polymerelektrolytmembranen werden vor allem Protonen-Austauscher-Membranen (Proton Exchange Membrane: PEM) eingesetzt. Hierbei sind große Kostenfaktoren die benötigten Edelmetallkatalysatoren, die notwendigen perfluorierten Polymere sowie die Stromverteiler aus Titan, die aus Gründen der Korrosionsstabilität verwendet werden müssen. Durch den Einsatz günstigerer Anionen-leitfähiger Membranen ließen sich, aufgrund eines anderen pH-Wertes im Vergleich zur PEM-Elektrolyse, Nickelwerkstoffe verwenden und so die Investitionskosten signifikant senken. Bisher ist aber insbesondere die Stabilität dieser Anionen-leitfähigen Polymermembranen nicht ausreichend, um großflächige Zellen realisieren zu können. Dies sollte im Rahmen dieses Forschungsprojektes durch die Verwendung einer keramischen Membran als Trägerstruktur verbessert werden. Die Poren der keramischen Membran sollten mit dem Anionen-leitfähigen Polymer gefüllt werden. Durch die Kombination beider Materialien – die keramische Struktur bietet ausreichend Stabilität und die Polymermembran sorgt für den Ionentransport – sollte eine geeignete Kompositmembran entwickelt werden. Zusätzlich bietet dieser Ansatz die Möglichkeit, den Katalysator mittels PVD-Abscheidungstechniken direkt auf der keramischen Membran abzuscheiden. Durch dieses kostengünstige Katalysatorherstellungsverfahren und den verringerten Einsatz von Anionen-leitfähigem Polymer sollte sich das Potenzial einer Senkung der Materialkosten für eine Membran von mindestens 15 % und für den Katalysator von mindestens 80 % im Gegensatz zu den aktuell verwendeten Membranen und dem Einsatz von Edelmetallkatalysatoren bieten.

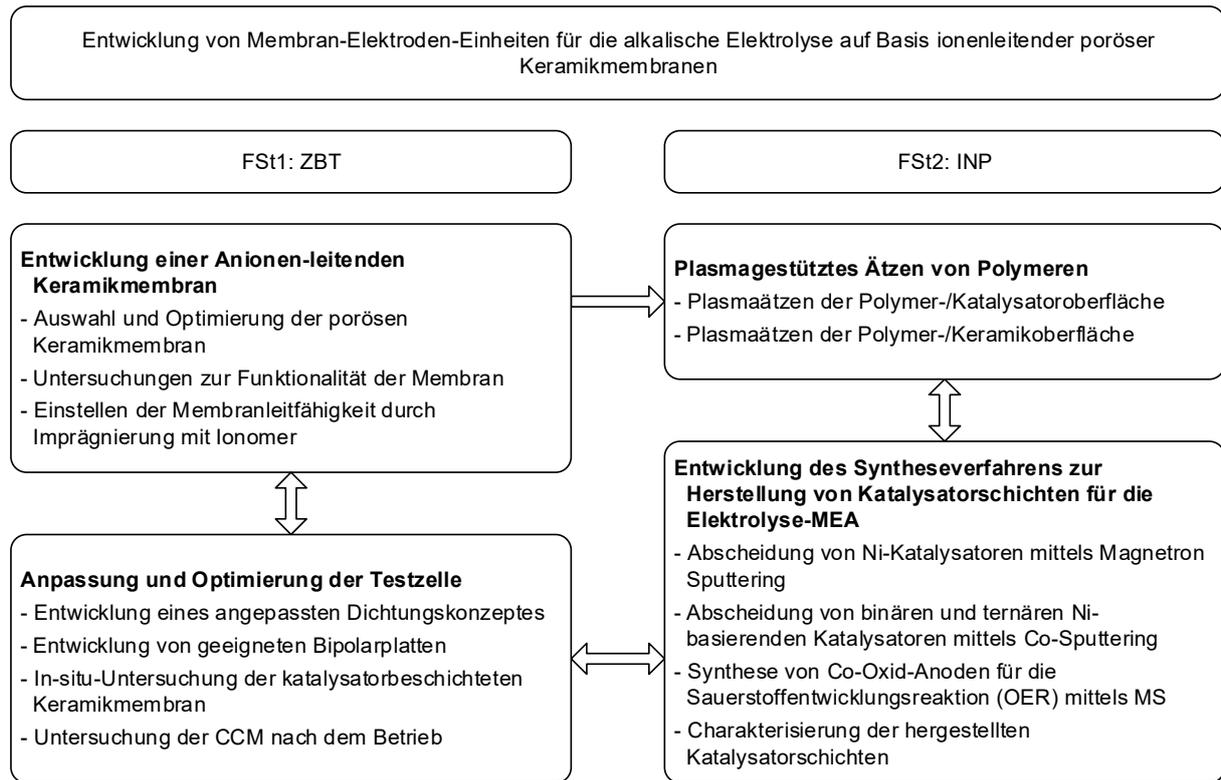
Die Gesamtziele des Vorhabens sind:

- Entwicklung neuartiger Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für die Wasser-Elektrolyse auf Basis poröser Keramikmembranen mit einer Stärke im zwei- bzw. niedrigen dreistelligen Mikrometerbereich.
- Erzeugung der Katalysatorschichten auf der Keramikmembran mittels Magnetron-Sputterprozess und Optimierung der Dreiphasengrenze durch einen Plasma-gestützten Ätzprozess.
- Herstellung der anionischen Leitfähigkeit der Keramikmembranen über die Füllung der Poren der Membran mit einem Anionen-leitenden Polymer als Festelektrolyt für einen Betriebstemperaturbereich bis 60 °C.
- Testung der MEA in einer optimierten Testzelle hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und Lebensdauer. Auf dieser Grundlage werden Optimierungen des MEA-Aufbaus, inklusive der Prozessentwicklung für die Optimierung der Katalysatorzusammensetzung und Nanostruktur durchgeführt.

Nach dem erfolgreichen Abschluss des Vorhabens soll ein Funktionsmuster dieser neuartigen MEA für den Einsatz in der AEM-WE zur Verfügung stehen, welche zahlreiche Vorteile gegenüber herkömmlichen MEA aufweist. Dazu zählen neben einer stark vereinfachten und kostenreduzierten Methode für die Herstellung auch eine reduzierte Katalysatorbeladung ohne Edelmetalleinsatz, eine bessere Handhabbarkeit der Einheit durch erhöhte mechanische

Stabilität, sowie eine verringerte Querdiffusionsrate des erzeugten Wasserstoffs. Diese Technologie bietet die Aussicht, aktive Zellflächen von bis zu 600 cm² zu erreichen und somit das Potenzial, zukünftig Leistungswerte im dreistelligen kW-Bereich zu realisieren.

Die Arbeiten werden in diesem Projekt durch das Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (Forschungsstelle 1) und dem Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie (Forschungsstelle 2) aufgeteilt. Die Zuordnung der Arbeiten und die Interaktionen sind in Abb. 1 dargestellt.



3 Erzielte Forschungsergebnisse

AP1: Entwicklung einer Anionen-leitenden Keramikmembran (Verantwortlich: ZBT)

Teilziel: Im AP1 sollte ein Herstellungsverfahren für neue Anionen-leitende Keramikmembranen entwickelt und optimiert werden, wobei die Membranen neben hoher Leitfähigkeit eine geringe Materialdicke bei gleichzeitig poröser Struktur und hoher mechanischer Stabilität aufweisen sollten. Dabei gilt es, Keramikmembranen mit einer geeigneten offenen Porosität zu selektieren und die Funktionalität der Membran vor und nach der Befüllung mit dem Ionomer mittels Permeationsmessungen und Leitfähigkeitsmessungen zu untersuchen und zu optimieren.

AP1.1: Auswahl und Optimierung der porösen Keramikmembran (ZBT)

Basierend auf den Erfahrungen aus dem IGF-Vorhaben 17033 N wurden dem ZBT vom Hersteller der keramischen Membranen aus Yttrium dotiertem Zirkonoxid (YSZ) zur Verfügung gestellt, welche hinsichtlich ihrer Porosität (Quecksiber- porosimetrie) und Permeabilität charakterisiert wurden.

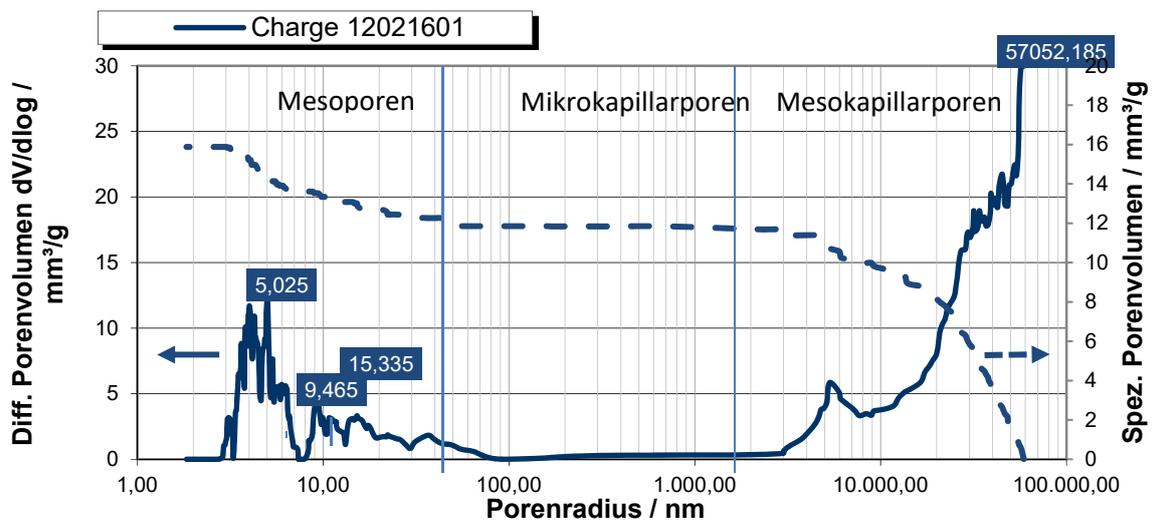


Abb. 2: Ergebnisse der Hg- Porosimetrie einer porösen YSZ-Membran der 1. Generation.

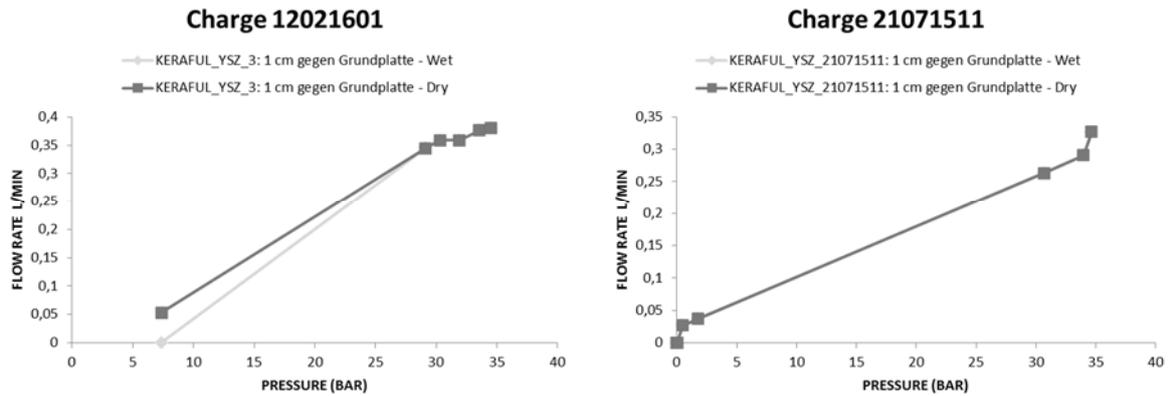


Abb. 3: Ergebnisse der Permeabilitätsmessung für die keramischen Membranen der 1. Generation.

Die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie (Abb. 2) zeigen das Vorhandensein von kleinen Mesoporen unterhalb von 10 nm. Es konnte nur ein vergleichbar geringer Anteil von Poren zwischen 10 und 100 nm beobachtet werden, welcher für eine Integration von polymerem Ionomermaterial die mindeste Porengröße zur Integration darstellt. Bei den restlichen beobachteten Poren handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um das Interpartikelvolumen zwischen den einzelnen Stückchen der für die Messung zerstörten Membran.

Ob die Membranen der 1. Generation überhaupt eine Permeabilität für eine Flüssigkeit besitzen, sollte mittels einer Bubble-Point-Messung an einem Porometer bestimmt werden (Abb. 3). Doch sowohl bei der Charge 12021601 als auch 21071511 konnte bis zu einem Druck von 35 bar des aufgespressten Stickstoffs kein ausreichend hoher Gasfluss, der auf eine Permeabilität hindeutet, durch die Membran beobachtet werden.

Begründet durch diese Ergebnisse, wurde vom Hersteller der keramischen Membranen eine 2. Generation an porösen Membranen gefertigt, wobei die Sinter Temperatur auf 1250 °C reduziert wurde, um ein größeres Volumen zwischen den einzelnen zusammensinternden Keramikpartikeln zurückzubehalten und eine permeable Membran zu erhalten. Diese Membranen der 2. Generation (Charge 29061701) wurden zunächst auf ihre mechanische Stabilität untersucht (Abb. 4).

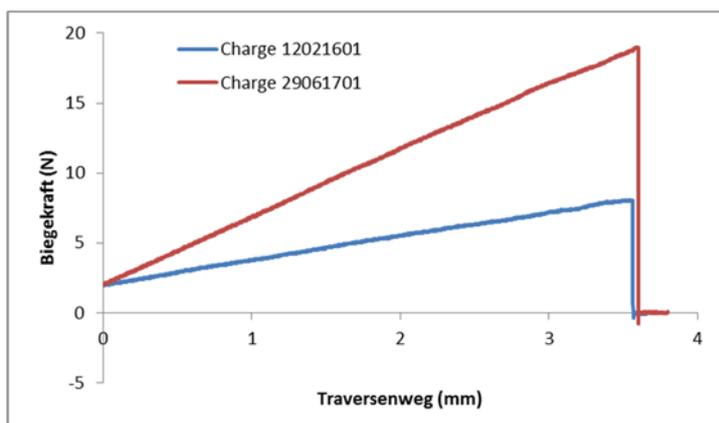


Abb. 4: Ergebnisse der Bruchversuche mit 28 mm Auflageabstand und 50 mm Tiefe der 1. und 2. Generation von porösen Membranen.

Hierbei zeigen beide Membranen eine Durchbiegung von 3,5 mm auf 28 mm Lagerungsabstand. Zusammen mit 8 bzw. 18 N Biegegraft beim Brechen, sind dies ausreichende Stabilitätswerte für den späteren Einsatz als Trägermaterial für das Ionomer in alkalischen Elektrolysezellen.

Die Abweichung bei der Stabilität wird insbesondere durch die unterschiedliche Dicke der Membranen hervorgerufen. Die Membran der Charge 29061701 ist 160-170 µm dick, während die Stärke der Membran der Charge 12021601 90 µm beträgt. Somit lässt sich ein Einfluss der veränderten Synthesebedingung nicht durch diese Bruchversuche charakterisieren.

Zur Bestimmung der Porosität wurden SEM-Aufnahmen der Querschnitte erstellt, welche in Abb. 5 dargestellt sind.

