



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2024

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21312 BG

## Entwicklung von kostengünstigen und nachhaltigen Elektrodensystemen im Pilotmaßstab auf Basis von optimierten Iridium/Ruthenium/Titanoxid-Schichten für den Einsatz in der PEM-Wasserelektrolyse (IT PEM 2.0)

**Laufzeit:**

01.11.2020 – 30.04.2024

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)  
Forschungsabteilung Bereich Partikelprozesstechnik & Charakterisierung

Westfälische Hochschule Gelsenkirchen  
Westfälisches Energieinstitut  
Arbeitsgruppe Wasserstoffenergiesysteme

Hochschule Mittweida University of Applied Sciences  
Fachgruppe Fertigungstechnik

[iuta.de](http://iuta.de)

# Schlussbericht vom 25.10.2024

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 21312 BG

## Thema

Entwicklung von kostengünstigen und nachhaltigen Elektrodensystemen im Pilotmaßstab auf Basis von optimierten Iridium/Ruthenium/Titanoxid-Schichten für den Einsatz in der PEM-Wasserelektrolyse

## Berichtszeitraum

01.11.2020 bis 30.04.2024

## Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.

## Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.

FE 2: Westfälische Hochschule Gelsenkirchen, Westfälisches Energieinstitut

FE 3: Hochschule Mittweida, Fachgruppe Fertigungstechnik



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



## INHALT

---

Thema .....	1
Berichtszeitraum.....	1
Forschungsvereinigung .....	1
Forschungseinrichtung(en).....	1
Inhalt.....	3
Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen .....	4
Einleitung.....	4
Erzielte Ergebnisse .....	5
Arbeitspaket 1 (AP1): Partikelsynthese und –Prozessierung	5
1. AP 1a: Partikelsynthese mittels Hüllgas-Flammenreaktor.....	5
AP 1b: Partikelsynthese mittels Mikrowellen-Plasmareaktor .....	7
Arbeitspaket 2 (AP2): Partikelcharakterisierung	10
Arbeitspaket 3 (AP3): Spezifikation und Screening Leg.-elektrolyt Ir/Ru	19
Arbeitspaket 4 (AP4): Spezifikation und Screening Dispersionsabscheidung Ru mit IrO <sub>2</sub> Nanopartikel	23
Arbeitspaket 5 (AP5): Charakterisierung von Schichtsystemen und Elektroden	24
Arbeitspaket 6 (AP6): Suspensionsherstellung und Applikation	27
Arbeitspaket 7 (AP7): Erprobung von Sinterprozessen	32
Arbeitspaket 8 (AP8): Galvanische Abscheidung	41
Arbeitspaket 9 (AP9): Aufbau von Membran-Elektroden-Einheiten	52
Arbeitspaket 10 (AP10): In-situ Untersuchung an Elektroden im laufenden Betrieb	52
Tabellarische Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen.....	54
Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben für Personenmonate des wissenschaftlich-technischen Personals .....	61
Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	61
Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	62
Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	63
Literaturverzeichnis .....	64

## Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

Das übergeordnete Ziel des Vorhabens ist die Weiterentwicklung des im Rahmen des Vorläufervorhabens entwickelten Verfahrens zur Herstellung von titanbasierten Anoden für die Wasserelektrolyse. Durch Optimierung und Skalierung soll das Verfahren auch für KMU nutzbar werden. Die abgrenzbaren Teilziele umfassen:

- Herstellung von unterstöchiometrischen Titanoxidnanopartikeln in einem ein-Schritt Gasphasenprozess, Evaluierung verschiedener Prozesswege
- Verbindung des homogenen Partikelauftrags mit anschließender Stabilisierung durch einen Sinterschritt unter definierter Atmosphäre
- Galvanische Abscheidung einer Ruthenium/Iridium-Legierung auf der Sinterschicht als Katalysator für die OER
- Leistungs- und Eignungsprüfung der so gefertigten Anode

Dabei wurden im Rahmen des Projektes die Ziele in allen wesentlichen Punkten erreicht. Es wurden Gasphasensynthesen zur Nanomaterialerzeugung mittels Flammen- und Plasmaprozess und umfassende Experimente zur Dispersionsherstellung durchgeführt. Es wurden verschiedene Sinterprozesse evaluiert, anhand derer Ergebnisse eine Lasersintervorrichtung ausgewählt und in das bestehende Gloveboxsystem integriert wurde. Die hergestellten Schichtsysteme wurden anschließend mittels verschiedener Abscheidetechniken galvanisch mit Katalysator beschichtet. Darüber hinaus wurden Membran-Elektroden-Einheiten unter Verwendung der entwickelten Elektroden hergestellt und in-situ im laufenden Betrieb charakterisiert. Während der gesamten Laufzeit wurden die hergestellten Nanomaterialien und die Elektroden durch verschiedene physikalische und elektrochemische Messmethoden charakterisiert und bewertet.

## Einleitung

Im Bundes-Klimaschutzgesetz ist festgelegt, dass die Treibhausgasemissionen in Deutschland schrittweise reduziert werden müssen bis 2045 die vollständige Klimaneutralität erreicht wird [1]. Die Folge ist, dass spätestens ab diesem Zeitpunkt nahezu keine fossilen Brennstoffe mehr eingesetzt werden können, welche im Jahr 2023 noch nahezu 80 % des deutschen Primärenergiebedarfs decken [2]. Auf der Erzeugerseite stehen mit Windkraft und Photovoltaik ausgereifte und ausreichend skalierbare Technologien zur Verfügung, um diese Lücke zu füllen. Eine daraus resultierende Problemstellung ist jedoch, dass bei dieser Art der Energieerzeugung aufgrund von unterschiedlichen geographischen Gegebenheiten und fluktuierender Einspeisung eine größere zeitliche und räumliche Diskrepanz zwischen Erzeugung und Verbrauch entsteht, die es zu überwinden gilt. Notwendig sind hierfür neue Energiespeicher- und Träger. Für kurze Speicherdauer und kleine bis mittlere Speicherkapazitäten eignen sich Batteriespeicher, sie kommen z.B. bei der Individualmobilität oder zum Ausgleich des Tagesganges von Stromerzeugung und -Verbrauch zum Einsatz. Für größere Kapazitäten und Speicherdauern wie z.B. Ausgleich des Jahresganges in der Stromerzeugung eignen Sie sich aufgrund der

spezifischen Kosten und der Selbstentladung nur eingeschränkt. Besser geeignet sind hier chemische Speichertechnologien wie die Spaltung von Wasser und die Speicherung des so gewonnenen Wasserstoffs [3]. Wasserstoff lässt sich Verlustarm in Druck- bzw. Kavernenspeichern lagern, auch über große Distanzen mit etablierter Pipelintechologie transportieren und eröffnet somit Möglichkeiten der Entkopplung von Erzeugung und Nutzung. Grundlage für die nachhaltige Energiespeicherung in Gasen stellt die Herstellung von Wasserstoff aus der Wasserelektrolyse dar. Dabei wird die Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEMEL) aufgrund der hohen Leistungsdichten, der Möglichkeit des diskontinuierlichen Betriebs und der hohen Gasreinheit, wie sie z.B. für den Betrieb bestimmter Brennstoffzellen nötig ist, die zentrale Rolle innerhalb der Verfahrensvarianten einnehmen. Waren bis vor kurzem nur alkalische Elektrolyseure für den industriellen Maßstab verfügbar, so wächst die Zahl an großen Pilotanlagen, welche die Flexibilität und Energiedichte der PEM-Elektrolyse nutzen [4]. Während in der Vergangenheit, die im Vergleich zur alkalischen Elektrolyse noch deutlich höheren Investitionskosten ein Hemmnis für die industrielle Nutzung darstellten, konnten die Unterschiede im Investitionsvolumen auf Grundlage der Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet bereits verringert werden. Zusätzliches Potential bietet die Verwendung verbesserter Katalysatormaterialien zur Verringerung der Zellspannung. Die kritische Reaktion bildet dabei die Bildung des Sauerstoffs auf der Anodenseite. Hier gibt es weiterhin Potential in der Reduzierung bzw. Substitution des Kostentreibers Iridium.

## Erzielte Ergebnisse

Im Folgenden werden die im Vorhaben erzielten Ergebnisse dargestellt. Sie werden jeweils den einzelnen Arbeitspaketen zugeordnet.

### Arbeitspaket 1 (AP1): Partikelsynthese und -Prozessierung

Die Partikelsynthese erfolgte in Gasphasenprozessen. Es kamen zwei grundlegend verschiedene Prozesswege zum Einsatz. Zum einen ein Syntheseweg mittels Verbrennungsprozess und zum anderen mittels eines mikrowelleninduzierten Plasmas.

#### 1. AP 1a: Partikelsynthese mittels Hüllgas-Flammenreaktor

Die Erzeugung von reinen unterstöchiometrischen Titanoxiden ( $\text{TiO}_2\text{-X}$ ) im Flammenreaktor erfolgt unter Zugabe von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  (Tetratitanisopropoxid, TTIP) in eine  $\text{H}_2/\text{O}_2$ - Flamme. Beim Eintritt in die Flamme wird das TTIP dissoziiert, dabei freie Radikale erzeugt und schließlich durch Nukleation und Wachstum Nanopartikel gebildet. Bei der Dissoziation des Vorläufermaterials TTIP wird zudem der gebundene Kohlenstoff frei, wobei dieser bei unterstöchiometrischen Brennstoff-/Sauerstoffverhältnissen in großen Teilen zu Ruß kondensiert und anschließend zusammen mit den erzeugten Nanopartikeln abgeschieden wird. Derartige Verunreinigungen können nur durch zusätzliche nachgeschaltete Prozesse unter Sauerstoffatmosphäre zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden, wobei ebenfalls die  $\text{TiO}_2\text{-x}$  Partikel ein stöchiometrisches Verhältnis annehmen. Zur Lösung dieses Problems wird das Brennstoff-/Sauerstoffverhältnis wurden verschiedene Lösungsansätze verfolgt. Als vielversprechendste Variante hat sich eine Form der Sprühflammsynthese herausgestellt. In der Sprühflammsynthese werden flüssige oder in brennbarer Flüssigkeit gelöste Vorläuferstoffe zerstäubt und das entstehende Aerosol einer Verbrennung zugeführt. Dazu werden in der Regel Zweistoffdüsen verwendet in denen die

Flüssigkeit mittels Scherkräften die aus einem Gasstrom mit hohem Geschwindigkeitsgradienten zur Flüssigkeit resultieren zerstäubt werden. Diesen Gasstrom nennt man Dispersionsgasstrom und er enthält typischerweise den zur Verbrennung notwendigen Sauerstoff, er ist somit der Oxidator. Zur kontinuierlichen Entzündung dieses Aerosols kommt typischerweise eine vorgemischte Methan/Sauerstoff-Flamme zum Einsatz, welche die Sprühflamme umgibt, die sogenannte Pilotflamme. In diesem Vorhaben wurde dazu zunächst das TTIP mit 2-Propanol verdünnt und so der Zerstäubung und Verbrennung zugeführt. Erstrebenswert war hier, den Anteil an 2-Propanol zu minimieren, um die oben beschriebene Problematik mit Kohlenstoffrückständen zu minimieren. Dabei wurden jedoch schnell die Grenzen der technischen Machbarkeit erreicht, da TTIP in hohen Konzentration sehr schnell mit Sauerstoff reagiert, die Umsetzung direkt am Düsenaustritt passiert und die entstehenden Feststoffe die Düse verstopfen, was den Abbruch der Partikelsynthese zur Folge hat. Ein neuer Ansatz war hier, den Oxidator nicht im Dispersionsgas zuzuführen, sondern ein reines Brenngas zur Zerstäubung der Flüssigkeit zu verwenden. Als kohlenstofffreie Variante wurde hier Wasserstoff eingesetzt und der Oxidator, reiner Sauerstoff, in einem weiter außen zuzuführen, was zu einer Abschirmung des TTIP vom Oxidator direkt an der Düse zur Folge hat. Die Vermischung zu einem brennbaren Gemisch passiert so erst einige Millimeter über dem Düsenaustritt und eine Verstopfung konnte erfolgreich verhindert werden. Zusätzlich machte die Verwendung von Wasserstoff als Dispersionsgas die Pilotflamme überflüssig, was eine weitere Reduzierung des Kohlenstoffanteils im Prozess ermöglicht. Das Resultat dieser Entwicklung ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

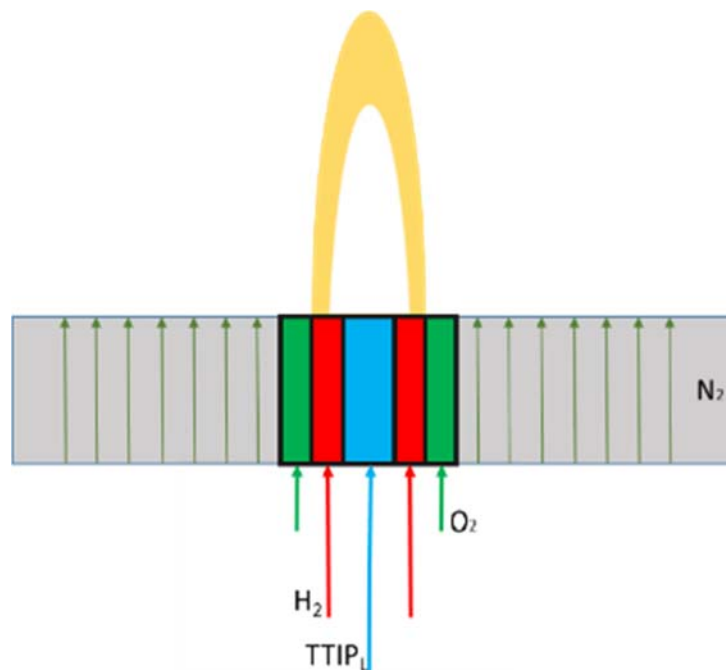


Abbildung 1: Skizze der im Flammenreaktor verwendeten Düse und eingesetzte Gase

Durch diese Verfahrensentwicklung konnte der 2-Propanolgehalt gesenkt und selbst reines TTIP als Vorläufer eingesetzt werden. Die Verwendung reinen TTIPs in Kombination mit dem Verzicht auf eine Pilotflamme konnte so den Kohlenstoffgehalt im Prozess auf das absolute Minimum reduzieren. So konnten unterstöchiometrische  $\text{TiO}_2\text{-x}$  Partikel in einem stabilen, kontinuierlichen

Prozess mit minimierter Kohlenstoffverunreinigung in einem ein-Schritt Verfahren hergestellt werden.



Abbildung 2: Verbrennungsreaktor im IUTA Technikum zur Herstellung von Nanopartikeln. Links: Gesamtansicht des Reaktorsystems inklusive Abgasstrang und rechts: Detailansicht des Reaktors mit brennender Flamme.

Die Reaktorkammer mit brennender Flamme und Filtersystem ist in Abbildung 2 dargestellt. Oberhalb der Flamme kommt es im konischen Teil des Reaktors zu einer Mischung des heißen partikelbeladenen Gases mit dem kühleren Schleiergas und damit zur Abkühlung und Beendigung des Partikelwachstums. Ein im direkten Anschluss zusätzlich eingedüster Stickstoffvolumenstrom verstärkt diesen Effekt und kühlt die Abgastemperatur auf die dauerhaft zulässige Temperatur von ca. 200 °C. Höhere Abgastemperaturen sind auf Grund der verbauten Elastomerdichtungen im Rohrleitungssystem nicht über einen längeren Zeitraum möglich. Der abgekühlte partikelbeladene Gasstrom wird reaktornah durch einen Sintermetallfilter geleitet und die Partikel dort abgeschieden. Der partikelfreie Gasstrom wird durch eine Vakuumpumpe abgepumpt und damit auch der Reaktordruck während der Synthese konstant gehalten.

#### AP 1b: Partikelsynthese mittels Mikrowellen-Plasmareaktor

Des Weiteren wurde ein Mikrowellenplasmareaktor (PLR) im Pilotmaßstab zur Herstellung der Nanopartikel verwendet, schematisch in Abbildung 3 dargestellt. In diesem Reaktortyp erfolgt die Dissoziation des Vorläufermaterials in einem mikrowelleninduzierten Argon/Wasserstoff-Plasma, mittels Temperaturen in der Größenordnung von 10.000 K. Im Gegensatz zu einem Flammenreaktor ist die Partikelsynthese durch die externe Energiezufuhr unter der Abwesenheit von Sauerstoff durchführbar. Der definiert dosierbare Sauerstoff steht für die Bildung des Titanoxids zur Verfügung und nimmt somit direkten Einfluss auf das Titan-/Sauerstoffverhältnis.



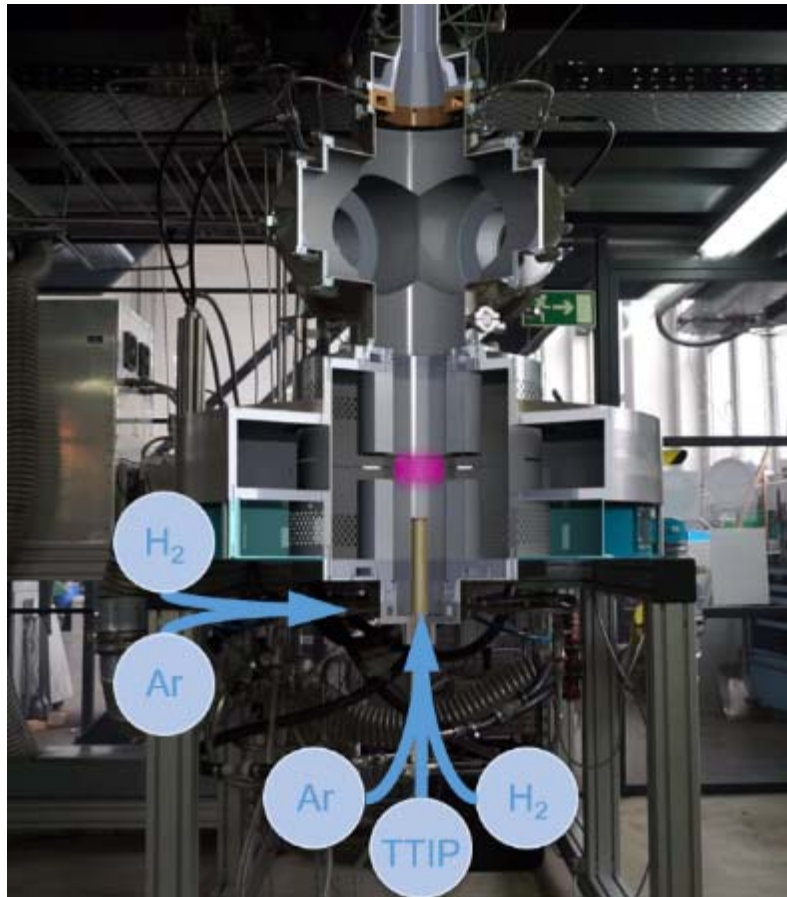


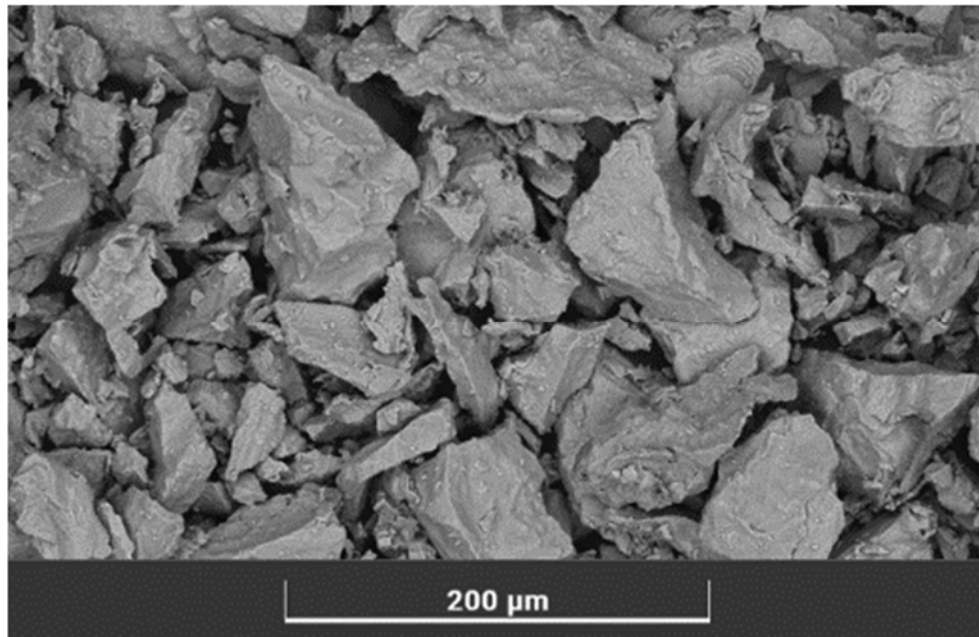
Abbildung 3: Querschnitt und schematische Darstellung des verwendeten Mikrowellenplasmareaktors

Hier wurde ein Verdampfersystem zur Überführung des Vorläufers TTIP in die Gasphase integriert. Dazu wurde ein Flüssigkeitsdosiersystem mit geregelter Verdampfung (CEM) des Herstellers Bronkhorst verwendet. Zusätzlich musste ein Vorratsgefäß mit Druckbeaufschlagung und eine thermisch isolierte und beheizte Zuleitung entwickelt, gebaut und integriert werden, siehe Abbildung 5. Das so in einem Trägergasstrom aus Argon verdampfte TTIP konnte so kondensationsfrei in den Reaktor geleitet werden. Durch die Experimente hat sich gezeigt, dass prozessbedingt durch die Kombination von hohen Temperaturen und schneller Abkühlrate bevorzugt Titancarbid neben Titandioxid entsteht. Dies konnte auch durch die Variation der Prozessparameter wie den Sauerstoffgehalt nicht verhindert werden. Da Titancarbide ebenfalls vielversprechende Eigenschaften für die Zielanwendung zeigen [5], wurden dennoch entsprechende Materialien auf ihre Eignung untersucht und an die Forschungspartner zur weiteren Verarbeitung übergeben.



Abbildung 4: Links: Integriertes Verdampfersystem mit Spülbehälter für Lösungsmittel, Behälter für Vorläufermaterial fehlt. Rechts: Aerosolgenerator der Kamp & Kötter GmbH

Zusätzlich zu der im Vorhaben geplanten Verfahren wurde noch ein weiterer Verfahrensweg erprobt. Hier wurde ebenfalls der Mikrowellenplasmareaktor eingesetzt. Nun kam ein Titanmikropulver als Vorläuferstoff zum Einsatz. Dafür wurde das Titanmikropulver mittels Aerosolgenerator (Kamp & Kötter GmbH, Abbildung 5, rechts) in ein Aerosol mit Argon als Trägergas überführt und so in den Reaktor geleitet. Da dieser Prozess frei von jeglichem Kohlenstoff ist, ist die Bildung von Karbiden ausgeschlossen.



*Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Ausgangsmaterials für die Synthese im Mikrowellenplasmareaktor mit Hilfe eines Aerosolgenerators. Das Material wurde über Werth Metallpulver bezogen.*

Problematisch an diesem Verfahren ist jedoch, dass die Verdampfung bzw. Zersetzung des Vorläufers deutlich mehr Zeit und Temperatur benötigt als es bei verdampften, organischen Verbindungen wie TTIP der Fall ist. Somit konnte nur eine teilweise Umsetzung erreicht werden, was die Folge hat, dass der gewünschte Sauerstoffgehalt im Produkt nicht präzise eingestellt werden konnte. Iterativ konnten dennoch Prozessbedingungen gefunden werden in denen blaue Titanoxid Nanopulver hergestellt werden können. Weitere Versuche, eine detaillierte Charakterisierung, sowie eine Verarbeitung dieser Pulver konnte im Rahmen der Projektlaufzeit leider nicht mehr realisiert werden. Die Versuche zeigen dennoch, dass die Herstellung von unterstöchiometrischen Metalloxidnanopulvern aus Mikropulvern mittels Mikrowellenplasmareaktor möglich ist.

## Arbeitspaket 2 (AP2): Partikelcharakterisierung

In diesem Arbeitspaket werden die Methoden und Ergebnisse der Materialcharakterisierung der hergestellten Nanopulver zusammengefasst. Die Ziele der Charakterisierung sind auf der einen Seite die für die Anwendung entscheidenden Merkmale zu erfassen und somit eine Eignung des Produktes vorhersagen zu können. Das zweite wichtige Ziel ist der Erkenntnisgewinn über die Nanopartikelentstehungsvorgänge im Reaktor, um sowohl für das Vorhaben als auch darüber hinaus Grundlagen für das Prozessdesign und die Prozessoptimierung zu schaffen.

Hier folgt eine Übersicht über die eingesetzten Methoden und den möglichen Erkenntnisgewinn.

### **REM**

Das Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine bildgebende Messtechnik, die durch den Einsatz eines fokussierten Elektronenstrahls Auflösungen weit über die Grenzen von optischer

Mikroskopie hinaus ermöglicht. Es können so Erkenntnisse über Partikelgrößen, Partikelgrößenverteilungen und die Morphologie der Partikel gewonnen werden, darüber hinaus kann die Form der Partikel Hinweise auf die Kristallstruktur des Materials geben. Es kommt ein TESCAN CLARA zum Einsatz.

### **EDX**

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ist eine Erweiterung der Elektronenmikroskopie, die die durch den Elektronenstrahl ausgelöste Röntgenstrahlung energiedispersiv detektiert. Da jedes Element ein charakteristisches Emissionsspektrum aufweist, ist somit eine orts aufgelöste, quantifizierbare Bestimmung der Elementzusammensetzung möglich. Es kommt ein EDAX Octane Elect zum Einsatz.

### **TEM**

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine weitere Variante der Elektronenmikroskopie. Durch die Detektion der transmittierten Elektronen und die gegenüber des REM weit größeren Beschleunigungsspannung können höhere Auflösungen und zusätzlich mehr Informationen über die Kristallstruktur geben. Es können einzelne Atome aufgelöst und somit auch ihre Lage bzw. Anordnung im Kristallgitter untersucht werden. Es kommt ein Jeol JEM 2200FS zum Einsatz.

### **BET**

Die BET-Gasadsorption (Brunauer, Emmett und Teller) ist eine Methode zur Messung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen. Sie basiert auf der Adsorption von Gasen an der Oberfläche des Materials bei unterschiedlichen Druckverhältnissen. Dabei wird die Menge an adsorbiertem Gas in Abhängigkeit vom Druck erfasst, um die Porengröße und die Oberfläche zu bestimmen. Es kommt ein Quantachrome NOVA 2200E BET zum Einsatz.

### **XRD**

Die Röntgenbeugung (XRD) ist eine Technik zur Bestimmung der Kristallstruktur von Materialien. Dabei wird ein Röntgenstrahl auf ein kristallines Material gerichtet, wo er an den Atomgittern gebeugt wird. Durch Analyse des entstehenden Beugungsmusters lassen sich Informationen über die Abstände der Atome, die Kristallstruktur und die Kristallitgröße gewinnen. Es kommt ein Bruker D8 Advance zum Einsatz.

### **IS**

Die Impedanzspektroskopie (IS) ist eine Messmethode zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von Materialien und Bauteilen. Sie basiert auf der Analyse der Wechselstromantwort eines Systems bei verschiedenen Frequenzen. Dabei wird die Impedanz, also der Widerstand gegen den Stromfluss, in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmt. Diese Technik liefert wichtige Informationen über Leitfähigkeit, Kapazität und elektrochemische Prozesse. In diesem Vorhaben werden zunächst Pellets aus dem Pulvermaterial hergestellt und anschließend vermessen. Es kommt ein Vertex.One.EIS zum Einsatz.

### **Raman**

Die Raman-Spektroskopie ist eine Methode zur Analyse der molekularen Zusammensetzung von Materialien. Sie beruht auf der Streuung von Licht, bei der ein kleiner Teil der Photonen ihre Energie durch Wechselwirkung mit den Molekülen ändert. Diese Energieänderung liefert Informationen über die Schwingungsmoden der Moleküle und damit über ihre chemische Struktur. Es kommt ein, im REM integriertes, WITec RISE System zum Einsatz.

## Ergebnisse

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse von Rasterelektronenmikroskopie, der BET Gasadsorption und eine Fotografie der zugehörigen Pulverprobe sind in Abbildung 6 dargestellt.

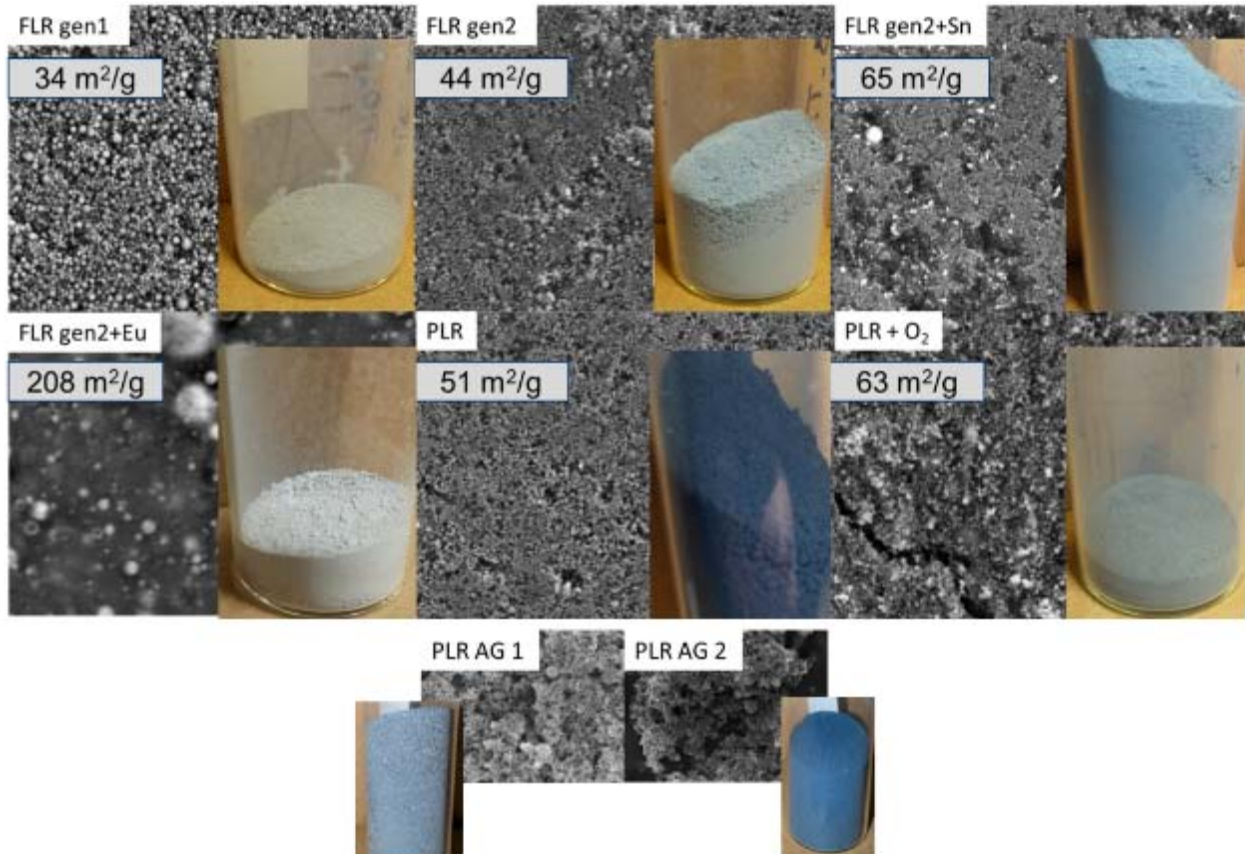


Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erzeugter Pulver bei gleicher Skalierung. Jeweils eine Fotografie des entsprechenden Pulvers und die mittels BET Gasadsorption gemessene spezifische Oberfläche.

