

# Entwicklung einer titanbasierten, bifunktionalen Pt-Ir-Sauerstoffelektrode für die Anwendung in regenerativen PEM-Brennstoffzellen

Autoren: M. Cieluch<sup>a</sup>, N. Kazamer<sup>a</sup>, P. Podleschny<sup>a</sup>, F.J. Wirkert<sup>a</sup>, U.W. Rost<sup>a,b</sup>, M. Brodmann<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Westfälische Hochschule Gelsenkirchen Bocholt Recklinghausen, <sup>b</sup> ProPuls GmbH, Gelsenkirchen

## Einordnung und Ziel dieser Arbeit:

Die Reduzierung der Treibhausgasemissionen ist eine deutsche und europäische Zielsetzung. Zur Erreichung dieses Ziels ist der Ausbau erneuerbarer Energien sowie eine Transformation des Energiesektors notwendig. Um eine zuverlässige Energieversorgung auf Basis der fluktuierenden, erneuerbaren Energien gewährleisten zu können, werden transport- und speicherfähige Energieträger benötigt. Hinsichtlich dieser Anforderungen bietet sich Wasserstoff als zukünftiger Energieträger an.

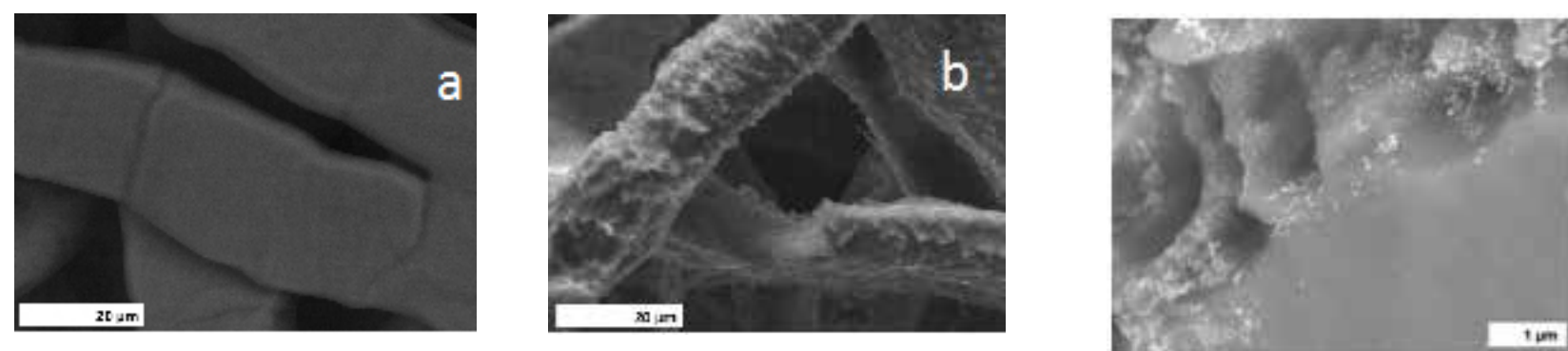
Um ein wasserstoffbasiertes Energiesystem aufbauen und betreiben zu können, werden elektrochemische Zellen zur Wasserstoffproduktion und -Rückverstromung benötigt. Eine regenerative PEM-Brennstoffzelle bietet die Möglichkeit beide elektrochemischen Prozesse (Herstellung von Wasserstoff sowie dessen Rückverstromung) in einem kompakten System mit einer einzelnen elektrochemischen Zelle anzubieten. Hieraus lassen sich Kosten-, Volumen- und Gewichtsvorteile gegenüber konventionellen Systemen, aufgebaut aus zwei separaten elektrochemischen Zellen, ableiten. Um solche regenerativen PEM-Brennstoffzellen zu verbessern, wird in dieser Arbeit eine bifunktionale Sauerstoffelektrode mit einem neuartigem Katalysatoraufbau untersucht.

PEM - Proton Exchange Membrane - Protonenaustauschmembran  
OER - Oxygen Evolution Reaction - Sauerstoffentwicklungsreaktion  
ORR - Oxygen Reduction Reaction - Sauerstoffreduktionsreaktion

