

Wissenschaftliche Schriftenreihe des Fraunhofer ICT

Katalysatordesign für die Sauerstoff- Redoxreaktionen in PEM-Elektrolyseuren und reversiblen Brennstoffzellen

Annabelle Maria Maletzko

Fraunhofer-Institut
für Chemische Technologie ICT

Annabelle Maria Maletzko

Katalysatordesign für die Sauerstoff-
Redoxreaktionen in PEM-Elektrolyseuren
und reversiblen Brennstoffzellen

Wissenschaftliche Schriftenreihe
des Fraunhofer ICT
Band 104

Fraunhofer Verlag

Kontaktadresse:

Fraunhofer-Institut für
Chemische Technologie ICT
Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7
76327 Pfinztal (Berghausen)
Telefon 0721 4640-0
www.ict.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.de> abrufbar.

ISSN: 0933-0062

ISBN (Printausgabe): 978-3-8396-2170-7

DOI (kostenlose Open-Access-Version): <https://doi.org/10.24406/publica-7015>

Zugl.: Karlsruhe, KIT, Diss., 2025

Druck und Weiterverarbeitung: Fraunhofer-Druckerei, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.de>

© Fraunhofer Verlag, 2026

Nobelstraße 12
70569 Stuttgart
verlag@fraunhofer.de
www.verlag.fraunhofer.de

als rechtlich nicht selbständige Einheit der

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung
der angewandten Forschung e.V.
Hansastraße 27 c
80686 München
www.fraunhofer.de

Katalysatordesign für die Sauerstoff-Redoxreaktionen in PEM-Elektrolyseuren und reversiblen Brennstoffzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Annabelle Maria Maletzko

Tag der mündlichen Prüfung: 17.11.2025

Erstgutachter: Prof. Dr. Jens Tübke

Zweitgutachter: Prof. Dr-Ing. Jörg Sauer

Kurzfassung

Die gesellschaftliche Transformation hin zu einer klimaneutralen Energieversorgung erfordert vielfältige technologische Innovationen in der Elektrolyse und den Brennstoffzellen. Diese sollen unter anderem einen Beitrag für eine größere beziehungsweise vollständige Unabhängigkeit von fossilen Energieträgern und kritischen Rohstoffen liefern.

Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Entwicklung und elektrochemischen Bewertung neuartiger Katalysatorsysteme für Sauerstoff-Redoxreaktionen in Protonen-Austauschmembran-Elektrolyseuren und reversiblen Brennstoffzellen. Im Fokus stehen leitfähige Trägermaterialien wie Antimon dotiertes Zinnoxid (ATO), Titan-Suboxide (TSO) und Niob dotiertes Titanoxid (NTO), auf denen Edelmetallkatalysatoren wie Iridiumoxid und Platin abgeschieden wurden. Ziel war die Modifikation der Trägermaterialstruktur, um eine gleichmäßigere Verteilung und bessere Anbindung der Katalysatorpartikel zu ermöglichen, sowie die Optimierung elektrischer Leitfähigkeit und der Einsatz von Edelmetall.

Die Synthese von ATO wurde über zwei Sol-Gel-Varianten untersucht und entscheidende Parameter wie, Antimon-Gehalt, Kalzinierungstemperatur und Trocknungsmethoden variiert. Eine Dotierung von 7 mol-% Antimon zu Zinn zeigte das beste Verhältnis zwischen Leitfähigkeit und Oberfläche. Die Kalzinierung bei 550 °C erwies sich als optimale Temperatur, während die unterschiedlichen Trocknungsmethoden ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf Morphologie und Leitfähigkeit zeigten. Die Gefriertrocknung führte zu höherer Leitfähigkeit, überkritische Trocknung zu höherer Oberfläche, beides entscheidend für die Katalysatoranbindung auf einem Trägermaterial. Die Titan-basierten Träger zeigten geringere Leitfähigkeiten und Oberflächen im Vergleich zu den ATO Materialien.

Die Katalysatormaterialien wurden nasschemisch auf die jeweiligen Träger aufgebracht und elektrochemisch mittels rotierender Scheibenelektrode untersucht. Während Pt auf ATO eine erhöhte Massenaktivität gegenüber ungeträgertem Pt zeigte, blieb sie dennoch geringer als für den kommerziellen Katalysator Pt-black. IrO₂ auf ATO wies eine hohe Aktivität für die Sauerstoffentwicklungsreaktion auf und übertraf das ungeträgerte kommerzielle Referenzmaterial. In bifunktionalen Katalysatorsystemen aus Pt-black und IrO₂ konnte kein klarer Effekt durch den IrO₂-Anteil beobachtet werden, während für die Sauerstoffentwicklung das Verhältnis 8:2 Pt:IrO₂ als Optimum identifiziert wurde. Die beste Performance für die Sauerstoffentwicklung in einer reinen Elektrolyseanwendung

zeigte ein System mit 30 Gew.% Iridium auf ATO nach überkritischer Trocknung mit einer Aktivität von $1120 \text{ mA mg}_{\text{Ir}}^{-1}$.

Einzelzelltests zeigten, dass das gefriergetrocknete ATO-Katalysatorsystem unter realen Bedingungen die höchste Aktivität erreichte, entgegen den Ergebnissen aus dem Modellsystem. Ursache könnten Unterschiede in Tintenstabilität, Beschichtungsverfahren und Schichtmorphologie gewesen sein. Bei TSO-Trägern war ein ähnlicher Effekt zu beobachten. Insgesamt zeigte ATO, insbesondere in gefriergetrockneter Form, das größte Potenzial als Trägermaterial für leistungsfähige Sauerstoffentwicklungs- und Reduktions-Katalysatoren.

Abstract

The transformation towards a climate-neutral energy supply requires technological innovations in electrolysis and fuel cell technologies in order to reduce dependency on fossil energy carriers and to minimize the use of critical raw materials. This work focuses on the development and electrochemical evaluation of novel catalyst systems for oxygen redox reactions in proton exchange membrane electrolyzers and unitized regenerative fuel cells. Particular emphasis is placed on conductive support materials such as antimony doped tin oxide (ATO), titanium suboxides (TSO), and niobium doped titaniumoxide (NTO), onto which noble metal catalysts such as iridiumoxid and platinum were deposited. The objective was to optimize the structural properties of the support materials to enable a more uniform distribution and enhanced bonding of the catalyst particles. Additionally, the focus was on optimizing electrical conductivity and the utilization of precious metals.

The synthesis of ATO was investigated using two sol-gel-based approaches, with key parameters such as antimony content, calcination temperature, and drying methods systematically varied. A doping level of 7 mol-% antimony in tin yielded the best balance between conductivity and surface area. Calcination at 550 °C was found to be the optimal temperature, while the drying method also significantly influenced morphology and conductivity. Freeze-drying resulted in higher conductivity, whereas supercritical drying led to a larger surface area, both crucial for effective catalyst deposition on the support. In comparison, the titanium-based support materials exhibited lower conductivities and surface areas than ATO.

The catalyst materials were applied to the supports via wet-chemical methods and characterized using rotating disk electrode measurements. While Pt on ATO showed increased mass activity compared to unsupported Pt, its activity remained below that of commercial Pt-black. IrO₂ on ATO exhibited high activity for the oxygen evolution reaction, outperforming the unsupported commercial reference. In bifunctional catalyst systems composed of Pt-black and synthesized IrO₂, no clear effect of the IrO₂ content was observed, although for oxygen evolution reaction an optimal Pt:IrO₂ ratio of 8:2 was identified. The highest performance was achieved with a system containing 30 wt-% iridium on ATO after supercritical drying, with an activity of 1120 mA mg_{Ir}⁻¹.

Single-cell tests revealed that the freeze-dried ATO catalyst system demonstrated the highest activity under realistic operating conditions, contrary to the results observed in model system. This discrepancy

may be attributed to differences in ink stability, coating techniques, and layer morphology. A similar effect was observed for TSO-based supports. Overall, ATO, especially in its freeze-dried form, showed the greatest potential as a support material for high-performance oxygen evolution and reduction catalysts.

This work thus makes a significant contribution to improving resource efficiency and enhancing the performance of electrochemical energy systems.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Jens Tübke für die Übernahme der Doktorvaterschaft, die fachliche Betreuung und die Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit bedanken. Sein Vertrauen in meine Arbeit und die wertvollen Impulse waren für den Fortschritt und Erfolg dieser Dissertation von großer Bedeutung. Mein herzlicher Dank gilt ebenso Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer für die Tätigkeit als Zweitgutachter.