Die Probe aus dem Flammenreaktor der ersten Generation (FLR gen1) zeigt mit  $34 \text{ m}^2/\text{g}$  die geringste spezifische Oberfläche, was sich auch in der Partikelgröße welche in den REM Aufnahmen zu erkennen ist, widerspiegelt. Durch Prozessoptimierungen konnte die Oberfläche des Materials der zweiten Generation gesteigert werden (FLR gen2), auch mit einer Dotierung mit Zinn wird eine höhere Oberfläche im Gegensatz zur ersten Generation erreicht. Die Spezifischen Oberflächen sind hier ohne Dotierung  $44 \text{ m}^2/\text{g}$  und mit Zinn Dotierung  $65 \text{ m}^2/\text{g}$ . Für eine Europiumdotierung wurden andere Prozessparameter gewählt, wodurch die spezifische Oberfläche auf über  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  gesteigert werden konnte, was sich auch auf der REM Abbildung erkennen lässt. Es wird die Auflösungsgrenze des REM erreicht und es sind nicht mehr alle Partikel räumlich abzugrenzen. Die Steigerung der spezifischen Oberfläche war jedoch nur durch den Einsatz von mehr Sauerstoff möglich, was sich auch auf der Fotografie durch eine weniger ausgeprägte Blaufärbung zeigt. Die Materialien aus dem PLR, welche mit TTIP als Vorläufer hergestellt wurden (PLR und PLR+O<sub>2</sub>) zeigen mit  $51 \text{ m}^2/\text{g}$  bzw.  $63 \text{ m}^2/\text{g}$  eine ähnlich hohe spezifische Oberfläche. Die Materialien zeigen auf der Fotografie eine Schwarz- bzw. Graufärbung welche den, durch andere Messverfahren bestätigten, Anteil an Titankarbid im Material zeigt. Die Materialien, die mit Hilfe des Aerosolgenerators erzeugt wurden, sind mit dem Zusatz „AG“ versehen, diese wurden nur teilweise charakterisiert. Die intensive Blaufärbung und

die schmale Größenverteilung der sehr kleinen Partikel deuten jedoch auf ein hohes Anwendungspotential hin.

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht höher aufgelöste Bildgebung als die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Ausgewählte Aufnahmen verschiedener Pulver bei gleicher Skalierung sind in Abbildung 7 dargestellt. Die Zuordnung der Proben ist analog zur Abbildung 6. Die Bilder bestätigen im Wesentlichen die Ergebnisse aus den REM Untersuchungen, geben aber auch zusätzliche Informationen.

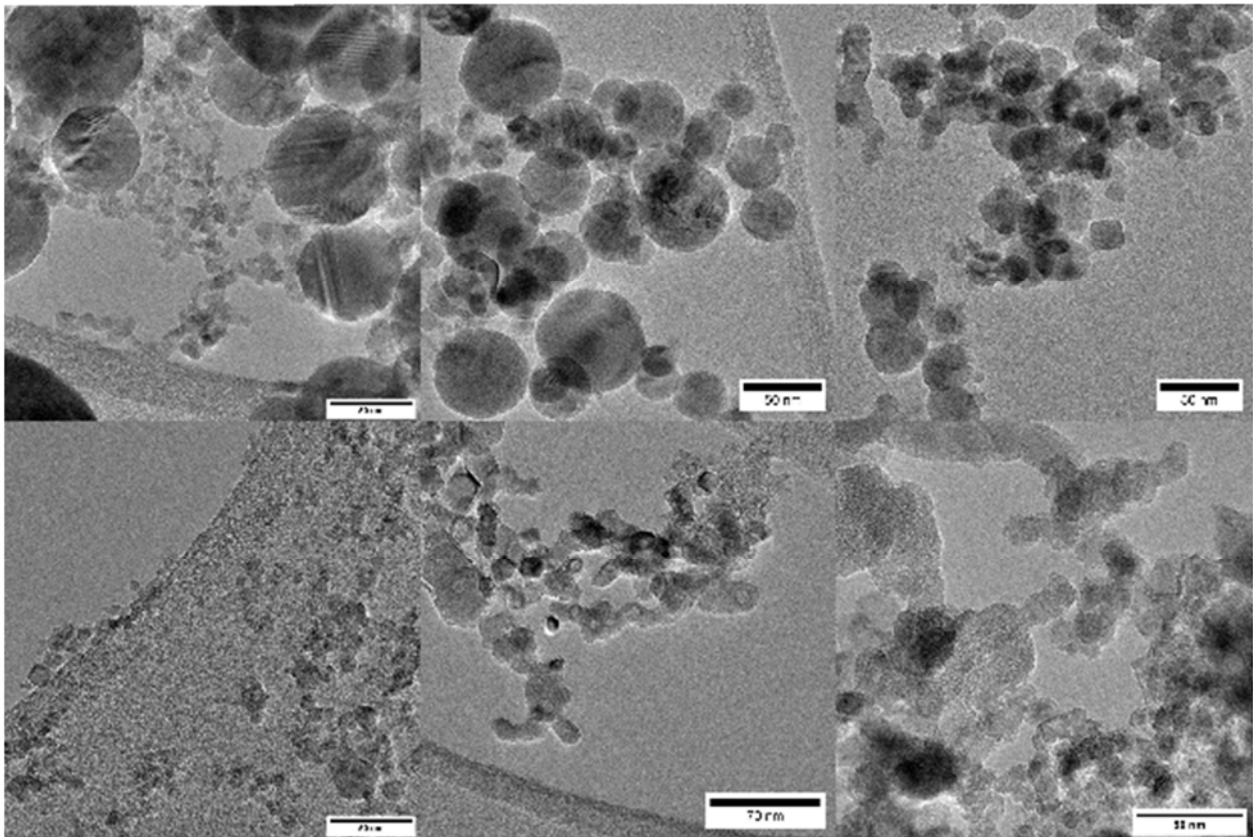


Abbildung 7

Im Bild oben links (FLR gen1) zeigt sich eine zusätzliche, im REM nicht auflösende, sehr kleine Partikelfraktion mit Partikelgrößen unter 10 nm und kantiger Struktur. Eine weitere Erkenntnis aus den TEM-Untersuchungen zeigt sich in den Bildern des Materials aus dem Plasmareaktor (PLR und PLR+O<sub>2</sub>). Hier ist eine deutliche Versinterung der Primärpartikel erkennbar, außerdem sind sowohl amorphe, als auch kristallin, scharfkantige Partikel nebeneinander erkennbar. Bei den Aufnahmen des Europium-dotierten Materials (FLR gen2 + Eu) sind hier, im Gegensatz zu den REM Aufnahmen, nun ebenfalls die einzelnen Primärpartikel optisch abzugrenzen.

Eine Auswahl der Ergebnisse der Elementaranalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie sind in Abbildung 8 dargestellt. Hier handelt es sich um die Ergebnisse der Auswertung eines flächengemittelten Signals aus einem Pellet des Materials (Pelletherstellung wird weiter unten beschrieben).

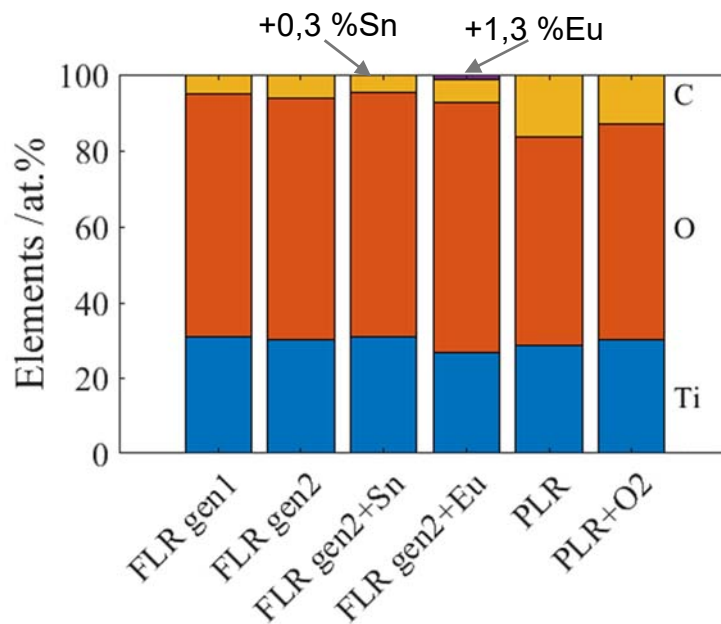


Abbildung 8: Quantifizierung der Elementzusammensetzung des Materials aus der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX), räumlich gemittelt.

Durch den Verzicht auf die räumliche Auflösung wird die Quantifizierung genauer und die Ergebnisse können anschaulicher dargestellt werden (Abbildung 8). Die Materialien aus dem Flammenreaktor zeigen mit 4 % bis 6 % geringere Anteile an Kohlenstoff als die Materialien aus dem Mikrowellenplasmareaktor mit 16 % beziehungsweise 13 %. Die Dotierungen des Flammenreaktormaterials können mit 0,3 % Zinn bzw. 1,3 % Europium ebenfalls nachgewiesen werden.

Die Röntgenbeugung bietet Informationen über die Elementzusammensetzung hinaus.  $\text{TiO}_2$  kann verschiedene Kristallstrukturen ausbilden, darunter Rutil und Anatas. Die gewünschten unterstöchiometrischen Phasen können damit nicht sicher differenziert werden, sie würden im Beugungsmuster wie Rutil erscheinen. Ein hoher Anteil an Rutil wäre somit für dieses Vorhaben anzustreben. Auch Titancarbid zeigt hier charakteristische Ausschläge. Darüber hinaus liefert die Breite der Ausschläge Informationen über die Kristallitgröße der hergestellten Materialien. Abbildung 9 zeigt die gemessenen Beugungsmuster.

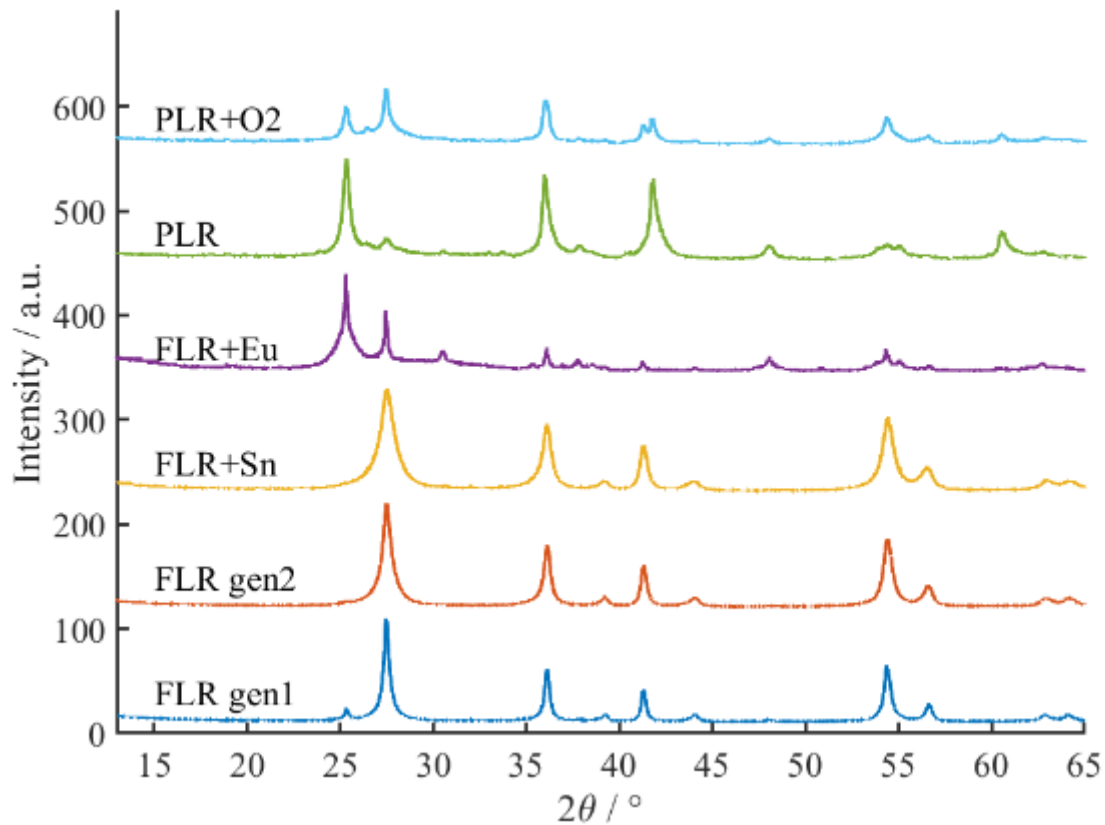


Abbildung 9: Beugungsmuster der verschiedenen Materialien aus der Röntgenbeugung

Einer der für die Anatas-Phase typische Ausschlag liegt bei etwa 26°, bei der Weiterentwicklung des Flammenprozesses von der ersten zur zweiten Generation konnte dieser sichtbar gemindert werden. Nur das europiumdotierte Material zeigt, aus oben genannten Gründen, einen starken Ausschlag der Anatas-Phase. Bei etwa 43° liegt ein Ausschlag, der für Titankarbid charakteristisch ist, dieser ist nur bei den PLR Materialien zu finden. Dies lässt sich durch die höheren Temperaturen im Prozess erklären. Mittels Rietveld-Methode kann aus den gemessenen Beugungsmustern und bekannten Beugungsmustern der einzelnen Bestandteile auch eine Quantifizierung erfolgen. Die Ergebnisse dieser Quantifizierung sind in Abbildung 10 dargestellt.



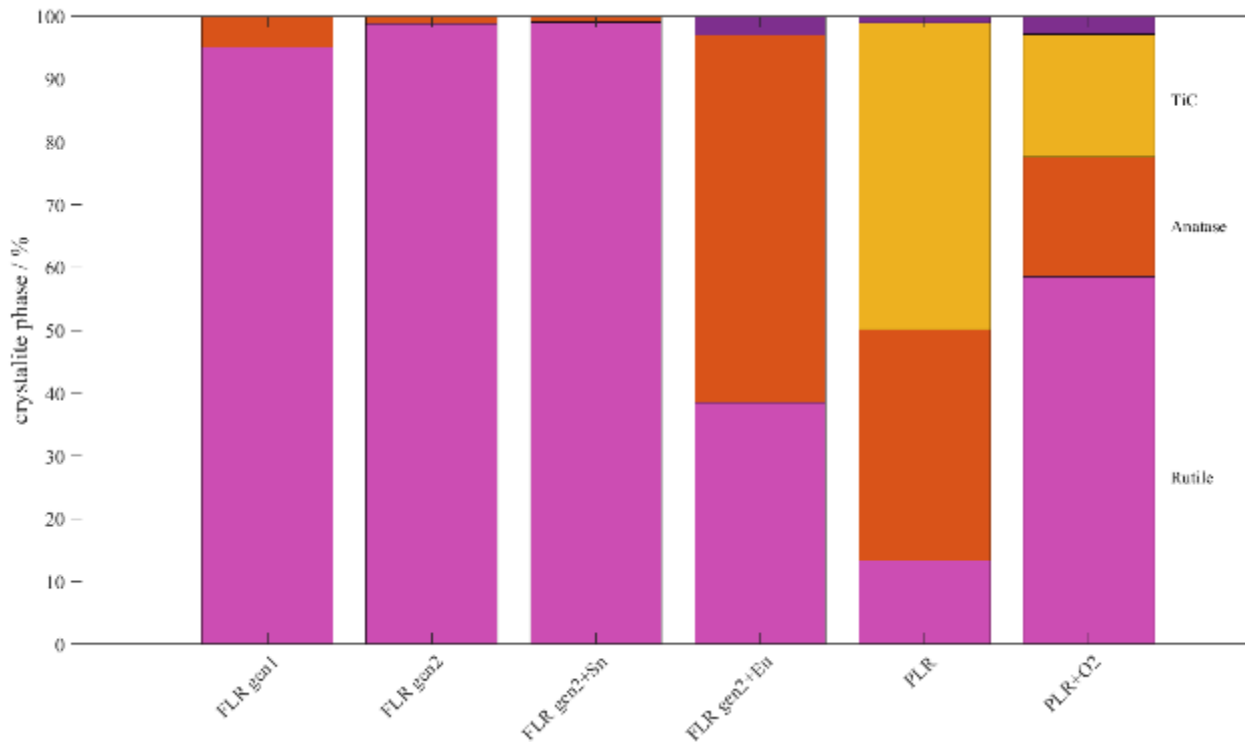


Abbildung 10: Ergebnisse der mittels Rietveld Methode gewonnenen Quantifizierung der einzelnen Phasen aus der Röntgenbeugung (XRD)

Die qualitativen Erkenntnisse der Röntgenbeugung spiegeln sich auch in der Quantifizierung wieder. Den höchsten Anteil Rutil zeigt die Probe „FLR gen2+Sn“. Im Plasmareaktor scheinen sich keine hohen Rutilanteile einstellen zu lassen.

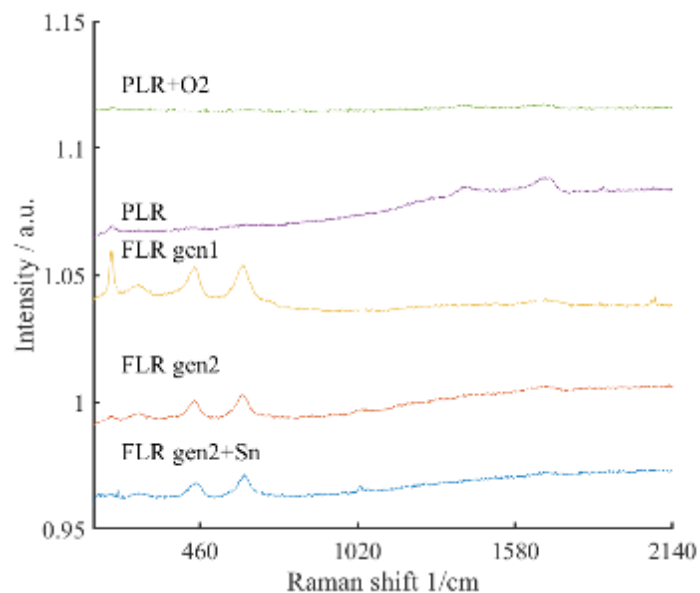


Abbildung 11: Gemessene RAMAN-Spektren der hergestellten Pulver.

Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie bestätigen die Ergebnisse aus der Röntgenbeugung. Die laut XRD-Auswertung mittels Rietveld Verfeinerung rutilhaltigen Materialien zeigen auch in der Raman-Spektroskopie die Charakteristischen Peaks bei  $446\text{ cm}^{-1}$  und  $612\text{ cm}^{-1}$ . Die Laut

XRD Anatase enthaltenden Materialien zeigen je nach Material auch bzw. nur einen Peak bei  $146\text{ cm}^{-1}$ .

Um eine der wesentlichen anwendungsrelevanten Eigenschaften, die Leitfähigkeit, des Pulvers zu bestimmen, werden zunächst Presslinge aus dem Pulver hergestellt. Das Pressen eines Pellets vor der Bestimmung der Leitfähigkeit von Pulvern ist aus mehreren Gründen sinnvoll. Zunächst verbessert der Pressvorgang die Homogenität des Materials. Durch das Verdichten des Pulvers zu einem Pellet wird eine gleichmäßige und reproduzierbare Struktur erzeugt, die konsistente Messungen ermöglicht. Dies ist besonders wichtig, um systematische Fehler aufgrund inhomogener Materialverteilungen zu minimieren. Ein weiterer wesentlicher Aspekt ist die Verbesserung des Partikelkontakts. In einem losen Pulver bestehen oft nur punktuelle Berührungen zwischen den Partikeln, wodurch der elektrische Widerstand erhöht und die Leitfähigkeit reduziert wird. Das Pressen erhöht den physikalischen Kontakt zwischen den Partikeln, wodurch der Stromfluss erleichtert wird und eine realistische Erfassung der intrinsischen Leitfähigkeit des Materials ermöglicht wird. Ohne diesen ausreichenden Kontakt wäre die Messung stark durch Grenzflächenwiderstände beeinflusst. Auch aus praktischer Sicht bietet ein Pellet mechanische Stabilität, die für den Einsatz in elektrischen Messapparaturen unerlässlich ist. Ein loses Pulver lässt sich nur schwer präzise positionieren und könnte während der Messung verrutschen, was zu ungenauen Ergebnissen führt. Ein kompaktes Pellet ermöglicht hingegen eine reproduzierbare und stabile Messanordnung. Darüber hinaus führt das Pelletisieren zu verbesserten experimentellen Bedingungen, die eine höhere Reproduzierbarkeit der Messungen sicherstellen. Der gleiche Probenaufbau kann wiederholt erstellt werden, was bei der Verwendung von losem Pulver aufgrund variierender Packungsdichten und Partikelverteilungen schwieriger zu erreichen ist.

Insgesamt erlaubt das Pressen eines Pellets eine signifikante Reduktion von experimentellen Artefakten, die mit der Messung der Leitfähigkeit von Pulvern verbunden sind. Die Methode sorgt für einen verbesserten Partikelkontakt, eine homogenere Struktur und eine erhöhte Messstabilität, was zu zuverlässigeren und physikalisch aussagekräftigeren Ergebnissen führt.



Abbildung 12 oben links: Presswerkzeug zur reproduzierbaren Fertigung von Presslingen. Rechts: Einstellbare hydraulische Presse, die ermöglicht, gezielt Druck auf das Presswerkzeug auszuüben. Unten links: Mörser zur Homogenisierung des Materials und fertiger Pressling.

Zur elektrischen Charakterisierung der hergestellten Presslinge wurde die Impedanzspektroskopie eingesetzt. Diese Methode ermöglicht eine detaillierte Analyse der elektrischen Leitfähigkeit des Materials über einen weiten Frequenzbereich. Um reproduzierbare und verlässliche Messungen zu gewährleisten, wurden die Presslinge mit einem kontrollierten und gleichbleibenden Anpressdruck zwischen zwei Platinelektroden (sh. Abbildung 13) kontaktiert. Der konstante Anpressdruck sorgt dafür, dass der elektrische Widerstand an den Kontaktflächen minimiert wird und eine stabile elektrische Verbindung besteht, was essenziell für die genaue Bestimmung der Impedanz ist.



Abbildung 13: Vorrichtung zur Kontaktierung von Presslingen für reproduzierbare elektrische Charakterisierung

Die Impedanzspektroskopie ermöglicht es, sowohl den realen als auch den imaginären Teil der Impedanz zu analysieren, wodurch Rückschlüsse auf die ionische und elektronische Leitfähigkeit des Materials gezogen werden können.

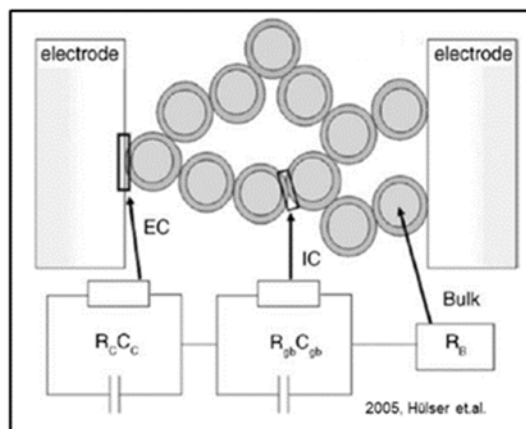


Abbildung 14 Schematische Darstellung des Messprinzips der Impedanzspektroskopie an komprimierten Pulverproben mit Ersatzschaltbild

Zur Auswertung der Impedanzspektroskopie wird ein Ersatzschaltbild verwendet, um das komplexe elektrische Verhalten von Materialien wie in diesem Fall Presslingen aus Nanopartikeln zu modellieren und besser zu verstehen. Solche Materialien haben oft ein kompliziertes Zusammenspiel aus verschiedenen Leitmechanismen, die nicht direkt durch einfache Widerstandswerte beschrieben werden können.

Insbesondere bei Presslingen aus Nanopartikeln treten Phänomene wie Grenzflächenwiderstände, Kapazitäten zwischen den Partikeln und Ionentransportprozesse auf. Diese Effekte beeinflussen die Impedanz des Materials unterschiedlich bei verschiedenen Frequenzen. Ein Ersatzschaltbild, das aus idealisierten Bauelementen wie Widerständen,

Kondensatoren und konstanten Phasenelementen besteht, erlaubt es, die verschiedenen Beiträge zu trennen und ihre physikalische Bedeutung zuzuordnen. Zum Beispiel modellieren Widerstände die elektrische Leitfähigkeit der Nanopartikel selbst, während Kapazitäten und zusätzliche Elemente die Grenzflächen und die Materialstrukturen abbilden.

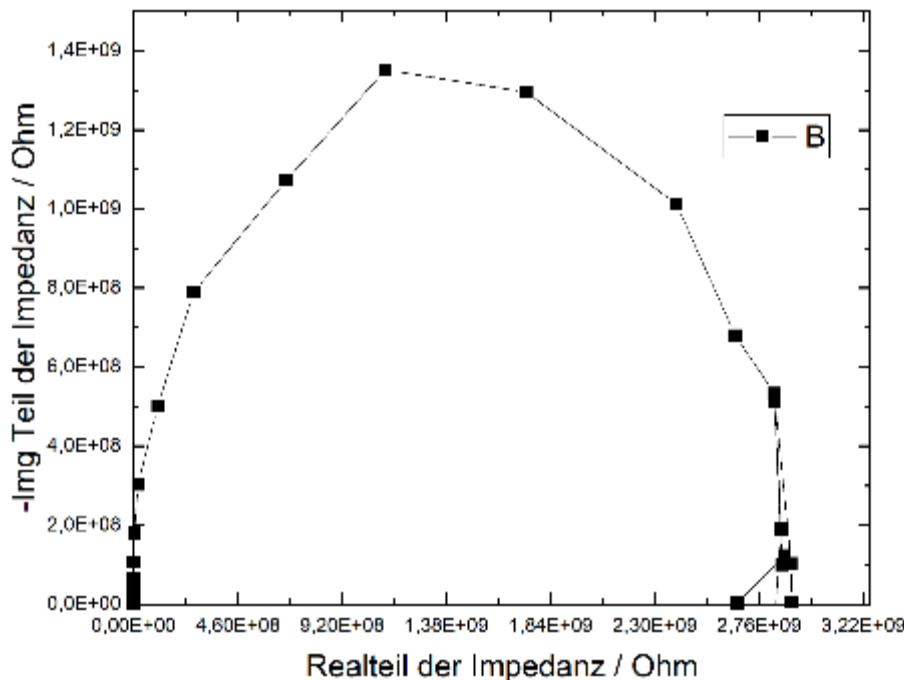


Abbildung 15: Beispielhaft ein Messergebnis der Impedanzspektroskopie an einem Pressling des Materials PLR1

Durch die Anpassung des Ersatzschaltbildes an die gemessenen Impedanzdaten lassen sich also wichtige Informationen über die Materialeigenschaften, wie die Leitfähigkeit und die Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln, herausarbeiten. Abbildung 15 zeigt beispielhaft das Ergebnis einer solchen Messung der Impedanzspektroskopie eines Presslings, welcher in diesem Vorhaben hergestellt wurde. Die Messung belegt insbesondere bei niedrigen Frequenzen einen Widerstand im Bereich von  $10^9$  Ohm. Der für halbleitende Materialien typische Halbkreis konnte nachgewiesen und damit die Frequenzabhängigkeit des Widerstandes belegt werden. Die Auswertung der Datensätze zeigt allerdings bei keiner der Proben das vorgestellte und angenommene Ersatzschaltbild. Ein zeiter Widerstandsbeitrag zum Ersatzschaltbild konnte nicht aufgelöst werden. Die Anpassung der Daten ist mit einem RC-Element gut möglich. Rein optisch wird die bereits durch die Betrachtung der Messung unter der Annahme eines Kreisradius von  $\sim 1,38 \cdot 10^9$  Ohm ersichtlich.

### Arbeitspaket 3 (AP3): Spezifikation und Screening Leg.-elektrolyt Ir/Ru

Die Abscheidung von Ruthenium wird industriell für verschleißbeanspruchte Kontaktoberflächen z.B. als Endoberfläche von Schleif- und Steckkontakten oder für Reedkontakte eingesetzt. Weitere Anwendung finden Rutheniumelektrolyte für die Herstellung dekorativer Oberflächen,

insbesondere bei dunklen und schwarzer Oberflächen sind Rutheniumbäder verbreitet. Kommerzielle Elektrolyte werden von verschiedenen Fachfirmen angeboten. Zu nennen sind hier u.a. die Fa. METAKEM (RUTHENIUM BLACK 500), Umicore (RUTHUNA® 490), Wieland (WILAPLAT Rutheniumbad) und Jentner Schwarzhutheniumbad JE12-1 - 5 g/L Ru. Die Elektrolyte basieren dabei entweder auf Ruthenium-Nitrosylsulfamate-Komplexen oder auf der Bildung des RuCN-Komplexes, der in der Literatur durch Reddy und Taimsalu beschrieben wurde [6].