## Verwendete Materialien und Methodik:

Auf Grund der oxidativen Betriebsbedingungen während der PEM-Elektrolyse, wird korrosionsstabilisiertes Titanfasermaterial als Elektrodensubstrat verwendet. Dieses wurde vor der elektrochemischen Katalysatorabscheidung einem chemischen Beizprozess unterzogen, um die elektrisch isolierende Titanoxidschicht zu entfernen. Hierzu wurde ein nasschemisches Verfahren mit Oxalsäure und dazu vergleichend ein trockenchemisches Ätzen mit Argonplasma untersucht. Anschließend erfolgte die elektrochemische Katalysatorabscheidung mittels potentiostatischer oder galvanostatisch gepulster Abscheidungsformen. In einem einstufigen Prozess wurden Pt-Ir-Legierungspartikel auf dem Substrat abgeschieden. Dem gegenüber wurde ein zweistufiger Prozess bestehend aus einer Pt-Abscheidung mit nachgelagerter Ir-Abscheidung durchgeführt. Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie, Mikrostruktur und chemischen Zusammensetzung der Elektroden wurden Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) sowie das Verfahren der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) genutzt. Die elektrochemische Charakterisierung der Elektroden wurde mittels zyklischer Voltammetrie in 0,5 M Schwefelsäure durchgeführt. Zur Beurteilung der OER-Aktivität der Elektroden wurden lineare Voltammetrie-Messungen durchgeführt. Somit konnten die kinetischen Parameter durch die Bestimmung der Tafelgeraden erfasst werden.

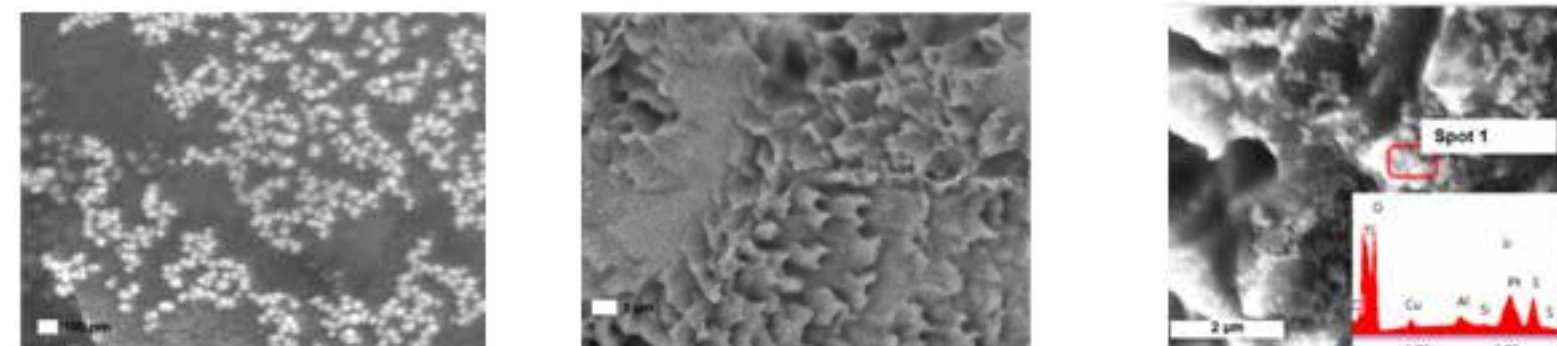
## Chemische Vorbehandlung der Titansubstrate:



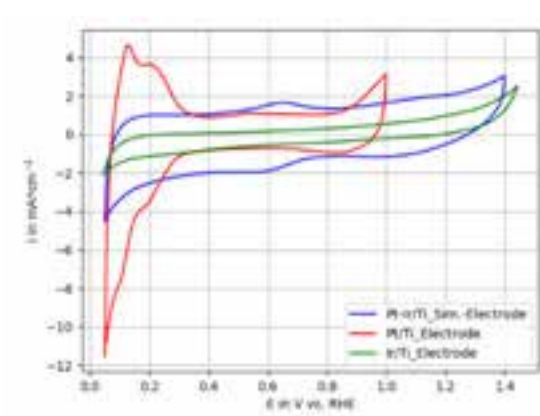
REM-Aufnahme der vorbehandelten Titanfasern mit (a) Argonplasma und (b) 10% w/v Oxalsäure für 30 Minuten.

Verteilung der Pt-Ir-Agglomerate auf nasschemisch geätzten Titanfasern.

## Platin-Iridium-Legierungsabscheidung:



REM-Aufnahmen und EDX-Analyse einer titanbasierten Elektrode mit Pt-Ir-Agglomeraten hergestellt mittels galvanostatisch gepulster Abscheidungsform.