Für die Bereitstellung des experimentellen Umfeldes und die Möglichkeit, meine Dissertation am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie in der Abteilung Angewandte Elektrochemie anfertigen zu können, danke ich der Abteilungsleitung Prof. Dr. Jens Tübke, Prof. Dr. Karsten Pinkwart und Peter Rabenecker. Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Karsten Pinkwart darüber hinaus für das Interesse an meinem Thema, für den regelmäßigen Austausch und das sorgfältige Lektorat des Manuskripts.

Ein aufrichtiger Dank gilt meinen Kolleg*innen am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, insbesondere aus den Gruppen Elektrolyse/Elektrosynthese, Brennstoffzellen und Batterien, für die fachliche, technische und persönliche Unterstützung, sei es im Labor oder bei der ein oder anderen Runde Skat in der Mittagspause.

Ein besonderer Dank gilt meinen Co-Autor*innen, mit denen ich im Rahmen von gemeinsamen Publikationen eng zusammenarbeiten durfte. Danke für die konstruktive und vertrauensvolle Zusammenarbeit sowie für die Bereitstellung und Durchführung aufwendiger Analytiken, insbesondere der TEM-Messungen. Eure Unterstützung und Expertise haben einen wichtigen Beitrag zur wissenschaftlichen Qualität dieser Arbeit geleistet.

Für die tatkräftige Hilfe im Labor möchte ich Marcel Stein für die Unterstützung bei sämtlichen Synthesearbeiten danken. Mein Dank gilt auch Birgit Kintzel und Harald Fietzek für die Durchführung und Unterstützung der Auswertungen der RDE- und XRD-Messungen.

Mein Dank gilt zudem meinen studentischen Mitarbeiter*innen, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten, Praktika und Tätigkeiten als studentische Hilfskräfte zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. In ungeordneter Reihenfolge waren dies: Henning Lorenz, Luca Camuti, Macarena Alvarez, Kavi Nila Gurusaran und Julia Gierlach.

Ebenso möchte ich dem Fraunhofer TALENTA Programm für die Förderung im Rahmen meines TALENTA start Stipendiums danken.

Ein herzliches Dankeschön geht insbesondere an Jonas und meine Familie für den unschätzbaren Rückhalt und Zuspruch in allen Phasen dieser Arbeit. Ohne Euch wäre das nicht möglich gewesen.

Danke!

Erklärung zur Verwendung generativer KI-Systeme

Die Autorin weist darauf hin, dass in dieser Arbeit generative KI-Technologien, insbesondere ChatGPT und DeepL, zur Verbesserung der Sprache sowie der allgemeinen Lesbarkeit eingesetzt wurden. Die KI-gestützte Überarbeitung wurde von der Autorin kontrolliert; sie gewährleistet die inhaltliche Richtigkeit und Integrität des finalen Textes.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xv
Abkürzungsverzeichnis	xvii
Formelzeichen	xix
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung und Strategie	4
2 Struktur der Arbeit.....	7
3 Theoretische Grundlagen	9
3.1 Wasserstoff	9
3.2 Elektrolyse.....	11
3.3 Reversible Brennstoffzellen	16
3.4 Katalysatoren und Trägermaterialien	19
3.5 Elektrodenherstellung	25
4 Methoden.....	31
4.1 Trägermaterialsynthesen	31
4.1.1 Antimon dotiertes Zinnoxid	31
4.1.2 Titan-Suboxide.....	35
4.1.3 Niob dotierte Titanoxide	35
4.2 Katalysatorsynthesen.....	36
4.2.1 Iridiumoxid.....	36
4.2.2 Platin	36
4.3 Physikalische Charakterisierungen	37
4.3.1 Röntgenbeugung	37
4.3.2 Elektrische Leitfähigkeit	37
4.3.3 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma.....	38
4.3.4 Physisorptionsmessungen	38
4.3.5 Transmissions-Elektronenmikroskopie	39
4.3.6 Partikelgrößenbestimmung durch Laserbeugung	39

4.4 Elektrochemische Charakterisierung.....	39
4.4.1 Elektrochemische Messmethoden	40
4.4.2 Messungen an der Rotierenden Scheibenelektrode	41
4.4.3 Elektrodenherstellung.....	45
4.4.4 Einzelzellmessungen.....	47
5 Ergebnisse und Diskussion	49
5.1 Parameterstudie zur Synthese von Trägermaterialien	49
5.1.1 Antimon dotiertes Zinnoxid.....	50
5.1.2 Scale-up	66
5.1.3 Titan-Suboxide und Niob dotierte Titanoxide	69
5.1.4 Kurzzusammenfassung der erzielten Ergebnisse	73
5.2 Katalysator Synthese.....	74
5.3 Reihenversuche zur elektrochemischen Charakterisierung an der Rotierenden Scheiben Elektrode	76
5.3.1 Sauerstoffreduktionsreaktion für den Anwendungsfall reversible Brennstoffzelle.....	77
5.3.2 Sauerstoffentwicklungsreaktion.....	85
5.4 Einzelzellmessungen zur Aktivitätsbestimmung der geträgerten Katalysatorsysteme	95
6 Zusammenfassung	101
7 Ausblick	107
Literaturverzeichnis	I
Publikationsliste	XIII
Studentische Abschlussarbeiten die im Kontext dieser Dissertation am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT von der Autorin betreut wurden	XVII

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Monatsmittelwerte der atmosphärischen CO ₂ -Konzentration (in ppm) an der Reinluftmessstation Mauna Loa (Hawaii) von 1960-2025. Modifiziert nach LAN et al. ^[2]	1
Abbildung 2: Funktionsschema der PEMEL.	14
Abbildung 3: Übersicht der 9 Entwicklungsstufen des TRL.	16
Abbildung 4: Schematische Darstellung der zwei Betriebskonfigurationen konstante Elektrode (links) und konstantes Gas (rechts) in einer URFC.	18
Abbildung 5: Schematische Darstellung einer exothermen, katalysierten Reaktionsfolge der Reaktanten A und B zum Produkt P mit verschiedenen Zwischenstufen auf unterschiedlichen Energieniveaus (links). Rechts ist das zugehörige Energiediagramm dargestellt, das die Reaktionsverläufe mit und ohne Katalysator (Kat) vergleicht.	19
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Sol-Gel-Synthesevorschrift für die gewinnung von ATO.	32
Abbildung 7: Aufbau des 6 L Scale-up Reaktors für die Sol-Gel-Synthese von ATO mit bis zu 100 g Ausbeute.	34
Abbildung 8: Aufbau des Teststandes zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Pulvern.	38
Abbildung 9: Aufbau der rotierenden Scheibenelektrode für die Messung der elektrochemischen Aktivität.	42
Abbildung 10: Vergleich der Morphologie der drei verschiedenen Sb-Dotierungsvarianten 3, 5 und 7 mol-% aus der Synthese 1 mit dem kommerziellen ATO (16 mol-%, bestimmt durch ICP-OES). A - Partikelgrößenverteilung gemessen durch Laserbeugung; B - BET-Oberfläche im Vergleich zur elektrischen Pulverleitfähigkeit.	51
Abbildung 11: A - Diffraktogramme der verschiedenen Sb-Dotierungsvarianten im Vergleich zum kommerziellen ATO und B bis G - TEM-Bilder der ATO-Nanopartikel mit B - kommerziellem ATO, C - 3 mol-%, D - 5 mol-%, E - 7 mol-%, F - 10 mol-% und G - 15 mol-%.	54