Die Herstellung der Nitrosylkomplexe basiert auf der Behandlung von Rutheniumchlorid, das als Ausgangskomponente für alle galvanischen Elektrolyte angesehen werden kann. Zunächst wird Ruthenium-Nitrosylhydroxid aus der Stammlösung gefällt und nachfolgend in Schwefelsäure oder Amidosulfonsäure [7] gelöst. Übliche Elektrolyte arbeiten bei 70°C und 5g/l Ruthenium bei einem Säureüberschuss von 10g/l bis 50 g/l. Die kathodische Stromausbeute beträgt ca. 20%. Ruthenium liegt in diesen Elektrolyten zunächst als dreiwertiges Ion vor [8].

Die Ausbildung der Ru-N-Ru-Brücke im RuNC-Komplex basiert auf der Reaktion von Amidosulfonsäure und Rutheniumchlorid, welche unter Rückfluss mehrere Stunden gekocht werden. Der daraus entstehende Komplex wurde erstmals in [6] beschrieben. Ruthenium liegt in dieser Verbindung vierwertig vor. Die Reaktion während des Rückflusskochens kann mit Gleichung (1) zusammengefasst werden:

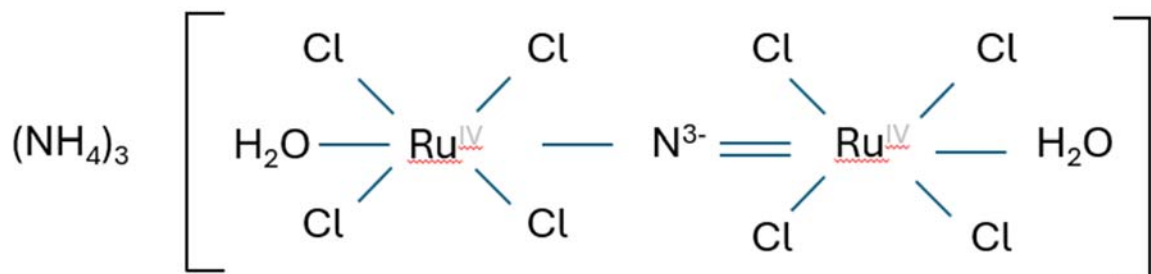


Abbildung 16: Dynamisches Gleichgewicht der "Stickstoffbrücke" im RuCN-Komplex

Spätere Arbeiten behandeln vor allem die Präparationsvarianten, bei der Herstellung des RuNC-Komplexes, durch welche die Präparationszeiten von mehr als 30h auf 6h reduziert werden konnten und den Einfluss der Prozessparameter auf die Oberflächenmorphologie und die Rissneigung [8, 9]. Typische Arbeitsfenster liegen bei:

- $c_{\text{Ru}} = 5\text{g/l}$
- pH 1,5 -2,0
- $T < 70^\circ\text{C}$
- $0,5 - 2 \text{ A/dm}^2$
- $\text{FE} > 80 \text{ }^\circ\text{C}$

### Monometallische Rutheniumabscheidung

Im Projekt wurde die Grundformulierung aus [6] abgewandelt, um einen Rutheniumbaselektrolyten zu formulieren. Dafür eine Stammlösung mit 10g/l Ruthenium aus Rutheniumchlorid (Analytical grade / METAKEM) mit einem stöchiometrischen Überschuss  $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$  versetzt und für 6h im Rückfluss gekocht. Der pH-Wert wurde mit Ammoniak auf pH 5

angehoben. Der nach dem Abkühlen vorhandene Niederschlag wurde abfiltriert und gewaschen. Die Stammlösung wurde mit DI-Wasser auf eine Konzentration von 10g/l Ru aufgefüllt und der pH-Wert mit Schwefelsäure auf pH 1,5 eingestellt. Abbildung 16 zeigt die Apparatur die zur Synthese eingesetzt wurde.



Abbildung 17 Apparatur zur Synthese des Ru-Grundelektrolyten



Abbildung 18 Screeningversuche zur Abscheidung von reinem Ru und Ru-Legierungen mit Iridium

Für die Screeningversuche wurden zunächst galvanostatische Abscheidung aus der Stammlösung und ihren Verdünnungen im 50ml-Becherglas durchgeführt, um die Literaturdaten zu validieren und das Arbeitsfenster des Elektrolyten zu charakterisieren. Die Versuche wurden auf Kupfersubstraten durchgeführt. Die Ermittlung der Stromausbeuten erfolgte durch Differenzwägung, ausgehend von Ru(IV).

Die Versuche bestätigten im Wesentlichen die vorhandenen Literaturdaten. Die besten Stromausbeuten wurden bei pH 2 erreicht. Eine Verringerung des pH-Werts führte zu verstärkter H<sub>2</sub>-Bildung während der Abscheidung (siehe Abbildung 17). Eine Erhöhung des pH-Wertes führte zu schwarzen Niederschlägen und instabilem Elektrolytverhalten. 100% Stromausbeute konnte nur bei geringen Stromdichten < 10mA/cm<sup>2</sup> erreicht werden. Für hohe Stromdichten sank die Stromausbeute auf ca. 20% ab. Ähnlich zur Iridiumabscheidung hat die Elektrolyttemperatur großen Einfluss auf die Abscheidung. Während bei geringen Temperaturen vorrangig Wasserstoff reduziert wird, können bei hohen Stromdichten zwischen 90% und 100% der eingesetzten Ladungen für die Rutheniumreduktion genutzt werden. Die Metallionenkonzentration beeinflusst die Stromausbeute ebenfalls. Für Konzentrationen von mehr als 5g/l wurden jedoch keine positiven Effekte mehr beobachtet.

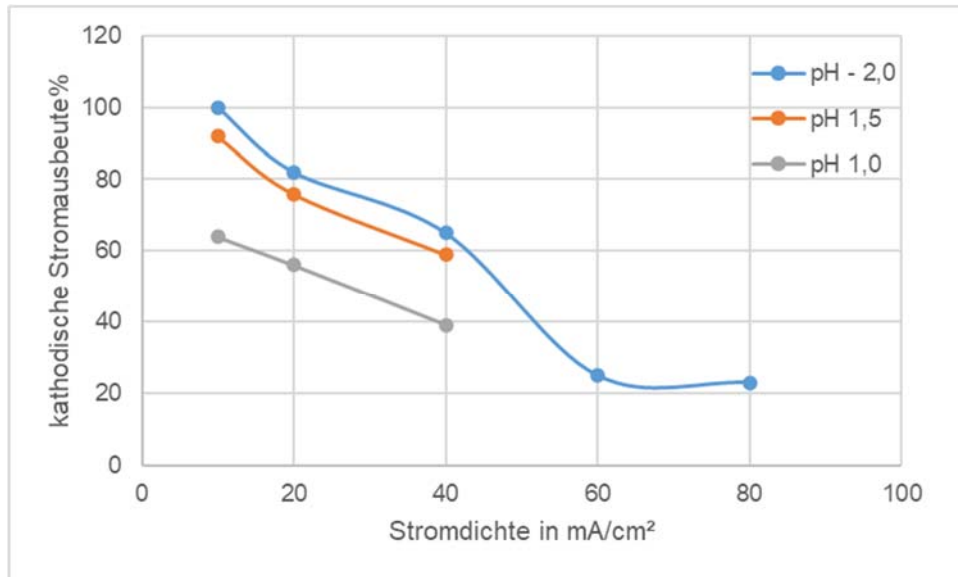


Abbildung 19 Einfluss von pH-Wert und Stromdichte auf die kath. Stromausbeute bei 75°C und 5g/l Ru

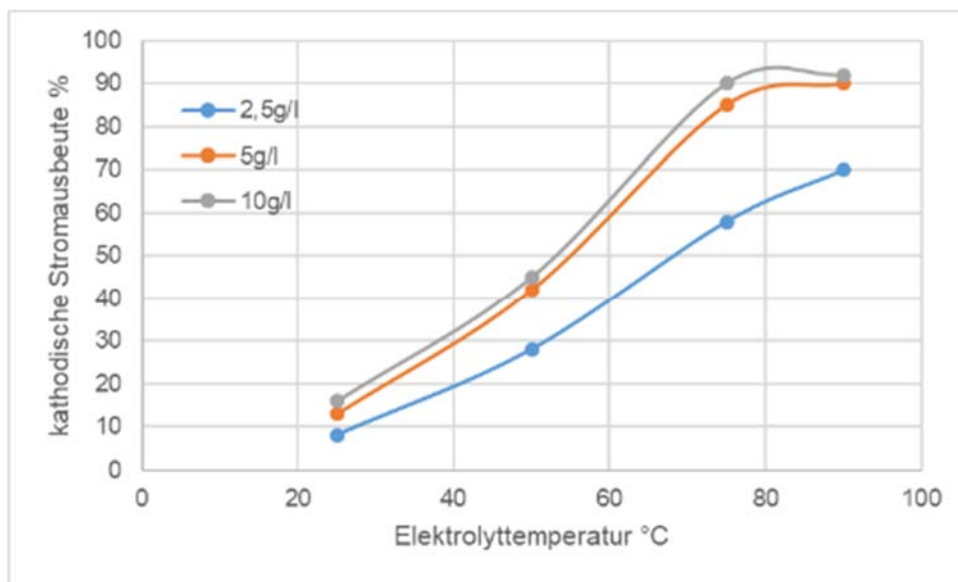


Abbildung 20 Einfluss von Elektrolyttemperatur und Rutheniumkonzentration

Neben der Nutzreaktion an der Kathode muss bei der Abscheidung von Ruthenium auch die Anodenreaktion für eine praktische Anwendung des Prozesses berücksichtigt werden, da im Prozess  $\text{RuO}_4$  gebildet werden könnte, das aufgrund seiner hohen Toxizität abgesaugt werden muss. Für die Versuche wurden inerte Titanoden mit einer Ir-Ru-Mischoxidbeschichtung der Fa. METAKEM verwendet. Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse wurde die Metallionenkonzentration der jeweiligen Elektrolyte überprüft, um darüber Rückschlüsse auf die Bildung von volatilem Rutheniumtetroxid ziehen zu können. Unter günstigen Abscheidebedingungen (niedrige Stromdichte |  $\text{pH} < 2$  |  $T < 70^\circ\text{C}$ ) wurde die theoretische Metallionenkonzentration im Elektrolyten nie unterschritten. Abweichungen vom erwarteten Wert wurden nur bei höheren pH-Werten und hohen Stromdichten festgestellt. Diese können allerdings auch durch die Bildung schwerlöslicher Oxid/Hydroxidniederschläge erklärt werden, sodass die anodische Bildung von  $\text{RuO}_4$  nicht belegt werden konnte.

## Arbeitspaket 4 (AP4): Spezifikation und Screening Dispersionsabscheidung Ru mit IrO<sub>2</sub> Nanopartikel

Ein weiterer Ansatz zum Katalysatorauftrag auf der porösen Transportschicht ist die Dispersionsabscheidung von Katalysatorpartikeln in einer Metallmatrix. Aufgrund der guten Stromausbeuten des Rutheniumgrundelektrolyten im Vergleich zum Hexabromoiridat wurde der RuCN-Elektrolyt zur Abscheidung der Metallmatrix ausgewählt, während der Iridiumanteil durch die Zugabe von Iridiumoxidpartikeln in den Elektrolyten realisiert wurde. Die Iridiumpartikel wurden von Heraeus als reines Iridium (Ir-black) und TiO<sub>2</sub>-geträgertes Iridium mit 10% (H2EL-10IrO-S5) bzw. 30% (H2EL-30IrO-S20) Iridiumanteil vertrieben. Die angegebenen Partikelgrößen wurden in externen Studien untersucht und liegen zwischen 10 und 20nm, wobei einzelne Partikel zu Agglomeraten von mehreren hundert Nanometern zusammengefasst werden [10].

Der Einbau von Dispersionspartikeln in eine metallische Schichtmatrix hängt stark von der Schichtwachstumsgeschwindigkeit ab. Je schneller die Schicht aufgebaut wird, desto wahrscheinlicher können adsorbierter Partikel an der Substratoberfläche in die Metallmatrix eingeschlossen werden. Aus den Screeningversuchen mit Ruthenium wurde bei optimalen Bedingungen (pH2 | 75°C | 10mA/cm<sup>2</sup>) eine Abscheidegeschwindigkeit von 80nm bis 110nm pro Minute ermittelt.

Zunächst wurde die Absinkgeschwindigkeit der Iridiumoxidpartikeln in Amidosulfonsäure untersucht. Bereits bei diesen Vorversuchen zeigte sich, trotz intensiver Konvektion und Ultraschallunterstützung ein rasches absinken der untersuchten Partikel, was auf eine starke Agglomeratbildung schließen lässt. Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen:

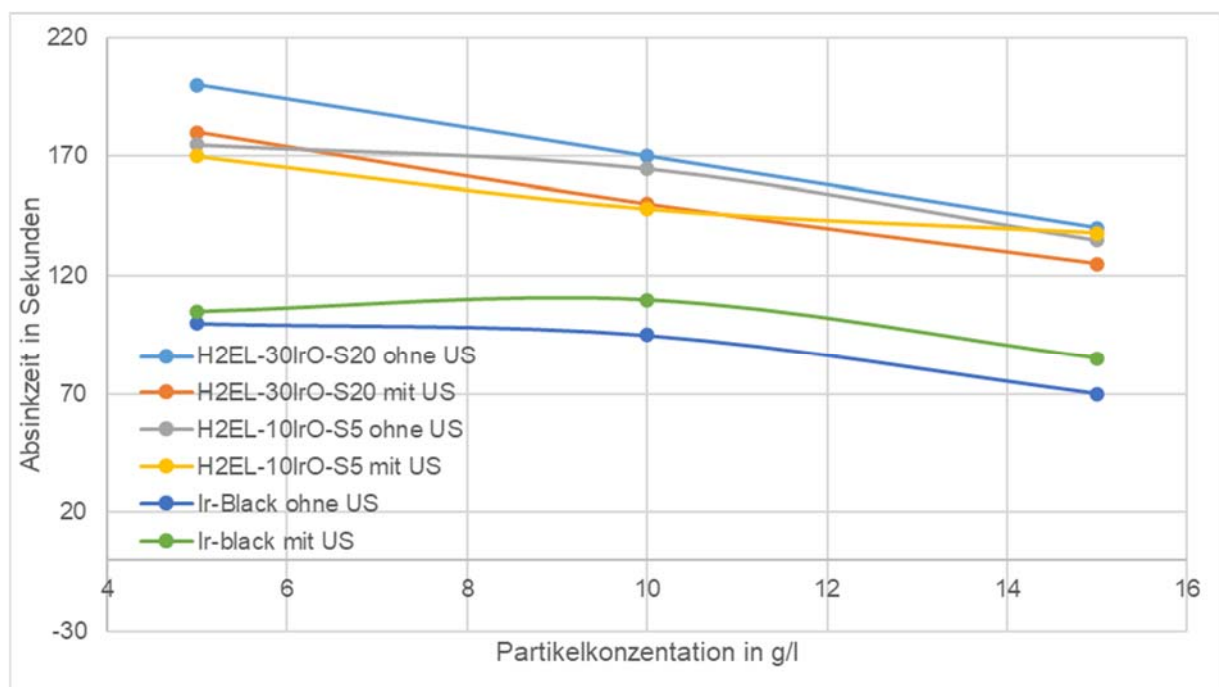


Abbildung 21 Einfluss der Partikelkonzentration auf das Absinkverhalten

Aus diesen Vorversuchen wird deutlich, dass die vorhandene Ultraschallquelle nur einen geringen Einfluss auf die Absinkgeschwindigkeit der untersuchten Katalysatorpartikel nimmt, sodass für die Abscheideversuche auf eine Ultraschallunterstützung verzichtet wurde.



Für die Abscheideversuche wurden 5g/l H2EL-30IrO-S20 Partikel (Iridiumanteil ca.30%) in den Rutheniumgrundelektrolyten gemischt. Die galvanostatischen Abscheideversuche erfolgten im 50ml Becherglas bei 80°C und 10mA/cm<sup>2</sup>. Der Stromfluss konnte zwei Minuten nach Zugabe der Partikel eingeschaltet werden. Die Kathode stand wie in den Screeningversuchen (vgl. 4.3) vertikal im Becherglas. Die Abscheidezeit betrug jeweils 30min. Während der Abscheidezeit war ein Absinken der Partikel im Becherglas zu beobachten, das auch durch die Rührung mit Hilfe eines Magnetrührstabs nicht verhindert werden konnte.

Die Analyse der Schichten mit Hilfe von RFA und EDX ergab keinen Iridiumanteil in der Schicht. Auch im Querschliff konnte keine Iridiumoxidpartikel, die in die abgeschiedene Rutheniummatrix eingebaut wurden nachgewiesen werden. Wahrscheinlich ist die Abscheidegeschwindigkeit zu gering, um adsorbierte Partikel in die Schicht einzubauen. Zusätzlich könnte die Bildung von Wasserstoffbläschen das Ablösen der Partikel erleichtern, sodass kein Iridiumoxid in die Schicht eingebaut werden kann. Ein möglicher Ansatz zum Einbau besteht in der Änderung der Ausrichtung der Kathode von vertikaler in horizontaler Richtung. Dabei kann das Absinken der Teilchen genutzt werden, um Partikel in die Metalloberfläche einzubauen. Dieser Ansatz wurde im Projekt nicht weiter verfolgt, da die Edelmetallbeladung, die für die Ausbildung einer Rutheniummatrix zur Demobilisierung der Iridiumpartikel benötigt, unwirtschaftlich wäre.

## Arbeitspaket 5 (AP5): Charakterisierung von Schichtsystemen und Elektroden

Ziel des AP5 war die ex-situ Charakterisierung der aufgetragenen und gesinterten Nanopartikelschichten sowie der galvanischen Katalysatorabscheidung mittels verschiedener physikalischer und elektrochemischer Messmethoden.

### **REM und EDX**

Diesbezüglich wurden die Titanoxidschichten vor und nach Sinterung und die Größe und Verteilung von galvanisch abgeschiedenen Katalysatorpartikeln mittels REM und EDX charakterisiert. Genauere Beschreibung zu den beiden Methoden sind unter Arbeitspaket 2 ersichtlich. Alle REM-Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop des Types Zeiss Sigma 300 VP aufgenommen. Die Kathodenspannung betrug 2 kV, um die Partikel möglichst wenig aufzuladen oder nachträglich mittels des Elektronenstrahls zu bearbeiten. Aufgrund der Ergebnisse wurden die Parameter für die Titanoxid-Beschichtung und -Sinterung weiter angepasst, siehe Arbeitskapitel 7.

### **CLSM**

Darüber hinaus wurden konfokale Lasermikroskopie (CLSM)-Aufnahmen gemacht zur Beurteilung der Kontaktfläche und der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Es wurde für alle Aufnahmen ein Mikroskop der Firma Keyence, Modell VK-X250 verwendet, welches mit einem Halbleiterlaser der Wellenlänge 404 nm arbeitet. Aufgenommen wurden Bilder bei 20-facher (NA = 0,46) und 150x (NA = 0,95) Vergrößerung. Die Messung der spezifischen Oberfläche wurde bei 20x Vergrößerung auf einer geometrischen Fläche von 200 x 200 µm (40000 µm<sup>2</sup>) und bei 150x Vergrößerung auf einer geometrischen Fläche von 10 x 10 µm (100 µm<sup>2</sup>) an jeweils drei verschiedenen Stellen der Probe durchgeführt. Die Messung der Oberflächenrauheit Sa, welche die mittlere arithmetische Höhe angibt, wurde ebenfalls an jeweils drei verschiedenen Stellen der Probe auf gleich großen geometrischen Flächen wie die spezifische Oberfläche vermessen und ausgewertet.

### **Kontaktwiderstandsmessungen**

Die elektrischen Eigenschaften, also die Reaktion eines Materials auf ein elektrisches Feld, bestimmen, wie gut ein Material Strom leiten oder isolieren kann. Der elektrische Widerstand bestimmt dabei, wie viel Spannung erforderlich ist, um einen konstanten Strom durch das Substrat zu leiten. Hinsichtlich der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten PTL muss die Funktion der elektrischen Leitung und der gute Kontakt zu angrenzenden Komponenten gewährleistet werden, daher spielt der Kontaktwiderstand der PTL, insbesondere auf der Membranseite, eine entscheidende Rolle für die Spannungsverluste in der Elektrolysezelle.

Zur Messung des flächenspezifischen Gesamtwiderstandes und deren Unterteilung in den Widerstand des Messaufbaus und die Kontaktwiderstände der PTL wurde ein Messaufbau mit „2-Pol-Messung“ genutzt. Der Messaufbau bestand dabei aus einer oberen und einer unteren Polplatte aus vergoldetem Kupfer, welche die beiden Pole darstellen, zwei 25 cm<sup>2</sup> großen Spectracarb 2050A-6060 Quadraten mit einer Dicke von 1,5 mm, zwei Stempeln aus vergoldetem Kupfer mit einer Dicke von 1 cm, einer oberen 6,25 cm<sup>2</sup> großen quadratischen Gasdiffusionslage (GDL) (Freudenberg E20) und einer unteren 6,25 cm<sup>2</sup> großen quadratischen GDL (SGL GDL BA 29A). Die zu untersuchende Probe befand sich für die Messung zwischen den beiden GDL-Stücken. Der gesamte Messaufbau befand sich für die Aufbringung einer veränderbaren Anpresskraft in einer durch Druckluft linear steuerbaren Heißpressvorrichtung. Die Pressstempel der Heißpresse waren für alle Messungen durch eine POM-Platte vom Messaufbau getrennt, um den Messaufbau elektrisch zu isolieren. Darüber hinaus wurde der gesamte Messaufbau durch eine Erwärmung der Pressstempel temperiert. Die Polplatten des Messaufbaus wurden in einer Vierleitermessung kontaktiert, damit Leitungs- und Anschlusswiderstände die Messung nicht verfälschen. Als Stromquelle wurde die Laborquelle GPS-4303 der Firma GwInstek verwendet und zur Spannungsmessung das Multimeter M3510A der Firma Picotest. Alle im Rahmen dieses Messaufbaus verwendeten Materialien sind gut leitend, damit Innenwiderstände und Kontaktwiderstände des Messaufbaus möglichst gering gehalten werden im Vergleich zum Probenwiderstand.

Vor Beginn der Messung erfolgte eine Nullmessung zur Bestimmung der Druckabhängigen Eigen- und Kontaktwiderstände des Messaufbaus. Die Nullmessung wurde insgesamt viermal, jeweils mit neuen GDL-Quadraten durchgeführt. Anhand der bekannten Druckfläche, dem aufgeprägten Strom und der Gesamtspannung kann der Eigenwiderstand des Messaufbaus druckabhängig bestimmt werden. Zu Beginn der Messung wurde jede Probe stromlos bei 20 N/cm<sup>2</sup> für 20 min verpresst, um sowohl den Messaufbau als auch die Probe auf 30 °C ( $\pm 1$  °C) zu temperieren. Die Temperatur wurde bei jeder Messreihe mittels Infrarotthermometer kontrolliert. Nach Erwärmung der Probe wurde die Anpresskraft von 60 bis 400 N/cm<sup>2</sup> in den Schritten: 60 N/cm<sup>2</sup>, 80 N/cm<sup>2</sup>, 100 N/cm<sup>2</sup>, 150 N/cm<sup>2</sup>, 200 N/cm<sup>2</sup>, 300 N/cm<sup>2</sup> und 400 N/cm<sup>2</sup> erhöht. Jeder Anpressdruck wurde für 10 Minuten konstant gehalten, damit sich die zu messende Spannung auf einen nahezu konstanten Wert ( $\pm 10$   $\mu$ V) einpendeln konnte. Die Anpressdrücke wurden dabei wie beschrieben gewählt, da der hydraulische Verpressdruck der Elektrolysezelle bei 80 N/cm<sup>2</sup> liegt. Darüber hinaus werden in kommerziellen Systemen oft Anpressdrücke von 150 N/cm<sup>2</sup> gewählt. Die Messreihe wurde zudem bis 400 N/cm<sup>2</sup> durchgeführt, um zu verdeutlichen ab wann die hergestellten PTL und Schichten nur noch einen geringeren Abfall des Kontaktwiderstands zeigten, welcher sich schließlich einem nahezu konstanten Wert annäherte. Nach Dokumentation jedes Spannungswertes wurde die Anpresskraft auf die nächsthöhere Stufe entsprechend des Messprotokolls erhöht. Nach jeder Messreihe wurde die Probe um 90° gedreht, sodass jede Probe in vier Ausrichtungen gemessen wurde.

Um im Rahmen dieser Arbeit Kontaktwiderstände ermitteln zu können, wurden alle Messungen inklusive der Nullmessungen bei einem konstanten Strom von 1 A durchgeführt. Mit Hilfe des Ohm'schen Gesetzes wurde aus der gemessenen Spannung und dem angelegten Strom für jeden Messpunkt ein flächenspezifischer Widerstand für den gesamten Messaufbau inklusive Probe berechnet. Zur Bestimmung des gesamten Probenwiderstandes, bestehend aus oberem Kontaktwiderstand, unterem Kontaktwiderstand und Innenwiderstand, wurde in jedem Messpunkt der Widerstand der Nullmessung vom Widerstand des Messaufbaus mit eingelegter Probe subtrahiert. Diese Subtraktion ist möglich, da der Kontaktwiderstand zwischen den beiden GDL bei der Nullmessung vernachlässigbar ist aufgrund der guten Leitfähigkeit in der Ebene. Darüber hinaus kann aufgrund des metallischen Werkstoffes davon ausgegangen werden, dass der Innenwiderstand der Proben im Vergleich zum gesamten Probenwiderstand so gering ist, dass der berechnete Widerstand im Wesentlichen aus dem oberen und unteren Kontaktwiderstand besteht. Da eine weitere Aufteilung in den oberen und den unteren Kontaktwiderstand nicht ohne weiteres möglich ist, wurde im weiteren Verlauf immer die Änderung des Kontaktwiderstandes betrachtet. Da nur die Sinterfilter-Seite des Substrats behandelt/beschichtet wurde, ist die Änderung des Kontaktwiderstandes allein auf die jeweilige Behandlung/Beschichtung zurückzuführen.

## LV

Um Erkenntnisse über die elektrochemische Aktivität der hergestellten Schichten und somit über die Eignung der gesinterten Nanopartikelschichten als Katalysatorträger zu erlangen, war die Untersuchung der Elektroden in einem Drei-Elektroden-Aufbau notwendig. Diesbezüglich wurden lineare Voltammogramme erstellt und ausgewertet. Für die Messungen mittels Drei-Elektroden-Aufbau wurde eine elektrochemische Korrosions-Messzelle vom Typ OrigaCell der Firma OrigaLys genutzt. Diese ist für die Untersuchung von Scheibenproben mit einer Fläche von 1 cm<sup>2</sup> geeignet. Die jeweilige Probe, welche die Arbeitselektrode darstellt, wurde in den dafür vorgesehenen Probenhalter eingebaut und seitlich in die dafür vorgesehene Öffnung der Korrosions-Messzelle eingeschraubt. Da die zu untersuchenden PTL porös waren, wurde der Stempel der Arbeitselektrode mittels einer Graphitscheibe vor Kontakt mit dem Elektrolyten geschützt. Die Graphitscheibe befand sich diesbezüglich zwischen der PTL und dem Stempel der Arbeitselektrode, um eine Verfälschung der Messergebnisse durch Reaktionen zwischen dem Elektrolyten und dem Material des Stempels auszuschließen. Die verwendete Gegenelektrode war ein Platindraht mit einer Oberfläche die deutlich größer 1 cm<sup>2</sup> war. Als Elektrolyt wurde 0,5 M Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mit einem pH-Wert von 0,3 verwendet. Dieser wurde nach einsetzen der Arbeits- und Gegenelektrode in die Messzelle eingefüllt, bis beide Elektroden vollständig mit dem Elektrolyten bedeckt waren. Nachfolgend wurde die Wasserstoff-Referenzelektrode „HydroFlex“ so eingesetzt, dass die Spitze der Kapillare direkt an der Arbeitselektrode sitzt. Als Potentiostat wurde das Gerät Vertex 5 A der Firma Ivium Technologies verwendet. Vor Beginn der Messung wurde der Elektrolyt durch Stickstoff inertisiert. Hierfür wurde ein Gasverteilungsrohr der Firma ROBU mit einem Porendurchmesser von 100 – 160 µm in die Messzelle eingesetzt. Der Elektrolyt wurde mit Hilfe des Gasverteilungsrohrs für 30 Minuten mit einem Stickstoffdurchfluss von 50 l/h gespült. Die lineare Voltammetrie wurde im Rahmen dieses Forschungsvorhabens mit Hilfe der Software IviumSoft durchgeführt. Als Messprozedere wurde das Programm „Cyclic Voltammetry – Standard“ ausgewählt. Das Startpotential der Messung lag bei 0 V vs. RHE und das Endpotential bei 1,8 V vs. RHE. Der Strombereich der Messung wurde auf 100 mA eingestellt und die Stromwertaufnahme erfolgte in 5 mV Schritten. Die Scangeschwindigkeit betrug 5 mV/s, wodurch Rückschlüsse auf die Ladungstransferreaktion möglich sind.

## Arbeitspaket 6 (AP6): Suspensionsherstellung und Applikation

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurden vier unterschiedliche Titanoxidmaterialien zur Dispersionsherstellung und Aufbringung auf das verwendete Titan-PTL Substrat untersucht und hinsichtlich Ihrer Eignung als Katalysatorträger bewertet. Der Fokus lag hierbei auf der Verarbeitbarkeit hinsichtlich der der Dispersionsherstellung und der Sprühbarkeit durch einen Ultraschallbeschichtungsprozess.

Das verwendete Titan-PTL Substrat, siehe Abbildung 22 war eine Titanverbundplatte von GKN (SIKA Ti 3GS), welche aus einem Streckgitter und einer damit verbundenen Sinterschicht besteht, analog zum vorangegangenen Forschungsvorhaben IT-PEM (IGF 19817 BG). Das Streckgitter hat eine Maschengröße von 1 mm Durchmesser mit einem Abstand der Mittelpunkte zueinander von 2 mm und ist  $0,6 \pm 0,1$  mm dick. Die damit verbundene Sinterschicht hat Partikelgrößen von 40 bis 60  $\mu\text{m}$  und Porendurchmesser von 18 bis 70  $\mu\text{m}$ . Die Porosität beträgt 40 bis 50 % und die Dicke beträgt  $0,7 \pm 0,1$  mm. Das Substrat hatte somit eine Gesamtdicke von  $1,3 \pm 0,2$  mm.