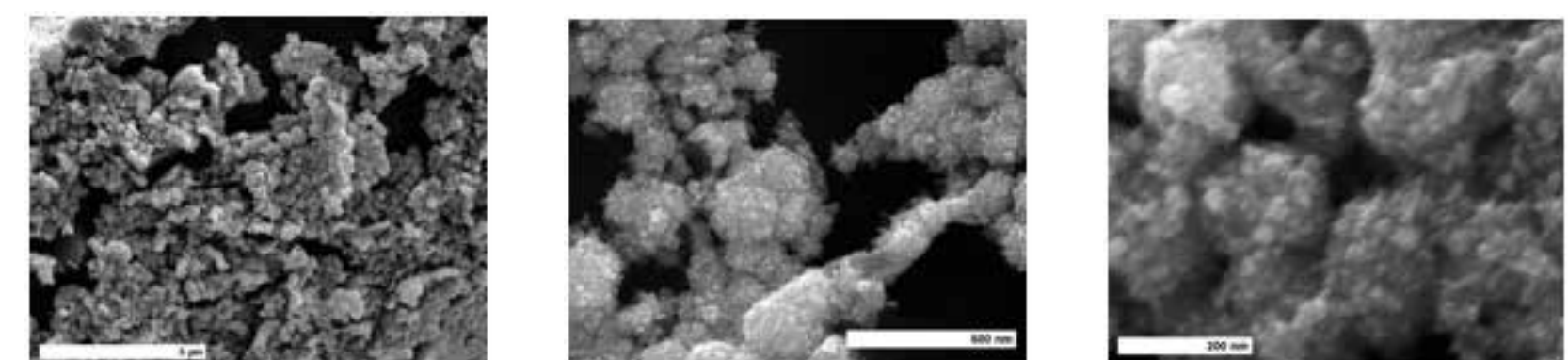


Zyklovoltammogramm titanbasierter Pt-, Ir- und Pt-Ir-Legierungselektroden (Scangeschwindigkeit 100 mV\*s<sup>-1</sup>; 200 cycles).

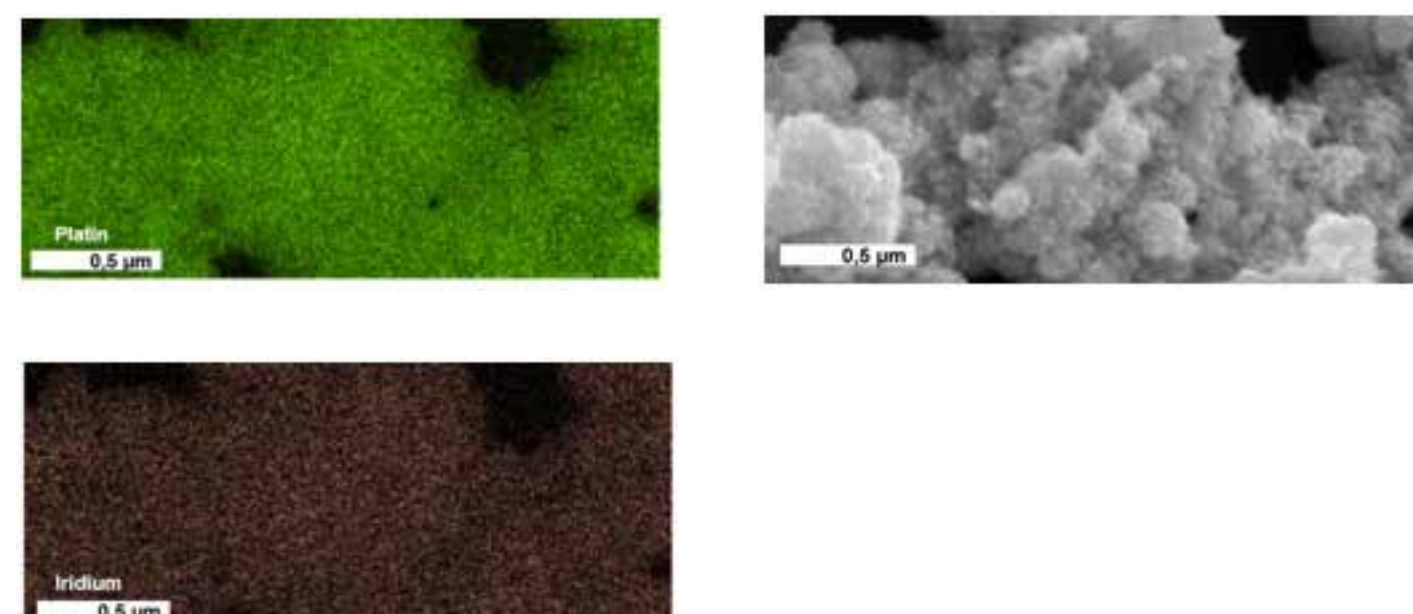
	Ir/Ti	Pt-Ir/Ti_Sep.
Tafel slope [mV*dek <sup>-1</sup> ]	130	436
Exchange current density [mA*cm <sup>-2</sup> ]	0.82	0.13

OER-Tafelparameter berechnet auf Basis der linearen Voltammogramme durchgeführt mit titanbasierten Pt-Ir-Legierungselektroden (Scangeschwindigkeit 5 mV\*s<sup>-1</sup>).