Abbildung 12: Vergleich der Morphologie der drei verschiedenen Sb-Dotierungsvarianten 3, 5, 7, 10 und 15 mol-% mit dem kommerziellen ATO (16 mol-%, bestimmt durch ICP-OES). A - Partikelgrößenverteilung gemessen durch Laserbeugung; B - N ₂ -Physisorptionsisothermen; C - Porengrößenverteilung; D - BET-Oberfläche im Vergleich zur elektrischen Pulverleitfähigkeit.	57
Abbildung 13: A - Diffraktogramme der vier verschiedenen Kalzinierungstemperaturen 400, 500, 550 und 600 °C im Vergleich zum kommerziellen ATO und B bis E - TEM-Bilder der ATO-Nanopartikel, die bei B - 400 °C, C - 500 °C, D - 550 °C, E - 600 °C kalziniert wurden.	58
Abbildung 14: Vergleich der Morphologie der vier verschiedenen Kalzinierungstemperaturen 400, 500, 550 und 600 °C mit der des kommerziellen ATO. A - Partikelgrößenverteilung, gemessen durch Laserbeugung; B - N ₂ -Physisorptionsisothermen; C - Porengrößenverteilung; D - BET-Oberfläche im Vergleich zur elektrischen Pulverleitfähigkeit.	61
Abbildung 15: A - Diffraktogramme der drei verschiedenen Trocknungsmethoden – Trockenschrank, Gefriertrocknung und überkritische Trocknung - im Vergleich zum kommerziellen ATO und B bis E - TEM-Bilder der ATO-Nanopartikel mit B - kom. ATO, C - Trockenschrank, D - Gefriertrocknung, E - überkritische Trocknung.	62
Abbildung 16: Vergleich der Morphologie der drei verschiedenen Trocknungsmethoden - Trockenschrank, Gefriertrocknung und überkritische Trocknung - mit kommerziellen ATO. A - Partikelgrößenverteilung, gemessen durch Laserbeugung; B - N ₂ -Physisorptionsisothermen; C - Porengrößenverteilung; D - BET-Oberfläche im Vergleich zur elektrischen Pulverleitfähigkeit.	66
Abbildung 17: Diffraktogramme des 1 g Maßstabs und dem Scale-up im Vergleich.	67
Abbildung 18: Vergleich der Morphologie zwischen dem 1 g Maßstab und dem Scale-up. A - Partikelgrößenverteilung, gemessen durch Laserbeugung; B - N ₂ -Physisorptionsisothermen; C - Porengrößenverteilung; D - BET-Oberfläche im Vergleich zur elektrischen Pulverleitfähigkeit.	68
Abbildung 19: Diffraktogramme der zwei verschiedenen Titan-Suboxide, TSO 48 h und TSO 24 h, und dem Nb-dotierten Titanoxid.	70
Abbildung 20: Vergleich der Morphologie der zwei verschiedenen Ti-Suboxiden, TSO 48 h und TSO 24 h, mit dem Nb-dotierten Titanoxid. A - Partikelgrößenverteilung, gemessen durch Laserbeugung; B - N ₂ -Physisorptionsisothermen; C - Porengrößenverteilung; D - BET-Oberfläche im Vergleich zur elektrischen Pulverleitfähigkeit.	71

Abbildung 21: A - Diffraktogramme der untersuchten Pt-Proben und B - TEM-Aufnahme des 20 Gew% syn. Pt@dev. ATO Katalysators.....	75
Abbildung 22: A - Diffraktogramme der untersuchten Ir-Proben und B - TEM-Aufnahme von syn. IrO ₂ @dev. ATO.	76
Abbildung 23: A - Vergleich der ORR-Massenaktivitäten, B - der ECSA und SA, sowie der CO-Elektrooxidations-CVs des C - ersten Zyklus und des D - dritten Zyklus für das kommerzielle Pt-black, das synthetisierte Pt und die drei verschiedenen Pt-Beladungen (15, 20, 30 Gew.%) auf ATO.....	81
Abbildung 24: A - Vergleich der ORR-Massenaktivitäten, B - ECSA und SA, sowie die CO-Elektrooxidations-CVs des C - ersten Zyklus und des D - dritten Zyklus für die verschiedenen physikalisch gemischten Pt-black_syn. IrO ₂ (1:9, 2:8, 4:6, 6:4, 8:2, 9:1) im Vergleich zum reinen Pt-black-Katalysator.	83
Abbildung 25: A - Vergleich der ORR-Massenaktivitäten, B - ECSA und SA, sowie die CO-Elektrooxidations-CVs des C - ersten Zyklus und des D - dritten Zyklus für den kommerziellen Pt-black und dessen Mischung mit den verschiedenen Ir-Katalysatoren.....	85
Abbildung 26: A - Vergleich der OER-Massenaktivitäten bei 1,5 V vs. RHE und B - der LSV des ersten Zyklus für die drei verschiedenen Ir-Beladungen (15, 30, 45 Gew.%) auf synthetisiertem ATO.....	86
Abbildung 27: A - Vergleich der OER-Massenaktivitäten bei 1,45 V vs. RHE und B - der LSV des ersten Zyklus für die verschiedenen physikalisch gemischten Pt-black_syn. IrO ₂ (1:9, 2:8, 4:6, 6:4, 8:2, 9:1) im Vergleich zum reinen Pt-black-Katalysator.....	89
Abbildung 28: A - Vergleich der OER-Massenaktivitäten bei 1,45 V vs. RHE und B - der LSV des ersten Zyklus für das kommerzielle IrO ₂ von Alfa Aesar, synthetisiertes Ir und die verschiedenen physikalisch gemischten Katalysatoren sowie geträgerten Katalysatoren auf ATO.	91
Abbildung 29: A - Vergleich der OER-Massenaktivitäten bei 1,5 V vs. RHE und B - Verlauf des ersten Zyklus für das kommerzielle IrO ₂ von Alfa Aesar und die synthetisch hergestellten Ir-Abscheidungen auf den drei verschiedenen ATO-Trocknungsmethoden.	93
Abbildung 30: A - Vergleich der OER-Massenaktivitäten bei 1,45 V vs. RHE und B - Verlauf des ersten Zyklus für das kommerzielle IrO ₂ von Alfa Aesar und die synthetisch hergestellten Ir-Abscheidungen auf den Titansuboxiden TSO 48 h und TSO 24 h, sowie dem NTO.....	95

Abbildung 31: Vergleich der Polarisationskurven für das kommerzielle IrO ₂ von Alfa Aesar und die synthetisch hergestellten Ir-Abscheidungen auf den drei verschiedenen ATO-Trocknungsmethoden. A - normiert auf die Zellfläche und B - normiert auf die Ir-Masse.....	96
Abbildung 32: Vergleich der Elektrodenschichten (2 cm x 2 cm) der drei ATO-Varianten A - Trockenschrank, B - Gefriertrocknung und C - Überkritische Trocknung (handgesprüht) mit D - einer gleichmäßig aufgetragenen Referenzschicht aus dem Nanodispenser.	97
Abbildung 33: Vergleich der Polarisationskurven für das kommerzielle IrO ₂ von Alfa Aesar und die synthetisch hergestellten Ir-Abscheidungen auf den Titansuboxiden TSO 48 h und 24 h, sowie dem NTO. A - normiert auf die Zellfläche und B - normiert auf die Ir-Masse.	99
Abbildung 34: A - Repräsentative Darstellung des Membranschwellens während des Handsprühprozesses bei TSO und NTO-basierten Proben. B - Daraus resultierende ungleichmäßige Verteilung und Struktur der Katalysatorschicht.	100

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Betriebstemperaturen, Halbzellreaktionen und ionische Ladungsträger für die verschiedenen Elektrolysetypen Alkalische Elektrolyse (AEL), Anionen-Austauschmembran-Elektrolyse (AEMEL), Protonen-Austauschmembran-Elektrolyse (PEMEL) und Festoxid-Elektrolyse (SOEL). Tabelle modifiziert nach SMOLINKA et al. ^[37]	12
Tabelle 2:	Messprotokoll zur elektrochemischen Charakterisierung der OER-Aktivität. Die Messungen erfolgen bei 60 °C unter kontinuierlicher Argonspülung und einer Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode von 1600 rpm.	43
Tabelle 3:	Messprotokoll zur elektrochemischen Charakterisierung der ORR-Aktivität. Die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur.....	44
Tabelle 4:	Messprotokoll zur elektroschemischen Charakterisierung der OER-Aktivität in der Einzelzelle. Die Messungen erfolgen bei einer Betriebstemperatur von 80 °C.	48
Tabelle 5:	Vergleich der aus XRD-Messungen mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten Kristallitgrößen und der aus TEM-Bildern ermittelten Primärpartikelgröße für die Sb-Dotierungsvarianten. Die Werte für die Primärpartikelgröße werden als Mittelwert aus 100 Partikel ± Standardabweichung angegeben.	55
Tabelle 6:	Vergleich der aus XRD-Messungen mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten Kristallitgrößen und der aus TEM-Bildern ermittelten Primärpartikelgröße für die vier verschiedenen Kalzinierungstemperaturen. Die Werte für die Primärpartikelgröße werden als Mittelwert aus 100 Partikel ± Standardabweichung angegeben.	59
Tabelle 7:	Vergleich der aus XRD-Messungen mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten Kristallitgrößen und der aus TEM-Bildern ermittelten Primärpartikelgröße für die drei verschiedenen Trocknungsvarianten. Die Werte für die Primärpartikelgröße werden als Mittelwert aus 100 Partikel ± Standardabweichung angegeben.....	63
Tabelle 8:	Vergleich von BET-Oberflächen und elektrischen Leitfähigkeiten der synthetisierte Materialien mit verschiedenen (Niob dotierten) Titanoxidmaterialien aus der Literatur.	72