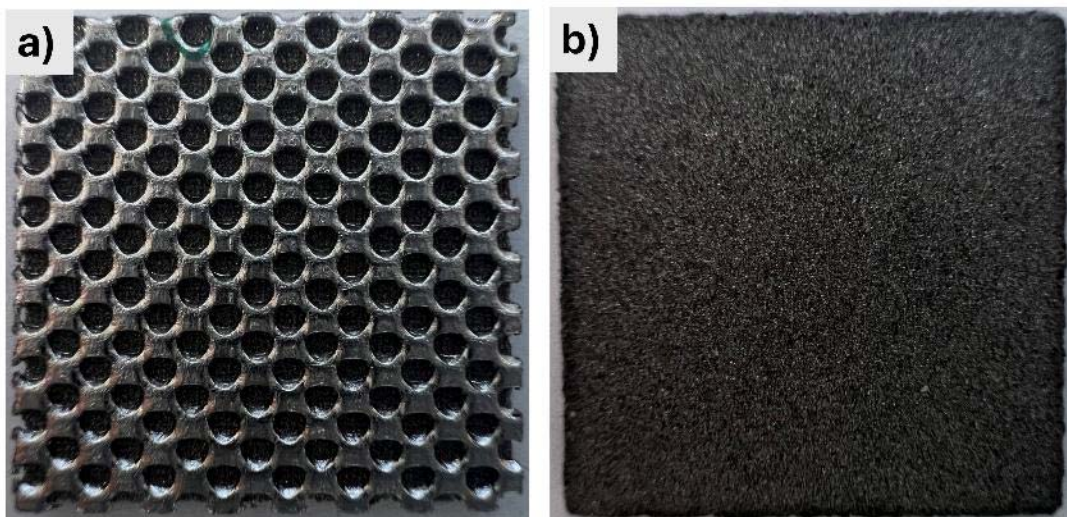


Abbildung 22: GKN PTL-Substrat a) Streckmetall-Rückseite b) Sinterfilter-Vorderseite

Damit Verunreinigungen der Substrate durch Salze oder Fette und Rückstände des Wasserstrahlschneidprozesses, durch welchen die Substrate zugeschnitten werden, beseitigt werden konnten, wurden die Substrate zunächst gereinigt. Hierzu wurde ein mehrstufiges Verfahren genutzt, bei dem die Substrate in polaren und unpolaren Lösungsmitteln im Ultraschallbad behandelt wurden.

Darüber hinaus wurden zwei verschiedene Vorbehandlungsverfahren untersucht hinsichtlich ihres Einflusses auf die elektrischen Kontaktwiderstände des Substrates durch Entfernung der Oxidschicht auf der Substratoberfläche. Hierzu wurde zum einen die Vorbehandlung mittels Laser und zum anderen die Vorbehandlung mittels Oxalsäure untersucht. Die Vorbehandlung mittels Laser wurde bei einer Fluenz von  $435 \text{ mJ/cm}^2$  analog zu [11, 12] mit 100-facher Bearbeitung durchgeführt. Die Oxalsäure-Vorbehandlung wurde mit 10 % w/v Oxalsäure für 30 min bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Durch die Analyse der REM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass eine Oberflächenveränderung des Substrates sowohl durch eine Laservorbehandlung als auch durch eine Oxalsäure-Vorbehandlung möglich ist. Während die Vorbehandlung mittels Laser zu einer

optischen Abrundung der Strukturen führt, wurde die Oberfläche durch eine Oxalsäure-Vorbehandlung aufgeraut, siehe Abbildung 23.

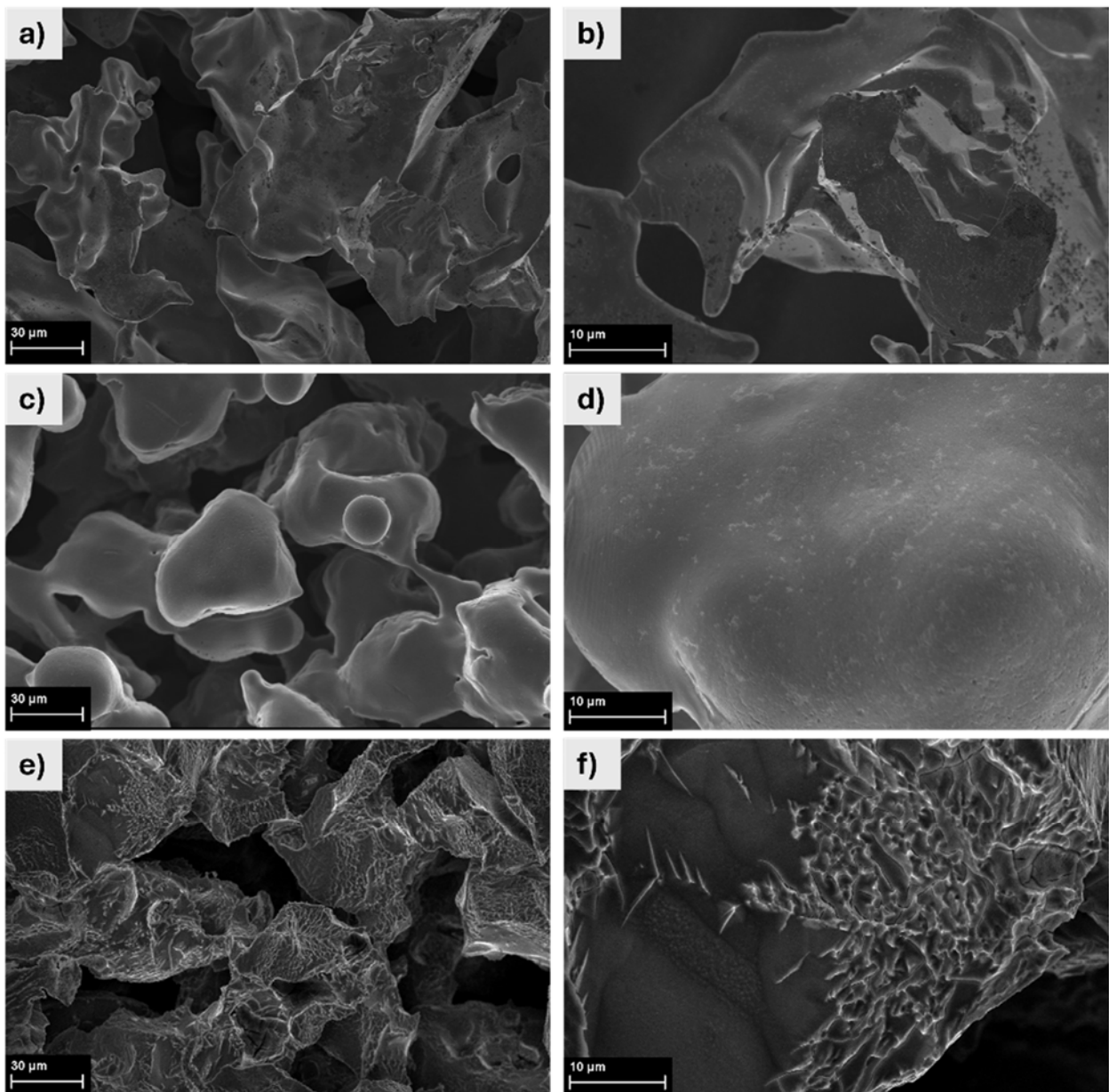


Abbildung 23: REM-Aufnahmen bei 500-facher und 2000-facher Vergrößerung von a) und b) unbehandeltem Substrat c) und d) mittels Laser vorbehandeltem Substrat und e) und f) mit Oxalsäure vorbehandeltem Substrat

Durch eine Vorbehandlung mittels Oxalsäure konnte die Kontaktfläche vergrößert werden und gleichzeitig der sinterfilterseitige Kontaktwiderstand der Substrate reduziert werden. Nachfolgend in Abbildung 24 dargestellt ist in rot die Kontaktfläche (obere 20 µm) der Substrate vor Behandlung und nach Laser- und Oxalsäure-Vorbehandlung ersichtlich. Darüber hinaus konnte mit Hilfe der durchgeführten elektrischen Kontaktwiderstandsmessungen gezeigt werden, dass eine Vorbehandlung mittels Laser zu einer Erhöhung des Kontaktwiderstandes führt, während eine Oxalsäure-Vorbehandlung zu einer Verringerung des Kontaktwiderstandes führt. Diese Änderung des Kontaktwiderstandes ist sowohl auf die Änderung der Kontaktfläche als auch auf die Entfernung der Oxidschicht zurückzuführen. Durch eine Charakterisierung mittels REM-Aufnahmen, konfokaler Lasermikroskopie und elektrischen Kontaktwiderstandsmessungen wurde die Vorbehandlung mittels Oxalsäure aufgrund der erzielten Ergebnisse favorisiert.

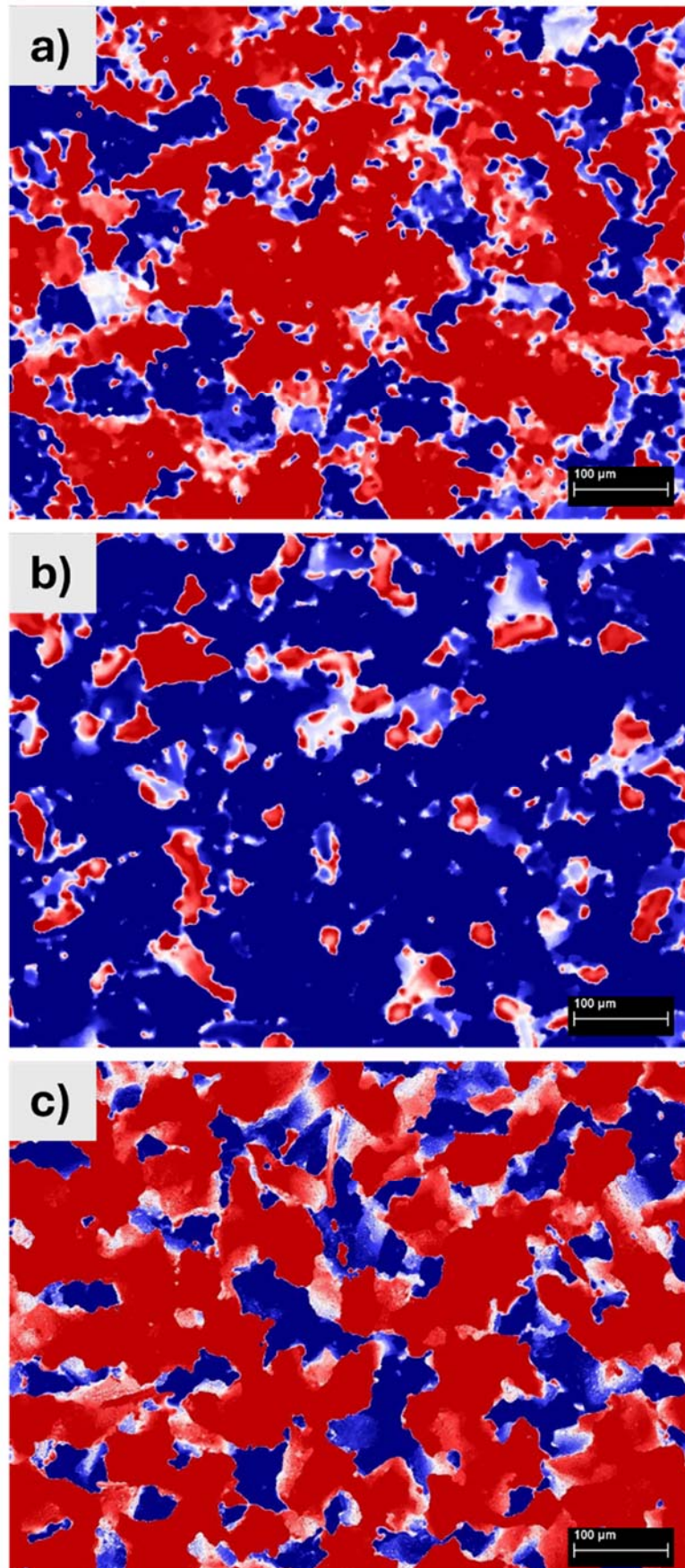


Abbildung 24: CLSM-Aufnahmen mit Höheninformation bei 20-facher Vergrößerung von a) unbehandeltem Substrat b) mittels Laser vorbehandeltes Substrat und c) mit Oxalsäure vorbehandeltes Substrat.

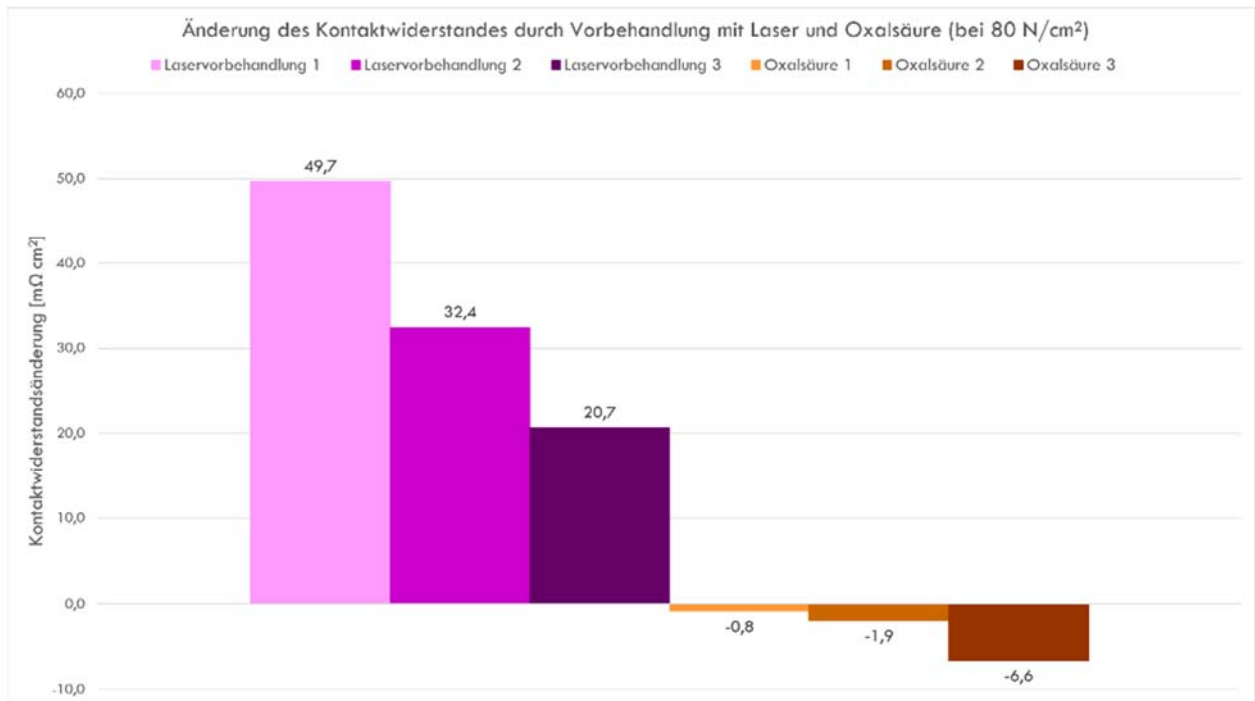


Abbildung 25: Änderung des Kontaktwiderstandes bei 80 N/cm<sup>2</sup> durch Laservorbehandlung und Oxalsäure-Vorbehandlung

Nach der Auswahl eines geeigneten Vorbehandlungsverfahrens wurden vier verschiedene Titanoxidmaterialien, die vom Projektpartner IUTA hergestellt wurden, zu Dispersionen verarbeitet. Verarbeitet wurde unterstöchiometrisches Titanoxid TiO<sub>x</sub>, Titanoxid mit Kohlenstoffverbindungen TiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, Europium dotiertes Titanoxid TiO<sub>x</sub>+Eu und Zinn dotiertes Titanoxid TiO<sub>x</sub>+Sn. Bei allen vier Material-Kategorien werden Titanoxide, welche aufgrund Ihrer großen Bandlücke  $\geq 3\text{eV}$  physikalisch als Halbleiter betrachtet werden, genutzt. Durch unterschiedliche Mechanismen, wie die Zugabe von leitfähigen Dotierstoffen oder Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter, haben die genutzten Materialien jedoch verbesserte elektrische Eigenschaften im Vergleich zu Titandioxid. Alle vier Nanopartikel-Kategorien wurden als disperse Phase zusammen mit Ethanol und Nafion-Lösung als kontinuierlicher Phase nach gleichem Verhältnis dispergiert. Verwendet wurden zusätzlich zu den durch den Projektpartner IUTA hergestellten Nanopartikeln, Ethanol (Ethanol absolute 99,5 % VWR) und Nafion-Lösung (5 % gew. Quintech).

Verhältnis Nanopartikel zu Nafionlösung zu Ethanol:

**1 : 2 : 117,5**

Zunächst wurden 0,4 g der jeweiligen Nanopartikel eingewogen und mit ca. der Hälfte des Ethanols (23,5 g  $\cong$  29,8 ml) in einem Becherglas vermischt. Die zweite Hälfte des Ethanols wurde in einem zweiten Becherglas mit 0,8 g der Nafion-Lösung (5 %gew.) vermischt. Anschließend wurde beide Dispersionsanteile zusammengemischt. Der Zwischenschritt der Dispersionsherstellung ist notwendig, damit die Nafion-Lösung zunächst mit Alkohol verdünnt wird und nicht direkt zu einer Agglomeration der Nanopartikel führt.

Da die angemischte Dispersion zur Sedimentation neigt und zudem die Nanopartikel aufgrund ihrer Größe stärker zur Agglomeration neigen, wurde die Dispersion mittels eines Ultraschall-Sonicators homogenisiert. Verwendet wurde der Sonicator UP200St mit der Sonotrode S26d14

der Firma Hielscher. Die Sonotrode wurde dabei so weit wie möglich, ohne das Becherglas zu berühren, in die Dispersion eingetaucht. Homogenisiert wurde bei 100 W Leistung für jeweils 10 Sekunden mit darauffolgenden 10 Sekunden Pause. Insgesamt wurden 15 Zyklen gefahren, was einer Gesamtdauer von 5 Minuten entspricht. Während des gesamten Vorgangs war das Becherglas mit einem an die Sonotrode angepassten Deckel abgedeckt, um ein Verspritzen der Dispersion zu vermeiden. Trotz gleichem Herstellungsverfahren zeigte sich bereits nach der Homogenisierung, dass die Dispersion, welche mit Europium dotiertem Titanoxid-Nanomaterial hergestellt wurde, stärker zur Sedimentation neigten als die drei anderen Dispersionen. Direkt nach der Homogenisierung setzten sich die Nanopartikel von der kontinuierlichen Phase ab, bis nach 5 Minuten bereits eine deutliche Trennung erkennbar war. Während der Verarbeitung in der Spritze setzten sich die Nanopartikel, trotz Rührfisch, im oberen Bereich der Spritze ebenfalls deutlich von der kontinuierlichen Phase der Dispersion ab. Abbildung 26 zeigt die Sedimentation der Nanopartikel a) nach 5 Minuten und b) während der Verarbeitung in der Spritze. Aufgrund der Sedimentation war eine homogene Verarbeitung nur schwer möglich.

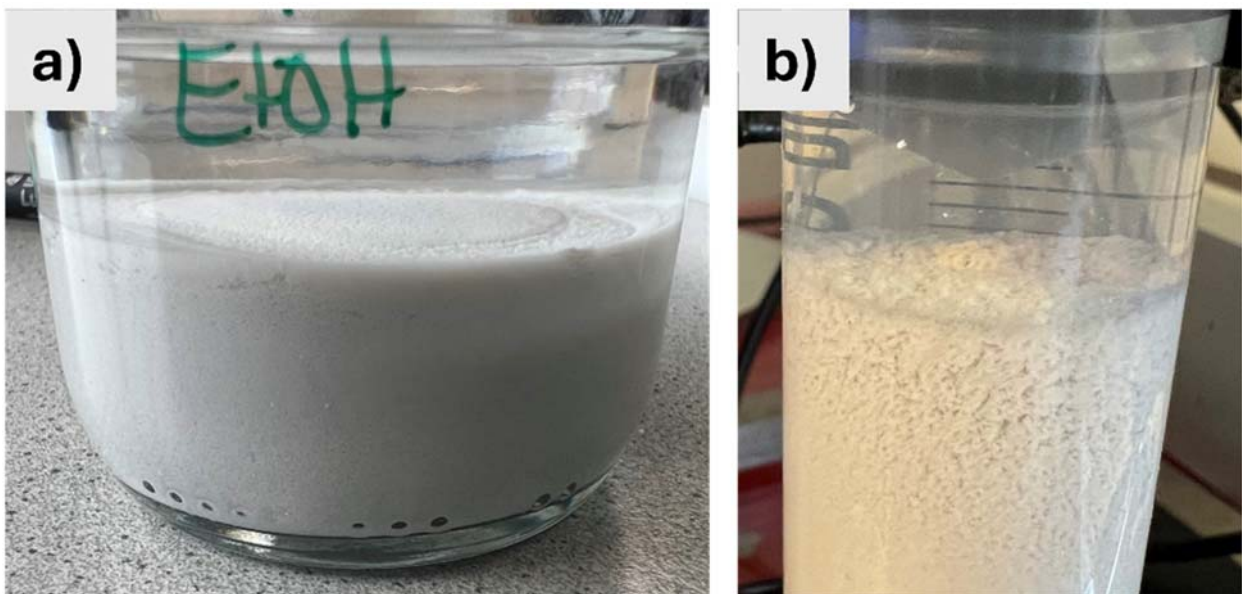


Abbildung 26: Sedimentation der Europium dotierten Nanopartikel nach a) 5 Minuten b) während der Verarbeitung

Da die dispergierten Nanopartikel bei längerer Lagerung an Luft nachoxidieren und somit der Effekt der Sauerstofffehlstellen verloren gehen würde, wurden alle Proben unter Argon-Atmosphäre beschichtet. Hierzu wurde ein Gloveboxsystem genutzt, welches ein Arbeiten unter Schutzatmosphäre ermöglicht.

Um die Titan-PTL mit der jeweiligen Dispersion zu beschichten, wurde ein Ultraschallsprühsystem in Kombination mit einer Spritzenpumpe, einem dreiachsigen Portal und einem Heizbett genutzt, siehe Abbildung 27. Durch die gleichmäßige Zufuhr der Dispersion, die feine Zerstäubung mittels Ultraschalls und die gleichmäßige Bewegung des Sprühkopfes konnten dünne, homogene Schichten aus Nanopartikeln aufgebracht werden. Der verwendete Ultraschallsprühkopf US1 der Firma SONOSYS wurde in Kombination mit der Spritzenpumpe LEGATO 100 der Firma kdScientific und einem dreiachsigen CNC-Portal D400 der Firma Stepcraft genutzt. Auf dem Boden des Stepcraft-Portals war ein Heizbett inklusive Probenbett und Schablone für die jeweilige Probengröße angebracht. Darüber hinaus wurde der Sprühkopf mit Argon über die Gasregelung des Gloveboxsystems versorgt.





Abbildung 27: Ultraschall-Sprühvorrichtung für die Beschichtung von Titan-PTL

Die im Rahmen des Sprühprozesses veränderlichen Parameter waren der Volumenstrom der Dispersion, der Volumenstrom des Trägergases, die Verfahrensgeschwindigkeit des Sprühkopfes, die Verfahrenstrategie inklusive Linienabstand und Abstand des Sprühkopfes zur Probenoberfläche und die Temperatur des Heizbettes. Zur Vorbereitung des Sprühprozesses wurde die Glovebox mit Argon geflutet bis der Sauerstoffgehalt unter 4 % lag. Darüber hinaus wurde das Heizbett auf eine Temperatur von 120 °C geheizt. Die Verfahrensgeschwindigkeit des Sprühkopfes betrug 1000 mm/s und der Sprühkopf wurde mäanderförmig mit einem Linienabstand von 5,36 mm jeweils abwechselnd in x- und y-Richtung verfahren. Der Abstand des Sprühkopfes zur Probenoberfläche betrug 30 mm. Der Trägergas-Volumenstrom wurde auf 10 l/min und der Volumenstrom der Dispersion auf 1 ml/min eingestellt. Da die Dispersionen auch nach Homogenisierung noch zur Sedimentation neigen, wurde während des Sprühprozesses zudem ein Rührfisch mit einer Drehzahl von 50 Umdrehungen/min in der Dispersions-Spritze verwendet. Da die Beladung von 1 mg/cm<sup>2</sup>, welche im vorangegangenen Drittmittelforschungsprojekte IT-PEM (IGF 19817 BG) angestrebt wurde, zu einer Schichtdicke führt, die mittels des verwendeten Lasersystems nicht vollständig gesintert werden konnte, wurde die Beladung auf 15 % des ursprünglichen Wertes festgelegt. Um diese Beladung zu erreichen, wurden die Substrate zweimal in x- und zweimal in y-Richtung mit den genannten Parametern überfahren.

### Arbeitspaket 7 (AP7): Erprobung von Sinterprozessen

Das Arbeitspaket 7 umfasste die Erprobung von verschiedenen Ansätzen zur Sinterung der zuvor aufgesprühten Titanoxid-Nanopartikelschichten und darauffolgend die Integration einer geeigneten Sintervorrichtung in das bestehende Gloveboxsystem. Nach Rücksprache mit der Industrie und einer kleineren Marktrecherche, hat sich herausgestellt, dass sich unterstöchiometrisches Titanoxid nur in flüssiger Phase (Dispersion) stabil verarbeiten lässt, was nicht zum Standardaufbau eines Plasma-Jets gehört. Dadurch würde der Umbau einer Anlage nötig, was Mehraufwand bedeutet und finanzieller Mittel bedarf. Dies macht den ohnehin schon

kostenintensiven Aufbau einer Plasma-Jet-Anlage teuer und weniger attraktiv. Demnach ist nach aktuellem Stand die Beschichtung mittels Plasma-Jet-Verfahren nicht wirtschaftlich und wurde nicht weiter im Vorhaben verfolgt. Validiert wurden drei verschiedene Lasersysteme zur Sinterung der Partikel:

1. Innovavent: SpitLight Compact DPSS-10-100 gepulster 355nm Diodengepumpter Festkörperlaser
2. WHS intern: Epilog Zing 24 kontinuierlicher CO<sub>2</sub>-Laser mit 1064 nm Wellenlänge
3. Bergfeld GmbH: SpectraPhysics Talon Laser gepulster 355 nm Diodengepumpter Festkörperlaser

Das erste Lasersystem wurde hierzu, analog zu den im Vorgängerprojekt IT-PEM (IGF 19817 BG) ermittelten Fluenzen, mit 250 mJ/cm<sup>2</sup> Energieeintrag genutzt. Das zweite Lasersystem wurde mit 10% Speed und 10% Leistung ( $\approx 3W$ ) der maximal möglichen Parameter verwendet. Das dritte Lasersystem wurde bei einem Diodenstrom von 3,3 A, einer Frequenz von 20 kHz und einem Vorschub von 250 mm/s betrieben. Anhand von REM-Aufnahmen wurde das dritte Lasersystem von Bergfeld GmbH favorisiert, aufgrund der gleichmäßigen Bildung von Sinterstrukturen, welche vergleichbar sind zu den Ergebnissen des Vorgängerprojektes.

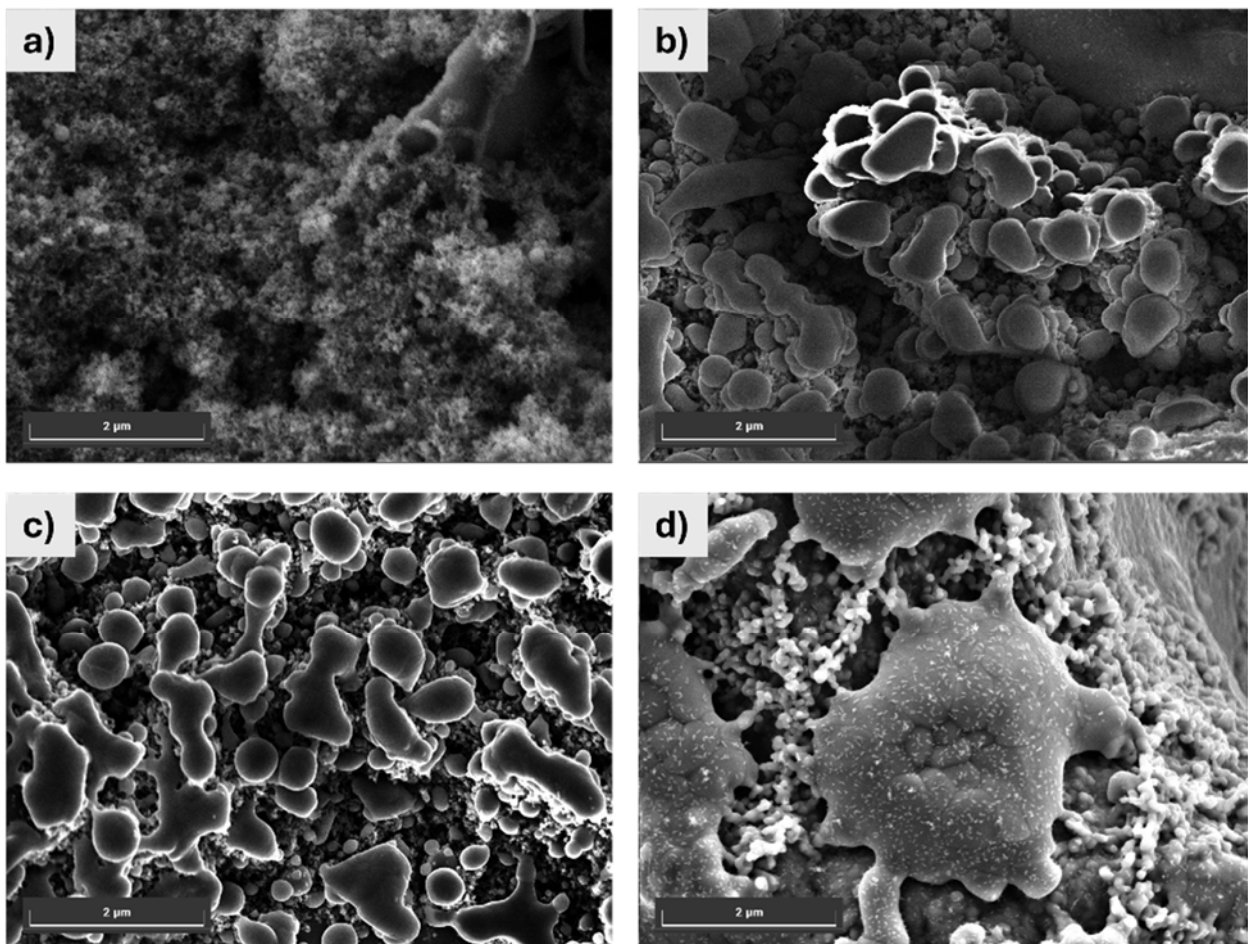


Abbildung 28: REM-Aufnahmen bei 5000-facher Vergrößerung von a) ungesinterten Nanopartikeln b) mit dem ersten Innovavent Lasersystem gesinterte Nanopartikel c) mit dem zweiten WHS internen Lasersystem gesinterte Nanopartikel und d) mit dem dritten Bergfeld GmbH Lasersystem gesinterte Nanopartikel

Der im weiteren Verlauf des Projekts verwendete Laser JPT LARK 355 ist ein diodengepumpter Festkörperlaser mit einem Nd:YAG Kristall als aktives Medium. Durch eine Frequenzverdreifung mit Hilfe von nichtlinearen Kristallen wird die ursprünglich emittierte, für

den dotierten Kristall charakteristische, Wellenlänge von 1064 nm auf  $1/3 = 355$  nm verkürzt. Über einen Resonator mit Güteschaltung werden zudem hohe Frequenzen im Bereich von 20 bis 250 kHz und kurze Pulsdauern von 10 bis 25 ns erreicht. Das Lasersystem der Firma Bergfeld Lasertech GmbH besteht aus dem zuvor beschriebenen Laser mit einem nachgeschalteten Strahlaufweiter, einem Galvanoscanner und einem f-Theta-Objektiv. Der Strahlaufweiter wird dabei verwendet, um den Laserstrahl auf der Probenoberfläche zu fokussieren, der Galvanoscanner ist ein Spiegelsystem zum Verfahren des Laserstrahls auf der Probenoberfläche mit Geschwindigkeiten von 1 mm/s bis 6 m/s und das f-Theta-Objektiv richtet den Strahl gerade, um Randeffekte zu vermeiden und eine gleichmäßige Ausleuchtung der Probe zu gewährleisten.