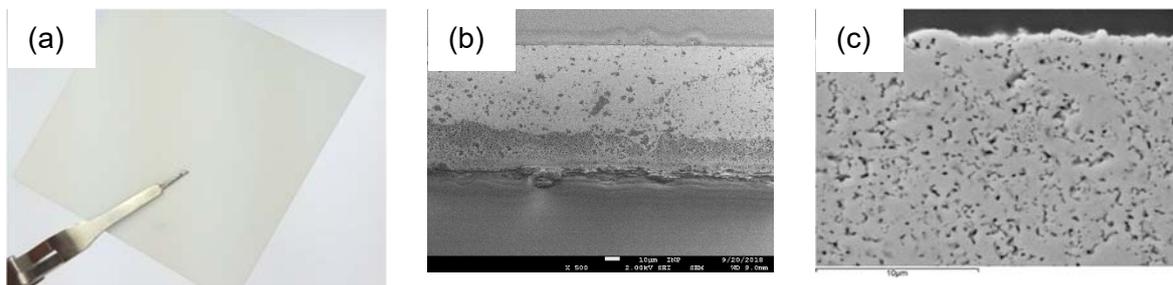


Abb. 5: (a) Foto und (b) und (c) SEM-Aufnahmen des Querschnitts einer partiell gesinterten keramische Membran der Charge 29061702 ohne Zusatz von Porenbildnern mit Heterogenität in der Porosität und einem großen Anteil an dichten Domänen mit geschlossenen Poren.

Diese Querschnitte zeigen kleine, meist nicht miteinander verbundene Poren, was auf eine größtenteils geschlossen und wenig durchgängige Porosität hindeutet. Dies erklärt auch, warum nur sehr geringere Permeationsraten und Porengrößen in der Hg-Porosimetrie zu beobachten sind (Abb. 7).

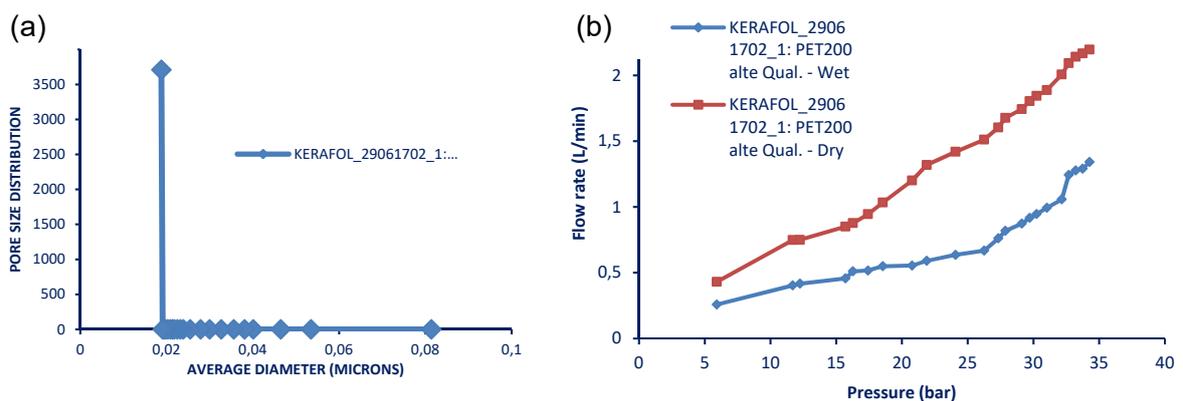


Abb. 6: Ergebnisse von porösen YSZ-Membranen gesintert bei 1250 °C der Charge 29061701 (a) der Hg-Porosimetrie und (b) der PMI- Permeabilitätsmessung.

Um dennoch die Porosität zu verbessern, wurde die Integration von Porenformern in den Herstellungsprozess der keramischen Tapes untersucht, um so größere Poren bilden zu können und insbesondere eine offenere Porenstruktur zu erreichen. Auch von diesen

Membranen wurden SEM-Aufnahmen an Querschnitten durchgeführt, welche in Abb. 7 dargestellt sind. In diesen Aufnahmen kann die Bildung von vereinzelt sehr großen Poren beobachtet werden, welche dann anscheinend wieder nur geringfügig miteinander verbunden sind. Dies dürfte durch eine Agglomeration des stärke-basierten Porenformers und die damit verbundene Bildung von CO₂-Gas-gefüllten Kavitäten während des Sinterprozesses hervorgerufen werden. Die durch dieses Verfahren hergestellten Membranen sind mechanisch robust und wären für die Integration in einen Elektrolyse-Stack geeignet.

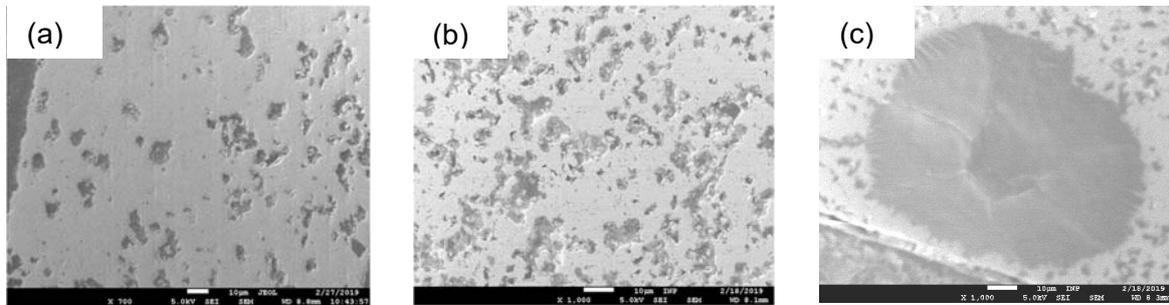


Abb. 7: SEM-Querschnitte der keramischen Membranen mit ca. (a) 10% (Charge 190122) und (b) 25% (Charge 180629) nominaler Porosität und (c) stellenweisen großen Poren in der Membran mit 25% nominaler Porosität.

Die von außen zugängliche Porosität wurde mittels Hg-Pososimetrie bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen unter Verwendung von Stärke als Porenbildner für die Herstellung von porös gesinterter Membranen mit 10 und 25 % nominaler Porosität sind in Abb. 8 dargestellt. Diese Porositätsanteile wurden durch den Anteil des beigefügten Porenbildners Reisstärke definiert.

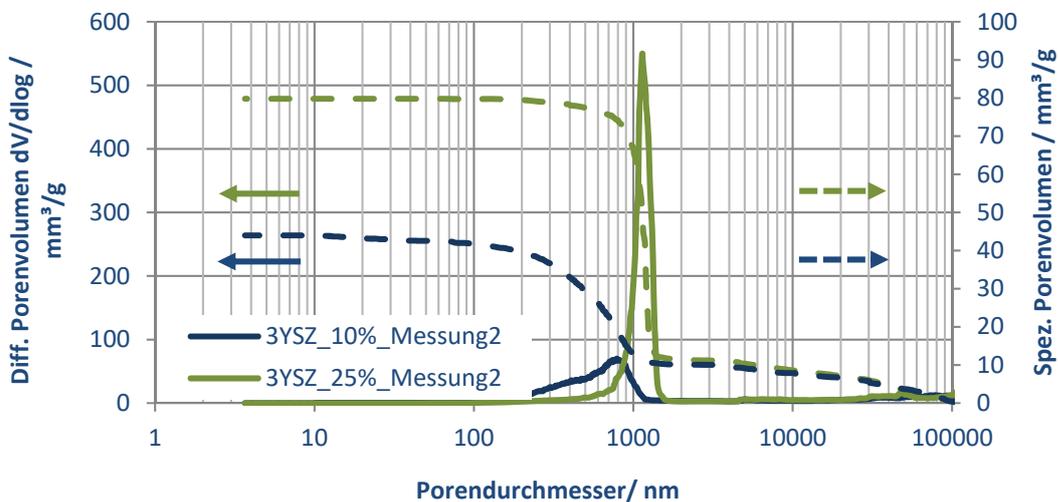


Abb. 8: Ergebnisse der Hg-Pososimetrie von mittels Porenbildner hergestellten porösen keramischen Membranen mit 10 % (Charge 190122) und 25 % (Charge 190122) nominaler Porosität.

Aus den Hg-Pososimetriemessungen geht hervor, dass die Probe mit einer nominalen Porosität von 10 % ein spez. Porenvolumen von ca. 43 mm³/g hat und die Membran mit 25 % Porenbildner eine Porosität von ca. 80 mm³/g erreicht. Das Maximum der vorhandenen Poren liegt bei Verwendung von 10 % Porenbildner bei ca. 850 nm und unter Einsatz von 25 % Stärke bei ca. 1150 nm. Diese Porengröße würde ausreichen, um Ionomer aufzunehmen und soweit die Porenstruktur durchgängig ist, könnte auch ein Ionentransport durch die Membran erreicht werden.

Zur Bestimmung der Durchgängigkeit wurden Permeationsversuche mittels N₂-Permeationsmessungen (PMI-Messung) durchgeführt, wobei Galwick-Öl als Permeationsmittel zusätzlich aufgebracht wurde. Aus der Differenz der Druckverläufe mit und ohne Öl kann bei einer ausreichenden Datenlage eine Porengrößenverteilung der Durchgängigen Poren errechnet werden. Die Ergebnisse der PMI-Messungen der Proben mit 10% und 25%iger Porosität sind in Abb. 9 und Abb. 10 dargestellt.

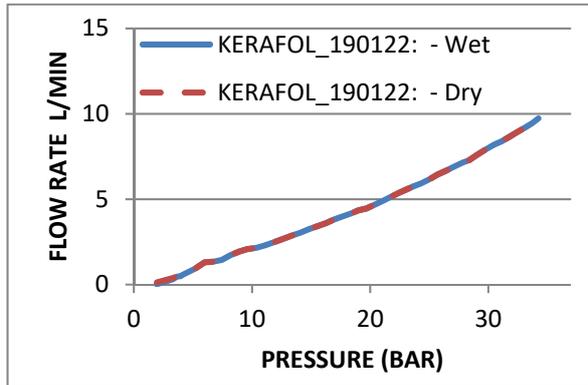


Abb. 9 Ergebnisse der PMI-Permeabilitätsmessung für die keramische Membran mit 10% Porosität (Charge 190122).

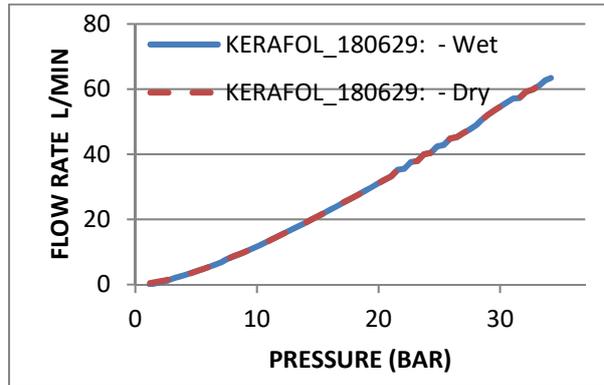


Abb. 10 Ergebnisse der PMI-Permeabilitätsmessung für die keramische Membran mit 25% Porosität (Charge 180629).

Beide Proben haben eine deutlich bessere Permeabilität als die bisher untersuchten Membranen der vorhergehenden Herstellungsverfahren. Die Membran mit 10% Porosität kann bis ca. 10 L/min Gas auf einer runden Fläche mit 1 cm Durchmesser durchlassen, während die 25% poröse Membran sogar bis zu 65 L/min N₂ bei 34 bar auf der gleichen Fläche durchlässt.

Bereits bei niedrigen Drücken wird das Galwick-Öl, mit welchem die Membranen nach dem ersten Permeabilitätstest benetzt wurden, vollständig durch die Membran gedrückt. Dies ist daran ersichtlich, dass sich die Verläufe der „Wet“ Versuchsergebnisse sehr schnell denen unter „Dry“-Bedingungen angleichen. Bei den vorhergehenden Chargen konnten zum Teil maximal 0,4 L/min an Gas durch die Membranen bei 34 bar N₂-Druck gepresst werden.

Aus der Hysterese von „Wet“ und „Dry“-Kurvenverläufen lässt sich die Porengrößenverteilung berechnen, welche in Abb. 11 aufgeführt ist.

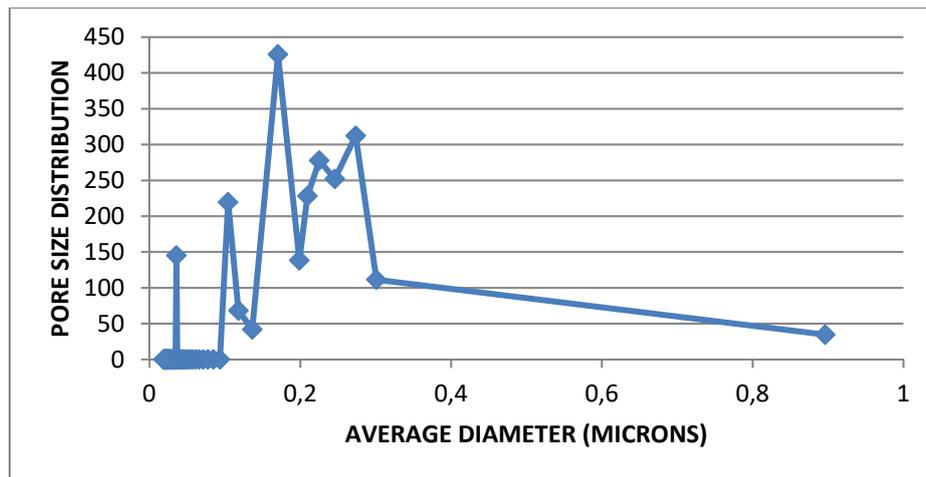


Abb. 11: Ergebnisse der Porengrößenverteilung errechnet aus der Differenz der N₂-Permeationsversuche (PMI-Messung) mit und ohne Öl für die keramische Membran mit 25% nominaler Porosität (Charge 180629).

Aus diesen Daten lässt sich schließen, dass hauptsächlich durchgängige Poren mit einem Radius von 0,1 bis 0,3 μm vorhanden sind. In der Hg-Porosimetrie wurden dagegen hauptsächlich Poren mit einem Durchmesser von 1 μm detektiert, die jedoch nur an der Oberfläche der Membran liegen können und nicht über den gesamten Querschnitt verteilt vorliegen müssen. Somit lässt sich sagen, dass zwar ausreichend große Poren vorhanden sind, aber nur kleinere Kanäle wirklich für Permeation durchgängig sind.

Da davon auszugehen ist, dass sich bei der bestimmten Porengröße von durchgängigen Kanälen keine durchgängige Verbindung mit polymeren Materialien durch die keramische Membran erreichen lässt, soll durch die Verwendung alternativer Porenbildner bzw. einer erhöhten Menge an Stärke als Porenbildner die Durchgängigkeit durch die keramische Membran verbessert werden. Hierfür wurde vom Hersteller der keramischen Membranen (i) Reisstärke und (ii) PMMA-Kugeln in den grünen YSZ-Tapes eingesetzt, um eine Porosität von 10 bis 35% zu erzeugen (Tabelle 1). Je nach eingesetztem Porenbildner musste die Stabilität der ungebrannten Grünkörper optimiert werden, um stabile poröse keramische YSZ-Membranen zu erzeugen. Da die mechanische Stabilität mit steigender Porosität abnimmt, musste in der Synthese ein geeigneter Kompromiss zwischen Stabilität und erforderlicher Porosität erarbeitet werden. Limitierender Faktor für die Herstellung von porösen Membranen ist zudem, eine ausreichende Tortuosität gewährleisten zu können.

Tabelle 1: BatchIDs von untersuchten keramischen Folien mit nominaler Porosität und verwendeten Porenbildnern.

BatchID	nominale Porosität [%]	Porenbildner
190122	10	Reisstärke
180629	25	Reisstärke
36-190322	25	Reisstärke

37-190507	30	PMMA, 5 μm
44-190507	35	PMMA, 10 μm
46-190604	20	Reisstärke

Die offene Porosität der gesinterten Membranen wurde mit Quecksilberporosimetrie untersucht und ist zusammen mit den Ergebnissen der zuvor hergestellten Membranen in Abb. 12 dargestellt.