Abkürzungsverzeichnis

AEL	Alkalische Elektrolyse (engl. <i>Alkaline Electrolysis</i>)
AEMEL	Anionen-Austauschmembran-Elektrolyse (engl. <i>Anion Exchange Membrane Electrolysis</i>)
AST	Alterungs- und Stress-Test (engl. <i>Accelerated Stress Test</i>)
ATO	Antimon dotiertes Zinnoxid (engl. <i>Antimony Doped Tin oxide</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	Chronoamperometrie
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran (engl. <i>Catalyst Coated Membrane</i>)
CCS	CO ₂ -Abscheidung und -Speicherung (engl. <i>Carbon Capture and Storage</i>)
CE	Konstanter Elektrode (engl. <i>Constant Electrode</i>)
CG	Konstantem Gas (engl. <i>Constant Gas</i>)
CRM	Kritische Rohstoffe (engl. <i>Critical Raw Materials</i>)
CV	zyklische Voltammetrie Messung (engl. <i>Cyclic Voltammetry</i>)
ECSA	Elektrochemische Katalysatoroberfläche (engl. <i>Electrochemical Catalyst Surface Area</i>)
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopiemessung
fcc	kubisch flächenzentrierten (engl. <i>face centered cubic</i>)
FTO	Fluor dotiertes Zinnoxid (engl. <i>Fluor Doped Tin oxide</i>)
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gasdiffusionsschicht (engl. <i>Gas Diffusion Layer</i>)
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. <i>Hydrogen Evolution Reaction</i>)
HOR	Wasserstoffoxidaionsreaktion (engl. <i>Hydrogen Oxidation Reaction</i>)
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>)
ITO	Indium dotiertes Zinnoxid (engl. <i>Indium Doped Tin oxide</i>)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LSV	Linear-Sweep-Voltammetrie
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl. <i>Membran Electrode Assembly</i>)
MMOSI	Wechselwirkungen zwischen Metall/Metalloxid-Trägern (engl. <i>Metal/Metal-Oxide Support Interactions</i>)
NSTF	Nanostrukturierte Dünnschichten (engl. <i>Nano Structured Thin Films</i>)
NTO	Niob dotiertes Titanoxid
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. <i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. <i>Oxygen Reduction Reaction</i>)
PEMEL	Protonen-Austauschmembran-Elektrolyse (engl. <i>Proton Exchange Membrane Electrolysis</i>)
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTL	Poröse Transportschicht (engl. <i>Porous Transport Layer</i>)
RDE	Rotierenden Scheibenelektrode (engl. <i>Rotating Disc Electrode</i>)
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (engl. <i>Reversible Hydrogen Electrode</i>)
SA	spezifische Aktivität
SOEL	Festoxid-Elektrolyse (engl. <i>Solid Oxide Electrolysis</i>)

TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
URFC	Reversible Brennstoffzelle (engl. <i>Unitized Regenerative Fuel Cells</i>)
XRD	Röntgenbeugung (engl. <i>X-ray Diffraction</i>)

Formelzeichen

A	Fläche
R	Elektrischer Widerstand
t	Pelletdicke
σ	Elektrische Leitfähigkeit
ΔH_f	Standardbildungsenthalpie
ΔH_B^0	Bindungsenergie

1 Einleitung

1.1 Motivation

Der anthropogene Klimawandel stellt eine der drängendsten globalen Herausforderungen dar. Seit dem Beginn der Industrialisierung ist die atmosphärische CO₂-Konzentration kontinuierlich gestiegen. Während sie über Jahrtausende hinweg unterhalb von 280 ppm lag, wurde 2025 erstmals ein geglätteter Jahresmittelwert von über 426 ppm überschritten, ein historischer Höchstwert in der Geschichte der Menschheit.^[1,2] Die Monatsmittelwerte der letzten Jahre an der Reinluftmessstation Mauna Loa auf Hawaii zeigen in Abbildung 1 den kontinuierlichen Anstieg besonders anschaulich. Der Hauptgrund für diesen Anstieg ist die extensive Nutzung fossiler Brennstoffe wie Kohle, Öl und Gas mit Beginn des industriellen Zeitalters. Diese Emissionen treiben nicht nur die globale Erwärmung an, sondern gefährden auch langfristig die ökologischen, sozialen und ökonomischen Lebensgrundlagen - etwa durch häufigere Extremwetterereignisse, Ernterückgänge in der Landwirtschaft und steigende Kosten für Klimaanpassungsmaßnahmen.

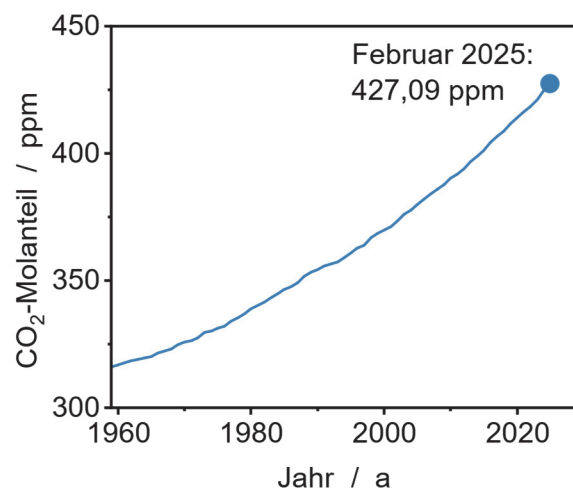


Abbildung 1: Monatsmittelwerte der atmosphärischen CO₂-Konzentration (in ppm) an der Reinluftmessstation Mauna Loa (Hawaii) von 1960-2025. Modifiziert nach LAN et al.^[2]

Die internationale Staatengemeinschaft reagierte auf diese Entwicklung mit dem Pariser Klimaabkommen von 2015, in dem sich 197 Staaten einigten, die Erderwärmung auf deutlich unter 2 °C im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter zu begrenzen.^[3] Die Erreichung dieses Ziels erfordert

eine tiefgreifende Transformation der globalen Energiesysteme, insbesondere den vollständigen Ausstieg aus fossilen Energieträgern bis spätestens zur Mitte des Jahrhunderts. Die Europäische Union hat dazu eine Reihe klimapolitischer Maßnahmen verabschiedet und ihre Richtlinien zur Nutzung erneuerbarer Energien entsprechend angepasst.^[4] Deutschland verfolgt innerhalb der EU eine Vorreiterrolle und hat sich das Ziel gesetzt, bis 2045 klimaneutral zu werden.^[5,6] Um dies zu erreichen, soll der nationale Energiebedarf vollständig aus erneuerbaren Quellen gedeckt werden. Der gleichzeitige Ausstieg aus der Atomkraft im Jahr 2023 und zukünftig den fossilen Energien stellt dabei eine enorme Herausforderung für die Energieinfrastruktur dar. Insbesondere die Speicherung und Verteilung von Energie aus erneuerbaren, volatilen Quellen wie Wind- und Solarstrom wird dabei zu einem zentralen Aspekt der Energiewende.

Vor diesem Hintergrund gewinnt Wasserstoff als Energieträger zunehmend an Bedeutung. Als Schlüsselement zur Sektorenkopplung zwischen Stromerzeugung, Mobilität, Industrie und Wärmesektor bietet er das Potenzial, schwer elektrifizierbare Prozesse, wie beispielsweise in der Stahlindustrie, Schwerlastverkehr oder in der chemischen Industrie zu defossilisieren.^[7–9] Die deutsche Bundesregierung hat diese Relevanz erkannt und mit der 2020 verabschiedeten Nationalen Wasserstoffstrategie, deren Fortschreibung 2023, sowie der Einrichtung des Nationalen Wasserstoffrats strategische Leitplanken zur Etablierung einer zukunftsfähigen Wasserstoffwirtschaft gesetzt.^[10–12]

Wasserstoff stellt jedoch kein Primärenergieträger dar, sondern muss unter Energieaufwand aus wasserstoffhaltigen Verbindungen erzeugt werden. Allein in Deutschland werden heute jährlich rund 20 Mrd. m³ Wasserstoff produziert. Weltweit sind es etwa 500 Mrd. m³ bzw. ca. 50 Mio. t, was rund 2 % des weltweiten Primärenergiebedarfs entspricht.^[13] Die bevorzugte Methode zur klimaneutralen Wasserstoffgewinnung ist die Wasserelektrolyse unter Verwendung von Strom aus erneuerbaren Energiequellen. Trotz ihres hohen Potenzials zur nachhaltigen und emissionsfreien Erzeugung entfallen gegenwärtig lediglich etwa 2 - 4 % der globalen Wasserstoffproduktion auf diese Technologie. Der überwiegende Anteil basiert nach wie vor auf fossilen Energieträgern wie Erdgas und Kohle.^[14]

In der kommerziellen Anwendung haben sich insbesondere zwei Elektrolyseverfahren etabliert: die alkalische Wasserelektrolyse und die Protonen-Austauschmembran-Elektrolyse (PEMEL). Beide Verfahren stehen derzeit im Zentrum technologischer und wirtschaftlicher Debatten hinsichtlich ihrer Eignung für den künftigen Ausbau einer grünen Wasserstoffwirtschaft. Dabei bietet die PEMEL aufgrund ihrer Fähigkeit, hohe Lastgradienten von bis zu 90 % pro Sekunde zu bewältigen, verglichen mit etwa 50 % pro Sekunde bei der alkalischen Elektrolyse.^[15] Das macht PEMEL im Vergleich zur alkalischen Elektrolyse besonders gut geeignet für die direkte Kopplung mit volatilen erneuerbaren Energiequellen wie Wind- und Solarstrom.