Damit die zuvor mit Nanopartikeln beschichteten Substrate mittels Laserstrahlung unter Schutz- oder reduzierender Atmosphäre gesintert werden können, wurde eine Lasersinterbox konstruiert und in das bestehende Gloveboxsystem integriert, siehe Abbildung 29 a) und b).

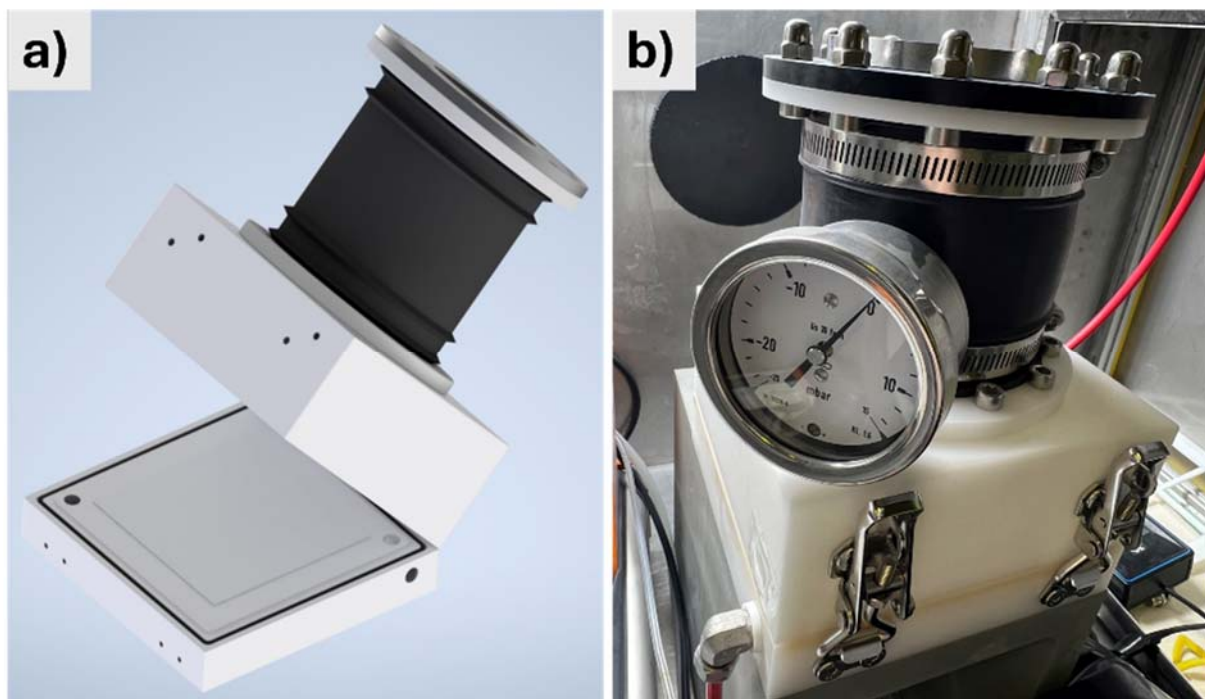


Abbildung 29: Lasersinterbox a) Konstruktion b) integrierte Umsetzung

Die Laserbox wurde dabei aus nichtreflektierenden Materialien wie Polyoxymethylene (POM) gefertigt, um eine Reflektion der diffusen Laserstrahlung zu verhindern. Darüber hinaus befindet sich an der Oberseite der Lasersinterbox eine antireflex-beschichtete Scheibe, um optische Verluste der Laserstrahlung zu minimieren. Die Lasersinterbox ist für Drücke bis 0,5 bar abgedichtet und kann über Schnappverschlüsse an der Vorderseite geöffnet und verschlossen werden für das Einlegen und Entnehmen der Substrate. Über ein Manometer kann zudem ein Über- oder Unterdruck mit Hilfe der Glovebox-Gasregelung eingestellt werden. Ein seitlich angebrachter Sauerstoffsensord gibt darüber hinaus den Sauerstoffgehalt in der Lasersinterbox an. Der Anschluss an die Abluft des Labors ermöglicht zudem eine Absaugung der Atmosphäre innerhalb der Lasersinterbox.

Aufgrund des angestrebten thermischen Prozesses, des Sinterns einer Nanopartikelschicht, spielt die Modifikationsschwelle, bei der eine Veränderung der Schicht beginnt, eine entscheidende Rolle. Diesbezüglich gibt es unterschiedliche Laser-Material-Wechselwirkungsprozesse vom Erwärmen bis hin zur Sublimation. Für den Prozess des Lasersinterns, also des Schmelzens, kann nur ein kleiner Prozessbereich genutzt werden, da ein

Erwärmen nicht ausreicht für eine Modifikation und gleichzeitig keine Verdampfung des Materials gewünscht ist. Bei dem in dieser Arbeit angestrebten Prozess wird zudem kein vollständiges Aufschmelzen der Nanopartikelschicht und außerdem eine porenbehaftete Erstarrung beabsichtigt.

Die Parameter der Lasermaterialbearbeitung können in die Kategorien: laserbezogene Parameter, belichtungsbezogene Parameter, umgebungsbezogene Parameter und materialbezogene Parameter eingeteilt werden. Die Laserbezogenen Parameter Wellenlänge und Strahldurchmesser sind dabei durch das verwendete Lasersystem vorgegeben, während die Frequenz, die wiederum die Pulsdauer und Einzelpulsenergie bedingt, zwischen 20 und 250 kHz variiert werden konnte. Die belichtungsbezogenen Parameter Vorschub, Spurüberlappung und Scanstrategie konnten ebenfalls variiert werden. Die Scanstrategie wurde dabei auf eine mäanderförmige Bearbeitung festgelegt und die Spurüberlappung zu 2/3 der Spurbreite. Der Vorschub wurde zwischen 100 mm/s und 10 mm/s variiert. Die umgebungsbezogenen Parameter Gasart und Gasdurchfluss wurden ebenfalls variiert.

Um geeignete Sinterparameter für den Prozess festzulegen, wurde ein mit Nanopartikeln beschichtetes Substrat mit unterschiedlichen Parametersätzen bearbeitet und anschließend die Bearbeitungsergebnisse anhand von REM-Aufnahmen bewertet. Als Substrat wurde zunächst eine PTL mit 1 mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>x</sub>-Beladung verwendet. Die Nanopartikelschicht wurde dabei mit Diodenströmen von 7,5 bis 9,1 A und Frequenzen von 100 bis 150 kHz gesintert. Der Vorschub betrug bei allen Bearbeitungen 100 mm/s und der Linienabstand (LA) betrug 20 µm.

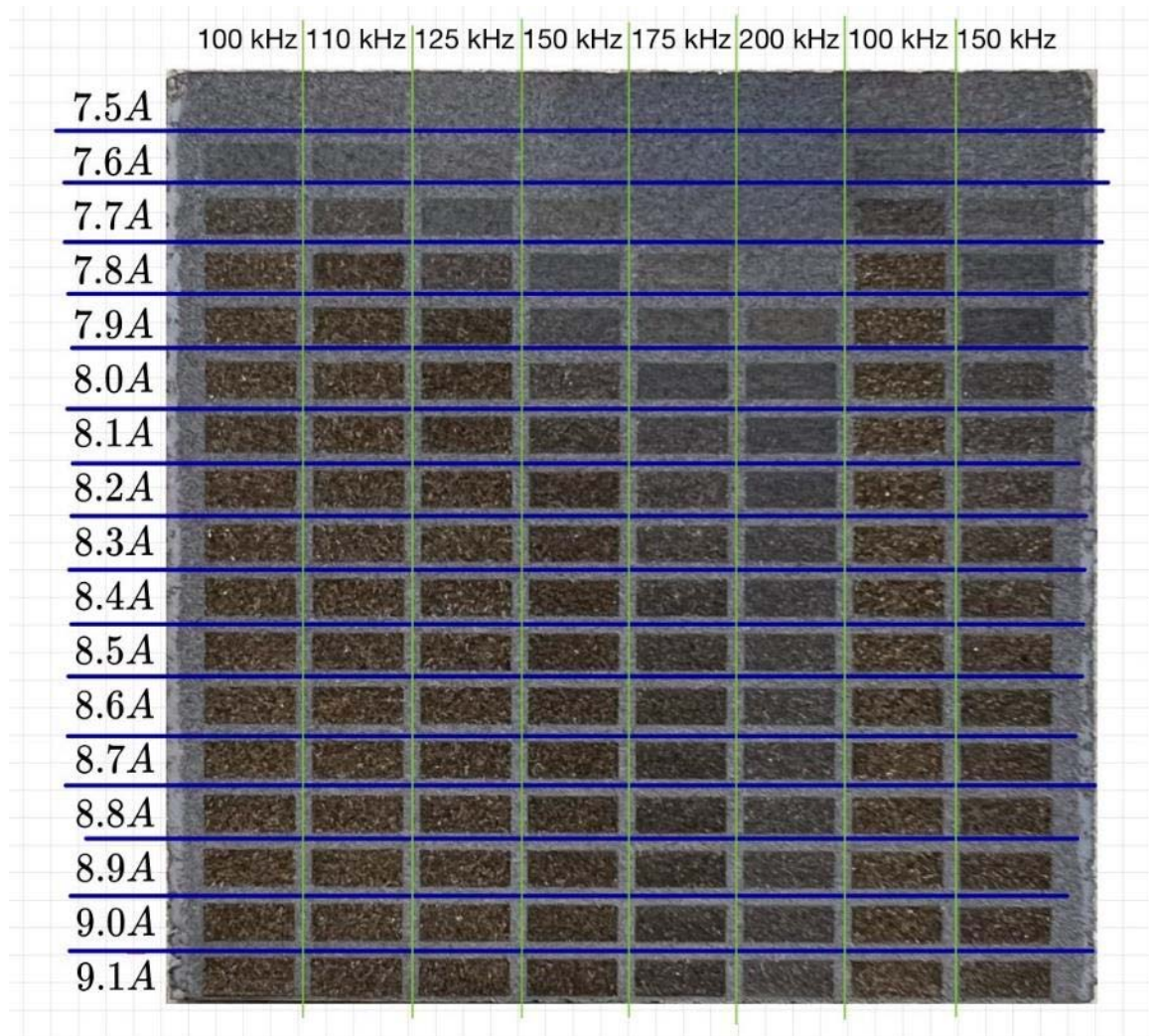
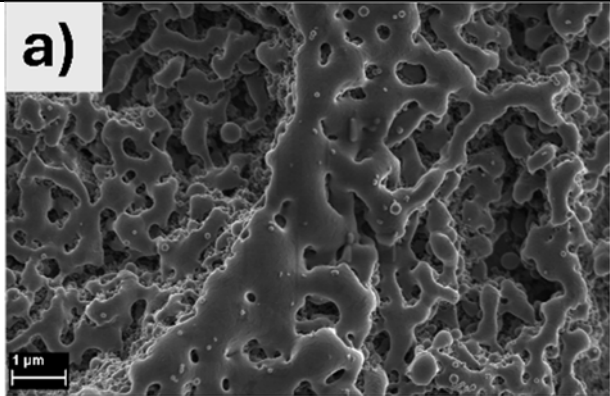
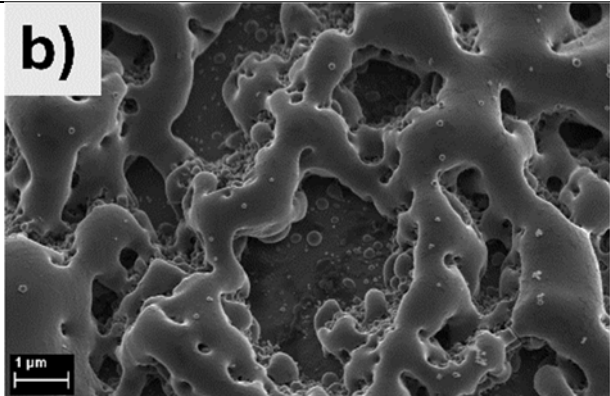
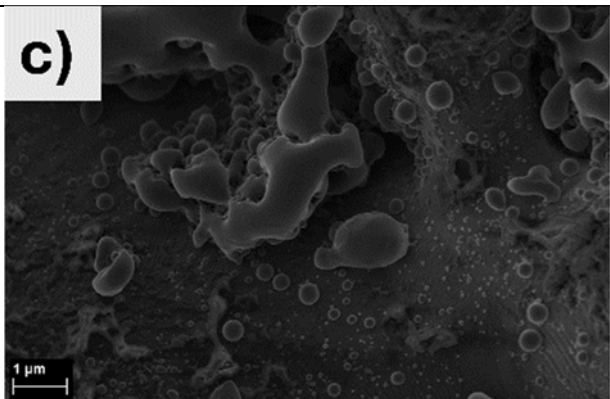


Abbildung 30: Parametervariation der Diodenströme und Frequenzen zur Festlegung der angestrebten Bearbeitung von  $TiO_x$  auf PTL

Anhand der REM-Aufnahmen, siehe Tabelle 1 a) b) und c) wurden die Diodenströme 7,5 A, 7,6 A und 7,7 A bei einer Frequenz von 100 kHz favorisiert. Mit zunehmendem Diodenstrom vergrößern sich die entstehenden Strukturen bis hin zur Ablation bei 7,7 A. Darüber hinaus ist bei allen Ergebnissen zu erkennen, dass die Partikelschicht nur in den oberen Bereichen vollständig gesintert ist, deshalb wurde, wie in Arbeitspaket 6 beschrieben, eine reduzierte Nanopartikel-Beladung von  $0,15 \text{ mg/cm}^2$   $TiO_x$  auf PTL für die weitere Parameterfindung genutzt.

Tabelle 1: REM-Ergebnisse der Sinterparametervariation bei  $1 \text{ mg/cm}^2$   $TiO_x$  auf PTL

Sinterparameter	REM-Aufnahme
-----------------	--------------

<p>7,5 A 100 kHz 100 mm/s LA:20 <math>\mu\text{m}</math></p>	<p><b>a)</b></p> 
<p>7,6 A 100 kHz 100 mm/s LA:20 <math>\mu\text{m}</math></p>	<p><b>b)</b></p> 
<p>7,7 A 100 kHz 100 mm/s LA:20 <math>\mu\text{m}</math></p>	<p><b>c)</b></p> 

Damit im weiteren Verlauf der Parameterfindung zudem ein geeigneter Vorschub des Laserstrahls und somit eine Pulsüberlappung festgelegt werden konnte, wurde im zweiten Schritt ein Substrat mit reduzierter Nanopartikel-Beladung mit den Diodenströmen 7,5 A und 7,6 A bei einer Frequenz von 100 kHz, einem Linienabstand von 20  $\mu\text{m}$  und den Vorschüben 100 mm/s, 50 mm/s und 10 mm/s gesintert und bewertet. Nachfolgend wurde das Sinterergebnis bei 7,6 A, 100 kHz, LA: 20  $\mu\text{m}$  und 10 mm/s favorisiert, da die Partikel vollständig gesintert sind, jedoch keine bis geringe Ablation stattgefunden hat.

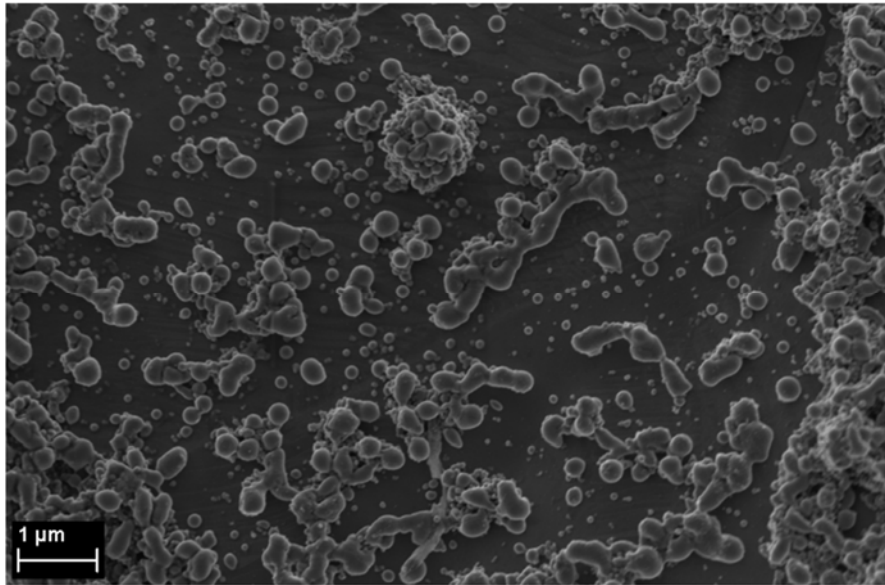


Abbildung 31: REM-Aufnahme von  $0,15 \text{ mg/cm}^2 \text{ TiO}_x$  auf PTL, gesintert bei  $7,6 \text{ A}$ ,  $100 \text{ kHz}$ ,  $LA 20 \mu\text{m}$  und  $10 \text{ mm/s}$   
Alle vier Nanomaterial-Kategorien wurden folglich mit den zuvor genannten Parametern unter Argon gesintert. Um die Vergleichbarkeit der gesinterten Strukturen und deren Eignung zur Verbesserung des Kontaktwiderstands beurteilen zu können, wurden alle Substrate sowohl vor als auch nach Beschichtung und Sinterung jeweils physikalisch untersucht. Um zunächst die erfolgreiche Sinterung und die Vergleichbarkeit der entstandenen Strukturen beurteilen zu können, sind nachfolgend REM-Aufnahmen der hergestellten Strukturen dargestellt.

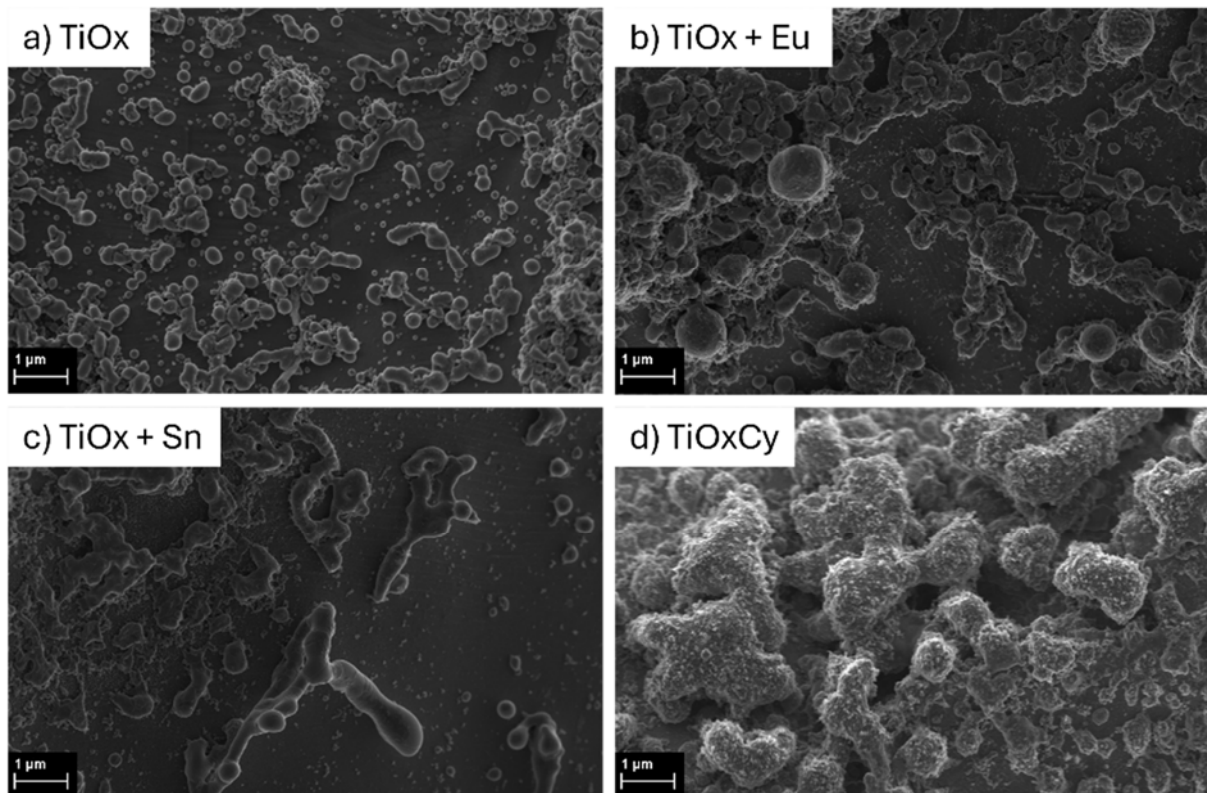


Abbildung 32: REM-Aufnahmen der gesinterten Strukturen bei 10000-facher Vergrößerung von a)  $\text{TiO}_x$  b)  $\text{TiO}_x+\text{EU}$  c)  $\text{TiO}_x+\text{Sn}$  und c)  $\text{TiO}_x\text{C}_y$

Alle REM-Aufnahmen zeigen, dass die Partikel aufgeschmolzen wurden und sich die für den Sintervorgang typischen partiellen Verbindungen der Partikel gebildet haben. Die entstandenen

Strukturen sind alle in der gleichen Größenordnung von 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$ . Aufgrund der identischen Präparation und der dargestellten REM-Ergebnisse wurden die entstandenen Strukturen für alle vier Materialien als vergleichbar angesehen. Folglich kann ebenfalls die Änderung des elektrischen Kontaktwiderstandes, durch Aufbringen und Sintern der vier unterschiedlichen Nanopartikelschichten, verglichen werden. Alle Substrate mit zusätzlicher Sinterstruktur aus Nanomaterial, mit Ausnahme der  $\text{TiO}_x+\text{Eu}$  Proben, zeigen das Potential zu Verbesserung des Kontaktwiderstandes der Substrate durch Aufbringung und Sinterung der jeweiligen Schichten. Diesbezüglich ist nachfolgend ein Vergleich der Kontaktwiderstandsänderung aller untersuchter Proben dargestellt.

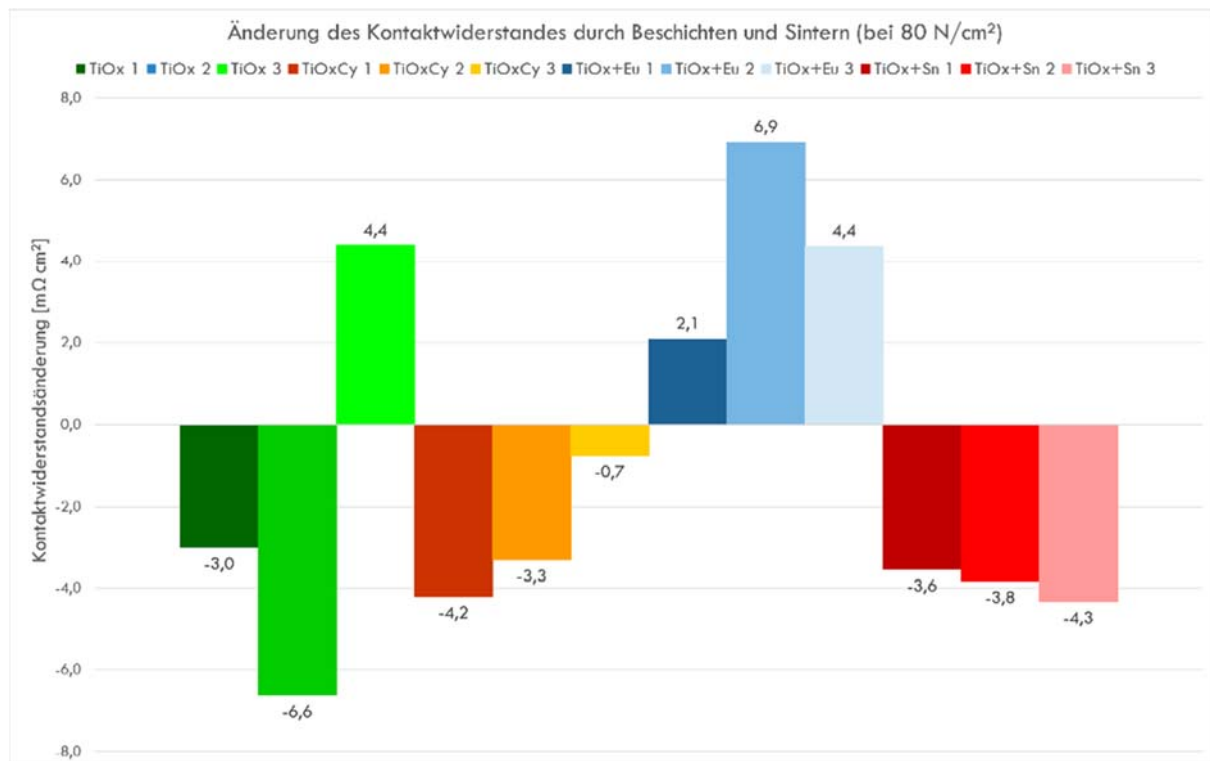


Abbildung 33: Vergleich der Kontaktwiderstandsänderung durch aufspritzen und sintern der unterschiedlichen Titanoxidmaterialien ( $\text{TiO}_x$ ,  $\text{TiO}_x\text{Cy}$ ,  $\text{TiO}_x+\text{Eu}$ ,  $\text{TiO}_x+\text{Sn}$ )

Anhand der Ergebnisse zur Veränderung des PTL-Kontaktwiderstandes durch Aufspritzen und Sintern einer zusätzlichen Titanoxid-Nanomaterialschicht kann gefolgert werden, dass eine Verringerung des Kontaktwiderstandes möglich ist. Die Veränderung des Kontaktwiderstandes kann zum einen auf die Vergrößerung der Kontaktfläche und zum anderen auf die Leitfähigkeiten der unterschiedlichen Nanomaterialien zurückgeführt werden. Da mit allen vier Nanomaterialien vergleichbar große und verteilte Sinterstrukturen erzeugt wurden, ist davon auszugehen, dass auch die Oberflächenvergrößerung in einer vergleichbaren Größenordnung liegt. Anhand der CLSM-Ergebnisse konnte die spezifische Oberfläche im Bereich der PTL-Sinterkörner durch Aufspritzen einer zusätzlichen Sinterstruktur mehr als verdreifacht werden. Aufgrund der vergleichbaren Sinterstrukturen sind die Unterschiede in der Veränderung des Kontaktwiderstandes hauptsächlich auf die Leitfähigkeiten der verschiedenen Nanomaterialien zurückzuführen. Auffällig ist, dass die Substrate, welche mit Europium dotierten Titanoxid-Nanopartikeln beschichtet und gesintert wurden, als einzige Proben eine Erhöhung des Kontaktwiderstandes gezeigt haben. Aufgrund des Siedepunktes von Europium bei 1440°C und einer Schmelztemperatur von Titanoxid bei 1843°C kann davon ausgegangen werden, dass die Europium-Atome durch den Laserprozess verdampft werden. Somit bleiben nur schlecht



leitfähige Titandioxid-Strukturen, welche eine Erhöhung des Kontaktwiderstandes zur Folge haben. Die Substrate, welche mit Zinn dotierten Titanoxid-Nanopartikeln beschichtet und gesintert wurden, zeigen hingegen die durchschnittlich größte Verringerung des Kontaktwiderstandes und zudem die gleichmäßigste Verringerung. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von Zinn bei 231°C und des gleichzeitig hohen Siedepunktes von 2620°C, kann davon ausgegangen werden, dass die Zinn-Atome während des Laserprozesses nicht verdampfen.

An den Vergleich der Nanomaterialien anknüpfend wurden weitere Proben mit  $\text{TiO}_x+\text{Sn}$  Nanopartikeln beschichtet und zum einen unter inerter Argon-Atmosphäre gesintert und zum anderen unter reduzierender Wasserstoff-Atmosphäre. Ziel dieses Arbeitsabschnittes war die Sinterung unter verschiedenen Atmosphären, um den Einfluss der Atmosphäre auf die elektrischen Eigenschaften, hinsichtlich des Kontaktwiderstandes der PTL, beurteilen zu können. Diesbezüglich wurden, wie bei der zuvor erläuterten Nanomaterialauswahl, elektrische Kontaktwiderstandsmessungen durchgeführt. Alle drei Proben, die unter Argon gesintert wurden, zeigen eine Verringerung des Kontaktwiderstandes, während alle drei unter Wasserstoff gesinterten Proben eine Erhöhung des Kontaktwiderstandes zeigen, siehe Abbildung 34. Aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse kann somit davon ausgegangen werden, dass eine Sinterung unter reiner Wasserstoff-Atmosphäre zu einer Erhöhung des Kontaktwiderstandes führt.