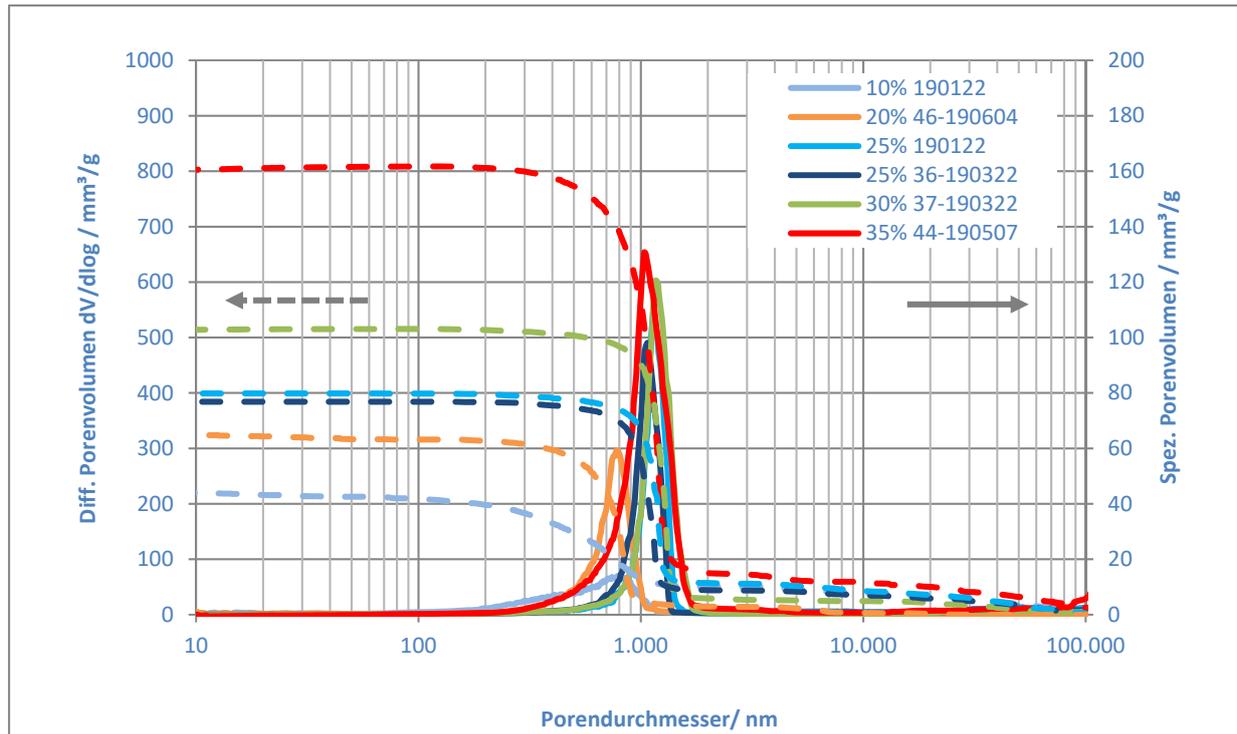


Abb. 12: Mittels Hg-Porosimetrie ermittelte Porenvolumenverteilung für poröse YSZ-Membranen.

Die Probe 44-190507 mit einem Porenformeranteil von 35 % zeigte in diesen Untersuchungen mit einem spezifischen Porenvolumen von ca. 160 mm^3/g die höchste Porosität. Hierbei kamen PMMA-Kugeln mit einem Durchmesser von 10 μm als Porenbildner zum Einsatz, welche zusätzlich zu einer guten Vernetzung der Poren geführt haben könnten. Unter Verwendung von 5 μm dicken PMMA Kugeln mit einem Anteil von 30 % in der Rohmasse der Membran konnten 103 mm^3/g erreicht werden. Unter Verwendung von 25 % Reisstärke als Porenbildner konnte in den beiden Membranen 190122 und 36-190322 ca 400 mm^3/g erreicht werden. Proportional weniger Porenvolumen konnte unter Verwendung von 20 % Reisstärke mit einem Volumen von ca. 63 mm^3/g beobachtet werden. Den geringsten Wert an zugänglichem spezifischen Porenvolumen bietet die Probe mit 10 % Reisstärke als Porenbildner. In allen Hg-Porosimetriemessungen dieser Membranen konnte ein Maximum der Porengrößenverteilung bei einem Porendurchmesser von 1 μm beobachtet werden, was für eine Füllung mit Polymer ausreichend sein könnte.

Um weitere Aufschlüsse über die Porenstruktur zu erhalten, wurden vom INP die Mikrostruktur und Porosität mittels SEM an polierten Querschnitten der Membranen untersucht. Anhand der

Querschnittsaufnahmen der Membranen, für deren Synthese Reisstärke als Porenbildner eingesetzt wurde (Abb. 13 und Abb. 14), ist zusätzlich zur offenen Porosität auch ein großer Anteil von geschlossenen, unregelmäßigen Poren ersichtlich. Für höhere nominale Porositätsanteile wurden PMMA-Porenformer eingesetzt, Abb. 15. Im Vergleich zu den Querschnittsaufnahmen in Abb. 13 und Abb. 14 werden weitestgehend offene Poren beobachtet. Unter der Verwendung von Reisstärke als Porenformer konnte keine höhere Porosität als 25% erzielt werden, da die hergestellte Grünfolie zu spröde war. Die Tendenz der Porengrößen lässt sich auch durch die Beschaffenheit der Porenbildner begründen: Während die PMMA-Kugeln mit einer engen Durchmesser-Verteilung hergestellt wurden, ist die Partikelgröße der Reisstärke natürlich begründet und durch Agglomerate und weitere Effekte beeinflusst. So werden vernetzte Poren weniger leicht gebildet und es kommt eher zu ungleichmäßigen unterschiedlich gut verbundenen Porensystemen. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde PMMA als der am besten geeignete Porenformer ausgewählt.

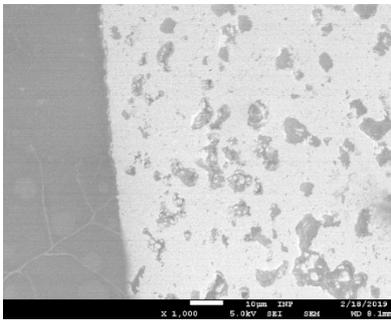


Abb. 13: SEM-Aufnahme nach mechanischem Polieren der Membran mit 10% Porosität und Reisstärke als Porenbildner (Charge 190122).

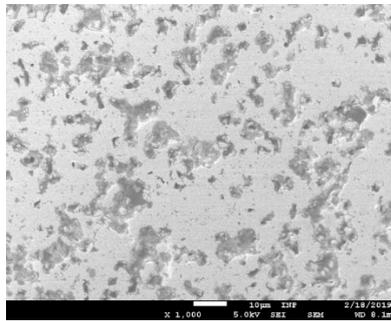


Abb. 14: SEM-Aufnahme nach mechanischem Polieren der Membran mit 25% Porosität und Reisstärke als Porenbildner (Charge 180629).

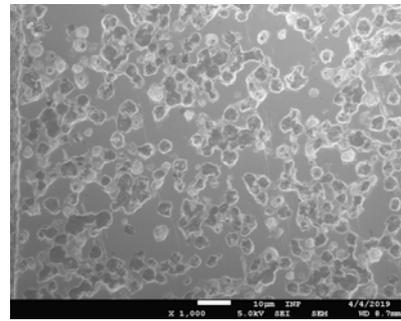


Abb. 15: SEM-Aufnahme des polierten Querschnitts für 37-190507 (PMMA, nominaler Porenanteil 30%).

Die keramischen Membranen werden vom Hersteller in einem industriellen Tape-Casting-Verfahren in großen Produktionsvolumina bei hohen Sintertemperaturen hergestellt. Demzufolge sind Verunreinigungen durch das Sintersubstrat und Zusätze bei der Herstellung des Tapes wahrscheinlich. Zur Untersuchung der Oberflächens Zusammensetzung der keramischen Membranen und des Reinheitsgrades wurden vor und nach der Reinigung mit Di-H₂O und wässriger NaOH Mikroskopie-Aufnahmen der Oberfläche (Abb. 16) und XPS-Untersuchungen durchgeführt (Abb. 17).



Abb. 16: Mikroskopieaufnahmen der keramischen Membran (a) vor und (b) nach der Reinigungsprozedur in DI H₂O in einem Ultraschallbad.

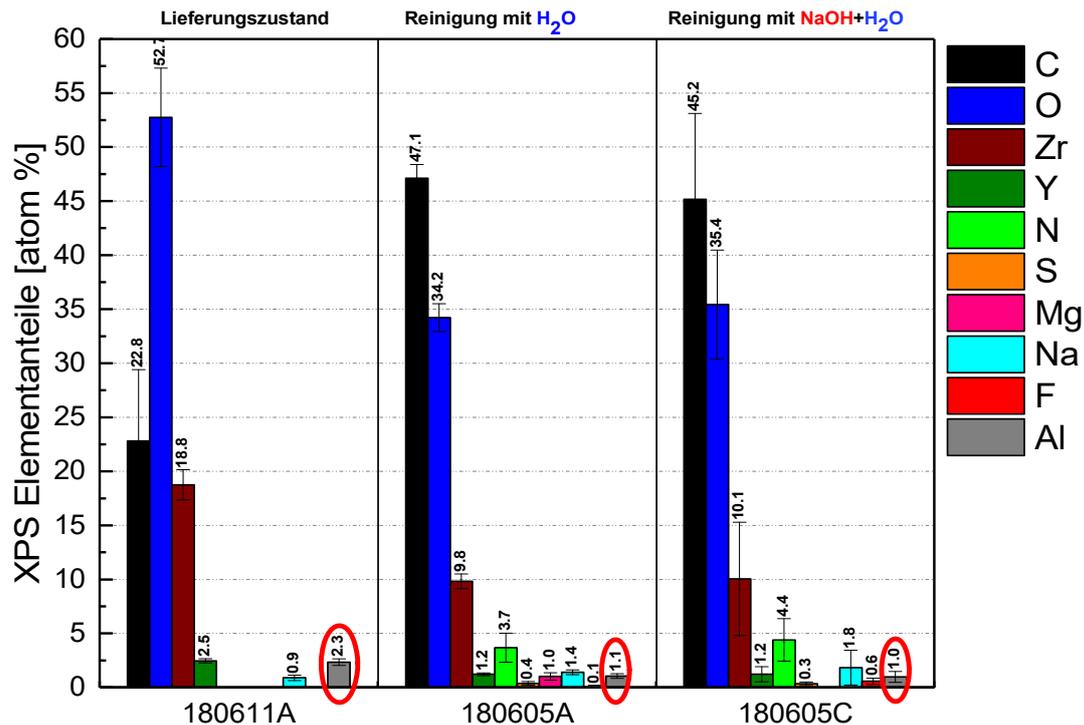


Abb. 17: Ermittelte elementare Zusammensetzung der Oberfläche vor und nach der Ultraschallbad-Reinigungsprozedur in DI H₂O bzw. wässriger NaOH-Lösung.

In den mikroskopischen Aufnahmen sind Verunreinigungen der Oberfläche mit dunkelerscheinenden Domänen in den Tälern der rauen Oberflächenstruktur auszumachen. Die Membranen enthalten nach der industriellen Produktion neben Natrium- auch einen signifikanten Gehalt an Aluminium-Verunreinigungen. Diese stammen mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dem Sintersubstrat bzw. dem Sinterofen. Nach der Reinigungsprozedur konnte der Aluminiumgehalt zwar nicht eliminiert, aber zumindest verringert werden, wobei auch eine basische Reinigungslösung keinen Unterschied in Bezug auf den Al-Gehalt im Vergleich zu neutralem DI H₂O zeigte. Insbesondere ist die Entfernung dieser Rückstände notwendig, um eine gute Anbindung zwischen der keramischen Membran und der PVD-Katalysatorschicht im weiteren Verlauf des Projektes zu erreichen.

Nachfolgend soll nun die Imprägnierung dieser Membranen mit dem Ionomer erfolgen und dafür entsprechende Dip-Coating Spray-Coating-Versuche in AP1.3 durchgeführt werden. Zusätzlich wird als Alternative zum Ionomer der Einsatz einer Hydroxid-Lösung in der Membran evaluiert. Im Elektrolyse-Prozess wird die Hydroxid-Lösung in der Membran durch osmotische Kräfte immobilisiert. Sie besitzt durch ihre geringere Molekülgröße gegenüber dem Ionomer den Vorteil einer vollständigeren Füllung von insbesondere kleinen Poren.

AP1.2: Untersuchungen zur Funktionalität der Membran (ZBT, INP)

Durch bildgebende Verfahren (REM und Mikroskopie) wurde am INP bereits untersucht in wieweit sich die hergestellten keramischen Membranen für die Einbindung des polymeren Elektrolyten eignen können. Am ZBT wurde Messungen zur Permeationsfähigkeit und Hg-Porosimetrie durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Charakterisierungsmethoden wurde bereits in AP 1.1 ausführlich diskutiert.

AP1.3 Einstellen der Membranleitfähigkeit durch Imprägnierung mit Ionomer (ZBT)

Für die Imprägnierung der keramischen Membranen wurde von der Firma FumaTech das alkalische Ionomer-Material FAA3 beschafft und hierfür geeignete Dip-Coating-Parameter bestimmt. Zusätzlich steht das experimentelle FAA2 Material in Dimethylacetamid-Lösung zur Verfügung. Das FAA3-Ionomer lässt sich, gelöst in Ethanol oder Methanol, mit einer Dip-Coating Herausziehgeschwindigkeit von 0,2 – 0,5 mm/min optimal auftragen. Das FAA2-Ionomer kann dagegen nur bei 0,2 mm/min aufgetragen werden, um eine sinnvolle Schichtdicke zu erreichen. Die Ionenleitfähigkeit der aufgetragenen Schichten konnte bereits in einem vorherigen Projekt am ZBT unter Verwendung von Si-Trägern bestimmt werden. Hierbei hat sich insbesondere das FAA2-Ionomer durch gute Ionenleitfähigkeiten ausgezeichnet.

Die ersten keramischen Membranen der 2. Generation (Charge 29061701) wurden mit beiden Ionomer-Arten beschichtet und für Ätzversuche und REM-Charakterisierung ans INP weitergeleitet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind unter AP2.1 aufgeführt.

Zur Imprägnierung der keramischen Membranen wurde eine Ionomerlösung aus alkalischem Ionomer von der Firma FumaTech eingesetzt und mittels Dip-Coating auf die erste Generation der keramischen Membranen aufgebracht.

Tabelle 2: Ergebnisse der Dip-Coating Versuche bei RT, p = -300 mbar und Ionomer der Firma Fumatech.

Lösungsmittel	Dip-Coating Konzentration [wt.%]	Dip- Coating Geschw. [mm/min]	Dicke [µm]
FAA3 membrane	-	-	50
Ethanol	FAA3: 5	0.2	0.12 ± 0.07
n-Propanol	FAA3: 5	0.2	4.1 ± 1.8
DMAc	FAA2: 10	0.1	0.2

Für die Einstellung einer ionischen Leitfähigkeit in den keramischen Membranen sollten diese mit Anionen-leitfähigen Ionomer-Suspensionen imprägniert werden. Die Porenfüllung der 46-190604 Charge (20% Porosität und Reisstärke als Porenformer) mit dem Ionomer mittels Dip-Coating bzw. Spray-Coating erwies sich als eine Herausforderung. Mit großer Wahrscheinlichkeit limitiert die geringe Porengröße die Diffusion des Polymers. Um den Imprägnierungsprozess zu verbessern, wurde versucht, die Ionomer-Dispersion mit Unterdruck in die Membranen einzubringen. Von diesen imprägnierten Membranen wurden anschließend REM-Aufnahmen erstellt. Hierbei konnten nur Spuren des Ionomers in den Poren identifiziert werden, was nahelegt, dass auch dieses Verfahren nur unzureichend anwendbar ist. Bei einer unvollständigen Füllung der Poren ist es vermutlich zu einem Gas-Kurzschlussstrom während der Imprägnierung gekommen, weswegen die Poren wieder vom Ionomer leer gesaugt wurden. Zur Untersuchung der Anionen-Leitfähigkeit der porösen Membranen wurde 35%ige KOH-Lösung in die Poren eingebracht, was auf Grund der niedrigeren Viskosität der Lösung im Vergleich zur Ionomer-Suspension in Bezug auf vollständige Füllung der Porosität erheblich erfolgreicher war (siehe AP 4.4).