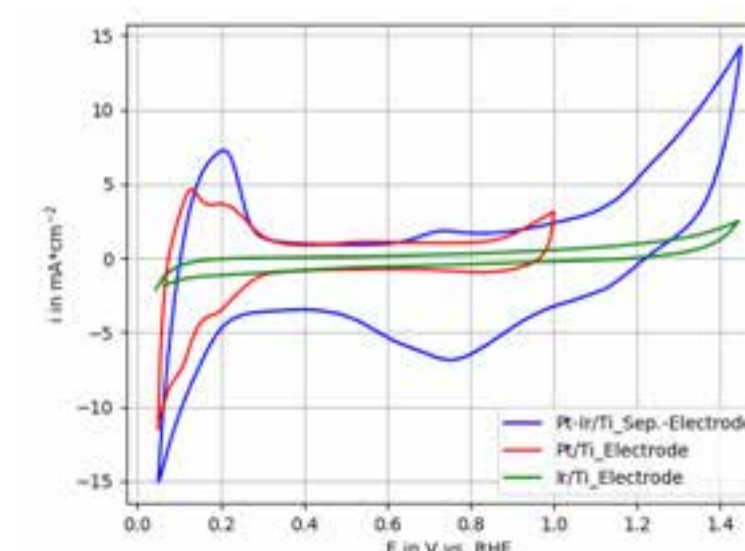
## Zweistufige Pt-Ir-Abscheidung:



REM-Aufnahmen der titanbasierten Elektroden mit zweistufiger Pt-Ir-Abscheidung mittels potentiostatischer und galvanostatisch gepulster Abscheidungsform.



REM-Aufnahmen und EDX-Oberflächenquantifizierung titanbasierter Elektroden mit Pt-Ir-Agglomeraten hergestellt mittels zweistufigem Abscheidungsverfahren aus potentiostatischer und galvanostatisch gepulster Abscheidungsform.



Zyklovoltammogramm titanbasierter Pt-, Ir- und Pt-Ir-Kombinationselektroden (Scangeschwindigkeit 100 mV\*s<sup>-1</sup>; 200 cycles).

	Ir/Ti	Pt-Ir/Ti_Sep.
Tafel slope [mV*dek <sup>-1</sup> ]	130	428
Exchange current density [mA*cm <sup>-2</sup> ]	0.82	1.41

OER-Tafelparameter berechnet auf Basis der linearen Voltammogramme durchgeführt mit titanbasierten Pt-Ir-Kombinationselektroden (Scangeschwindigkeit 5 mV\*s<sup>-1</sup>).

## Ergebnisse und Schlussfolgerungen:

- Durch das nasschemische Ätzen der Titanoberfläche konnte eine Modifizierung der Oberflächenmorphologie sowie eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche festgestellt werden. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass die elektrochemische Abscheidung der Katalysatoragglomerate präferenziert an den modifizierten Oberflächenstrukturen stattfindet.
- Die Pt-Ir-Katalysatorabscheidung aus dem binären Legierungselektrolyten mittels pulsgalvanischen Verfahrens ermöglicht die Abscheidung nanoskaliger Katalysatoragglomerate. Auf Basis der Ergebnisse der zyklischen Voltammetrie zeigen diese Elektroden eine geringere elektrochemische ORR-Aktivität verglichen mit Pt/Ti-Elektroden. Die kinetischen Parameter der OER sind verglichen mit Ir/Ti- oder Pt-Ir/Ti-Kombinationselektroden geringer.
- Die zweistufige Pt-Ir-Abscheidung auf dem Titansubstrat aus getrennten Edelmetall-Elektrolyten führt zu mikro- und nanoskaligen Katalysatoragglomeraten. Diese Elektroden zeigen auf Basis der zyklischen Voltammetrie eine erhöhte ORR-Aktivität verglichen mit Pt/Ti-Elektroden. Des Weiteren zeigen die Pt-Ir-Kombinationselektroden eine erhöhte Austauschstromdichte und Tafelsteigung hinsichtlich der kinetischen Parameter der OER bestimmt auf Basis der linearen Voltammetrie.
- Zusammenfassend zeigen die Pt-Ir-Kombinationselektroden, aufgebaut mittels zweistufigem Abscheidungsprozess, eine erhöhte elektrochemische ORR- und OER-Aktivität gegenüber Pt/Ti- und Ir/Ti-Elektroden.

## Kontakt

Prof. Dr. Michael Brodmann  
Tel. +49 209 9596-828  
E-Mail: michael.brodmann@w-hs.de

Maximilian Cieluch, B. Eng.  
Tel. +49 209 9596-807  
E-Mail: maximilian.cieluch@w-hs.de

Westfälische Hochschule  
Neidenburger Straße 43  
45897 Gelsenkirchen  
www.w-hs.de