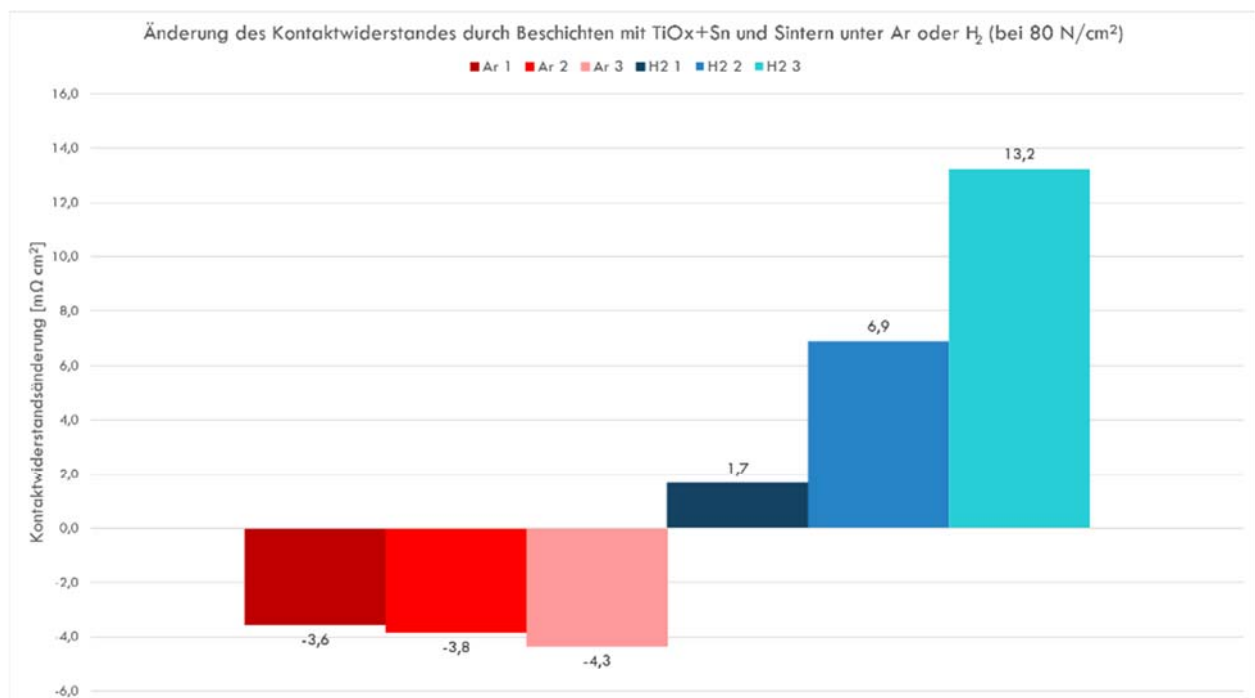


Abbildung 34: Änderung der Kontaktwiderstände bei 80 N/cm<sup>2</sup> durch Beschichtung mit  $\text{TiO}_x + \text{Sn}$  und Sinterung unter Argon oder Wasserstoff-Atmosphäre

Anders als anhand der Literatur vermutet (<https://doi.org/10.1021/jp0606210>), konnte keine Verringerung des Kontaktwiderstandes erreicht werden. Da unter beiden Atmosphären vergleichbar große und verteilte Sinterstrukturen erzeugt wurden, ist davon auszugehen, dass auch die Oberflächenvergrößerung in einer vergleichbaren Größenordnung liegt. Aufgrund dessen sind die Unterschiede in der Veränderung des Kontaktwiderstandes hauptsächlich auf die Leitfähigkeiten der erzeugten Sinterstrukturen zurückzuführen.

Aufgrund der dargestellten Ergebnisse zur Kontaktwiderstandsverringering durch Vorbehandlung mittels Oxalsäure und durch Erzeugen einer  $\text{TiO}_x+\text{Sn}$  Sinterstruktur unter inerter Atmosphäre wurden beide Prozesse zu einem kombiniert. Hierzu wurden die PTL-Substrate in der Glovebox mit zunächst der zuvor beschriebenen Oxalsäure Behandlung unterzogen und anschließend mit  $\text{TiO}_x+\text{Sn}$ -Nanopartikeln beschichtet und gesintert. Alle drei Proben, die zusätzlich mittels Oxalsäure vorbehandelt wurden, zeigen, ebenso wie die nicht vorbehandelten Substrate, eine Verringerung des Kontaktwiderstandes, siehe Abbildung 35. Die durchschnittliche Verringerung um  $10,8 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  ist jedoch dreimal so hoch wie die Kontaktwiderstandsverringering nur durch Erzeugen von  $\text{TiO}_x+\text{Sn}$  Sinterstrukturen. Dies lässt nicht nur auf eine Vergrößerung der Kontaktfläche schließen, sondern auch zusätzlich auf eine verbesserte Leitfähigkeit in der Ebene durch eine bessere Anbindung der zusätzlichen Sinterstruktur an das bestehende Substrat. Diese verbesserte Anbindung wird ermöglicht durch die Erhöhung der Oberflächenrauheit und das Entfernen der Oxidschicht an der Substratoberfläche durch die Oxalsäure-Vorbehandlung.

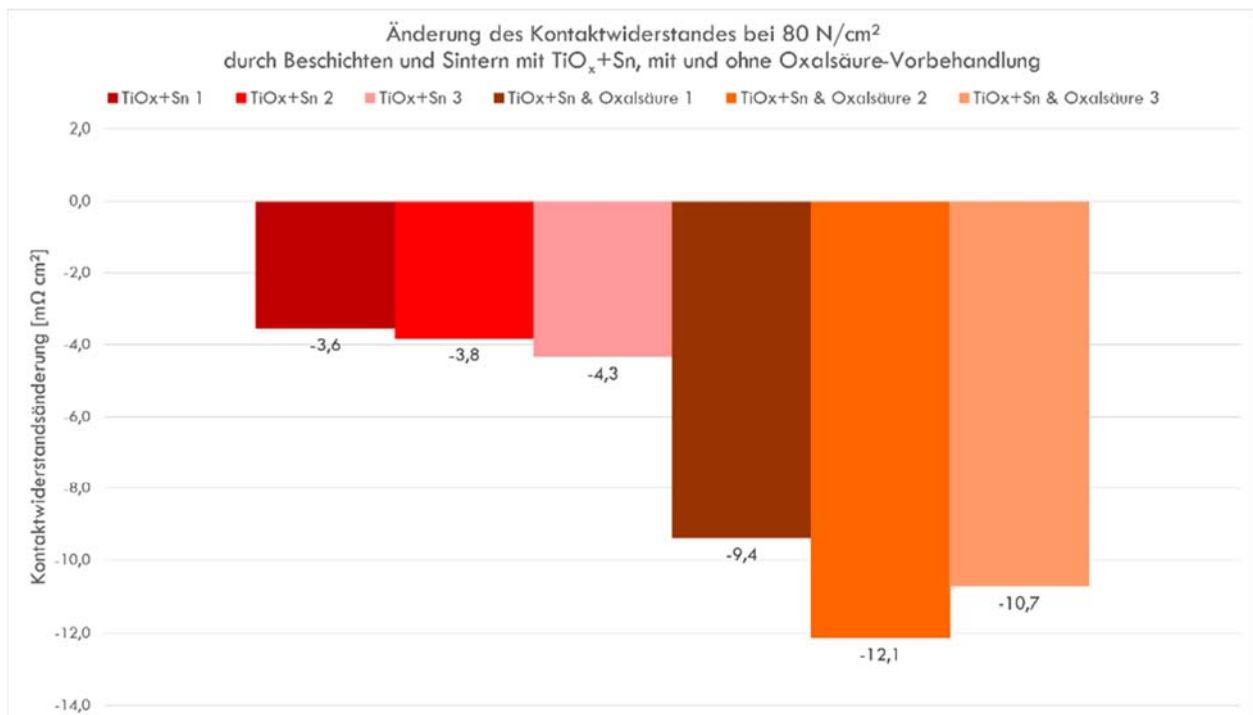


Abbildung 35: Änderung der Kontaktwiderstände bei  $80 \text{ N/cm}^2$  von Proben mit  $\text{TiO}_x+\text{Sn}$ -Schicht mit und ohne Oxalsäure-Vorbehandlung

## Arbeitspaket 8 (AP8): Galvanische Abscheidung

Im Anschluss an die monometallischen Abscheidversuche aus 4.3 erfolgten Vorversuche für die gemeinsame Abscheidung von Ruthenium und Iridium. Die gemeinsame Abscheidung verschiedener Metallionen aus einer Lösung wird als Legierungsabscheidung bezeichnet. Entscheidend dafür, ob eine gemeinsame Abscheidung möglich ist, sind die Standardpotentiale der jeweiligen Metallionen bzw. die Abscheidpotenziale der Ionenspezies unter abweichenden Bedingungen. Häufig können zwei Metallionen deren Reduktionspotenziale zu weit voneinander entfernt liegen durch mit Änderung der freien Metallionenkonzentration mit Hilfe geeigneter Komplexbildner in einem Potenzialfenster abgeschieden werden. In der Galvanotechnik finden sich dafür einige Beispiele, die in der Industrie angewendet werden, wie z.B. Zink-Nickel, Kupfer-Zink oder Kupfer-Zinn. Die vorliegenden Grundelektrolyt die für die gemeinsamen Abscheidversuche genutzt werden sollten, arbeiten in stark sauren bei einem pH-Wert von 1,5 bis 2. Komplexbildner arbeiten idealerweise in neutraler oder alkalischer Umgebung, da die

Komplexstabilitäten mit dem pH-Wert steigen. Deshalb wurde zunächst mit Hilfe von Stromdichte-Potenzialkurven untersucht, ob die Grundelektrolyte von Ruthenium und Iridium im selben Potenzialfenster arbeiten.

Dafür wurde ein klassischer 3-Elektrodenaufbau mit einer Arbeitselektrode aus Gold, einem Platincounter und einer Ag/AgCl-Referenz genutzt. Der Aufbau ist in Abbildung 20 zu sehen. Für die Aufzeichnung wurde ein Gamry Interface 1000 genutzt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 1mV/s.



Abbildung 36 Drei-Elektrodenaufbau zur Aufnahme von Stromdichte-Potenzial-Kurven

Wie in Abbildung 37 gut erkennbar, verlaufen die Stromdichte-Potenzialkurven sehr eng beieinander, sodass beide Metalle parallel abgeschieden werden können. Die Reduktion von Ruthenium setzt etwa 80mV vor der Reduktion von Iridium ein. Ab einer kathodischen Polarisierung von -220 mV gegen Ag/AgVI wird die Überspannung von Wasserstoff erreicht, der beide Kurven überlagert. Beide Kurven wurden mit gleicher Massekonzentration aufgezeichnet. Aufgrund der ähnlichen Abscheidepotenzial kann durch Anpassung der der Ionenkonzentrationen im Legierungselektrolyten von einer gemeinsamen Abscheidung beider Metalle ausgegangen werden.

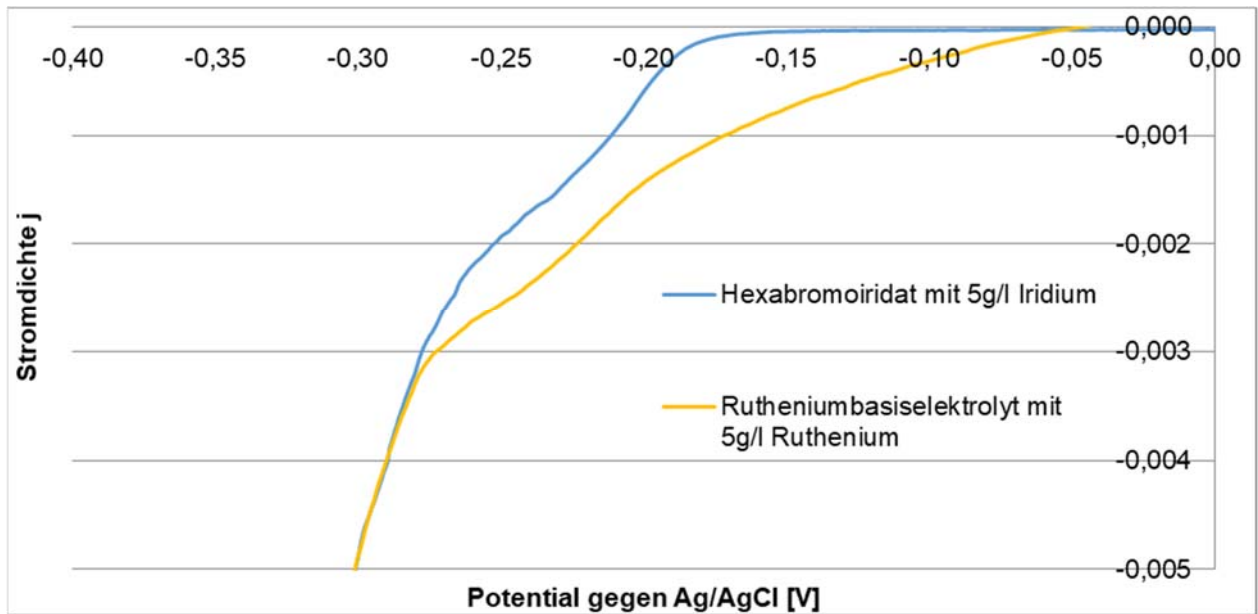


Abbildung 37 Stromdichte-Potenzialkurve der Grundelektrolyte

Im weiteren Projektverlauf wurden verschiedene Mischungsverhältnisse zwischen Iridium- und Rutheniumionen im Elektrolyten untersucht. Da Badalierungseffekte bei der Abscheidung von Iridium sowohl aus der Literatur, als auch aus der Erfahrung der Projektpartner bekannt sind, wurde neben der Elektrolytzusammensetzung auch der Einfluss des Badalters auf die erzeugte Schichtzusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 zusammengefasst.

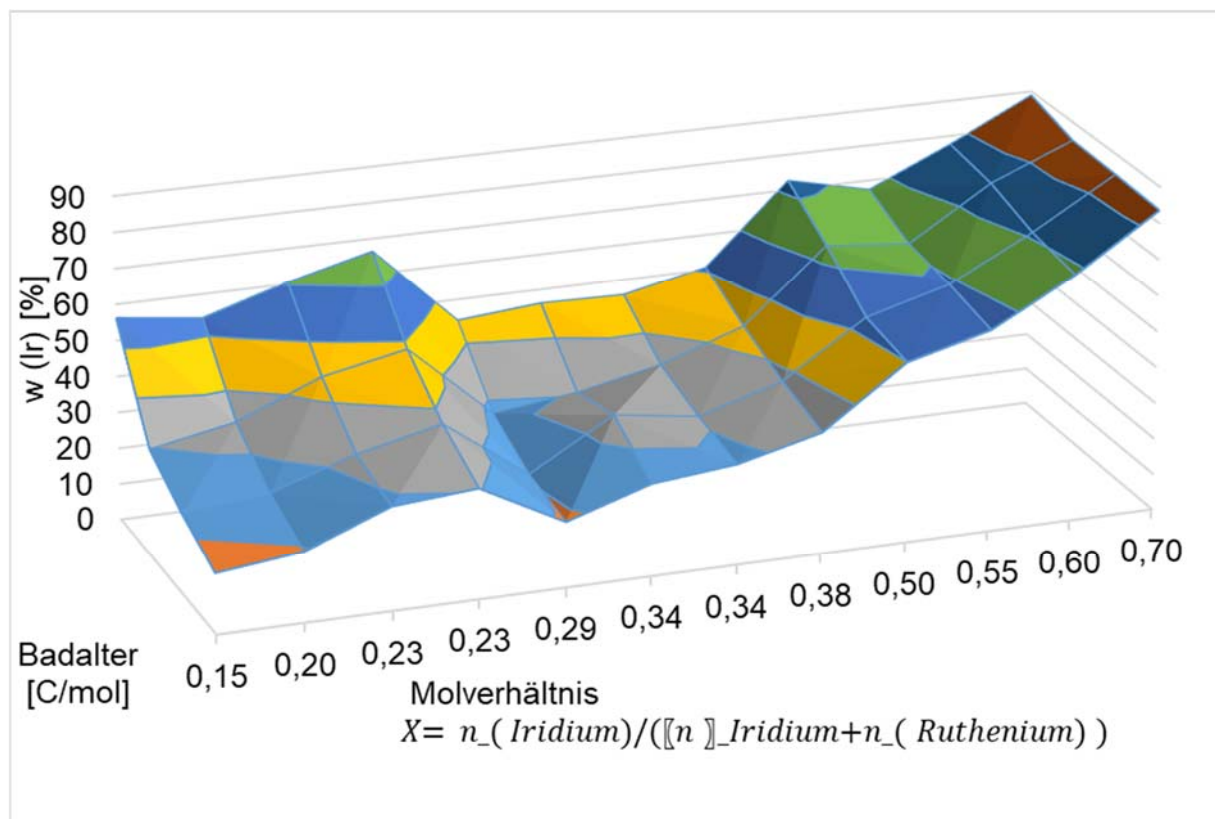


Abbildung 38 Einfluss von Badzusammensetzung und Badalter auf die Legierungszusammensetzung (Abscheidung bei 80°C pH 2 5mA/cm<sup>2</sup>)

Die Zielzusammensetzung orientiert sich zunächst an der Literatur, wobei die meisten Untersuchungen zu Aktivität und Stabilität von IrRu-Katalysatoren für die OER auf dem Ansatz der „Catalyst coated membrane“ basieren, bei dem der Katalysator als geträgertes Oxidpartikel direkt auf die Nafionmembran aufgetragen wird. Daten aus Versuchsreihen mit „catalyst coated electrodes“ (Katalysator direkt auf die poröse Transportschicht) basieren bisher auf der Nutzung von Sputtertechniken zum Auftrag der Katalysatoren. Dabei wurden mit Iridium/Rutheniumverhältnissen von zwischen 1:1 und 1:3 gute Ergebnisse erzielt [13].

Entsprechende Zusammensetzungen können mit den untersuchten Elektrolytzusammensetzungen bereits erreicht werden. Nachfolgend wurden die Einflüsse weiterer Prozessparameter untersucht. Besondere Bedeutung kommt dabei der Stromdichte zu. Um die Anzahl der Versuche für Gleichstromabscheidungen zu verringern wurden zunächst Hull-Zellen-Versuche mit schräg gestellter Kathode durchgeführt. Der Aufbau und die resultierende Stromdichteverteilung sind in Abbildung 39 dargestellt. Aus diesen Versuchen wird deutlich das besonders bei geringen Stromdichten ein starker Zusammenhang zwischen der applizierten Stromdichte und der Legierungszusammensetzung besteht (siehe Abbildung 24).

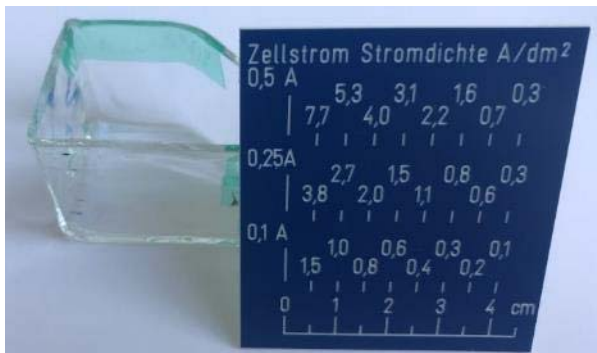


Abbildung 39: Hull-Zelle zur Untersuchung des Stromdichte-Einfluss

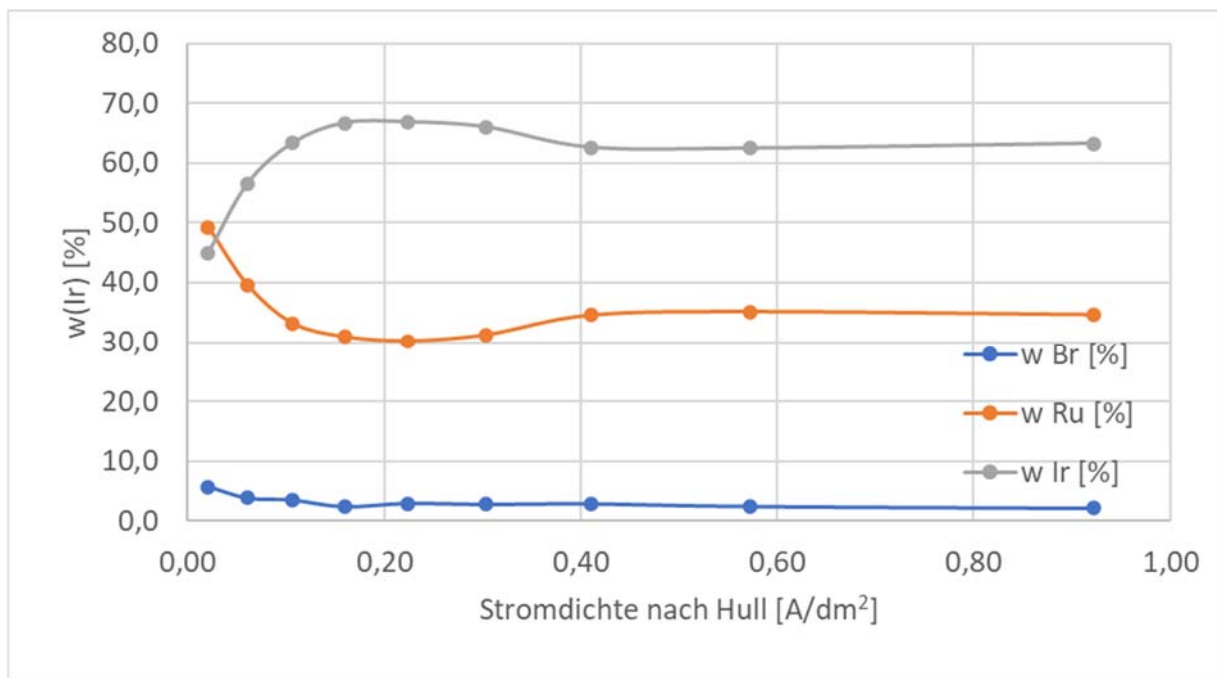
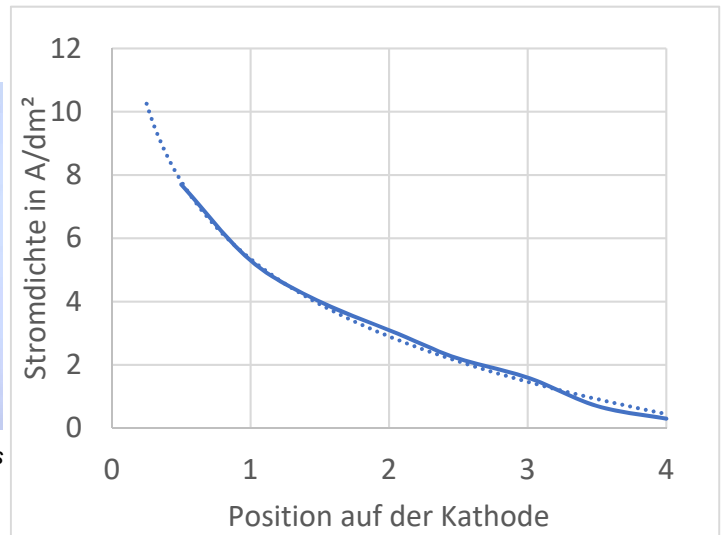


Abbildung 40 Ergebnis Hullzellenversuch (Ir/Ru = 0,55)

Für die praktische Anwendung der galvanischen Katalysatorabscheidung ist die Gleichstromabscheidung allerdings ungeeignet, da eher eine geschlossene Schicht erzeugt wird. Angestrebt wird jedoch eine homogene Verteilung kleinster Katalysatorpartikel infolge starker Keimbildung und schwachem Keimwachstums. Diese Anforderung konnte bei der monometallischen Iridiumabscheidung im Rahmen des IT.PEM1-Projekts durch die Einführung der Pulsabscheidung erfüllt werden. Vor diesem Hintergrund soll auch die Abscheidung der Legierungspartikel mit galvanostatischem Pulsstrom durchgeführt werden, d.h. auf einen Strompuls folgt eine Pulspause, die zum Konzentrationsausgleich zwischen der Oberflächennahen Diffusionsschicht und dem umgebenden Bulkelektrolyten genutzt wird. Durch die Anwendung des Pulsstroms kommen zwei weitere Prozessparameter, die Einfluss auf die

Zusammensetzung der Partikel nehmen können hinzu: die Pulszeit  $T_{on}$  und die Pulspause  $T_{off}$ . Die gefundenen Einflüsse der  $T_{on}$  und  $T_{off}$  Zeiten beziehen sich auf die Abscheidung auf vergoldeten Kupfersubstraten. Für eine Parameterstudie auf Titan war die Anzahl vorhandener Substrate zu gering. Um ein stärkeres Messsignal zur Auswertung der Zusammensetzung zu erhalten, wurden die Versuche mit deutlich mehr Zyklen durchgeführt als für die angestrebte Katalysatorbeladung von  $0,2\text{mg/cm}^2$  notwendig wäre. Abbildung 41 zeigt den Einfluss der Pulszeit auf den Iridiumanteil. Für Pulszeiten von mehr als  $25\text{ms}$  steigt der Anteil stetig an und erreicht bei  $75\text{ms}$  das Niveau der Gleichstromabscheidung. Einen noch stärkeren Einfluss hat die Pulspause. Erst ab einer  $T_{off}$  Zeit von  $200\text{ms}$  stellt sich eine stabile Zusammensetzung ein. Für kürzere Diffusionszeiten verarmt die Diffusionsschicht an Iridiumionen, sodass weniger Iridium in die Schicht eingebaut werden kann.

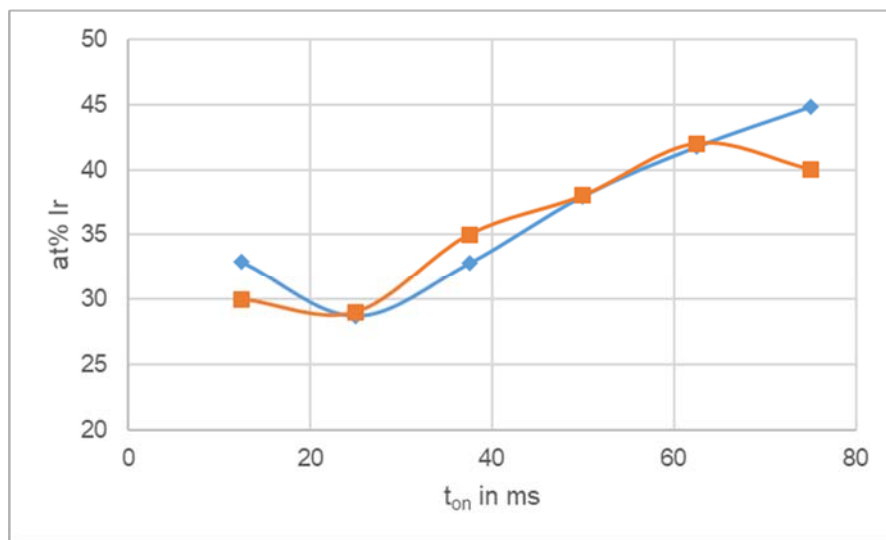


Abbildung 41 Einfluss der Pulszeit auf den Iridiumgehalt

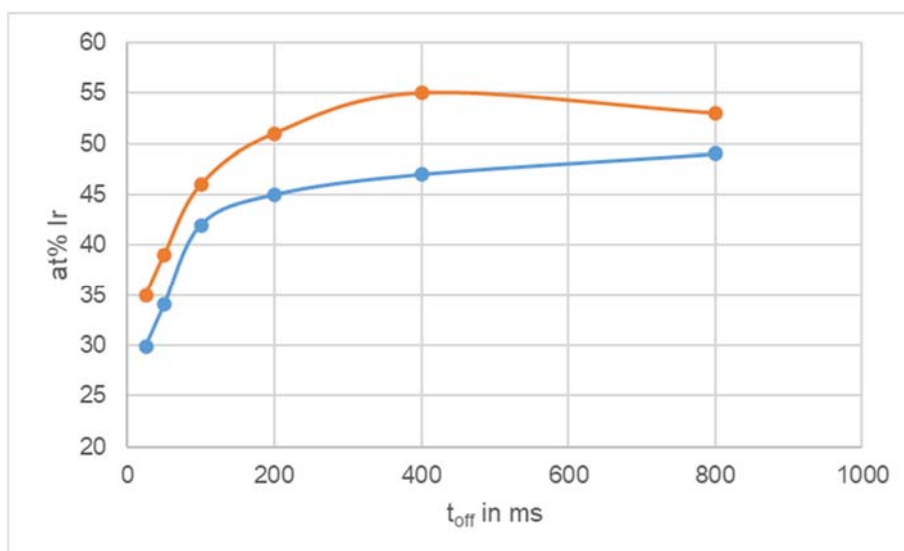


Abbildung 42 Einfluss der Pulspause auf die Zusammensetzung des Katalysators

Damit beurteilt werden kann, ob eine erfolgreiche Katalysator-Abscheidung möglich war, sind nachfolgend REM-Aufnahmen und EDX-Analysen ausgewählter Proben dargestellt. Dabei wird eine Probe mit Oxalsäure-Vorbehandlung und IrRu-Katalysator verglichen mit einer Probe mit Oxalsäure-Vorbehandlung, zusätzlicher  $\text{TiOx}+\text{Sn}$  Sinterstruktur und IrRu-Katalysator.

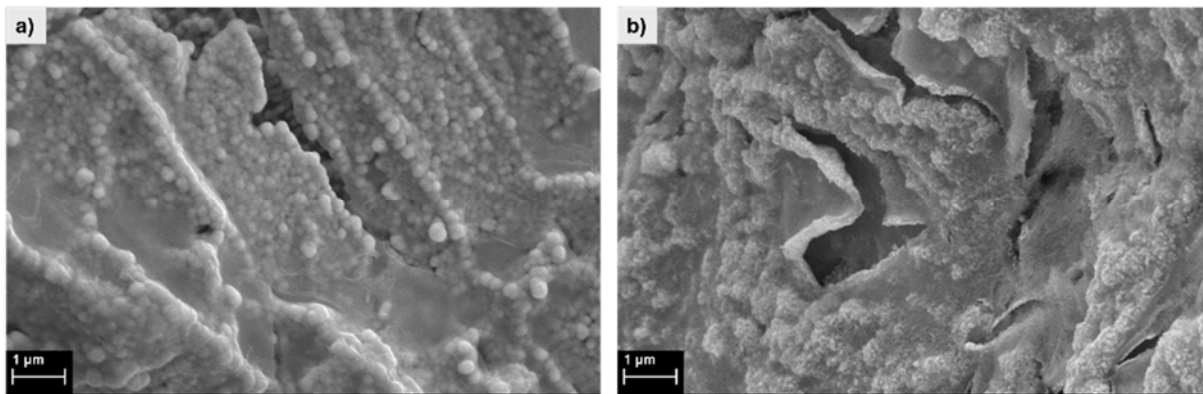


Abbildung 43: REM-Aufnahmen bei 10000-facher Vergrößerung von a) IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem Substrat und b) IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem und mit TiOx+Sn beschichtetem Substrat

Die in Abbildung 43 a) dargestellte REM-Aufnahme zeigt, dass auf sich auf der mit Oxalsäure aufgerauten Substratstruktur nach der galvanischen Beschichtung Katalysatorpartikel befinden. Anhand der nachfolgenden EDX-Analysen, siehe Abbildung 44, konnte gezeigt werden, dass es sich um Iridium und Ruthenium-Partikel handelt. Das Verhältnis von Iridium zu Ruthenium liegt dabei bei ungefähr 1:1,5, siehe Abbildung 45. Der Anhand des Massenspektrums ersichtlich Bromanteil stammt aus dem verwendeten Elektrolyten, der Hexabromoiridate enthält. Der Peak bei 1 keV zeigt zudem einen Kupferanteil, der durch die Abscheidungszone eingebracht wurde, da die Gegenelektrode mit einem Kupferstreifen kontaktiert ist und dieser mit Elektrolyt in Kontakt war.