Vor diesem Hintergrund rücken die Weiterentwicklung und Skalierung effizienter PEMEL Systeme zunehmend in den Fokus wissenschaftlicher Forschung. Eine zentrale technische Herausforderung stellt hierbei die Sauerstoffentwicklungsreaktion an der Anode dar. Dies begründet sich in der Kinetik der Reaktion, die im Vergleich zur Wasserstoffentwicklung an der Kathode deutlich langsamer verläuft und damit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion darstellt. Die Reaktion erfordert hohe Überspannungen und ist auf den Einsatz kostspieliger aber auch zum Teil seltener Edelmetallkatalysatoren wie Iridium oder Ruthenium angewiesen. Die elektrochemische Effizienz, Langzeitstabilität und wirtschaftliche Attraktivität der PEMEL hängt maßgeblich von der Leistungsfähigkeit dieser Katalysatoren sowie insbesondere von deren verwendeten Trägermaterialien ab. Diese Trägermaterialien beeinflussen nicht nur die Verteilung und Stabilisierung der aktiven Katalysatorpartikel, sondern auch die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Elektrode im Zellbetrieb. Eine geeignete Auswahl und Weiterentwicklung der Trägermaterialien ist daher entscheidend für die Gesamtleistung und Lebensdauer der Elektrolysezelle.

Eine weitere innovative Technologie, die nun immer mehr in den Fokus rückt, ist die reversible Brennstoffzelle. Diese ermöglicht es, sowohl als Elektrolyseur zur Wasserstoffproduktion als auch als Brennstoffzelle zur Stromerzeugung zu arbeiten. In reversiblen Brennstoffzellen sind neben der Sauerstoffentwicklungsreaktion somit auch die Sauerstoffreduktionsreaktion von zentralem Interesse. Dies stellt zusätzliche Anforderungen an Katalysator-Träger-Systeme, die nicht nur hinsichtlich elektrochemischer Performance, sondern auch im Hinblick auf Korrosionsbeständigkeit, Leitfähigkeit und strukturelle Stabilität unter dynamischen Betriebsbedingungen weiterentwickelt werden.

Ein zentrales Problem beim Hochskalieren elektrochemischer Schlüsseltechnologien wie der PEM-Wasserelektrolyse und reversibler Brennstoffzellen ist die Abhängigkeit von bestimmten strategisch relevanten Rohstoffen. Für die Herstellung effizienter Katalysatoren werden, wie bereits erwähnt, insbesondere Edelmetalle wie Iridium, Ruthenium oder Platin benötigt.^[16] Diese Materialien gelten als kritisch, da sie entweder nur in sehr begrenzten Mengen verfügbar sind oder ihre Förderung und Verarbeitung stark auf wenige Länder konzentriert ist. In ihrer aktuellen Fassung listet die EU-Kommission in der „Liste kritischer Rohstoffe“ 34 Rohstoffe, die aufgrund ihrer wirtschaftlichen Bedeutung und Versorgungsrisiken als besonders relevant für die technologische Souveränität Europas eingestuft werden.^[17] Dazu zählen unter anderem auch die genannten Edelmetalle sowie weitere Rohstoffe wie Antimon, Tantal oder andere Seltene Erden.

Vor dem Hintergrund zunehmender geopolitischer Spannungen und den damit verbundenen Risiken für internationale Lieferketten gewinnt die Diversifizierung von Bezugsquellen, sowie die Entwicklung ressourcenschonender Technologien, erheblich an Bedeutung. Strategische Abhängigkeiten, etwa von einzelnen Förderstaaten wie China oder Russland, gefährden nicht nur die wirtschaftliche Stabilität, sondern auch die Zielerreichung einer nachhaltigen Energiewende. Besonders deutlich wird

dies am Beispiel der bereits zuvor genannten Edelmetalle wie Iridium, deren Vorkommen global stark limitiert und geografisch konzentriert sind. Ihre begrenzte Verfügbarkeit stellt ein wesentliches Hemmnis für die Skalierung elektrochemischer Schlüsseltechnologien wie der PEMEL dar. Um der drohenden Verknappung entgegenzuwirken, rücken neben der Substitution und Materialeffizienz zunehmend auch Konzepte zur Rückgewinnung und Wiederverwendung dieser kritischen Rohstoffe in den Fokus. Insbesondere der Aufbau geschlossener Stoffkreisläufe durch Recycling ausgedienter Katalysator- und Elektrodenmaterialien wird als zentraler Hebel für eine langfristig resiliente und nachhaltige Wasserstoffwirtschaft betrachtet. Entsprechend fordern sowohl die EU als auch die deutsche Bundesregierung verstärkte Forschung im Bereich rohstoffeffizienter Materialsysteme und Substitution kritischer Komponenten.

1.2 Zielsetzung und Strategie

Die bisherigen Betrachtungen haben gezeigt, dass leistungsfähige und stabile Katalysator-Träger-Systeme eine zentrale Rolle für den Erfolg von Wasserstoff als Energieträger im Rahmen der Energiewende spielen. Das gilt sowohl für die Anwendung in der Wasserelektrolyse wie auch in reversiblen Brennstoffzellentechnologien. Besonders im Fokus stehen dabei die beiden Sauerstoff-Reaktionen, für deren Umsetzung aktuell seltene und teure Edelmetallkatalysatoren erforderlich sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sowohl die Sauerstoffentwicklungs- als auch die Sauerstoff-reduktionsreaktion durch komplexe Mehrschritt-Mechanismen mit hoher Aktivierungsenergie gekennzeichnet sind, was eine außergewöhnlich hohe intrinsische katalytische Aktivität und Stabilität unter extremen elektrochemischen Bedingungen erfordert. Diese Anforderungen können bislang nur wenige Materialien, insbesondere bestimmte Edelmetallphasen, zuverlässig erfüllen.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und elektrochemische Charakterisierung neuer und optimierter Trägermaterialien, um den Einsatz kritischer Edelmetallkatalysatoren, insbesondere Iridium und Platin, in der PEMEL und in reversiblen Brennstoffzellen signifikant zu reduzieren. Trägermaterialien übernehmen in solchen Katalysatorsystemen die zentrale Aufgabe, die katalytisch aktiven Edelmetallpartikel fein verteilt auf ihrer Oberfläche zu stabilisieren, elektrisch leitend anzubinden und während des Betriebs chemisch sowie mechanisch zu stützen. Durch gezielte Auswahl und Modifikation geeigneter Trägermaterialien lässt sich nicht nur die Effizienz der Katalyseprozesse verbessern, sondern auch der Gesamtbedarf an teuren und begrenzt verfügbaren Edelmetallen deutlich senken. Die Notwendigkeit zur Entwicklung solcher Trägermaterialien ergibt sich aus dem Spannungsfeld zwischen der begrenzten Verfügbarkeit strategisch relevanter Rohstoffe und den hohen Anforderungen an Stabilität, Leitfähigkeit und katalytischer Aktivität unter realen Betriebsbedingungen. Basierend auf materialwissenschaftlichen und elektrochemischen Anforderungen sollen gezielt Trägermaterialien konzipiert werden, die sowohl eine hohe elektrische Leitfähigkeit als auch eine chemische und strukturelle Stabilität im sauren Milieu der Systeme aufweisen. Dabei wird

insbesondere untersucht, wie sich ihre Eigenschaften, etwa Partikelmorphologie, durch unterschiedliche Syntheserouten gezielt beeinflussen und optimieren lassen. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Trägermaterial, da diese die elektrochemische Aktivität und Stabilität des eingesetzten katalytisch aktiven Edelmetalls maßgeblich beeinflusst. Hierfür sollen zunächst verschiedene elektrisch leitfähige Metalloxide als Trägermaterialien synthetisiert werden. Darunter Antimon dotiertes Zinnoxid, Titan-Suboxide oder Niob dotierte Titanoxide. Anschließend erfolgt die nasschemische Abscheidung von Iridium als Katalysator für die Sauerstoffentwicklungsreaktion sowie von Platin als Katalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion auf den jeweiligen Trägern. Durch elektrochemische Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode soll der Einfluss des Trägermaterials auf die elektrochemische Aktivität und auf strukturelle sowie elektrochemische Wechselwirkungen zwischen Träger und Katalysator ermittelt werden.