AP2: Plasmagestütztes Ätzen von Polymeren (Verantwortlich: INP)

Teilziel: Ziel des zweiten Arbeitspakets ist die Entwicklung eines für die Entfernung des überschüssigen Polymers von der Oberfläche der Keramikmembran bzw. der Elektrode geeigneten Plasma-gestützten Ätzprozesses.

AP2.1: Plasmaätzen der Polymer-/Katalysatoroberfläche (INP)

Als einer der Beiden Lösungsansätze für die Reihenfolge der Ionomerbeschichtung und PVD-Katalysatorabscheidung sollte zunächst untersucht werden, wie sich das Ionomer teilweise mittels Plasmaätzen wieder entfernen lässt. So soll die Oberfläche der katalysatorbeschichteten keramischen Membran wieder frei gelegt werden um die verfügbaren katalytischen Plätze durch oberflächliche Entfernung des Polymers wieder freizulegen und die Ausbildung einer Dreiphasengrenze sowie Realisierung einer guten elektronischen Leitfähigkeit in der Katalysatorschicht zu ermöglichen.

Im Rahmen des Projektes wurde das Plasmaätzen der Polymermembran auf der Keramikmembran in AP2.2 untersucht. Da nach PVD-Abscheidung des Katalysators die Poren der keramischen Membran weiter verkleinert werden, wurde der Ansatz dieses Arbeitspakets zunächst nicht verfolgt, um Polymer überhaupt in die keramische Membran einbringen zu können. Da in weiteren Versuchen bestätigt werden konnte, dass die AEM-Membranmaterialien eine Behandlung unter Vakuum mit PVD-Beschichtung aushalten, wird eine nachträgliche Katalysatorbeschichtung nach dem Ätzen der Oberfläche möglich.

AP2.2: Plasmaätzen der Polymer-/Keramikoberfläche (INP)

Im zweiten Lösungsansatz sollte das Anionen-leitende Ionomer vor der Katalysatorbeschichtung von der im Vorfeld mit dem Ionomer imprägnierten porösen keramischen Oberfläche entfernt werden. Die quantitative Entfernung des Polymers wird anhand von optischer Mikroskopie und Mikrofokus-XPS-Messungen charakterisiert und sichergestellt.

Ziel dieser Arbeiten ist die Erzeugung einer reinen keramischen Oberfläche, auf der die Katalysatoren abgeschieden werden und so eine stabile Katalysator/Membran-Grenzfläche entsteht. Die Plasmaprozessparameter werden dahingehend optimiert, dass zum einen eine möglichst hohe Ätzrate gewährleistet wird, zum anderen aber auch das Ionomer in der Porosität der Membran durch den Energieeintrag des Prozesses nicht beschädigt wird, um die ionische Leitfähigkeit der Membran zu erhalten.

Zunächst wurde untersucht, ob Ionomer-beschichtete Proben für einen Hochvakuum-Prozess geeignet sind. Es ist z. B. möglich, dass das Ionomer sich bei niedrigeren Drücken zersetzt bzw. signifikant ausgasst, so dass der Prozess nicht durchgeführt werden kann. Beim Vergleich der Druckverläufe im Reaktor mit und ohne die Bestückung mit einem Ionomer-beschichteten Si-Wafer in Abb. 18 ist ein Ausgasen der Probe zwar zu beobachten, dieses ist aber eher geringfügig und beeinträchtigt den Plasma-Prozess nicht nachteilig.

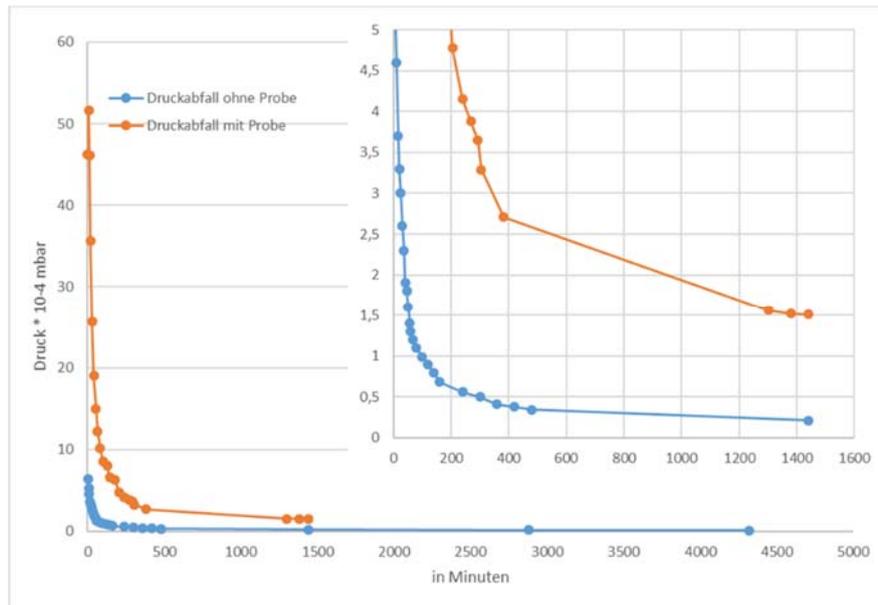


Abb. 18: Druckverlauf im Reaktor während des Abpumpens mit und ohne Polymer-beschichtete Probe.

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurde eine Anzahl von Ionomer-beschichteten Silizium-Wafern mittels Plasmaverfahren im Prozessgas (i) Ar und (ii) Ar/O₂ (1:2) behandelt. Dabei wurde zunächst eine R-Leistung von 300 W angewandt und die Prozesszeit variiert (1-10min). In Mikroskopie-Aufnahmen war ersichtlich, dass unter diesen Prozessparametern vergleichsweise harsche Ätzbedingungen erzeugt werden, die eine gute Prozesskontrolle erschweren und zum anderen bereits nach kurzer Ätzzeit eine Schädigung des Silizium-Substrates zur Folge haben, Abb. 19.



Abb. 19: Plasma-Ätzen von Ionomer auf Silizium Wafer. Optische Mikroskopieaufnahmen von (a) unbehandelt, (b) O₂:Ar, 300W, 1 min und (c) Ar, 300W, 1min

Die Ätzkante auf maskierten beschichteten Silizium-Proben und somit der Fortschritt des Ätzprozesses kann sehr erfolgreich anhand von konfokaler Mikroskopie nachverfolgt werden, Abb. 20. In nächsten Arbeiten wird der Ätzprozess bei niedrigeren Leistungen durchgeführt, um den Einfluss auf das Substrat zu minimieren und eine bessere Kontrolle zu erzielen. Des Weiteren wird der Prozess auf die Ionomer-impregnierten Proben angewandt und durch eine Kombination von konfokaler Mikroskopie und SEM (Draufsicht) untersucht.

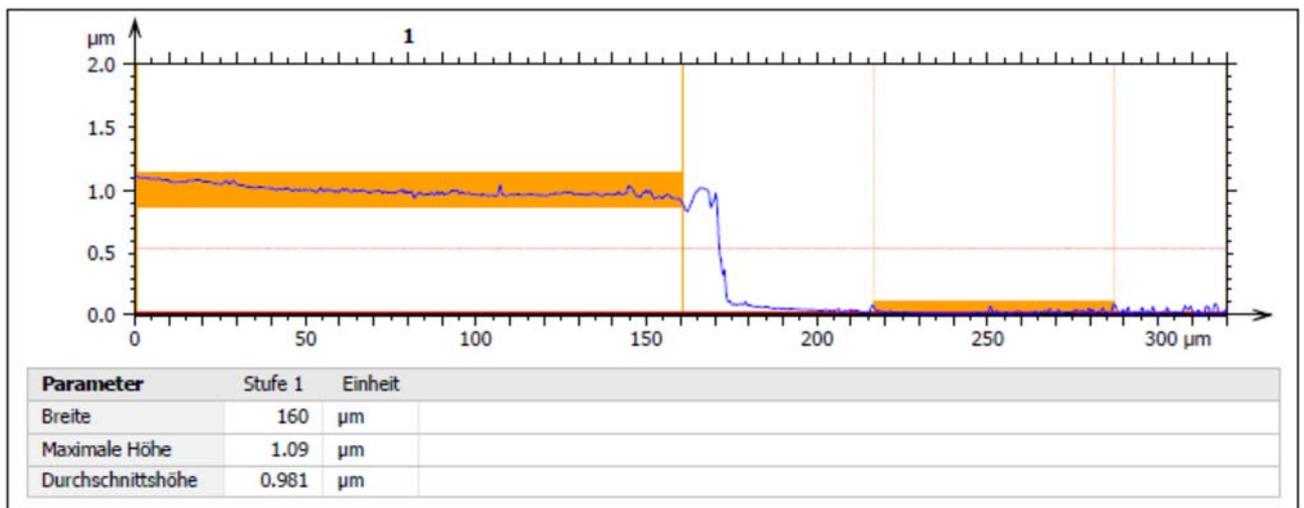
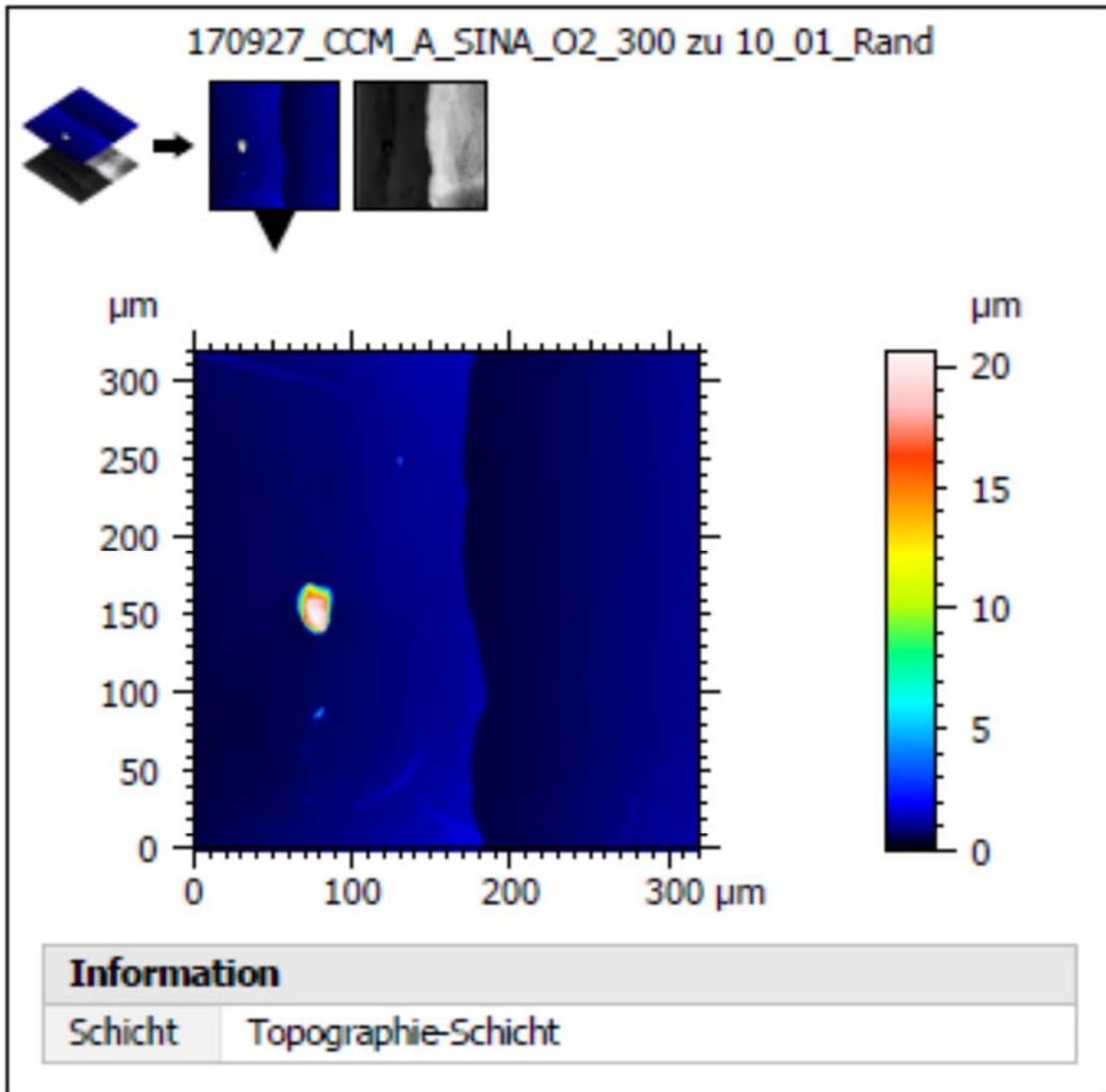


Abb. 20: Monitoring des Ätzprozesses an maskierten Ionomer-beschichteten Silizium-Wafern mittels konfokaler Mikroskopie.

Im nächsten Schritt wurden die porösen keramischen Substrate der 1. Generation am ZBT mit einer Na_2CO_3 -FAA3 / MeOH / FumaTech Ionomer bzw FAA2 / DMAc / Fumatech Ionomer-Lösungen in AP1.3 imprägniert und dem INP für Ätzversuche zur Verfügung gestellt. Für die Durchführung der Ätzversuche wurden die auf der Basis der Ionomerbeschichteten Si-Wafer erarbeiteten Prozessparameter angewandt. Folgende Parameter wurden eingesetzt: Arbeitsgase (i) Ar:O₂ (1:5) und (ii) Ar, Druck: 5 Pa, RF-Leistungen: 100-300 W, Prozesszeit: 1 min. Die Ergebnisse dieser Ätzversuche wurden mittels Konfokalmikroskop untersucht und sind beispielhaft in Abb. 21 gezeigt. Hierbei wurde ein Ar:O₂-Plasma im niedrigen Leistungsbereich verwendet.

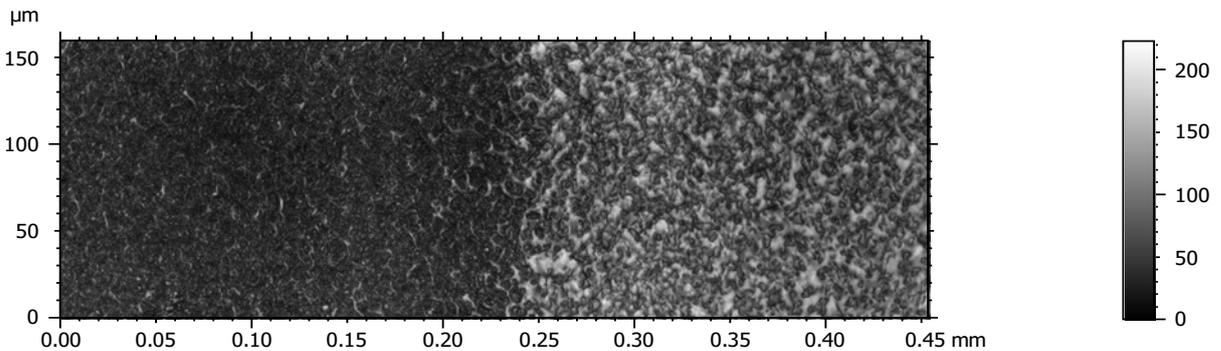


Abb. 21: Im linken Bereich ist die Plasmageätzte Oberfläche der porösen Membran der 1. Generation und im rechten Bereich die ursprüngliche Oberfläche nach der Imprägnierung abgebildet.