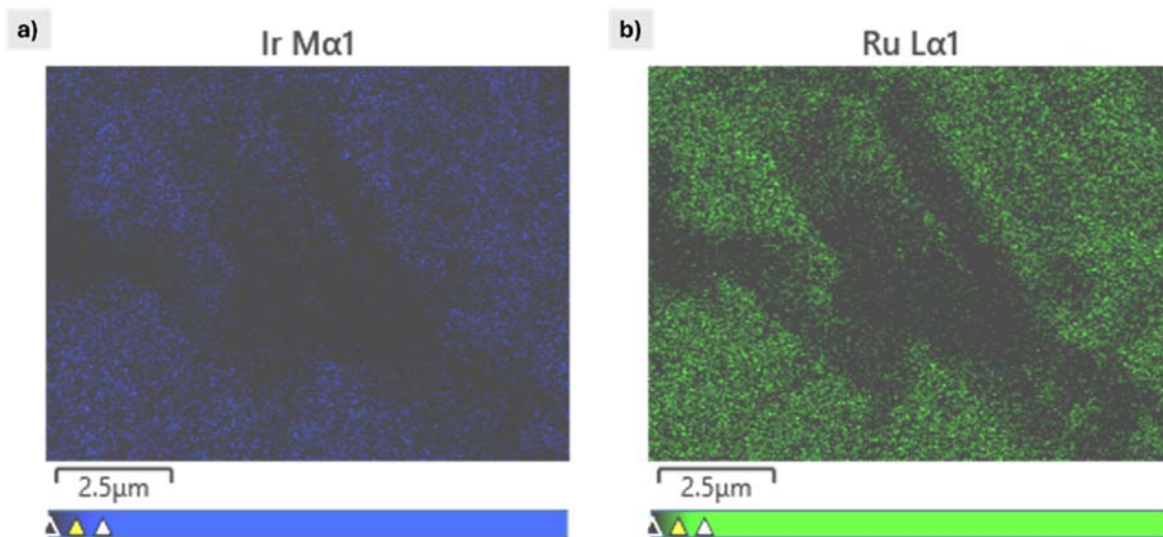


Abbildung 44: EDX-Mapping von IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem Substrat bei 10000-facher Vergrößerung



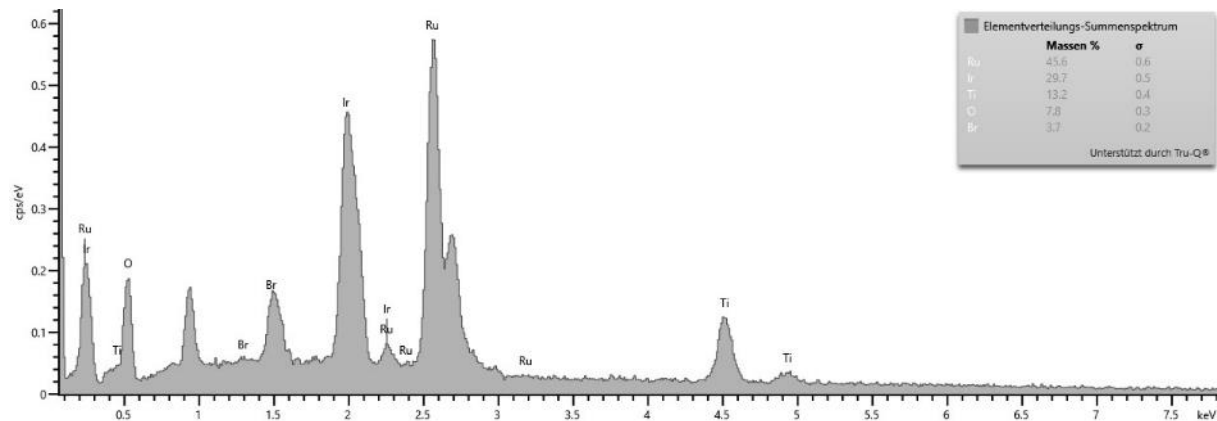


Abbildung 45: Elementverteilungsspektrum von IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem Substrat bei 10000-facher Vergrößerung

Die in Abbildung 43 b) dargestellte REM-Aufnahme zeigt, dass auf sich auf der mit Oxalsäure vorbehandelten und zusätzlich mit TiOx+Sn beschichteten Substratoberfläche ebenfalls Katalysatorpartikel befinden. Die Sinterstruktur scheint jedoch teilweise aufgelöst zu werden. Da Anhand von vorherigen Ergebnissen gezeigt wurde, dass eine Sinterstruktur auf dem mit Oxalsäure vorbehandelten Substrat erfolgreich aufgesprüht und gesintert werden kann, wurde die Sinterstruktur bei der zuvor gezeigten Abbildung entweder durch nicht ausreichend abgewaschene Oxalsäure Rückstände der Vorbehandlung oder durch die im Elektrolyten enthaltene Oxalsäure teilweise gelöst. Anhand der nachfolgenden EDX-Analysen, siehe Abbildung 46, konnte gezeigt werden, dass sich trotzdem Iridium und Ruthenium-Partikel auf der Oberfläche befinden. Das Verhältnis von Iridium zu Ruthenium liegt dabei bei ungefähr 1:1, siehe Abbildung 47.

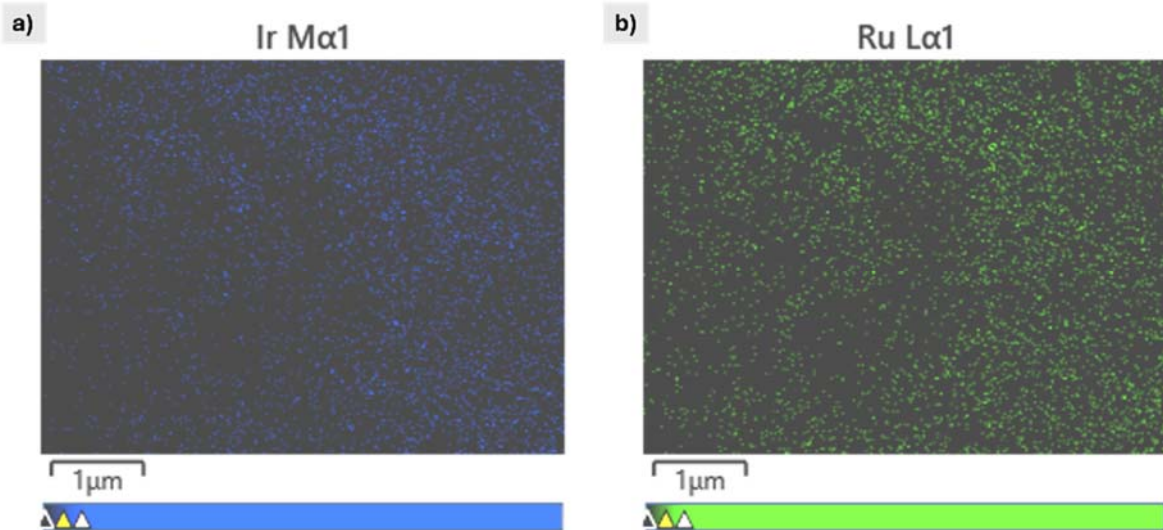


Abbildung 46: EDX-Mapping von IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem und mit TiOx+Sn beschichtetem Substrat bei 10000-facher Vergrößerung

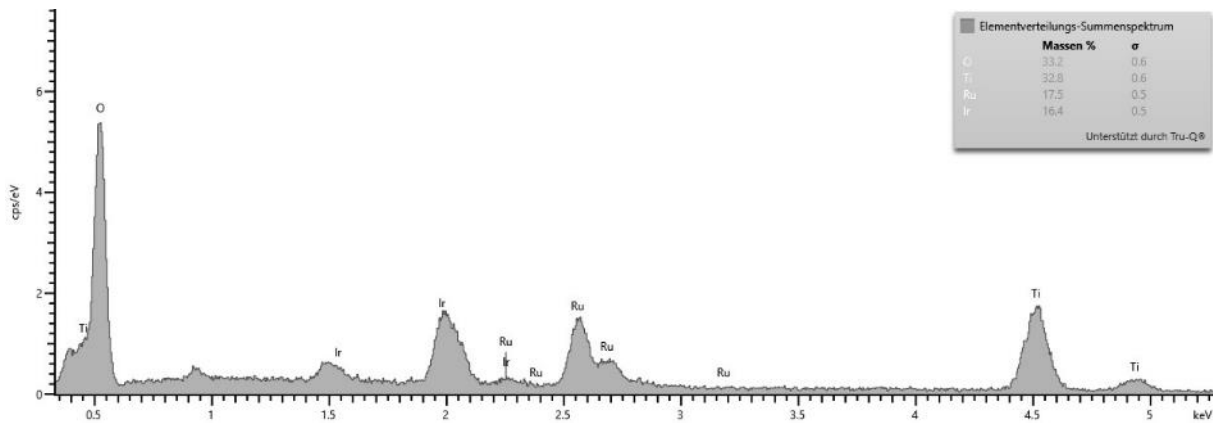


Abbildung 47: Elementverteilungsspektrum von IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem und mit  $TiO_x+Sn$  beschichtetem Substrat bei 10000-facher Vergrößerung

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse wurde bestätigt, dass eine Abscheidung von IrRu-Katalysator sowohl auf Oxalsäure vorbehandeltem Substrat als auch auf mit Oxalsäure vorbehandeltem und zusätzlich mit  $TiO_x+Sn$  beschichtetem Substrat möglich ist.

Zur Beurteilung der kinetischen Parameter der unterschiedlichen Elektroden, wurden nachfolgend sowohl die linearen Voltammogramme als auch die aus den linearen Voltammogrammen berechneten Tafelgeraden dargestellt.

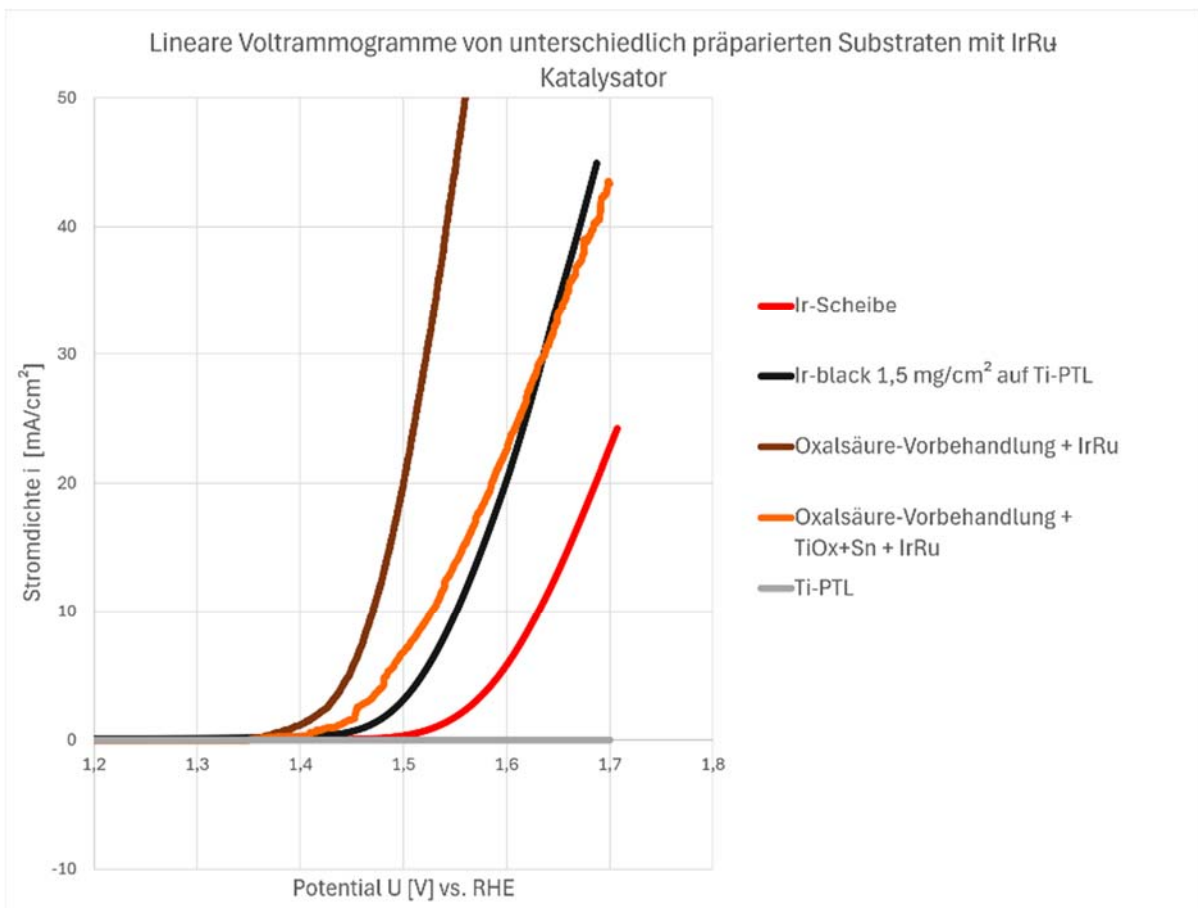


Abbildung 48: Lineare Voltammogramme von IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem Substrat, IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem und mit  $TiO_x+Sn$  beschichtetem Substrat, einer polierten Iridium-Scheibe und 1,5 mg/cm<sup>2</sup> Ir-black auf Substrat in  $N_2$  gespülter 0,5 M  $H_2SO_4$  bei einer Scangeschwindigkeit von 5 mV/s

Abbildung 48 zeigt die linearen Voltammogramme von IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem Substrat, IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem und mit  $\text{TiO}_x+\text{Sn}$  beschichtetem Substrat und im Vergleich dazu eine polierte Iridium-Scheibe, unbeschichtetes Titan-Substrat und kommerzieller Ir-black Katalysator auf Ti-PTL mit einer Beladung von  $1,5 \text{ mg/cm}^2$ . Um die LV-Ergebnisse vergleichen zu können wurden die Proben um Ihre Doppelschichtkapazität bereinigt dargestellt [104]. Die unbereinigten LV-Kurven sind im Anhang dargestellt. Die katalytische Aktivität der einzelnen Proben kann durch die Überspannungsauswertung bei  $10 \text{ mA/cm}^2$ , siehe Tabelle 2, analysiert werden. Die Überspannungen wurden ermittelt, indem die Spannungen der einzelnen Messkurven bei  $10 \text{ mA/cm}^2$  ermittelt und das Startpotential der OER subtrahiert wurde.

*Tabelle 2: Überspannungen bezüglich OER bei  $10 \text{ mA/cm}^2$  von IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem Substrat, IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem und mit  $\text{TiO}_x+\text{Sn}$  beschichtetem Substrat, einer polierten Iridium-Scheibe und  $1,5 \text{ mg/cm}^2$  Ir-black auf Substrat*

Probe	Überspannung bei $10 \text{ mA/cm}^2$
Referenz: Ir-Scheibe	0,415 V
Referenz: Ir-black $1,5 \text{ mg/cm}^2$	0,335 V
Oxalsäure-Vorbehandlung + IrRu	0,258 V
Oxalsäure-Vorbehandlung + $\text{TiO}_x+\text{Sn}$ + IrRu	0,304 V

Anhand der ermittelten Werte zeigen sich für IrRu beschichtete Substrate 258 bis 304 mV Überspannung bei einer Stromdichte von  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Die Überspannungen für die Iridium-Scheibe und das mit Ir-black beschichtete Substrat sind mit 415 mV und 335 mV hingegen höher. Das Substrat ohne zusätzliche Katalysatorträgerschicht zeigte dabei mit 258 mV die geringste Überspannung. Die im Rahmen dieser Arbeit präparierten Proben mit IrRu zeigen im Vergleich zur Iridium-Scheibe und auch zum Ir-black Katalysator eine höhere katalytische Aktivität. Dieses Verhalten ist erklärbar durch die höhere katalytische Aktivität von Iridium-Ruthenium im Vergleich zu reinem Iridium-Katalysator.

Aus den linearen Voltammogrammen werden die Tafelparameter berechnet. Die zugehörigen Tafelgeraden für IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem Substrat und IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem und mit  $\text{TiO}_x+\text{Sn}$  beschichtetem Substrat sind in Abbildung 49 dargestellt. Zusätzlich sind die Tafelgeraden einer Ir-Scheibe und  $1,5 \text{ mg/cm}^2$  Ir-black auf Ti-PTL als Referenz dargestellt.

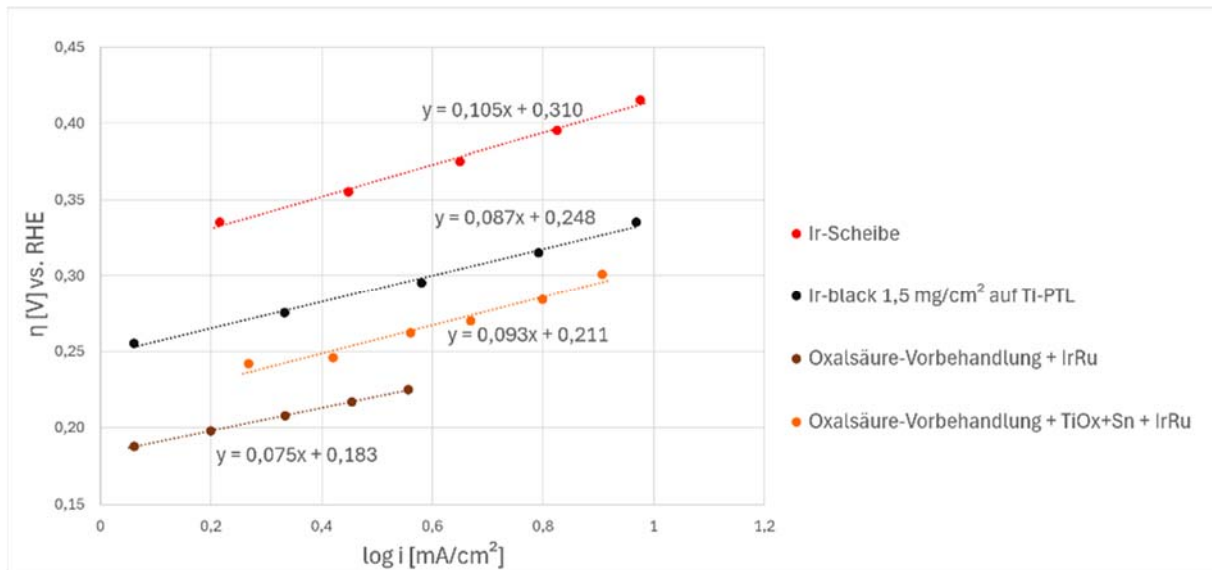


Abbildung 49: Tafelgeraden von IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem Substrat und IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem und mit TiOx+Sn beschichtetem Substrat

Die berechneten probenspezifischen Tafelsteigungen und Austauschstromdichten der analysierten Proben und Referenzen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse der OER-Tafelparameterberechnungen von IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem Substrat, IrRu auf Oxalsäure vorbehandeltem und mit TiOx+Sn beschichtetem Substrat, einer polierten Iridium-Scheibe und 1,5 mg/cm<sup>2</sup> Ir-black auf Substrat

Probe	b [mV/dec]	i <sub>0</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	a [mV]
Referenz: Ir-Scheibe	105	1,12*10 <sup>-3</sup>	310
Referenz: Ir-black 1,5 mg/cm <sup>2</sup> auf Ti-PTL	87	1,41*10 <sup>-3</sup>	248
Oxalsäure- Vorbehandlung + IrRu	75	3,63*10 <sup>-3</sup>	183
Oxalsäure- Vorbehandlung + TiOx+Sn + IrRu	93	5,38*10 <sup>-3</sup>	211

Beide Substrate mit Iridium-Ruthenium zeigen höhere Austauschstromdichten im Vergleich zu den beiden Referenzen. Auffällig ist, dass die PTL mit zusätzlicher Zinn dotierter Titanoxid-Sinterstruktur eine rund viermal so hohe Austauschstromdichte zeigt wie die beiden Referenzen und ebenfalls eine höhere Austauschstromdichte als Oxalsäure vorbehandeltes Substrat mit Iridium-Ruthenium ohne Katalysatorträgerstruktur. Dies bedeutet, dass die Aktivität von Oxalsäure vorbehandeltem, mit TiO<sub>x</sub>+Sn und IrRu beschichtetem Substrat von allen vier verglichenen Probenarten die aktivste ist. Eine geringe Tafelsteigung und eine hohe Austauschstromdichte sind für einen OER-Katalysator erstrebenswert. Aufgrund der ermittelten Tafelparameter kann davon ausgegangen werden, dass die OER an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten IrRu-Elektroden schneller abläuft als an den beiden Referenzelektroden, was auf eine höhere Aktivität hindeutet. Beide Substrate mit Iridium-Ruthenium zeigen zudem eine geringere Tafelsteigung als die Iridium-Scheibe. Dies deutet auf eine schlechtere Katalysator-

Effizienz hin, da mehr Überspannung benötigt wird, um die gewünschte Stromdichte zu erreichen. Vergleicht man die Probe mit  $\text{TiO}_x+\text{Sn}$  Katalysatorträgerschicht mit der Probe ohne Katalysatorträgerschicht, ist ersichtlich, dass die Austauschstromdichte der Probe mit Katalysatorträgerschicht höher ist als die der Probe ohne Trägerschicht. Dies spricht für eine erhöhte Aktivität. Da jedoch auch die Tafelsteigung höher ist als bei der Probe ohne Trägerschicht, kann davon ausgegangen werden, dass die Katalysatorschicht der Probe ohne Trägerschicht effektiver ist und somit weniger Überspannungen im Zellbetrieb bedingt. Das mit Oxalsäure vorbehandelte Substrat mit IrRu ohne Katalysatorträgerschicht zeigt jedoch nur eine geringfügig höhere Tafelsteigung als ein mit  $1,5 \text{ mg/cm}^2$  Ir-black beschichtetes Substrat, sodass von vergleichbaren Überspannungen ausgegangen werden kann. Da das IrRu beschichtete Substrat mit Trägerstruktur jedoch eine wesentlich geringere Beladung aufweist mit theoretisch maximal  $0,0625 \text{ mg/cm}^2$ , kann von einer verbesserten Katalysatorausnutzung ausgegangen werden.

### Arbeitspaket 9 (AP9): Aufbau von Membran-Elektroden-Einheiten

In den Arbeitspaketen zur MEA-Herstellung und in-situ Testung wurde mit unterstöchiometrischem  $\text{TiO}_x$  gearbeitet, da zu diesem Zeitpunkt die zuvor erläuterten Ergebnisse des Nanomaterial-Vergleichs noch nicht vorlagen.

Damit die Performance der entwickelten Elektroden mit der Leistungsfähigkeit von kommerziell verfügbaren Systemen verglichen werden konnte, wurden verschiedene kommerzielle Komponenten ausgewählt, die sich zusammen mit den entwickelten Anoden zu einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) zusammensetzen lassen. Die ausgewählten Komponenten wurden auf Basis von Literaturrecherchen und Vorkenntnissen aus vorangegangenen Forschungsvorhaben ausgewählt. Zudem wurde nach dem Catalyst-Coated-Substrate (CCS)-Ansatz gearbeitet, bei dem die Katalysatorschichten sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathoden-Seite auf dem porösen Stromverteiler aufgebracht sind und die Membran unbeschichtet bleibt. Für alle Tests wurde jeweils eine  $127 \mu\text{m}$  dicke, protonenleitende Nafion 115 Membran verwendet. Auf der Kathoden-Seite wurde eine kommerzielle Pt/C-Elektrode (FuelCellStore  $0,5 \text{ mg/cm}^2$  60% Pt on Vulcan – Carbon Paper) verwendet in Kombination mit Spectracarb 2050A-6060.

### Arbeitspaket 10 (AP10): In-situ Untersuchung an Elektroden im laufenden Betrieb

Zur Beurteilung der Performance der zuvor hergestellten MEAs wurden diese jeweils in-situ in der Elektrolysezelle getestet. Hierzu wurden die hergestellten MEAs in ein Testsystem der Westfälischen Hochschule eingebaut und mit 8 bar hydraulisch verpresst. Vor Beginn der Untersuchung wurde der Stack zudem auf  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt. Untersucht wurden die MEAs jeweils bei einem Wasserdurchfluss von  $0,2 \text{ l/min}$ .

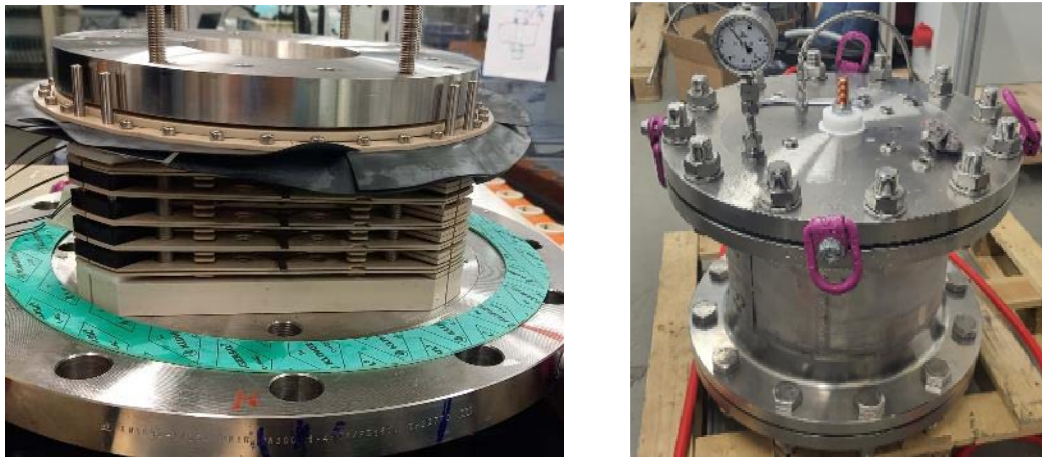


Abbildung 50: Elektrolyseur-Teststack mit aktiver Zellfläche von  $200 \text{ cm}^2$ . Links: Blick in den Zellstapel. Rechts: Druckbehälter mit integriertem Zellstapel.

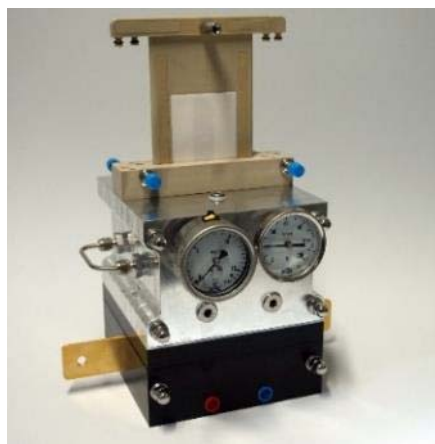


Abbildung 51: Elektrolyse-Labor-Testsystem für Elektroden mit  $4 \text{ cm}^2$  aktiver Zellfläche.

Die eigentliche Untersuchung stellt die Aufnahme einer Polarisationskurve dar, bei der in definierten Zeitabständen von 60 Sekunden die Stromdichte erhöht wird und die zugehörigen Spannungswerte aufgezeichnet werden. Es wurde jeweils ein Messwertepaar pro Sekunde aufgezeichnet, sodass pro Stromdichte 60 Messwerte existieren. Aus diesen 60 Messwerten wurde wiederum anhand der letzten 30 Messwerte ein Mittelwert gebildet. Die gebildeten Mittelwerte wurden nachfolgend exemplarisch als Polarisationskurve dargestellt.