Darüber hinaus widmet sich die vorliegende Arbeit der Entwicklung bifunktioneller Katalysatorsysteme, die sowohl für die Wasserelektrolyse als auch für den Brennstoffzellenbetrieb auf der Sauerstoffseite eingesetzt werden können. Dabei wird insbesondere mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode untersucht, wie sich die Kombination von Iridium, Platin und Träger auf die Leistung und das Zusammenspiel beider Reaktionen auswirkt. Anschließend werden ausgewählte Katalysatorsysteme in einer Elektrolyseeinzelzelle getestet, um deren Leistungsfähigkeit unter praxisnahen Bedingungen zu bewerten. Dabei stehen die Katalysatorausnutzung und die elektrochemische Aktivierung im Vergleich zu kommerziellen Referenzmaterialien im Fokus. Aspekte der Alterung und Degradation werden in dieser Arbeit bewusst nicht im Detail untersucht, sollen aber im Ausblick berücksichtigt werden.

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass die Arbeit zwei zentrale Ziele verfolgt: Erstens, die Entwicklung eines Trägersystems für anodenseitige Katalysatoren, das speziell auf die Anforderungen in der PEMEL zugeschnitten ist. Zweitens, die Konzeption und Bewertung eines bifunktionellen Katalysatorsystems für den Einsatz in reversiblen Brennstoffzellen. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen einen wesentlichen Beitrag zur Reduktion des Edelmetalleinsatzes, zur Verbesserung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit leisten. Dabei wird gleichzeitig darauf geachtet, dass die Ergebnisse auch für eine mögliche großtechnische Umsetzung geeignet sind und so zu nachhaltigeren Wasserstoffsystemen beitragen.

2 Struktur der Arbeit

Zur Beantwortung der eingangs aufgeworfenen wissenschaftlichen und ingenieurwissenschaftlichen Fragestellungen ist die Arbeit in folgende Abschnitte gegliedert.

Zunächst wird in Kapitel 3 ein umfassender Überblick über die theoretischen Grundlagen gegeben, die zum Verständnis der weiteren Ausführungen erforderlich sind. Dazu zählen die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasserstoff (Abschnitt 3.1), die Prinzipien der Wasserelektrolyse sowie der reversiblen Brennstoffzellen (Abschnitte 3.2 und 3.3). Im Anschluss daran werden die wissenschaftlichen Grundlagen und Anforderungen an Katalysatoren und Trägermaterialien (Abschnitt 3.4) sowie die verschiedenen Verfahren zur Elektrodenherstellung (Abschnitt 3.5) erläutert.

Anschließend widmet sich Kapitel 4 den Synthesewegen der untersuchten Trägermaterialien wie Antimon dotiertes Zinnoxid, Titan-Suboxide und Niob dotierte Titanoxide, sowie die darauffolgende Abscheidung von Katalysatoren wie Iridiumoxid und Platin. Weiterhin werden die zur Charakterisierung eingesetzten physikalischen und elektrochemischen Untersuchungsmethoden vorgestellt.

Im Hauptteil der Arbeit - Kapitel 5 - werden die experimentellen Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Der erste Abschnitt (5.1) behandelt die Parameterstudien zur Trägermaterialsynthese, beginnend mit Antimon dotiertem Zinnoxid, über das Scale-up, bis hin zu Titan-Suboxiden und Niob dotierten Titanoxiden. Daran anschließend erfolgt die Diskussion der Ergebnisse zur Synthese der geträgerten Katalysatoren. In Abschnitt 5.3 wird die elektrochemische Charakterisierung dieser Katalysatoren im Hinblick auf ihre Aktivität für die Sauerstoffentwicklungs- sowie Sauerstoffreduktionsreaktion vergleichend analysiert. Die Ergebnisse zum Transfer in reale Zellbedingungen erfolgt in Abschnitt 5.4 durch Einzelzelltests, mit Fokus auf Katalysatoraktivität im Vergleich zu kommerziellen Materialien.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Wasserstoff

Wasserstoff ist das erste Element im Periodensystem und zeichnet sich durch die geringste Atommasse aus. Unter Standardbedingungen liegt Wasserstoff als zweiatomiges Molekül H_2 vor und ist ein farb- und geruchloses Gas. Zudem besitzt Wasserstoff eine Gasdichte von $\rho_0 = 0,0899 \text{ g L}^{-1}$ bei 0°C und 1 atm , was es zu dem gasförmigen Element mit der niedrigsten Dichte macht.^[18] Natürlich vorkommender Wasserstoff besteht überwiegend aus dem Isotop Protium (^1H), enthält jedoch in geringen Anteilen auch die schwereren Isotope Deuterium (^2H) mit etwa $0,015 \%$ und Tritium (^3H) mit einer vernachlässigbar kleinen natürlichen Häufigkeit, letzteres ist radioaktiv und entsteht hauptsächlich durch kosmische Strahlung.^[19] Wasserstoff zählt gemeinsam mit Helium zu den primären Elementen der Kosmogenese und bildet den Ursprung aller schwereren Elemente. Mit einem Anteil von etwa $88,6 \text{ mol-}\%$ ist Wasserstoff im Universum am stärksten vertreten, in der Sonne beträgt sein Anteil rund $80,0 \text{ mol-}\%$ und in den Ozeanen der Erde liegt er bei etwa $66,0 \text{ mol-}\%$.^[20] In der Erdkruste kommt Wasserstoff zu $3,1 \text{ mol-}\%$ vor, liegt jedoch fast ausschließlich chemisch gebunden vor.

Aufgrund seiner geringen Molekülgröße und hohen Beweglichkeit besitzt Wasserstoff ein außergewöhnlich gutes Diffusionsvermögen, was sowohl in der Stofftrennung als auch bei der Permeation durch Materialien von Bedeutung ist. Seine hohe Flüchtigkeit bedingt besondere Anforderungen an Lagerung und Dichtungssysteme, was im Hinblick auf die Sicherheit von signifikanter Relevanz ist.^[8]

Thermodynamisch betrachtet hat molekularer Wasserstoff eine Standardbildungsenthalpie ΔH_f von 0 kJ mol^{-1} und eine Bindungsenergie ΔH_B^0 von 436 kJ mol^{-1} .^[21] Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck beträgt etwa $14,3 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ und ist somit als vergleichsweise hoch einzustufen.^[22] Zum Vergleich: Wasser, das als klassisches Wärmespeichermedium gilt, besitzt bei 25°C eine spezifische Wärmekapazität von etwa $4,2 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.^[23] Diese thermophysikalischen Eigenschaften machen Wasserstoff sowohl für Energieumwandlungsprozesse als auch für die Wärmespeicherung interessant.

Unter geeigneten Bedingungen reagiert Wasserstoff stark exotherm mit Sauerstoff (Reaktionsgleichung (3.1)). Entzündliche Gemische aus Wasserstoff und Luft oder reinem Sauerstoff (bei Konzentrationen zwischen 4 % und 75 % H₂) sind hochexplosiv und werden als Knallgas bezeichnet.