In dieser Aufnahme der Oberfläche wird der Unterschied des geätzten und nicht geätzten Bereichs deutlich. Durch die poröse Oberfläche bildet sich im Dip-Coating jedoch auch keine plane Oberfläche so dass Reste des Ionomers zurückbleiben. Für die Begutachtung des Ätzergebnisses ist dies zwar eine Herausforderung aber für die anschließende Abscheidung des Katalysators nicht nachteilig.

AP3: Entwicklung des Syntheseverfahrens zur Herstellung von Katalysatorschichten für die Elektrolyse-MEA (Verantwortlich: INP)

Teilziel: Mittels Magnetron-Sputtern soll die poröse Membran mit nanopartikularen Nickel- und Cobalt-basierten Katalysatorschichten beschichtet werden.

AP3.1: Abscheidung von Nickel als Katalysator mittels Magnetron Sputtern (INP)

In diesem Arbeitspaket soll Nickel als Katalysator auf beiden Seiten der Membran mittels Magnetron-Sputtern (MS) abgeschieden werden. Auf diese Weise soll sowohl eine Elektrode für die HER als auch eine Elektrode für die OER auf der Keramikmembran erzeugt werden. Dabei wird der Fokus auf die Optimierung folgender Elektrodeneigenschaften und damit verbundener elektrokatalytischer Aktivität gelegt: (i) Porosität, (ii) spezifische Oberfläche, (iii) Schichtdicke und (iv) Stabilität der Anbindung auf der Membranoberfläche. Nickel-Elektroden werden mittels dc-MS in einem Argon-Plasma abgeschieden und die Prozessparameter Leistung, Druck, Sputterwinkel und Target-Proben-Abstand variiert.

Die Elektroden wurden zunächst auf nicht-beschichteten dichten und porösen Membranen entwickelt. Dazu wurden unter Verwendung eines speziell konstruierten höhenverstellbaren und rotierenden Probenhalters alternierende Nanometer-Schichten von Al und Ni mittels

Sputterns der metallischen Targets abgeschieden. Der DC-Magnetron-Sputterprozess wurde bei einem Arbeitsdruck von 1 Pa mit einer Leistung von 100 W für die Abscheidung beider Metalle durchgeführt. Die resultierenden Nanometer-Schichten weisen eine hohe Kristallinität auf, mit durchschnittlichen Kristallitgrößen von 20 nm (Al) und 13 nm (Ni), Abb. 22.

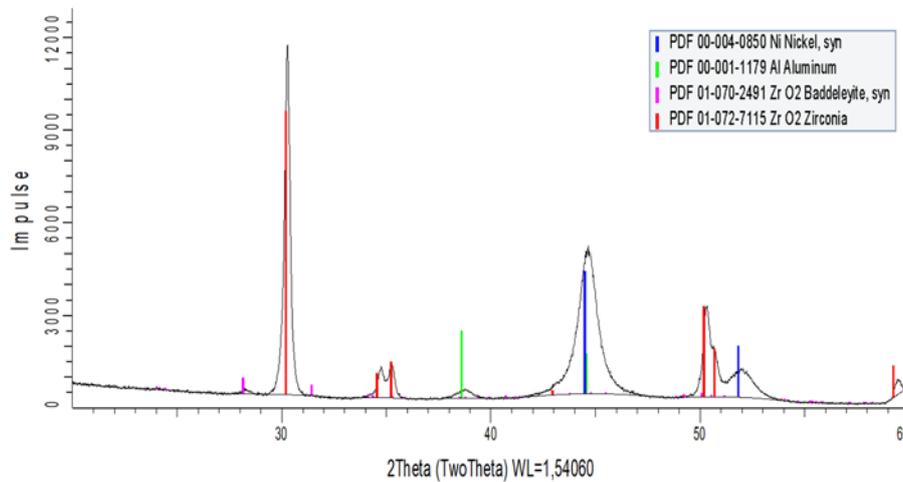


Abb. 22: XRD an magnetrongesputterten Al/Ni-Nanolayers auf YSZ-Membranen.

Für den Einsatz als aktive Schichten in Elektrolyseuren muss das eingebrachte Aluminium entfernt werden, um eine poröse Katalysatorlage zu erhalten. Hierfür wurden beschichtete keramische Membranen in verdünnter Natronlauge behandelt, wobei sich bereits deutlich zu beobachtende Ablösungserscheinungen bemerkbar machten. Im Detail wurden die Membranen mit verbliebener Katalysatorlage mittels SEM untersucht, wobei zunächst die Proben in Harz eingebettet und Querschnitte erstellt wurden (Abb. 23). Insbesondere ist hierbei ersichtlich, dass eine Porosität erzeugt wurde und somit dieser Katalysator als aktive Schicht fungieren dürfte.

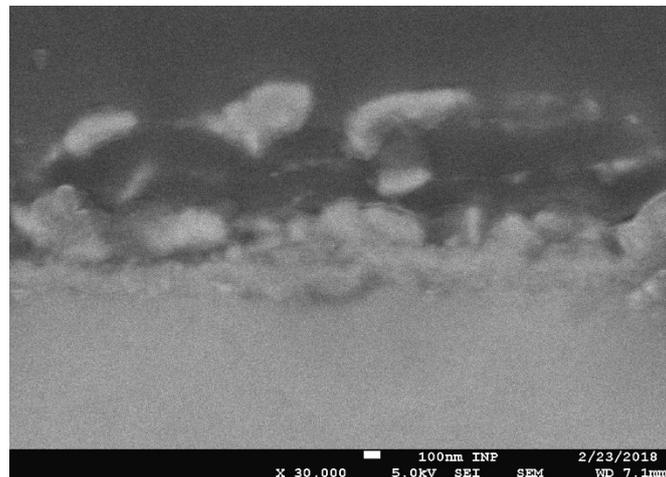


Abb. 23: SEM-Aufnahme eines Querschnitts durch Katalysatorschicht und darunterliegende keramische Membran nach Ätzbehandlung.

AP3.2: Abscheidung von binären und ternären Ni-basierenden Katalysatoren mittels Co-Sputtering (INP)

Ein Multi-Target DC-Magnetron-Sputterprozess sollte für die Abscheidung von Ni-basierenden binären und ternären Elektroden in diesem Arbeitspaket entwickelt werden, um nachfolgend Raney-Typ Katalysatorsysteme zu synthetisieren.

Bei der Abscheidung von kristallinen metallischen Schichten und Nanopartikeln auf der Oberfläche der Keramik mittels Magnetron-Sputtern spielt der Substrat-Target-Abstand bei definierten Prozessdrücken eine Schlüsselrolle. Insbesondere muss durch Reduzierung der Schichtspannung eine gute Haftung gegeben sein. In den Projektarbeiten wurde deshalb ein Prozessfenster mit vier verschiedenen Abständen erarbeitet, Tabelle 3. Des Weiteren muss aber trotzdem eine homogene Schichtdicke über das gesamte Substrat erzielt werden. Für die Optimierung des Substrat-Target-Abstandes wurde ein spezieller Probenhalter konstruiert (Abb. 24(a)) und eingesetzt sowie ein Parameterfenster für die Beschichtung mit verschiedenen Kompositionen Ni/Al erarbeitet (Abb. 24(b)). Die Kristallinität der Schichten wurde mittels GIXRD untersucht (Abb. 25). Hier wurde über die gesamte Variation des Abstandes zwischen Substrat und Target eine kristalline Ni-Phase abgeschieden, wobei die Kristallinität stark mit Erhöhung des Abstandes abnimmt. Für die Al-Abscheidung werden dagegen hauptsächlich amorphe Phasen erzielt, außer für den geringsten Abstand von 9 cm. Der Unterschied der Kristallinität ist auf die verschiedenen Thermalisationslängen der beiden Elemente zurückzuführen: $p_0 \cdot d_0(\text{Al})=4,1$ cm und $p_0 \cdot d_0(\text{Ni})=7,6$ cm. Der Einfluss der Kristallinität auf die katalytische Aktivität der Elektrode für die Wasserstoff-Evolutionsreaktion wird in den nun folgenden Arbeiten ermittelt. Die Homogenität der Schichtdicke über das Substrat wurde für das gesamte Prozessfenster mittels Profilometrie charakterisiert (Abb. 24 (c)), wobei die größten Abstände am vorteilhaftesten waren. Demzufolge muss in den nachfolgenden Arbeiten ein Kompromiss zwischen Kristallinität und Homogenität der Schichtdicke erarbeitet werden, um die beste Leistungsfähigkeit der Elektrode zu erzielen.

Tabelle 3: Variation der Substrat-Target-Abstände für die Ni/Al-Abscheidung.

180917_CCM_A_GO	20 nm Ni auf keramischer Membran/ 22 cm
180918_CCM_A_GO	20 nm Ni auf Keramischer Membran/ 28 cm
180918_CCM_B_GO	20 nm Ni auf Keramischer Membran/ 9 cm
180919_CCM_A_GO	20 nm Ni auf Keramischer Membran/ 17 cm
180920_CCM_A_GO	20 nm Al auf Keramischer Membran/ 28 cm
180920_CCM_B_GO	20 nm Al auf Keramischer Membran/ 22 cm
180921_CCM_B_GO	20 nm Al auf Keramischer Membran/ 17 cm
180924_CCM_A_GO	20 nm Al auf Keramischer Membran/ 9 cm

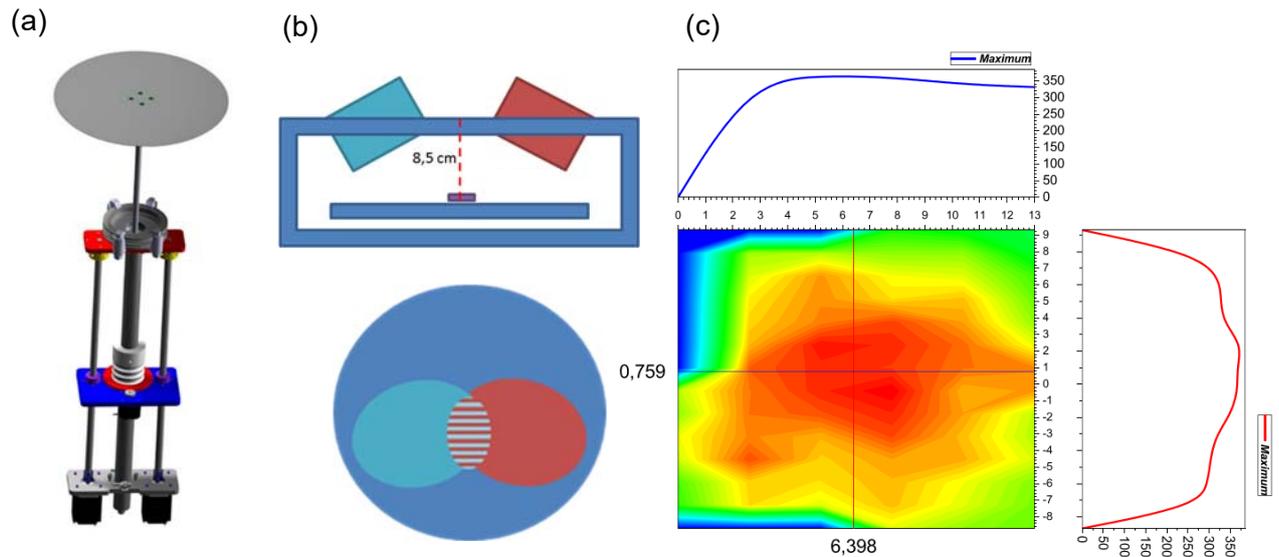


Abb. 24: (a) angepasster rotierbarer und höhenverstellbarer Probenteller (b) Phasenmapping zur Einstellung des Al:Ni Ratios, (c) Schichtdickenverteilung für Ni bei einem Target-Proben-Abstand von 22 cm.

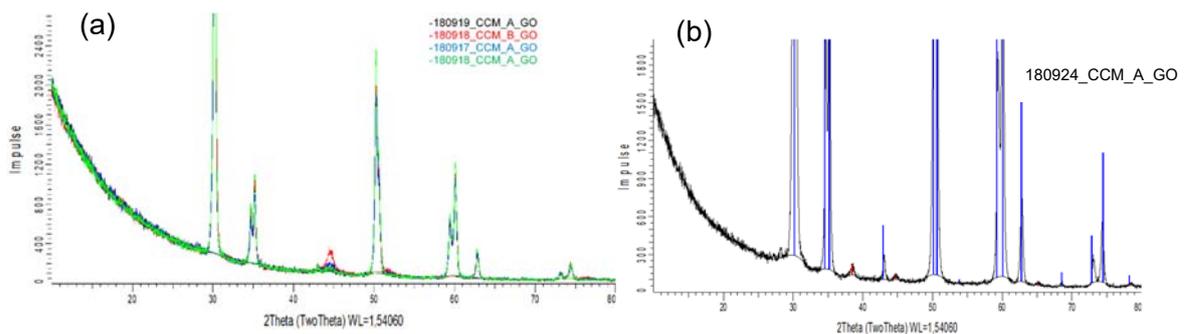


Abb. 25: GIXRD-Untersuchungen der Kristallinität von (a) 20 mm Ni und (b) 20 m Al für verschiedene Substrat-Target-Abstände.

Die Charakterisierung der Mikrostruktur der Elektrode erfolgte mittels SEM an mechanisch polierten Probenquerschnitten. Dafür musste eine geeignete Poliervorschrift erarbeitet werden. Eine besondere Herausforderung besteht beim Polieren heterogener Proben, die aus vergleichsweise weichen porösen metallischen Dünnschichten auf harten keramischen Substraten bestehen. Typischerweise wird die metallische Schicht während des Polierprozesses zerstört oder ausgewaschen. In der Gegenwart von Al wurden außerdem Reaktionen mit dem Einbettmittel (Epoxy, Vagridur) und ein Ablösen der Schicht beobachtet. Trotz der Herausforderungen konnten einige SEM-Aufnahmen an den präparierten Al-, Ni- und Ni/Al-Elektroden vor bzw. nach dem Herauslösen des Templates erzielt werden. In Abb. 26 sind die SEM-Aufnahmen einer Ni- und einer Al-Schicht auf poröser keramischer Membran dargestellt. Auffällig ist, dass die mittels SEM visualisierten Schichtdicken für Ni (ca. 1,5-2 μm) und für Al (ca. 1 μm) signifikant größer sind als die mittels Profilometrie ermittelten (200 nm). Dies kann ein Hinweis auf Zerstörung oder Reaktion der Schicht während der mechanischen Politur sein oder aber auch auf ein verschiedenes Aufwachsen der Schichten auf der Keramik im Vergleich zu den für die Profilometrie eingesetzten Glassubstraten hindeuten. Auffällig ist außerdem die Präsenz von agglomerierten Nanopartikeln von ca. 100-200 nm Durchmesser

auf der Al-Schicht. Das kann möglicherweise auf Oxidationsreaktionen der Elektrode mit dem Einbettmittel oder der Poliersuspension hinweisen.

Bilayer für die Synthese von Ni/Al-Elektroden wurden co-gesputtert, z. B. mit Einzellagendicken von 10 nm und 5-facher Wiederholung der Ni/Al-Bilayer.

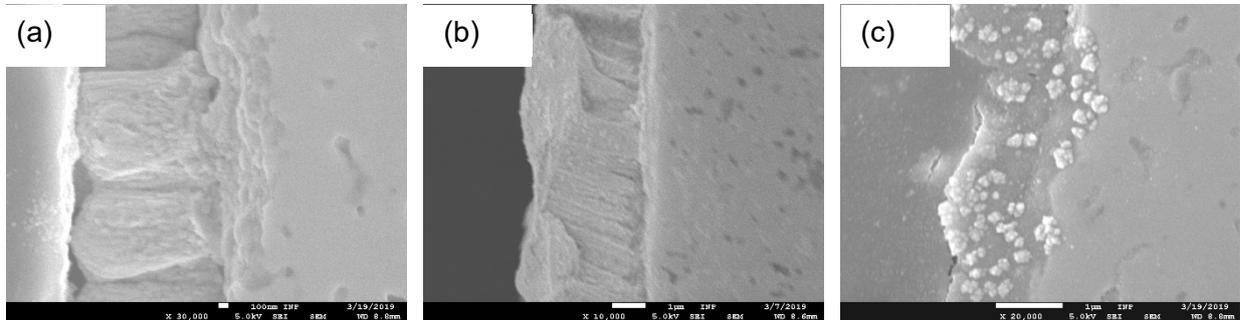


Abb. 26: SEM-Querschnitt an einer (a) und (b) nominal 200 nm Ni Schicht und (b) nominal 200 nm Al-Schicht auf poröser keramischer Membran (1. Generation).