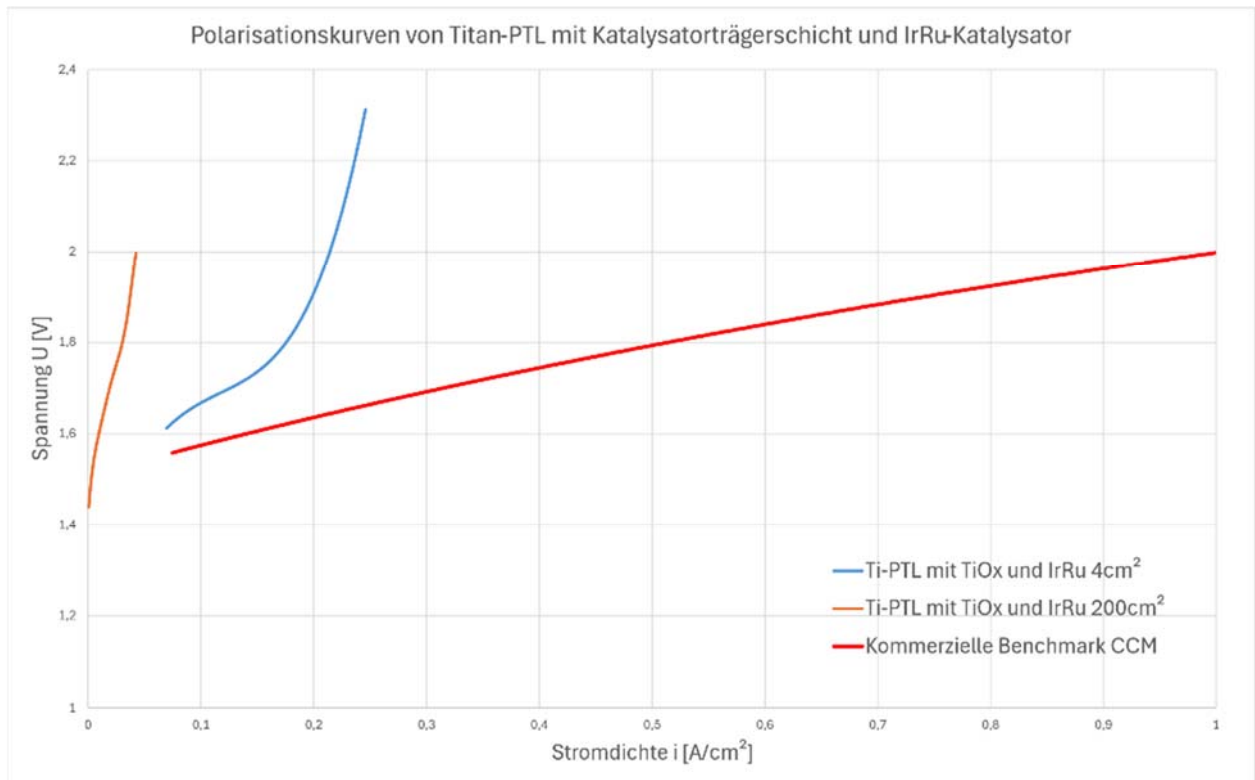


Abbildung 52: Polarisationskurven von Proben mit TiOx-Trägerschicht und IrRu auf 4cm<sup>2</sup> und 200cm<sup>2</sup> verglichen mit kommerzieller Benchmark CCM

Vergleicht man die dargestellten Polarisationskurven bei einer Spannung von 2 V zeigen sich deutliche Unterschiede in der erreichten Stromdichte. Während die kommerzielle Benchmark CCM eine Spannung von 2 V bei 1 /cm<sup>2</sup> erreicht, zeigt sich bei der 4 cm<sup>2</sup> IrRu-Probe bereits bei 0,22 A/cm<sup>2</sup> eine Spannung von 2 V und bei der 200 cm<sup>2</sup> IrRu-Probe bereits bei 0,04 A/cm<sup>2</sup>. Dies spricht für deutlich höhere Überspannungen im Zellbetrieb. Diese Überspannungen können bedingt sein durch Instabilitäten der Katalysator oder Katalysatorträgerschicht, durch hohe ohmsche Zellwiderstände und durch Massentransportverluste in der Katalysatorschicht.

## TABELLARISCHE GEGENÜBERSTELLUNG DER DURCHGEFÜHRTEN ARBEITEN UND DES ERGEBNISSES MIT DEN ZIELEN

Arbeitspaket 1 (AP1): Partikelsynthese und –Prozessierung (FE1)	
Forschungseinrichtung 1	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
AP 1a: Partikelsynthese mittels Hüllgas-Flammenreaktor	Es konnten durch Anpassungen am Reaktorsystem wie geplant unterstöchiometrische Titanoxide hergestellt werden. Es wurden verschiedene Ansätze evaluiert, der vielversprechendste ausgewählt und erfolgreich mehrere Generationen und Materialsysteme erzeugt. Auch die

	Möglichkeit und der Einfluss von Dotierungen wurde experimentell untersucht.
AP 1b: Partikelsynthese mittels Mikrowellen-Plasmareaktor	Durch technische Anpassungen konnte das Reaktorsystem wie geplant erweitert werden, um TTIP als Vorläufer verwenden zu können. Es konnten so jedoch keine reinen Titanoxide hergestellt werden. Die erzeugten Mischungen mit Titancarbid sind jedoch auch für die angestrebte Anwendung relevant. Über die ursprünglich geplante Vorgehensweise hinaus wurde ebenfalls die Eignung von Titanmikropulver als Vorläufer evaluiert, so konnten erfolgreich unterstöchiometrische Titanoxidnanopartikel erzeugt werden.
<b>Arbeitspaket 2 (AP2): Partikelcharakterisierung</b>	
Forschungseinrichtung 1	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Die erzeugten Nanomaterialien wurden umfangreich Charakterisiert. Neben der Pulvercharakterisierung mittels REM, EDX, BET, Raman Spektroskopie und XRD, wurden auch Pellets hergestellt und daran die elektrischen Eigenschaften der erzeugten Materialien untersucht.	Durch die Auswertung der Materialcharakterisierung konnten Erkenntnisse über die Eignung des Materials in der Anwendung erlangt werden. Außerdem lieferten die Erkenntnisse aus der fortlaufenden Charakterisierung die Basis zur Optimierung der Materialsynthese und der Identifikation geeigneter Prozesswege und Prozessparameter.
<b>Arbeitspaket 3 (AP3): Spezifikation und Screening Leg.-elektrolyt Ir/Ru</b>	
Forschungseinrichtung 3	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Abgleich mit kommerziellen Elektrolyten  Herstellung eines eigenen Elektrolyten	WILAPLAT Rutheniumbad – Wieland Edelmetalle RUTHUNA® 479 – Umicore  Stark saure Elektrolyte auf Basis des Oktonitridokomplexes  Es wurde eine Stammlösung aus RuCl <sub>3</sub> und Amiodsulfonsäure hergestellt (50g/l Ru). Die Bildung des Oktonitridokomplex erfolgt durch kochen im Rückfluss für 6 – 24 Stunden. Der Elektrolyt wird mit Hilfe der Stammlösung auf einen Metallgehalt von 5 g/l und einen pH-Wert von 2 eingestellt. In einem Stromdichtebereich von 0,25 – 1,5 A/cm <sup>2</sup> konnten glänzende Rutheniumschichten auf Kupfer und Kupfer-Nickel-Gold abgeschieden werden.



Entwicklung eines Legierungselektrolyten	Bewertung der Abscheidepotenziale durch die Aufnahme von Stromdichte-Potenzialkurven für die die jeweiligen Grundelektrolyte
<b>Arbeitspaket 4 (AP4): Spezifikation und Screening Dispersionsabscheidung Ru mit IrO<sub>2</sub> Nanopartikeln</b>	
Forschungseinrichtung 3	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
<p>Beschaffung von Iridiumoxidpartikeln Herstellung von Partikeln durch die Zugabe von Ascorbinsäure und Natriumhypophosphit</p> <p>Herstellung von Dispersionslösungen und Absinkversuche</p> <p>Abscheideversuche</p>	<p>Lieferant: Umicore Ir-black / Heraeus (H2EL-10IrO-S5)</p> <p>Herstellung von nicht stöchiometrischen Gemischen aus metallischen Ir-Partikel und Iridiumoxiden, die nicht definiert für die Katalyse eingesetzt werden können, da Elektrolytbestandteile wie Chlor und Brom in den Reaktionsproduktion identifiziert wurden.</p> <p>Schnelles Absinken der Partikel im Elektrolyten ohne Edelmetall und der geringe Einfluss der US-Quelle sprechen gegen eine Dispersionsabscheidung</p> <p>Bei Abscheideversuchen mit vertikaler Elektrode können keine Partikel eingebaut werden.</p>
<b>Arbeitspaket 5 (AP5): Charakterisierung von Schichtsystemen und Elektroden</b>	
Forschungseinrichtung 1,2,3	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Untersuchung der erzeugten Schichtsysteme mittels REM und EDX, CLSM, elektrische Kontaktwiderstandsmessungen und LV.	Zur Bewertung des Sprühprozesses, des Sinterverfahrens und der Katalysatorabscheidung werden die Schichtsysteme laufend hinsichtlich ihrer Morphologie im REM und hinsichtlich der Elementarzusammensetzung mittels EDX charakterisiert. Darüber hinaus wird die Größenänderung der spezifischen Oberfläche durch CLSM Analysen bestimmt, die Änderung des Kontaktwiderstandes durch druckabhängige, flächenspezifische Widerstandsmessungen und die

	elektrochemische Aktivität mittels LV Messungen.
<b>Arbeitspaket 6 (AP6): Suspensionsherstellung und Applikation</b>	
Forschungseinrichtung 2	
<b>Durchgeführte Arbeiten</b>	<b>Erzielte Ergebnisse</b>
Dispersionsherstellung im Ultraschallverfahren (Ultraschall-Homogenisator: 100 Watt, 2 Minuten; Ultraschallbad: 30 Minuten)	Dispersionsherstellung aus $\text{TiO}_{2-x}$ -Partikeln, Nafion-Lösung und Ethanol (wasserfrei); Nach Zugabe der verschiedenen Inhaltsstoffe wird die Dispersion mit einem Ultraschallbad und mit einem Ultraschallhomogenisator behandelt.  Um die Suspension während der weiteren Verarbeitung homogen zu halten, wird eine Spritzenpumpe mit Rührfunktion eingesetzt.
Applikation mittels Sprühverfahren auf Substrat	Ultraschallsprühverfahren für 1 cm <sup>2</sup> , 4 cm <sup>2</sup> , 25 cm <sup>2</sup> und 200 cm <sup>2</sup> einsatzbereit
Verwendung von unterschiedlichen Titanoxid-Materialien	kommerzielles Titandioxid, unterstöchiometrisches Titanoxid $\text{TiO}_x$ , Europium dotiertes Titanoxid $\text{TiO}_x+\text{Eu}$ , Zinn dotiertes Titanoxid $\text{TiO}_x+\text{Sn}$ , Titanoxid $\text{TiO}_x\text{C}_y$ mit einem Anteil Titancarbid wurden im Rahmen einer Abschlussarbeit validiert hinsichtlich Leitfähigkeit und Stabilität.
Applikation mittels Sprühverfahren auf Substrat in Probengröße von 4 cm <sup>2</sup> und 200 cm <sup>2</sup> innerhalb einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre	Homogene Verteilung der Titanoxid-Partikel (0,15 mg/cm <sup>2</sup> ) mittels automatisierter Sprühmethode (Ultraschallsprühen) in einer geschützten Atmosphäre mit einem O <sub>2</sub> - Gehalt von unter 5%
Untersuchung des Einflusses einer Schutzgasatmosphäre (Argon)	Umrüstung der Glovebox (da schwankende Atmosphärenzusammensetzung)  Undichte Stellen wurden ermittelt und beseitigt. Ein besseres Kabelmanagement wurde implementiert.
<b>Arbeitspaket 7 (AP7): Erprobung von Sinterprozessen</b>	
Forschungseinrichtung 2	
<b>Durchgeführte Arbeiten</b>	<b>Erzielte Ergebnisse</b>
Plasma-Jet	Nach Rücksprache mit der Industrie und einer kleineren Marktrecherche, hat sich herausgestellt, dass sich unterstöchiometrisches Titanoxid nur in

	<p>flüssiger Phase (Suspension) stabil verarbeiten lässt, was nicht zum Standardaufbau eines Plasma-Jets gehört. Dadurch würde der Umbau einer Anlage nötig, was Mehraufwand bedeutet und finanzieller Mittel bedarf. Dies macht den ohnehin schon kostenintensiven Aufbau einer Plasma-Jet-Anlage teuer und weniger attraktiv. Demnach ist nach aktuellem Stand die Beschichtung mittels Plasma-Jet-Verfahren nicht wirtschaftlich und wird nicht weiter im Vorhaben verfolgt.</p>
<p>Kontinuierlicher CO<sub>2</sub>-Laser (WHS intern) Epilog Zing 24, 30 Watt, 10.640 nm (Schneiden und Gravieren von Kunststoffen und Holz) Auflösung der Laserbestrahlung 500 dpi 10 % der maximalen Laserleistung Variation der Scangeschwindigkeit sowie der Laserleistung</p>	<p>Aufschmelzen der Oberfläche möglich → keine homogene Nanostruktur erkennbar, sondern komplettes Verschmelzen Tiefeneinfluss der Wellenlänge ist unbekannt (wahrscheinlich hohe thermische Energieeinfuhr) Bei steigender Laserleistung reißt das Substrat auf, wahrscheinlich durch zu hohen Energieeintrag Die hohe Wellenlänge der Laseranlage zeigte, dass solche Quellen nicht geeignet sind, um das Ziel des Projekts zu erreichen</p>
<p>Gepulster Dioden-Laser (Bergfeld Lasertech GmbH) Spectra Physics Talon 355-15, 355 nm f=20 kHz, P&lt;1W Abänderung der optimierten IT-PEM-1-Prozessparameter (ähnliche eingetragene Energiemenge) Rastern des Laserstrahls über die Probe (Linienabstand: 0,02 mm) Sinterversuch an Raumluft und Argon-Atmosphäre Variation der Laserquellenstromstärke und Verfahrensgeschwindigkeit des Laserstrahls</p>	<p>Erfolgversprechende Parameter: Eingang: 3.3-3.5A für Stromquelle Rastergeschwindigkeit: 250 mm/s → homogene Nanostruktur vergleichbar zu Proben aus IT-PEM-1 Angebot für Laseranlage erhalten (mit Option auf kostengünstige Laserquelle mit gleichen Kennwerten und der benötigten Leistung) und eine Mittelumwidmung beantragt Eine hohe Parametervariation ist möglich, was die Möglichkeit einer feinen Optimierung der Lasersinterung bietet Dafür ist Mittelumwidmung von der Position „Dienstleistungen“ angefragt worden</p>
<p>Gepulster Dioden-Laser (Innolas GmbH + InnovaVent GmbH) SpitLight Compact DPSS-10-100, 355 nm Parameterbereich umfasst den des Excimer-Lasers aus dem Vorgängerprojekt (f=100 Hz, Laserstrahl 10 mm x 25 µm (gaußförmig), Top-Hat; v=0,15 mm/min) Argon-Atmosphäre</p>	<p>Nanostruktur wird im Bereich von 2-3 mJ/cm<sup>2</sup> beibehalten Proben wurden für galvanische Abscheidung als Substrat benutzt</p>

Bewegung des Probenstisches	
Aufbau einer geeigneten Vorrichtung zur Durchführung des Sinterprozesses unter definierter Atmosphäre	Integration des Lasersystems inklusive Sinterbox in die Glovebox wurde durchgeführt
<b>Arbeitspaket 8 (AP8): Galvanische Abscheidung</b>	
Forschungseinrichtung 3	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Formulierung von Legierungselektrolyten	Für die Legierungsabscheidung wurde die Rutheniumstammlösung mit dem Iridiumelektrolyten aus IT-PEM 1 (Iridiumhexabromoiridat) in verschiedenen Molverhältnissen gemischt und eine Parameterstudie zum Einfluss von Temperatur und Stromdichte durchgeführt.  Der Rutheniumanteil der Schichten wird hauptsächlich von der Elektrolytzusammensetzung bestimmt und konnte zwischen 10 at% und 65 at% eingestellt werden.
Pulsabscheidung Ir/Ru	In der ersten Versuchsreihe wurden die Parameter zur homogenen Abscheidung von Iridiumpartikeln aus IT-PRM1.0 übernommen. Auf 25ms Pulse folgt eine 75ms Pause um den Konzentrationsausgleich in der Diffusionsschicht sicherzustellen. Die Stromdichte beträgt 40mA/cm <sup>2</sup> . Das at-Verhältnis Ru/Ir entspricht 1:4. Der Katalysator wird nicht gleichmäßig über die gesamte Probenfläche abgeschieden. Als Ursache werden Inhomogenitäten auf der Substratoberfläche aus der Laserbehandlung vermutet.
Untersuchung Parametereinflüsse	T <sub>on</sub> T <sub>off</sub> und j wurden für verschiedene Elektrolytzusammensetzungen variiert und die erzielten Zusammensetzungen mittels RFA und EDX analysiert. Es konnten Einflüsse der Pulszeiten bzw. Pulspausen auf den Iridiumgehalt nachgewiesen werden.
<b>Arbeitspaket 9 (AP9): Aufbau von Membran-Elektroden-Einheiten</b>	
Forschungseinrichtung 2	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Auswahl Gegenelektrode	Platin-Kohlenstoffelektrode (z.B. FuelCell-Store):

	0,5 mg/cm <sup>2</sup> 60% Platinum on Vulcan – Carbon Paper Electrode
Auswahl Membranmaterial	Nafion N115 (z.B. Ion Power)
Aufbau Heißpressvorrichtung	Eine Heißpressvorrichtung ist für alle Probengrößen bis hin zur Zielgröße aufgebaut worden und einsatzbereit.
<b>Arbeitspaket 10 (AP10): In-situ Untersuchung an Elektroden im laufenden Betrieb</b>	
Forschungseinrichtung 2	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Aufnahme von Polarisationskurven	Aufgenommene Polarisationskurven zeigen eine gute Leistungsfähigkeit von MEA mit Ir-Katalysatoren auf lasergesinterten Ti-Trägerschichten. Bei den Versuchen mit IrRu-Katalysatoren zeigte sich eine schlechtere Performance (hohe Spannungen bei niedrigen Stromdichten) als bei kommerziellen Referenzen.

---

## VERWENDUNG DER ZUWENDUNG

---

### **Einsatz wissenschaftliches Personal (Ansatz A.1)**

FE1:

Für die Bearbeitung des Vorhabens wurden **22,2** PM wissenschaftliches Personal eingesetzt. Die leichte Überschreitung wurde rechtzeitig angezeigt.

FE2:

Für die Bearbeitung des Vorhabens wurden wissenschaftliche Mitarbeiter/innen (HPA-A und –B) im Umfang von **31** Personenmonaten eingesetzt. Auch hier wurde die Überschreitung um einen PM angezeigt.

FE3:

Für die Bearbeitung des Vorhabens wurden insgesamt **29,02** PM wissenschaftlicher Mitarbeiter eingesetzt.

### **Ausgaben für Gerätebeschaffung (Ansatz B)**

FE1: wie beantragt wurden ein Digitaler Massendurchflussregler sowie ein Impedanzspektrometer beschafft.

FE2: ein Lasersystem wurde wie beantragt bei der Firma Bergfeld-Lasertech GmbH beschafft.

FE3: entfällt

### **Ausgaben für Leistungen Dritter (Ansatz C)**

FE1: entfällt

FE2: es wurden wie beantragt und geplant Aufträge zum Lasersintern von TiO<sub>2</sub>-beschichteten Platten vergeben.

FE3: entfällt

## ERLÄUTERUNG DER NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER GELEISTETEN ARBEIT

---

In den Forschungseinrichtungen waren das eingesetzte Personal und die geleisteten Arbeiten entsprechend dem Arbeitsplan angemessen und für den erzielten Projektfortschritt notwendig. Die durchgeführten Arbeiten erfolgten weitgehend planmäßig und entsprechend der im Projektantrag formulierten Zielstellungen.

Allerdings wurde aufgrund einiger Verzögerungen eine ausgabenneutrale Verlängerung beantragt und bewilligt.

## DARSTELLUNG DES WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN UND WIRTSCHAFTLICHEN NUTZENS DER ERZIELTEN ERGEBNISSE INSBESONDERE FÜR KMU SOWIE IHRES INNOVATIVEN BEITRAGS UND IHRER INDUSTRIELLEN ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN

---

Der wissenschaftliche-technische und wirtschaftliche Nutzen der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU hat sich seit Projektantrag nicht verändert.

Wasserstoffenergiesysteme stellen im "Nationalen Innovationsprogramm Wasserstoff und Brennstoffzellen" der Bundesregierung eine Schlüsselkomponente zur Langzeitspeicherung von Energie aus regenerativen Quellen dar. Es wird derzeit laut Acatech und Dechema insgesamt von einem industrieseitigen Bedarf an von 50 TWh im zum Jahr 2050 ausgegangen wobei für dezentrale Speicherlösungen eine Vielzahl von Anlagen mit einer Leistungsaufnahme kleiner 100 kW notwendig sein wird. Speichersysteme für die Langzeitspeicherung von Überschussenergie aus regenerativen Energiequellen werden aufgrund der technologischen Vorteile (hoher Wirkungsgrad bei hohen Leistungsdichten, hoher Ausgangsdruck) aller Voraussicht nach PEMELs zur Wasserstofferzeugung beinhalten. Zu diesem Zeitpunkt und der aktuell prognostizierten Technologiefortschreibung sind großtechnische Anlagen (10 – 100 MW) zur Deckung des Bedarfs jedoch wahrscheinlich. Derzeit besteht keine Produktionskapazität (weder im KMU- noch im industriellen Sektor) zur Bereitstellung von katalysatoraktivierten Titanelektroden für den Einsatz in der PEMEL. Durch die zu erwartenden Kostenersparnisse bei der Herstellung von Elektrodensystemen wird der Einstieg von KMU in dieses Marktsegment wirtschaftlich interessant. In Deutschland wird die PEM-Technologie zurzeit entwickelt bzw. erste Systeme befinden sich in der Kommerzialisierung. Für die Entwicklung im Vorhaben IT-PEM2.0 wurden Kompetenzen von deutschen KMU genutzt, um die innovative Lösung für die Optimierung von Elektrodenmaterial für PEM-Elektrolyseure zu validieren.

Die Kompetenzen zur Fertigung der einzelnen Komponenten bzw. zur Durchführung der einzelnen Prozessschritte zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten sind in verschiedenen Branchen vorhanden. Mikroporöse Metall- und Keramikstrukturen werden unter anderem in der Filtertechnik eingesetzt (z.B. Automobilindustrie, Oberflächentechnik, Polymerfilmherstellung). Das Wissen über ein Verfahren zur Herstellung vorausgesetzt, sind die Ressourcen zur industriellen Umsetzung dieses Projektes demnach bereits vorhanden. Die Galvanikbranche umfasst in Deutschland rund 800 Unternehmen mit weniger als 100 Mitarbeitern. Besonders die Edelmetallbeschichtung von speziellen elektronischen Bauteilen für die Medizintechnik, Windkraftanlagen oder den Maschinenbau werden aufgrund der hohen Qualitätsstandards und einem Technologie-Vorsprung noch in Deutschland produziert. Vordringliches Ziel des IT-PEM2.0 Vorhabens war die Entwicklung eines verfahrenstechnischen Konzepts zur Produktion kostengünstiger und nachhaltiger Elektrodenstrukturen, welches es insbesondere KMUs in Deutschland erlaubt, wettbewerbsfähig anwendungsorientierte Komponenten für PEMELs herzustellen und am zurzeit aufkommenden Markt zu partizipieren.

## FORTSCHREIBUNG DES MIT DEM ANTRAG VORGELEGTE PLANS ZUM ERGEBNISTRANSFER IN DIE WIRTSCHAFT

---

### Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

- Durchgeführte Transfermaßnahmen (von Projektbeginn bis heute):  
Maßnahme D
  - 08.03.2021: Kick-off Meeting
  - 15.04.2021: 1. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses im Forschungsvorhaben, Videokonferenz
  - 03.05.2022: 2. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses im Forschungsvorhaben, Videokonferenz
  - 18.04.2024: 3. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses im Forschungsvorhaben, Hybridveranstaltung an der westfälischen Hochschule (FE2) in Gelsenkirchen
  - Mehrfache Diskussion und Abstimmung mit den Projektpartnern über die verschiedenen erprobten Sintertechnologien und –anlagen

- Durchgeführte Transfermaßnahmen

	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
<b>Maßnahme A: Weiterbildung/Transfer der Projektergebnisse in die Industrie</b>	Weiterbildung von Mitarbeitern kleiner und mittlerer Unternehmen ohne eigene Forschungskapazitäten	<b>A1:</b> Vorträge bei WHS im Rahmen der Westfälischen Energiediskurse (Teilnehmer aus Forschung, KMU und Industrie) <b>A2:</b> WHS Forschungsbericht <b>A3:</b> IUTA Tätigkeitsbericht (Auflage: 400)	Sep./Okt. 2021 4 x jährlich  alle 2 Jahre jährlich
<b>Maßnahme B: Forschungstransfer in die Wirtschaft</b>	Transfer der erzielten Ergebnisse durch Vorträge bei internationalen Konferenzen	<b>B5:</b> Teilnahme an der NRW-Nanokonferenz <b>B6:</b> Vorstellung auf der Surface-Messe in Stuttgart <b>B7:</b> Vorstellung des Projekts auf dem Leipziger Fachseminar für Galvanotechnik (parallel zur Intec)	April 2021 /Mai 2023  Juni 22  März 23
<b>Maßnahme C: Internetpräsenz</b>	Eine rasche und umfassende Verbreitung der erzielten Ergebnisse wird durch die Internetpräsenzen der Forschungsstellen des IUTA e.V., WHS, HSM <sub>d</sub> sichergestellt	<b>C1:</b> Während der Laufzeit des Forschungsvorhabens werden ausgewählte Ergebnisse veröffentlicht <b>C2:</b> Veröffentlichung auf der Internetseite des Westfälischen Energieinstitutes <sup>e</sup>	Ab Sommer 2021  ab Sommer 2021
<b>Maßnahme D: Projektbegleitender Ausschuss (PA)</b>	Die Forschungsergebnisse werden fortlaufend mit den Mitgliedern des PA ausführlich diskutiert	<b>Siehe oben</b>	

- Geplante Transfermaßnahmen (auch nach Projektende)

	Ziel	Rahmen	Datum / Zeitraum
Maßnahme B	Transfer der erzielten Ergebnisse durch Vorträge bei internationalen Konferenzen	<b>B1:</b> Vorstellung der Projektergebnisse bei DECHEMA Jahrestagungen <b>B2:</b> EFCF 2023.-Meeting in Luzern <b>B3:</b> Leipziger Oberflächenseminar ZVO <b>B4:</b> Hannovermesse Industrie	Ab Sept. 2024  July 2023 jährlich ab April 2023



		<b>B5:</b> Teilnahme an der NRW-Nanokonferenz <b>B6:</b> European PEFC & Electrolyser Forum <sub>a</sub> <b>B7:</b> Publikation der Ergebnisse in Fachzeitschriften wie: Combustion and Flame, Proceedings of the Combustion Institute, Chemical Engineering Science, Applied Physics B, Small, Galvanotechnik <b>B8:</b> Vorträge bei MRS Fall Meeting, Boston	regelmäßig, je nach Veranstaltungsdatum Jährlich  Ab Sommer 2023  November/Dezember 2024
<b>Maßnahme D: Projektbegleitender Ausschuss (PA)</b>	Die Forschungsergebnisse werden fortlaufend mit den Mitgliedern des PA ausführlich diskutiert	<b>D3:</b> Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Abgleich mit den Vorschlägen des PA aus D2 <b>D4:</b> Abschlusspräsentation und Diskussion aller erzielten Ergebnisse	3. Quartal 2023  1. Quartal 2024
<b>Maßnahme F: Weiterbildung/Transfer der Projektergebnisse in die Industrie im Rahmen der regelmäßig veranstalteten WHS/HSM Fortbildungsseminare</b>	Weiterbildung von Mitarbeitern kleiner und mittlerer Unternehmen ohne eigene Forschungskapazitäten	<b>F1:</b> Vorträge auf CENIDE Fortbildungsseminaren zum Thema: Herstellung von Nanomaterialien und deren Anwendungen <b>F2:</b> Vorträge im Rahmen des Koop-Kaffees der Westfälischen Hochschule	Ab 2025
<b>Maßnahme G: Forschungstransfer in die Wirtschaft</b>	Transfer der erzielten Forschungsergebnisse durch Vorträge bei internationalen Konferenzen	<b>G1:</b> Siehe regelmäßige Veranstaltungen B1 bis B4 <b>G2:</b> Newsletter <b>G3:</b> Akademische Lehre: Masterarbeiten, Bachelorarbeiten <b>G4:</b> IUTA (durch CENIDE <sub>h</sub> vertreten), WHS, HSM stellen bei diversen nationalen Messen aus <b>G5:</b> Wissenschaftliche Publikationen	Ab Herbst 2024  Ab Herbst 2024 Ab Frühling 2025  Ab 2025  Ab Sommer 2025
<b>Maßnahme H: Transfer in die Industrie durch Internetseiten des IUTA e.V.</b>	Eine rasche und umfassende Verbreitung des Ergebnisberichtes wird durch die Internetpräsenz des IUTA e.V.	<b>H1:</b> Nach Abschluss des Vorhabens	Ab Frühling 2024

---

## EINSCHÄTZUNG DER REALISIERBARKEIT DES TRANSFERPLANS

Aufgrund bisheriger Erfahrungen und dem großen Netzwerk des IUTA wird die Realisierbarkeit der noch ausstehenden Transfermaßnahmen als hoch eingeschätzt.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [1] Bundes-Klimaschutzgesetz (KSG) § 3 Absatz 2.
- [2] Umweltbundesamt, <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/primaerenergieverbrauch#primarenergieverbrauch-nach-energietragern>, abgerufen 15.10.2024.
- [3] Z. Zhang, T. Ding, Q. Zhou, Y. Sun, M. Qu, Z. Zeng, Y. Ju, L. Li, K. Wang, F. Chi, A review of technologies and applications on versatile energy storage systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 148 (2021).
- [4] M. Kopp, D. Coleman, C. Stiller, K. Scheffer, J. Aichinger, B. Scheppat, Energiepark Mainz: Technical and economic analysis of the worldwide largest Power-to-Gas plant with PEM electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 13311-13320.
- [5] S. Saha, B.M. Rajbongshi, V. Ramani, A. Verma, Titanium carbide: An emerging electrocatalyst for fuel cell and electrolyser, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 12801-12821.
- [6] F. Lissandrello, R. Bernasconi, C.L. Bianchi, G. Griffini, L. Magagnin, Ruthenium electrodeposition from non-aqueous electrolytes containing divalent ions, *Electrochimica Acta* 468 (2023).
- [7] M. Jayakumar, K.A. Venkatesan, R. Sudha, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, Electrodeposition of ruthenium, rhodium and palladium from nitric acid and ionic liquid media: Recovery and surface morphology of the deposits, *Materials Chemistry and Physics* 128 (2011) 141-150.
- [8] F.H. Reid, Platinum Metal Plating—A Process and Applicational Survey, *Transactions of the IMF* 48 (2017) 115-123.
- [9] N. Kubota, S.-i. Yoshimura, E. Sato, Effect of solution composition for current efficiency and surface condition on ruthenium deposits, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan* 40 (1989) 130-131.
- [10] Erler, F., 2006. Herstellung und Eigenschaften von Nickeldispersionswerkstoffen mit nanoskaligen Oxidkeramikpartikeln.
- [11] J.K. Lee, T. Schuler, G. Bender, M. Sabharwal, X. Peng, A.Z. Weber, N. Danilovic, Interfacial engineering via laser ablation for high-performing PEM water electrolysis, *Applied Energy* 336 (2023).
- [12] M.W. Turner, P.L. Crouse, L. Li, Comparison of mechanisms and effects of Nd:YAG and CO<sub>2</sub> laser cleaning of titanium alloys, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4792-4797.
- [13] D. Galyamin, Á. Tolosana-Moranchel, M. Retuerto, S. Rojas, Unraveling the Most Relevant Features for the Design of Iridium Mixed Oxides with High Activity and Durability for the Oxygen Evolution Reaction in Acidic Media, *JACS Au* 3 (2023) 2336-2355.