Aufgrund seiner hohen gravimetrischen Energiedichte von etwa 33,3 kWh kg⁻¹ bezogen auf den unteren Heizwert übertrifft Wasserstoff viele fossile Energieträger sowie elektrochemische Speicher wie Batterien deutlich.^[24] Zum Vergleich: Benzin besitzt eine gravimetrische Energiedichte von etwa 12 kWh kg⁻¹, moderne Lithium-Ionen-Batterien erreichen je nach Typ lediglich ca. 0,1–0,2 kWh kg⁻¹.^[25,26] Allerdings ist seine volumetrische Energiedichte im gasförmigen Zustand sehr gering, was insbesondere bei Lagerung und Transport technische Herausforderungen mit sich bringt.^[27] Daher werden gegenwärtig intensive Forschungsarbeiten zu verschiedenen Technologien der Wasserstoffspeicherung durchgeführt, wie z. B. Hochdrucktanks, kryogene Verflüssigung oder chemische Bindung (z. B. Metallhydride oder flüssige organische Träger).^[8–11] Diese Technologien müssen jedoch nicht nur die Effizienz der Speicherung gewährleisten, sondern auch Sicherheitsaspekte berücksichtigen. Die Speicherung von Wasserstoff unter hohem Druck oder bei extrem niedrigen Temperaturen erfordert spezielle Sicherheitsvorkehrungen, um Risiken wie Explosionen und Leckagen zu vermeiden. Insbesondere müssen die Materialien der Speicherbehälter hohen mechanischen und thermischen Beanspruchungen standhalten, um Materialversprödung und Rissbildung infolge wiederholter Druck- und Temperaturwechsel zu vermeiden.^[28] Zudem besitzt Wasserstoff einen breiten Bereich zwischen oberer und unterer Explosionsgrenze, was dazu führt, dass er in vielen Konzentrationen in der Luft entzündlich sein kann.^[29] Daher ist eine gute Leckagedetektion entscheidend, um frühzeitig und zuverlässig austretenden Wasserstoff zu erkennen.^[30,31]

Im Vergleich zu Batterien besitzt Wasserstoff ein deutlich höheres Potenzial zur Langzeitspeicherung großer Energiemengen sowie zur sektorübergreifenden Energiemengenübertragung, da er flexibel in Netz- und Nicht-Netzanwendungen integriert, lokal erzeugt und genutzt werden kann und als Molekül chemisch stabil bleibt bzw. keine Selbstentladung zeigt. Batterien, wie Lithium-Ionen-Batterien, hingegen eignen sich besonders für kurzfristige Speicherbedarfe und die Bereitstellung von Spitzenlasten, bei denen sie eine höhere Effizienz aufweisen.^[32]

Gegenwärtig basiert die weltweite Wasserstoffproduktion überwiegend auf fossilen Energieträgern, wobei die Dampfreformierung von Erdgas das am weitesten verbreitete Verfahren darstellt. Es gilt als technisch ausgereift und vergleichsweise kostengünstig, ist jedoch mit erheblichen CO₂-Emissionen verbunden und wird daher der Herstellung von sogenanntem grauem Wasserstoff zugeordnet.^[33] Durch die Kombination mit CO₂-Abscheidung und -Speicherung (engl. *Carbon Capture and Storage*,

CCS) kann aus demselben Verfahren emissionsärmerer, sogenannter blauer Wasserstoff gewonnen werden, bei dem ein Großteil der Emissionen vermieden wird. Im Gegensatz dazu wird grüner Wasserstoff mittels Elektrolyse von Wasser unter Einsatz erneuerbarer Elektrizität hergestellt. Im Jahr 2023 wurden rund zwei Drittel der gezielten Wasserstoffproduktion durch Erdgas gedeckt, etwa 20 % stammten aus Kohle.^[14] Emissionsarmer Wasserstoff - grün oder blau - machte im selben Jahr noch weniger als 1 % der weltweiten Produktion aus. Eine leichte Zunahme im Vergleich zum Vorjahr ist insbesondere auf neue Elektrolysekapazitäten von rund 700 MW sowie erste Großprojekte mit CCS, etwa in Kanada, zurückzuführen.^[34]

Wasserstoff wird bereits heute umfangreich eingesetzt. Eine der bedeutendsten Anwendungen ist die Erzeugung von Synthesegas (Syngas), das eine Schlüsselrolle in der chemischen Industrie spielt. Dabei wird Wasserstoff in Kombination mit Kohlenmonoxid zur Produktion wichtiger Grundchemikalien wie Methanol verwendet. Darüber hinaus fließt in Deutschland etwa die Hälfte des produzierten Wasserstoffs in die Ammoniakproduktion, die dann mehr als 80 % des Wasserstoffverbrauchs in der Chemieindustrie ausmacht.^[35] Dies macht die Ammoniakproduktion zu einer der wichtigsten heutigen Anwendungen für Wasserstoff in der chemischen Industrie. Darüber hinaus bietet die energetische Nutzung von Wasserstoff in Brennstoffzellen eine zukunftssträchtige Anwendung. Diese ermöglichen eine effiziente Umwandlung von Wasserstoff in elektrische Energie, wobei die „Abfallprodukte“ lediglich Wasser und Wärme sind, was die Technologie besonders umweltfreundlich macht. Weitere Anwendungsgebiete im Mobilitätssektor sind insbesondere in Wasserstofffahrzeugen oder Schiffsantrieben, die eine emissionsfreie Alternative zu fossilen Brennstoffen bieten.

3.2 Elektrolyse

Die Erzeugung von Wasserstoff mittels elektrochemischer Methoden wurde erstmals im Jahr 1789 von den Wissenschaftlern VAN TROOSTWIJK und DEINMAN durchgeführt. Sie setzten einen elektrostatischen Generator ein, um Wasser in einer Leydener Flasche mit Goldelektroden durch statische Elektrizität in „brennbare Luft“ und „Lebenspendende Luft“ zu spalten.^[36–38] Ein bedeutender Schritt in der Geschichte der Elektrochemie und für die Elektrolyse wurde durch VOLTA wenige Jahre später mit der Erfindung der sogenannten Volta'schen Säule 1799 erreicht, welche als erste anhaltende und damit nutzbare Stromquelle gilt.^[13] Sowohl RITTER als auch NICHOLSON und CARLISE nutzten diese neue Methode, um die Versuche von VAN TROOSTWIJK und DEINMAN zu wiederholen. Mit der Volta'schen Säule war es ihnen möglich, die anodischen und kathodischen Reaktionsprodukte separat herzustellen und zu analysieren. Sie stellten fest, dass je nach Elektrodenmaterial nicht nur gasförmige Produkte entstanden sondern auch „kalkhaltige Ablagerungen“.^[39] In der Fachliteratur werden NICHOLSON und CARLISE für ihre Forschung als Pioniere der Elektrolyse bezeichnet. Die Entwicklung der Wasserelektrolyse zu einem großtechnischen Reifegrad erstreckte sich

anschließend über einen Zeitraum von nahezu einem Jahrhundert. Heute haben sich aus diesen Versuchen vier Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff aus der Elektrolyse entwickelt:

- Alkalische Elektrolyse (engl. *Alkaline Electrolysis*, AEL)
- Anionen-Austauschmembran-Elektrolyse (engl. *Anion Exchange Membrane Electrolysis*, AEMEL)
- Protonen-Austauschmembran-Elektrolyse (engl. *Proton Exchange Membrane Electrolysis*, PEMEL)
- Festoxid-Elektrolyse (engl. *Solid Oxide Electrolysis*, SOEL)

In Tabelle 1 sind die verschiedenen Halbzellenreaktionen für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. *Oxygen Evolution Reaction*, OER) und die Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. *Hydrogen Evolution Reaction*, HER) der vier Verfahren dargestellt. Zusätzlich sind die jeweiligen Betriebstemperaturen, sowie die durch die Membranen bzw. Diaphragma ausgetauschten ionischen Ladungsträger angegeben.

Tabelle 1: Betriebstemperaturen, Halbzellreaktionen und ionische Ladungsträger für die verschiedenen Elektrolysetypen Alkalische Elektrolyse (AEL), Anionen-Austauschmembran-Elektrolyse (AEMEL), Protonen-Austauschmembran-Elektrolyse (PEMEL) und Festoxid-Elektrolyse (SOEL). Tabelle modifiziert nach SMOLINKA et al.^[37]

Typ	Temperatur	Anode (OER)	Ladungs- träger	Kathode (HER)
AEL	70 – 90 °C	$2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	OH^-	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
AEMEL	50 – 70 °C	$2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	OH^-	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
PEMEL	50 – 80 °C	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	H^+	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
SOEL	700 – 1000 °C	$\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	O^{2-}	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$

Unter den aufgeführten Verfahren ist die AEL die am weitesten entwickelte Technologie. Ihre Anwendung im industriellen Maßstab lässt sich bis in die 1950er Jahre zurückverfolgen.^[37] Das erste große drucklose Elektrolysekraftwerk aus insgesamt 288 Elektrolyseuren entstand 1960 am Assuan-Staudamm in Ägypten mit 156 MW Nennleistung und einer Wasserstoffproduktionsrate von $33.000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.^[40–42] Die Funktionsweise des AEL basiert auf zwei Halbzellen, welche durch ein anionenleitendes Diaphragma voneinander getrennt sind. In den Halbzellen befinden sich jeweils eine

poröse oder gestanzte Metallelektrode aus Nickel, die in einem alkalischen Elektrolyten hängen. Der Elektrolyt besteht aus Wasser mit einem Gewichtsanteil von 20-40 % Kaliumhydroxid (KOH), wodurch die Leitfähigkeit erhöht, die inneren Widerstände der Zelle verringert und der Wirkungsgrad verbessert werden. Die AEL kann außerdem bei einem Druck von 1-30 bar betrieben werden. Aufgrund des hohen Entwicklungsgrads dieser Technologie sind unter anderem die Investitionskosten vergleichsweise gering. Ein weiterer Vorteil der AEL zeichnet sich durch die hohe Langzeitstabilität und dem geringen Bedarf an kritischen Rohstoffen (engl. *Critical Raw Materials*, CRM) aus.^[17,19–21] Ein wesentlicher Nachteil der AEL besteht darin, dass ein dynamischer Betrieb durch fluktuierende Stromquellen, wie sie im erneuerbaren Energiesektor häufig zu finden sind, nur in Grenzen eingeschränkt möglich ist. Bei einem Teillastbetrieb ist mit einer Abnahme der Gasreinheit zu rechnen, und es kann vermehrt zu Degradationsproblemen kommen. Zusätzlich ist das Verfahren aufgrund des Einsatzes stark korrosiver Laugen wartungsintensiv und es bedarf einer aufwändigen Aufbereitung des H₂-Gases aufgrund der Verschmutzung durch die Lauge.^[13,16,43]