Nach der Herauslösung der Al-Komponente in 0.1 molarer NaOH-Lösung über einen Zeitraum von 18 h wurden erneut Querschnitte mittels REM analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 27(a) und (b) dargestellt. Dabei ist die Bildung einer terrassenartigen porösen Schichtstruktur zu beobachten. Ein signifikanter Anteil an Al ist auch nach dem Leaching-Prozess an der Grenzfläche der Schicht noch immer vorhanden. Die Al-haltige Komponente stammt entweder von der Kontaminierung der Oberfläche der keramischen Membran im Herstellungsprozess (siehe AP1) oder liegt nach der Elektroden-Synthese an der Grenzfläche vor. Der größere Hohlraum entlang der Grenzfläche deutet auf die Möglichkeit hin, dass diese unerwünschte Al-Domäne eine kritische Rolle in der Stabilität der Elektrode während des Einbettens, Polierens oder auch nach dem Leaching-Prozess spielt.

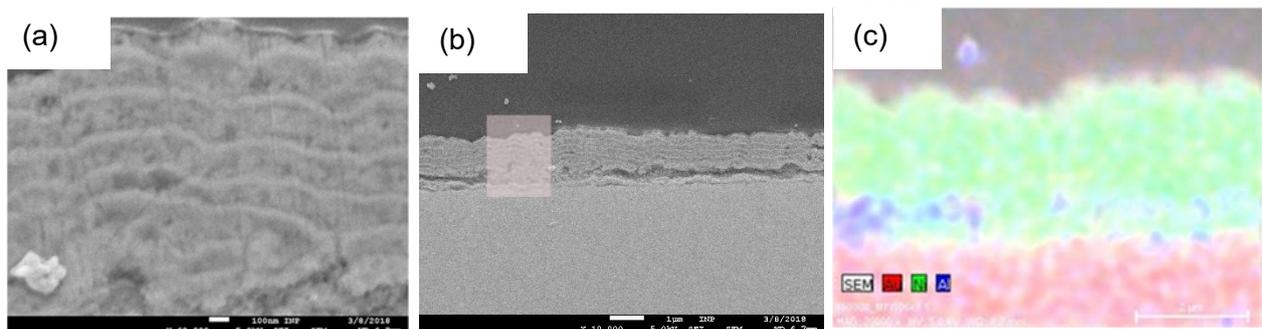


Abb. 27: SEM-Querschnitt an einer (a) und (b) fünffachen Bilayer aus 10 nm Ni / 10 nm Al auf keramischer Membran nach Leaching in 0.1M NaOH. (c) EDX-Mappe der in (b) gelbmattierten Region dieser Probe.

Zur Optimierung des mechanischen Polierens vor der Erstellung von SEM-Aufnahmen wurden verschiedene Einbettungsmittel eingesetzt. Diese Präparation stellt auf Grund des heterogenen Charakters der Proben, die aus metallischen Schichten auf keramischen Substraten bestehen, generell eine Herausforderung für die Politur dar. Verschiedene Einbettungsmittel (SamplKwick, VariDur 200, EpoxiCure 2 und EpoKwick Fc) wurden eingesetzt, wobei EpoxiCure 2 und EpoKwick FC die besten Ergebnisse bezüglich des

Kantenschlusses zwischen der porösen Metallschicht und dem Einbettungsmittel und demzufolge der mechanischen Stabilität der Probe während des Polierprozesses zeigen. Nach diesem Einbetten wurden Querschnitte mit FIB-SEM endpoliert und einer ist Abb. 28 abgebildet.

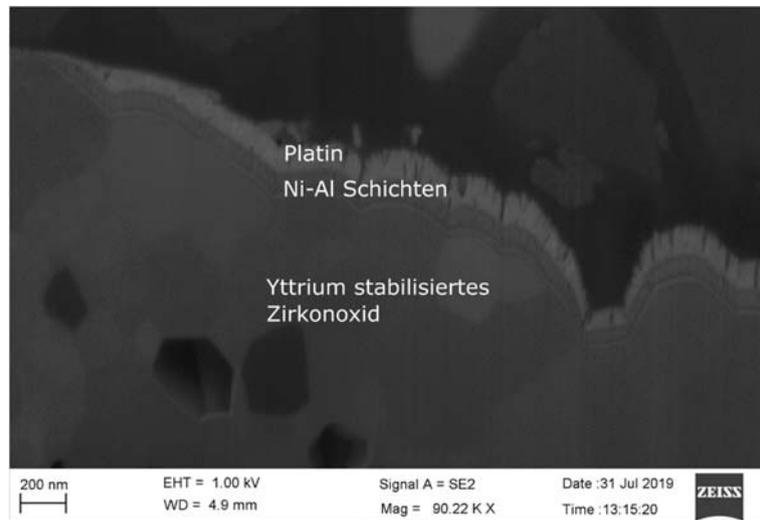


Abb. 28: SEM-Aufnahme der FIB-poliertere Probe 5 nominal 5 Bilayern aus 10 nm Ni- 5 nm Al.

Dies Abbildung zeigt exemplarisch eine Aufnahme mit einer FIB Endpolierung. Die Proben des porösen YSZ wurde dabei zunächst mit fünf Bilayern aus 10 nm Ni und 5 nm Al beschichtet. Weiterhin wurde die Probe anschließend mit einer 100 nm dicken Platin-Schicht versehen, um während der Bearbeitung eine entsprechende thermische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Auch wenn nominal 5 Bilayer auf die Probe aufgetragen wurden, sind diese noch nicht ausreichend in der Aufnahme erkennbar. Während die unterste Ni-Al Schicht deutlich hervortritt, sind die darüber liegenden nicht unterscheidbar, was an den vorangegangenen Polierschritten und auch an dem zusätzlich aufgetragenen Pt liegen kann. Eine weitere Herausforderung an die Mikroskopie stellen die Aufladungen des YSZ dar, welche insbesondere Aufnahmen hoher Vergrößerung erschweren.

In Abb. 29 ist die Systematik der ersten Versuchsreihe schematisch dargestellt. Dabei wurde der Ansatz verfolgt, durch Bilayerschichten sowohl an der Anoden- als auch der Kathodenseite mit einem Al-Template und einem KOH Leaching Prozess eine entsprechende Porosität zu erreichen. Die Porosität der Elektroden wurde durch die Erhöhung der Al-Schichtdicke von 5 nm bis zu 20 nm jeweils auf jeder Seite erhöht. Nickel und Aluminium wurden dabei bei einem Druck von 1 Pa mit einem Target-Substrat-Abstand von 8,7 cm bei 1 Pa abgeschieden. Beim Herauslösen des Al-Template kam es zu Problemen, da nicht ausschließlich das Template herausgelöst wurde, sondern auch die Schichten teilweise abgelöst wurden.

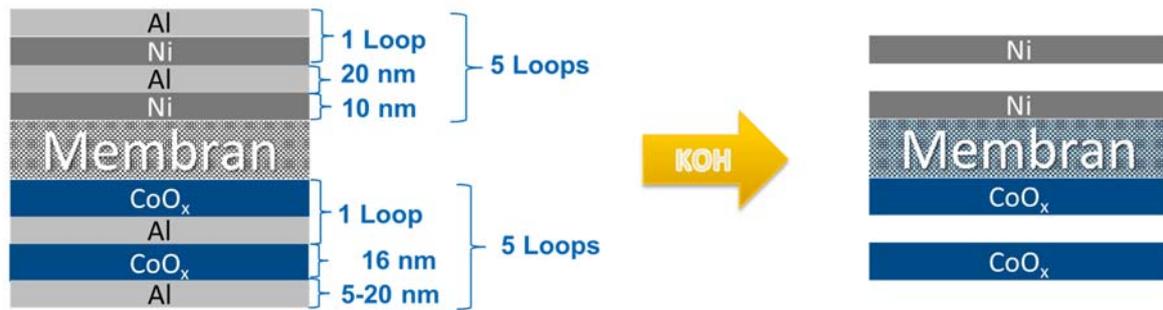


Abb. 29: Schematische Darstellung der KOH-Behandlung zur Imprägnierung der Membran und Auflösung der Aluminium-Schichten zur Ausbildung einer porösen Katalysatorschicht.

Dieser Effekt kann durch bereits bestehende kristallografische Schichtspannungen oder aber auch durch die Volumenänderung bei der Phasenumwandlung von metallischem Al zur oxidierten $\text{AlO}(\text{OH})$ -Spezies während des Leachings hervorgerufen werden. Um dies näher zu untersuchen wurde eine nächste Versuchsreihe gestartet (Tabelle 4).

Tabelle 4: Sputterprobenplan für Kathoden- und Anodenseite.

	Kathodenseite	Anodenseite
1	10 nm Ni +(5 nm Al / 10 nm Ni)x5	100 nm Co_3O_4
2	10 nm Ni +(10 nm Al / 10 nm Ni)x5	100 nm Co_3O_4
3	10 nm Ni +(5 nm Al / 10 nm Ni)x5	10 nm Co_3O_4 +(5 nm Al / 10 nm Co_3O_4)x10
4	10 nm Ni +(5 nm Al_2O_3 / 10 nm Ni)x5	100 nm Co_3O_4
5	10 nm Ni +(5 nm Al_2O_3 / 10 nm Ni)x5	10 nm Co_3O_4 +(5 nm Al_2O_3 / 10 nm Co_3O_4)x10
6	Al/ 2 Ni Cosputtern – 90 nm	100 nm Co_3O_4
7	Al/ 2 Ni Cosputtern – 90 nm	Al_2O_3 / 2 Co_3O_4 Cosputtern 150 nm
8	2 nm Ni +(1 nm Al / 2 nm Ni)x29	100 nm Co_3O_4

Um bei vergleichbaren Parametern Proben herstellen zu können, mussten aufgrund der Reaktorgeometrie der Substrat-Target-Abstand auf 15 cm erhöht, der Druck auf 0,5 Pa reduziert und die Probenposition auf einen zentralen Punkt verlegt werden. Daher mussten ebenfalls die Sputterparameter für das Abscheiden von Al, Al_2O_3 , Ni und Co_3O_4 neu bestimmt werden. Alle Abscheidungen erfolgten auf porösen YSZ Substraten mit einer Porosität von 20%, welche mit dem Porenformer Reisstärke hergestellt wurden.

Da die Oxidation von Materialien mit einer signifikanten Volumenausdehnung einhergeht, wurde anstelle von Aluminium direkt Aluminiumoxid als Template verwendet. Weiterhin wurde das gleichzeitige Sputtern untersucht und ebenfalls eine Reduzierung der Einzelschichtenlagen von Ni und Al, um ein effektives Schichtwachstum zu vermeiden. Die MEAs werden zur Charakterisierung an das ZBT übergeben.

Für die Abscheidung von ternären Ni-basierten Katalysatorsystemen wurde für den Sputterprozess ein stöchiometrisches Al-Zn Target (50:50, 99.99% Reinheit der Firma

MaTeck) eingesetzt. Systematisch wurden die Parameter Substrat-Target Abstand (d), Druck (p) und Leistung (P) variiert und das elementare Verhältnis von Al:Zn an der Probenoberfläche mittels XPS charakterisiert. Eine Zusammenfassung der XPS-Ergebnisse ist in Abb. 30 dargestellt.

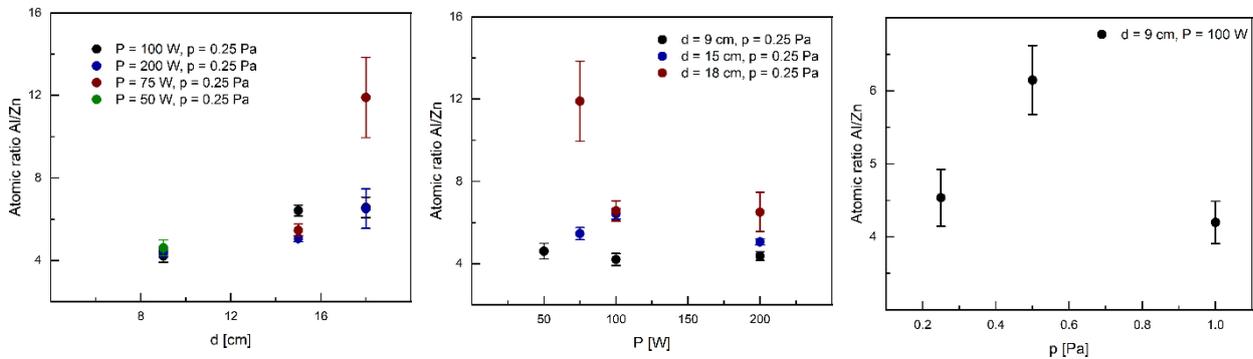


Abb. 30: Atomares Verhältnis von Al zu Ni in Abhängigkeit von Distanz d, Leistung P und Druck p während des PVD-Verfahrens.

Generell ist aus Abb. 30 erkennbar, dass der atomare Anteil an Aluminium deutlich höher ist als Zink. Somit wird auf dem Substrat ein deutlich höherer Anteil an Al als an Zn abgeschieden.

AP3.3: Synthese von Co-Oxid-Anoden für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) mittels MS (INP)

Hier erfolgt die Entwicklung eines reaktiven rf-Magnetron-Sputterprozesses für die Herstellung der Co_3O_4 -Anode mit verbesserten Elektrodeneigenschaften. Insbesondere sollen die Kristallinität, Nanostruktur, spezifische Oberfläche und Porosität durch die Variation der Prozessparameter angepasst werden.

Cobaltoxid-Katalysatoren wurden für die erste Versuchsreihe durch reaktives Sputtern bei einem Sputterabstand von 9 cm und einem Druck von 1 Pa bei einer Sauerstoffkonzentration von 1,25% in Argon auf Glassubstraten abgeschieden. In GIXRD-Messungen konnten keine kristallinen Phasen detektiert werden. Zusätzlich wurden XPS Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen des Co 2p Peaks sind in Abb. 31 abgebildet. Zur Untersuchung der vorliegenden Oxidationszustände wurden Auger Peaks zu den Analysedaten gefittet. Auf Basis der Fits liegen insbesondere Co_3O_4 und CoO an der Oberfläche des Katalysators als Mischung vor.

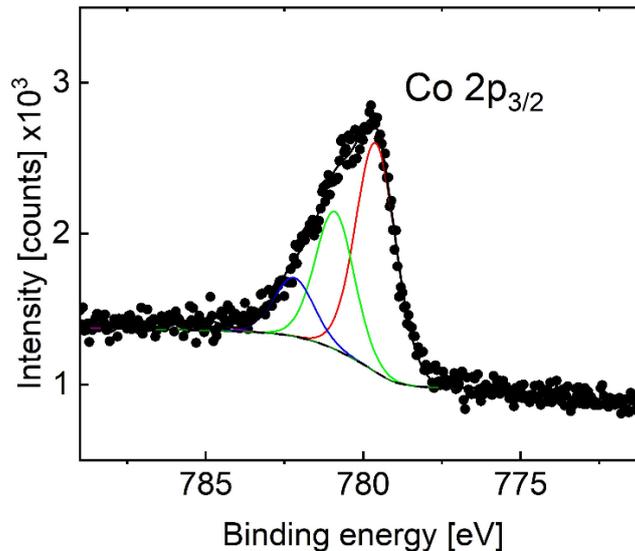


Abb. 31: High resolution XPS Co 2p Peak.

Im AP 3.2 wurde bereits erläutert, dass es durch den durchgeführten Leachingprozess zu einer teilweisen Ablösung der Schichten kam, welche sowohl auf der Kathoden- als auch der Anodenseite beobachtet wurde. Entsprechend der Geometrie des Reaktors wurden bei einem Substrat-Target-Abstand von 15 cm und einer zentralen Probenposition bei einem Druck von 0,5 Pa und einem O₂:Ar Verhältnis von 20% nach den Vorgaben in Tabelle 4 Proben hergestellt. Die Proben wurden dem ZBT zur Untersuchung in der AEM-WE übergeben. Unter den verwendeten Sputterparameter kam es bei der Herstellung insbesondere zur Ausbildung von nanokristallinem Co₃O₄.

AP3.4: Charakterisierung der hergestellten Katalysatorschichten (INP/ZBT)

Die Mikrostruktur der in AP3.1-3.3 hergestellten Katalysatoren wurde mittels STEM, XPS und XRD charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Arbeitspaketen direkt mit aufgeführt und diskutiert.

AP4: Anpassung und Optimierung der Testzelle (Verantwortlich: ZBT)

Um die neuartigen CCM in der Testzelle stabil und sicher betreiben zu können, müssen alle Zellkomponenten sowie die am ZBT zur Verfügung stehenden Bipolarplatten-Designs aufeinander angepasst werden, insbesondere im Hinblick auf die Abmessungen sowie die Materialeigenschaften. Als Abmessungen wurden 50x50 mm abgesprochen, um Versuche in einem Baltic-QuickConnect-Messrahmen durchführen zu können. Dieses Zelllayout wurde am ZBT bereits in anderen Projekten für PEM-Wasserelektrolyse verwendet (Abb. 32). Um auch alkalische Lösungen einsetzen zu können ohne andere Versuche unter Umständen durch Verunreinigungen zu beeinflussen, wurde diese Zelle in diesem Projekt für den Einsatz in der AEM-WE nachgebaut. Zudem wurde eine klassisch konzipierte Zelle, welche durch Schrauben

verpresst wird, aufgebaut. Beide Testzellenvarianten verfügen über eine aktive Fläche von 25 cm² (50x50 mm aktive Fläche) und sind für die Wasserelektrolyse optimiert.

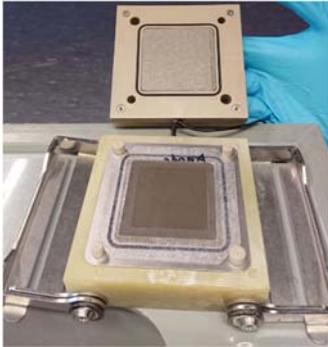


Abb. 32: Keramische MEA mit Randabdichtung in einer speziellen Baltic-Messzelle für die Wasserelektrolyse mit platinbeschichteten Titan-Stromverteilerplatten.

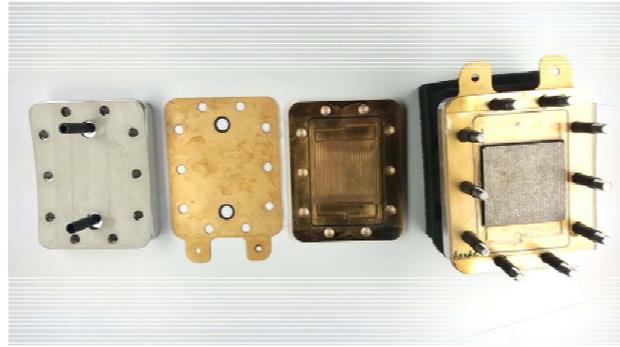


Abb. 33: Wasserelektrolysezelle, gefertigt aus Edelstahl und vergoldet zum Korrosionsschutz.

Da es sich bei der hier zu entwickelnden Membran um eine starre Keramik handelt, im Gegensatz zu üblichen Polymermembranen, muss vor allem das Dichtungskonzept darauf ausgerichtet werden, so dass zum einen die Elektrodenräume gasdicht voneinander getrennt werden können und andererseits die Membran beim Verpressen in der Zelle nicht beschädigt wird. Diese Entwicklung erfolgt in AP4.1. Eine weitere wichtige Zellkomponente ist der Stromverteiler, der als poröses Medium für die Verteilung des Eduktwassers an die Membran und die Abführung des Produktgases von der Membran weg sowie für die elektrische Kontaktierung des Katalysators an der Membran benötigt wird. Die Auswahl dieser Komponente erfolgt in AP4.2.

AP4.1: Entwicklung eines angepassten Dichtungskonzeptes für bestehende Bipolarplatten (ZBT)

Ein stabiler und sicherer Betrieb der Testzellen ist nur dann gewährleistet, wenn sowohl die Zelle gegenüber der Umgebung als auch die beiden Elektrodenräume untereinander abgedichtet sind. Aus diesem Grund muss ein geeignetes Konzept erarbeitet werden. Hierbei ist insbesondere eine Herausforderung, die keramischen MEA mit bestehenden Bipolarplatten für die Wasserelektrolyse betreiben zu können. Hierfür ist es notwendig, die Ränder der keramischen Membran durch ein Dichtungskonzept bis zu den Abdichtungen der Bipolarplatten zu verlängern. Die keramischen Membranen selber können nicht bis zu den eingesetzten O-Ringen vergrößert werden, da diese dem dort herrschenden Anpressdruck nicht standhalten würden und keine ausreichende Abdichtung gewährleisten können.

Als Dichtungskonzept wurde eine Randverstärkungsfolie der Firma Hampa eingesetzt. Diese Randverstärkungsfolien sind einseitig mit Klebstoff beschichtet und können beidseitig aufgebracht in einem Heißpressvorgang verbunden und gleichzeitig mit der keramischen Membran verklebt werden. In den durchgeführten Versuchen konnte dieses Dichtungskonzept als erfolgreiche Lösung identifiziert werden. Eine schematische Darstellung des Dichtungskonzeptes ist in Abb. 34 zusammen mit einem Foto des Randbereichs einer entsprechenden MEA abgebildet.

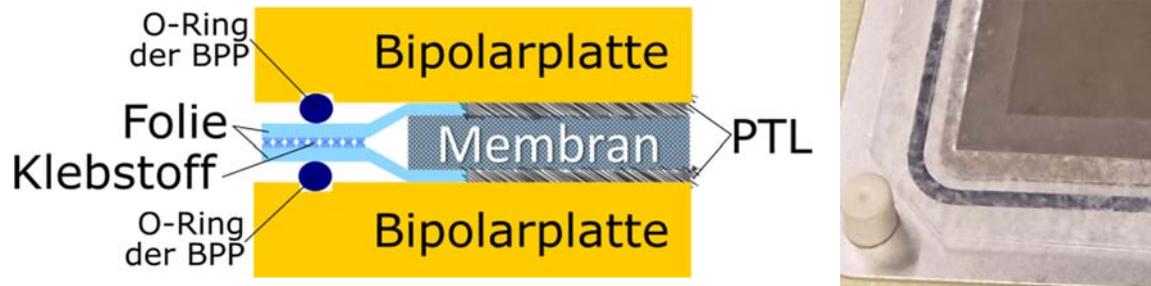


Abb. 34: (a) Schematische Darstellung der Abdichtung unter Verwendung der Hampa-Folie. (b) Vergrößerung der Abdichtungslösung aus dem Foto der MEA in Abb. 32.

Im Rahmen der Versuche konnten keine Auflösungserscheinungen der Folie beobachtet werden und da sie bereits am ZBT in vielen Fällen für die Abdichtung von Brennstoffzellen eingesetzt wurde, ist nicht davon auszugehen, dass ein Gas-Kurzschlussstrom vorhanden ist.

AP4.2: Auswahl geeigneter Stromverteiler (ZBT)

Wie oben bereits erwähnt, handelt es sich bei der Keramikmembran um eine starre Membran. Daraus folgt, dass zusätzlich zu einem geeigneten Dichtungskonzept auch geeignete Stromverteiler (poröse Transportlagen, PTL) identifiziert werden mussten. Zu diesem Zweck konnten Titanvliese mit einer galvanisch abgeschiedenen Platinschicht erfolgreich eingesetzt werden. Diese Vliesstoffe finden auch in der sauren Wasserelektrolyse Verwendung. Der Einsatz anderer Stromverteiler erschien nicht notwendig. Die Größe der Vliese wurde so gewählt, dass sowohl die Membran als auch die Randabdeckung überdeckt wurden und die poröse Transportlage bis zur O-Ring-Dichtung der Zelle geführt wurde.

AP4.3: In-situ-Untersuchung der katalysatorbeschichteten Keramikmembran (ZBT)

Der Betrieb wird drucklos durchgeführt, wobei zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit Strom-Spannungs-Kennlinien aufgezeichnet werden. Aufgrund der unvollständigen Füllung der Poren in der keramischen Membran wurden ausschließlich MEA auf Basis von KOH getränkten CCM untersucht. Diese wurden in einer Baltic-Elektrolyse-Messzelle betrieben und die Leistungsfähigkeit untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Versuchsergebnisse der Wasserelektrolyse der keramischen CCM MEA unter Einsatz von Wasser als Versorgungsmedium ohne Zusatz von alkalischen Salzzusätzen.

Keramikmembran	Temperatur [°C]	max. Spannung [V]	max. Strom [A]
10% Porosität	20	4	0.05
25% Porosität	20	4	0.06
	80	4	0.1
30% Porosität	20	4	0.06

Bei Raumtemperatur (20 °C) kommen alle MEA mit einer Spannung von 4 V nur auf einen Strom von 0,05-0.06 A. Durch die eingesetzte Randabdichtung (siehe Abb. 34) wird die aktiv nutzbare Fläche auf 16 cm² reduziert, da ein Teil der Katalysatoroberfläche abgedeckt wird und nur eine 40x40 mm große Öffnung nutzbar bleibt. Bezogen auf diese aktive Fläche von 16 cm² entspricht die Leistung bei weitem nicht den Erwartungen. Auch eine Erhöhung der Temperatur auf 80 C kann hierbei keine Verbesserung bieten. Leider konnten keine Versuche mit porösen CoO_x-Schichten unter Integration von KOH durchgeführt werden, da sich diese Schichten während der Vorbereitung für die Versuche ablösten. Ob diese geringen Leistungen nun durch eine unzureichende ionenleitfähige Verbindung durch die Membran oder zu schwach katalytisch aktive Zentren zu erklären ist, konnte leider nicht abschließend geklärt werden.

AP4.4: Untersuchung der CCM nach dem Betrieb (ZBT)

Die verwendeten MEA wurden nach dem Betrieb an Bruch/Schnittkanten mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Hierfür wurden die eingesetzten MEAs mit eingelagerter KOH-Lauge verwendet, bei welchen insbesondere von Interesse ist, ob KOH nach dem Versuch in den Poren verblieben ist. Die REM-Aufnahme eines Querschnitts ist in der Abb. 35 abgebildet. An einem Ausschnitt in diesem Bereich wurde ein Kalium EDX-Mapping durchgeführt, da Kalium nicht in der keramischen Membran enthalten ist und so evaluiert werden könnte, ob die eingebrachte KOH-Lauge noch in den Poren verblieben ist. Die Ergebnisse dieses Mappings sind in Abb. 36 abgebildet und die Zusammensetzung in Abb. 37 aufsummiert.

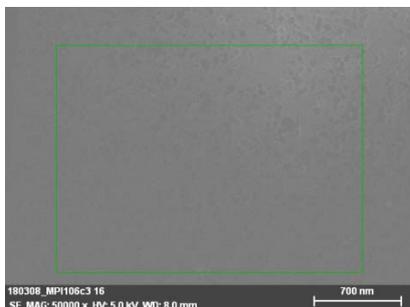


Abb. 35: REM-Aufnahme des polierten Querschnitts einer Membran mit PMMA als Porenformer.



Abb. 36: K-EDX-Mapping des polierten Querschnitts einer Membran mit PMMA als Porenformer.

Element	Atomanteil [%]
O	8.2(1.0)
C	39.2(3.2)
Si	39.8(2.1)
K	3.6(0.3)
Zr	9.2(0.9)

Abb. 37: Elementzusammensetzung der untersuchten KOH-Imprägnierten MEA.

In der SEM-Aufnahme ist aufgrund des geringen Kontrasts nur schwach die Porenstruktur an der Bruchkante zu erkennen. In der Aufnahme des K-EDX-Mappings sind dagegen gut verschiedene Bereiche auszumachen in denen mehr bzw. weniger Kalium detektiert wurde. Dies lässt auf die zugrundeliegende Porenstruktur schließen, welche sich anscheinend durch die Membran erstreckt.

Somit scheint ein ausreichender Ionentransport durch die Membran möglich zu sein, jedoch scheinen die Katalysatoren unter den untersuchten Bedingungen nicht aktiv genug zu sein.

4 Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen (ZBT/INP)

Ziele der Arbeitspakete (AP) laut Antrag	Durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse
<p>AP1: Entwicklung einer Anionen-leitenden Keramikmembran (Verantwortlich: ZBT)</p> <p>Ziel: Anionen-leitfähige keramische Membran für die AEM-WE ✓</p>	
<p>AP1.1: Auswahl und Optimierung der porösen Keramikmembran (ZBT)</p> <p>Ziele: keramische Membran mit hoher Porosität</p> <p>✓</p>	<p>Es wurden verschiedene Techniken eingesetzt um Membranen mit einem hohen Anteil an durchgängiger Porosität herzustellen. Hierbei kamen reduzierte Sintertemperaturen und Porenbildner zum Einsatz. Die besten Ergebnisse konnten mit PMMA-Kugeln als Porenbildner erzielt werden.</p>
<p>AP1.2: Untersuchungen zur Funktionalität der Membran (ZBT, INP)</p> <p>Ziele: Identifikation geeigneter keramischer Membranen</p> <p>✓</p>	<p>Die Funktionalität der Membranen wurde im Rahmen dieses Arbeitspakets untersucht und insbesondere zur Auswahl und Optimierung der Membranen in AP1.1 genutzt.</p>
<p>AP1.3 Einstellen der Membranleitfähigkeit durch Imprägnierung mit Ionomer (ZBT)</p> <p>Ziele: Einbringung von Anionen-leitfähigem Polymer in eine keramische Membran</p> <p>✓</p>	<p>Die Integration von Anionen-leitfähigem Polymer in die keramischen Membranen war nur begrenzt möglich. Insbesondere war eine dichte Füllung der Poren nicht zufriedenstellend zu realisieren. Als Alternative wurde eine hochkonzentrierte KOH-Lösung in den Poren immobilisiert, um die Katalysatoren zumindest in der alkalischen Elektrolyse charakterisieren zu können.</p>
<p>AP2: Plasmagestütztes Ätzen von Polymeren (Verantwortlich: INP)</p> <p>Ziele: Abtrag von überschüssigem Polymermaterial für die PVD-Beschichtung bzw. die Nutzbarmachung des Katalysators</p> <p>✓</p>	
<p>AP2.1: Plasmaätzen der Polymer-/Katalysatoroberfläche (INP)</p> <p>Ziele: Abtrag von überschüssigem Polymermaterial</p>	<p>Die Integration von Polymermaterialien, nachdem der Katalysator aufgebracht war, stellte sich im Laufe des Projektes als nicht sinnvoll heraus. Insbesondere durch die Verkleinerung der Poren durch diese</p>

<p>für die Nutzbarmachung des Katalysators</p> <p>✓</p>	<p>Katalysatorbeschichtung, würde so die Integration des Polymers weiter erschwert.</p>
<p>AP2.2: Plasmaätzen der Polymer-/Keramikoberfläche (INP)</p> <p>Ziele: Abtrag von überschüssigem Polymermaterial für die PVD-Beschichtung</p> <p>✓</p>	<p>Es wurden mehrere erfolgreiche Versuche zum Plasmaätzen der Polymermaterialien auf planen Testsubstraten aus Silizium und den porösen Keramikmembranen durchgeführt. Hierbei konnten passende Parameter identifiziert werden, bei denen die Polymere auf der Oberfläche abgetragen werden aber die Porenfüllung verbleibt.</p>
<p>AP3: Entwicklung des Syntheseverfahrens zur Herstellung von Katalysatorschichten für die Elektrolyse-MEA (Verantwortlich: INP)</p> <p>Ziele: Funktionsfähige Katalysatorschichten aus PVD-Herstellung für die Sauerstoffbildungsreaktion (OER) und Wasserstoffbildungsreaktion (HER)</p> <p>✓</p>	
<p>AP3.1: Abscheidung von Nickel als Katalysator mittels Magnetron Sputtern (INP)</p> <p>Ziele: Gleichmäßige Nickel-PVD-Beschichtung auf keramischen Substraten.</p> <p>✓</p>	<p>Die Abscheidung von Nickel-Schichten konnte im Magnetron-Sputterverfahren erfolgreich umgesetzt werden. Es konnte hierbei durch die Sputterdauer die Schichtdicke variiert werden und durch die Parameter eine Kristallitgröße von ca. 10 nm erreicht werden.</p>
<p>AP3.2: Abscheidung von binären und ternären Ni-basierenden Katalysatoren mittels Co-Sputtering (INP)</p> <p>Ziele: Gleichmäßige PVD-Beschichtung auf keramischen Substraten mit binären Systemen, um Porosität durch Auslaugen erzeugen zu können.</p> <p>✓</p>	<p>Um eine gas- und flüssigkeitsdurchlässige Schicht zu erhalten, wurden abwechselnd Aluminium und Nickel-Schichten aufgebracht, wobei die Aluminium-Schichten anschließend entfernt wurden.</p>
<p>AP3.3: Synthese von Co-Oxid-Anoden für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) mittels MS (INP)</p> <p>Ziele: Gleichmäßige Kobaltoxid PVD-Beschichtung auf</p>	<p>Als Elektrokatalysator auf Anodenseite wurden Kobalt-Schichten mittels PVD-Verfahren auf den keramischen Membranen erfolgreich abgeschieden. Hierbei wurden je nach Depositionsbedingungen amorphe Strukturen, aber auch kristalline Co_3O_4-Phasen des gebildeten Kobaltoxids beobachtet, welche durch die Einführung von Aluminium-Zwischenlagen ebenfalls für das</p>

<p>keramischen Substraten für den Einsatz als OER-Katalysator.</p> <p>✓</p>	<p>Auslaugen zu einer permeablen Schicht vorbereitet wurden.</p>
<p>AP3.4: Charakterisierung der hergestellten Katalysatorschichten (INP/ZBT)</p> <p>Ziele: Bestimmung der Zusammensetzung und der intrinsischen Aktivität der hergestellten PVD-Katalysatorsysteme.</p> <p>✓</p>	<p>Die hergestellten Schichten wurden insbesondere durch die Erstellung von Querschnitten und der anschließenden Untersuchung im Raster-Elektronenmikroskop untersucht. Die Struktur der abgeschiedenen Materialien wurde dagegen insbesondere mittels XPS und XRD-Untersuchungen qualifiziert.</p>
<p>AP4: Anpassung und Optimierung der Testzelle (Verantwortlich: ZBT)</p> <p>Ziele: Anpassung von Elektrolysezellen auf die Anforderungen zum Betrieb einer keramischen Membran in der AEM-WE.</p> <p>✓</p>	
<p>AP4.1: Entwicklung eines angepassten Dichtungskonzeptes für bestehende Bipolarplatten (ZBT)</p> <p>Ziele: Abdichtung der keramischen Membran im Randbereich.</p> <p>✓</p>	<p>Durch den Einsatz einer Folie der Firma Hampa, konnten die keramischen Membranen am Rand abgedichtet werden und diese Dichtfläche bis zur O-Ring-Dichtung der eingesetzten Elektrolysezelle verlängert werden.</p>
<p>AP4.2: Auswahl geeigneter Stromverteiler (ZBT)</p> <p>Ziele: Identifikation einer geeigneten porösen Transportlage für den Einsatz in der AEM-WE mit den keramischen MEAs</p> <p>✓</p>	<p>Als Stromverteiler konnten in der AEM-WE erfolgreich Kohlefaser-PTL aus der Brennstoffzellenanwendung für den Einsatz in der Kathode übertragen werden, wobei auf eine mikroporöse Schicht verzichtet wurde. Für die Anode wurden Titan-Flies-PTL erfolgreich eingesetzt, wie es aktuell auch Stand der Technik in der PEM-WE ist.</p>
<p>AP4.3: In-situ-Untersuchung der katalysatorbeschichteten Keramikmembran (ZBT)</p>	<p>In der AEM-WE konnten die hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten erfolgreich betrieben und hierbei deren Leistungsfähigkeit in-situ untersucht werden. Leider blieben diese Leistungswerte hinter MEAs mit klassischen AEM-Membranen zurück und konnten</p>

<p>Ziele: Identifikation von CCMs mit besonders guter Katalysatoraktivität</p> <p>✓</p>	<p>durch die eingesetzten Optimierungen nicht verbessert werden.</p>
<p>AP4.4: Untersuchung der CCM nach dem Betrieb (ZBT)</p> <p>Ziele: Aufklärung von Deaktivierungsvorgängen</p> <p>✓</p>	<p>Durch die Untersuchung der CCMs nach dem Betrieb in der AEM-WE konnte insbesondere gezeigt werden, dass die alternative Lösung der KOH-Immobilisierung in der keramischen Membran dauerhaft war und es so nicht zu einem Auslaugen dieser Ionenbrücke gekommen ist.</p>

✓ erfolgt

✗ nicht erfolgt

✓ Ziele nicht vollständig erreicht

○ geplant

5 Verwendung der Zuwendung (ZBT / INP)

Forschungsstelle 1: ZBT:

Personaleinsatz

	Gesamtübersicht Personenmonate ZBT	2017	2018	2019	2020	Vergleich
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	6,75	9,5	6,25	0	22,5
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	3,35	9,5	6,25	3,63	22,73

Die Überschreitung fiel im letzten Haushaltsjahr an, da nach erfolgter ausgabenneutraler Verlängerung das Personal geringfügig anders eingesetzt werden musste und einige Abschlussarbeiten aufwendiger waren als geplant. Die Überschreitung der Personenmonate erfolgte ausgabenneutral und wurde rechtzeitig angezeigt

Es waren keine Geräte und Leistungen Dritter am ZBT beantragt.

Forschungsstelle 2: INP:

Personaleinsatz

	Gesamtübersicht Personenmonate ZBT	2017	2018	2019	2020	Vergleich
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	8,55	2,24	16,21	0	27
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	7,44	7,73	15,94	0	31,11

Für vier zusätzliche PMs für HPA A+B wurde das nicht in Anspruch genommene Budget für HPA F (Stud. Hilfskraft, 12 PM, 18 T€) eingesetzt. Die Überschreitung der Personenmonate erfolgte ausgabenneutral und wurde rechtzeitig angezeigt.

Es waren keine Geräte und Leistungen Dritter am INP beantragt.

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens durchgeführten Arbeiten waren für die Erreichung der Forschungsziele notwendig und angemessen und folgten im Wesentlichen der Planung im Projektantrag. Die darin formulierten Aufgaben wurden erfolgreich bearbeitet.

6 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der im Projekt erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU

Bisher haben AEM-WE Systeme noch einen sehr geringen Anteil an den produzierten und vermarkteten Elektrolysesystemen zur Wasserstoffherstellung. Die im Rahmen dieses Vorhabens gesammelten Erkenntnisse lassen hierbei auch noch keine direkte Anwendung der entwickelten Technologien aus diesem Projekt für den angestrebten Einsatz zu. Erst durch weitere Anpassungen in Form einer weiter gesteigerten Porosität der keramischen Membranen und verbesserten Aktivität der mittels PVD abgeschiedenen Katalysatoren, könnte die angestrebte Umsetzung in größerem Maßstab erreicht werden. Im Bereich der keramischen Membranen und der Steigerung der Porosität stellte ein Unternehmen des PA vielfältig angepasste Proben zur Verfügung. Aktuell werden durch die FE Möglichkeiten zur Fortführung der Arbeiten gesucht, um die gesammelten Erkenntnisse weiter nutzen zu können und diese anwendungsorientiert und vorwettbewerblich für die Weiterentwicklung keramisch gestützter alkalischer Membranen einzusetzen. Hierbei bietet sich für Hersteller von keramischen Membranen ein zusätzliches Anwendungsfeld für ihre Produkte. Gerade durch den zukünftig vermutlich geringer ausfallenden Absatz an keramikbasierten Abgassensoren (z.B. Autoabgas-Lambda-Sonden), bietet die Anwendung in der Wasserstoffherzeugung eine sinnvolle Zukunftsperspektive für die in diesem Bereich tätigen KMU. Die PVD-Katalysatorherstellung und die Einbringung von keramischen Membranen in die AEM-WE bieten sich insbesondere im Kontext zur Energiewende für die Zukunft als vielversprechende Lösungen an. Durch die Stabilität der keramischen Membranen könnte diese ein wichtiger Bestandteil der AEM-WE-Technologie und somit der Erzeugung von kostengünstigem grünem Wasserstoff werden. Insgesamt bilden die Ergebnisse aus diesem Projekt eine wertvolle Ausgangsbasis für zukünftige Forschung und Produktentwicklungen im Bereich der AEM-WE, Einsatz von PVD-Katalysatoren in der alkalischen Elektrolyse und der Weiterentwicklung von keramischen Membranen. Dies spiegelt sich auch in der Absicht der PA-Mitglieder wider, deren Arbeitsgebiet die Entwicklung von PVD-Technologie und entsprechendem Anlagenbau ist. Insbesondere im Bereich der PVD-Abscheidung sind in Deutschland überwiegend KMU tätig, wobei die Beschichtung von keramischen Membranen für die Wasser-Elektrolyse einen großen Nutzen für diese Branche liefern würde. Zusätzlich würde sich durch dieses kostengünstige Herstellungsverfahren auch den Herstellern von kompletten Elektrolysesystemen die Möglichkeit eröffnen, durch die Anwendung dieser Technologie einen schnelleren Durchbruch am Markt erreichen zu können, wobei die Hersteller dieser Systeme zumeist aktuell auch zu KMU zählen.

In beiden beteiligten Forschungsstellen (ZBT und INP) ist durch die Arbeiten in dem Projekt Know-how entstanden, das bestehende Kompetenzen ergänzt, das Angebot an ingenieurtechnischer Dienstleistung erweitert und eine fundierte Basis für weitere Forschungsprojekte in diesem Themengebiet ist. Dies geht am ZBT in den Bereich der Elektrolyse- und allgemeinen MEA-Forschung am ZBT und der Universität Duisburg Essen ein und wird durch das INP im Bereich von Gasphasenabscheidungsverfahren sowie in die Lehre der Universität Rostock genutzt.

7 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft (ZBT/INP)

7.1 Ergebnistransfer während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum	Status
Fortlaufende Diskussion der Forschungsergebnisse im PA	Diskussion der Vorgehensweise und Ergebnisse	Duisburg; Eschenbach i. d. OPf. Greifswald; Duisburg; Ottendorf-Okrilla; Webmeeting;	10.10.2017 05.02.2019 09.04.2019 27.06.2019 07.10.2019 08.04.2020	✓
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Informationen zu Zielen und Ergebnissen des Projektes mit dem Ziel des direkten Know-how Transfers in die Unternehmen	-	fortlaufend	✓
Vorstellung KMU-relevanter Ergebnisse auf „www.zbt.de“	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Information für interessierte Firmen	Internetauftritt	fortlaufend	✓
Posterpräsentation, Vortrag	Vorstellung der Vorhaben/ (Zwischen-) Ergebnisse	AiF-Brennstoffzellen-Allianz, Duisburg	01.06.2017 26.- 27.06.2018 26.06.2019	✓
Posterpräsentation	Vorstellung der Vorhaben/ (Zwischen-) Ergebnisse	Deutscher Wasserstoff Congress, Berlin	6. 07.06.2018	✗
Posterpräsentation, Vortrag	Vorstellung der Vorhaben/ (Zwischen-) Ergebnisse	235th Electrochemistry Society Meeting, Dallas, Texas, USA	26.- 30.5.2019	✗
Posterpräsentation, Vortrag	Vorhaben / Diskussion (Zwischenergebnisse)	16th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen	17.- 21.09.2018	✓
Vortrag	Vorstellung der Vorhaben/ (Zwischen-) Ergebnisse	Energiesymposium Fachhochschule Stralsund	07.- 10.11.2018	✓

✓ erfolgt

✗ nicht erfolgt

7.2 Geplanter Ergebnistransfer nach Abschluss des Vorhabens

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum	Status
Bericht über die Projektergebnisse online	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Internetauftritt www.zbt.de www.inp-greifswald.de	Juni 2021	✓
Elektrolysestack-Entwicklung für kleine und mittlere Leistungsbereiche	Anwendung der neuartigen Elektrolysemembran im Stack	Deutschlandweit/ZIM-KF Vorhaben	Start 1 Jahr nach Projektende/2 Jahre	X
Elektrolyseur zur Versorgung einer USV-Anlage im Mobilfunk	Vermarktung der Elektrolysemembran in einer Wasserstoff-Erzeugungsanlage	Deutschlandweit/ZIM-KF Vorhaben	Start 2 Jahre nach Projektende/2 Jahre	X
Demonstrationsbetrieb	Beginn der Vermarktung	Mobilfunkprovider/ Bilaterales Industrieprojekt	Start nach Abschluß der zuvor genannten Massnahme/1 Jahr	X
Markteinführung neuartiger Elektrolyseure	Erschließung des neuen Marktsegmentes durch die beteiligten KMU	Deutschlandweit/ Markteinführung		X
Aus- und Weiterbildung Einbindung in studentische Ausbildung	Multiplikation der Projektergebnisse	ZBT – Universität Greifswald	Projekt-laufzeit und Folgejahre	✓
Planung und Beantragung eines Folgeprojekts	Weiterentwicklung des AEM-WE Konzepts	IGF-Projekt	Einreichung geplant für 2021	○

 erfolgt
  (noch)nicht erfolgt
  in Bearbeitung
  geplant

7.3 Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts in die Wirtschaft

Die weitere Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts wird aufgrund der gesammelten Erkenntnisse im Projektverlauf als hoch eingeschätzt.

Die erzielten Ergebnisse wurden sowohl innerhalb des PA als auch bei öffentlichen Präsentationen und Messen durch Vertreter der Wirtschaft mit großem Interesse aufgenommen.

Durch die geringe erzielte Leistung der hergestellten MEA konnten jedoch bisher leider nicht alle der eingeplante Applikationstests bei den im PA vertretenen Firmen durchgeführt werden.

Über die Weiterführung der Arbeiten hin zu einem Elektrolysesystem mit gesteigerter Leistung wird mit allen bisherigen Partnern intensiv diskutiert – ein weiteres IGF-Projekt erscheint dafür als passender Rahmen.

Eine vielfältige Publikation der Ergebnisse aus dem Vorhaben wird durch ZBT und INP auch über das Projektende hinaus verfolgt, um eine möglichst breite Anzahl potentieller Anwender aufmerksam zu machen.

8 Danksagung

Das IGF-Vorhaben 22EWBG der Forschungsvereinigung **Umwelttechnik** wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsförderung und Entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Die Forschungseinrichtungen Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT) und Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie (INP) möchten für diese Förderung und Unterstützung ausdrücklich danken.

Die Forschungseinrichtungen danken zudem den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für die Unterstützung bei der Bearbeitung des Forschungsvorhabens durch die fruchtbaren Diskussionen und kritischen Anmerkungen bei der Planung des Projektes, in den Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses und bei den Arbeitstreffen in den Unternehmen sowie den Forschungsstellen.