Während bei der AEL der Elektrolyt flüssig in der Halbzelle vorliegt, basiert die PEMEL auf einem Feststoffelektrolyten, der Protonen-Austauschmembran. Diese Technologie hat ihren Ursprung in der Brennstoffzellentechnik und wurde von General Electric in den 1960er Jahren entwickelt.^[45,46] Dabei sind in den meisten PEMEL Zellen die Elektroden direkt auf die Membrane, häufig Nafion™, aufgebracht und bilden zusammen mit dieser die sogenannte Membran-Elektroden-Einheit (engl. *Membrane Electrode Assembly*, MEA). Angrenzend an die MEA befinden sich die Poröse Transportschicht (engl. *Porous Transport Layer*, PTL) auf der Anodenseite und die Gasdiffusionsschicht (engl. *Gas Diffusion Layer*, GDL) auf der Kathodenseite. Die PTL und GDL sorgen für den Transport der Reaktionsgase und dienen gleichzeitig als elektrischer Leiter. Darüber hinaus sorgen Bipolarplatten mit mäanderförmigen oder parallelen Strömungskanälen (engl. *Flow Fields*) für die anodenseitige Wasserzufuhr auf die PTL und den Abtransport der Produktgase aus der Zelle. Des Weiteren dienen sie der homogenen Stromdichteverteilung auf die Zelle. Das Funktionsschema der PEMEL ist in Abbildung 2 zu sehen.

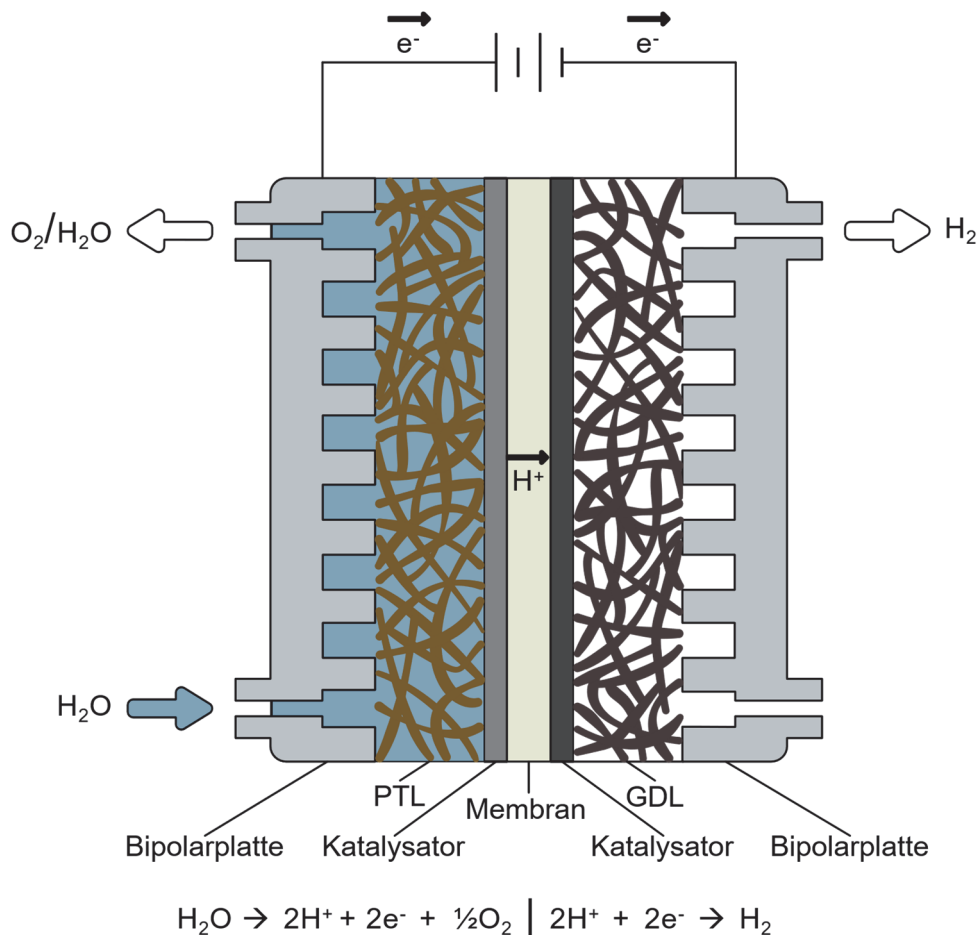


Abbildung 2: Funktionsschema der PEMEL.

Für die Herstellung der protonenleitenden Membran werden in der Regel Ionomere, thermoplastische Kunststoffe auf Basis sulfonierter Fluorpolymere, wie beispielsweise Nafion™ (ein Produkt der Firma Chemours^[47]) oder Aquivion® (ein Produkt der Syensqo Group^[48]), eingesetzt. Diese Materialien werden der Gruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) zugeordnet, die aufgrund ihrer Umweltpersistenz und potenziellen gesundheitlichen Risiken Gegenstand aktueller Diskussionen sind.^[11,49] Der Protonentransport im Polymer erfolgt dabei primär nach dem Grotthus-Mechanismus, wobei die Membran das Transportmedium stellt.^[50] Dieser Mechanismus beruht darauf, dass sich die H⁺-Ionen im hydratisierten Polymer durch ein „Springen“ über die Wasserstoffbrückenstruktur von einer Sulfonsäuregruppe zur nächsten bewegen.^[51] So können die gebildeten H⁺-Ionen von der Anodenseite auf die Kathodenseite diffundieren und dort zu H₂ an der Elektrode nach der Halbzellenreaktion aus Tabelle 1 reagieren. Die PEMEL zeichnet sich aufgrund dieses Feststoffelektrolyten durch ein simples und kompaktes Zelldesign, ohne Elektrolytkreislauf und Gefahrenstoffe in Form von korrosiven Medien, aus. Diese Technologie ermöglicht nicht nur die Erzeugung von H₂ mit hoher Reinheit, ohne dass aufwendige Nachbereitungen erforderlich sind, sondern auch die Kopplung mit dynamischen Stromquellen aufgrund ihrer weniger komplexen Peripherie.^[16,41,43,52] Zusätzlich kann die PEMEL mit Betriebsdrücken von ≤ 35 bar betrieben werden,

wodurch nachfolgende Prozessschritte der Verdichtung des Wasserstoffes für die Versorgung einer Pipeline (50 bis 100 bar) oder einer Tankstelle (bis zu 850 bar) energetisch günstiger werden.^[53,54] Allerdings kann der Betrieb bei erhöhtem Druck auch zu einer beschleunigten Degradation von Membran und Katalysatorstruktur führen, was die Langzeitstabilität der Zelle beeinträchtigen kann.^[55] Durch den Einsatz von Edelmetallkatalysatoren kommt es außerdem zu kleineren Überspannungen. Allerdings stellen genau diese Katalysatoren auch einen signifikanten Nachteil der PEMEL-Technik dar, da sie dem Bereich der CRM zuzuordnen sind.^[13,16,41,43,56] Eine weitere Schwäche besteht in der im Vergleich zur AEL geringeren Standzeit des PEMEL-Systems, welche lediglich 10 bis 20 Jahre beträgt, während die AEL eine Standzeit von 20 bis 30 Jahren aufweist. Daher ist ein langfristiges Ziel von Forschung und Entwicklung eine Standzeit inklusive Generalüberholung von 30 Jahren zu erreichen.^[16,41,54]

Insgesamt sind sowohl die AEL als auch die PEMEL bereits heute großtechnisch einsetzbar. Die AEMEL hat in den letzten Jahren ebenfalls erhebliche Fortschritte gemacht und ist mittlerweile kommerziell verfügbar, wie beispielsweise durch Anbieter wie Enapter oder SunGreenH2 demonstriert wird.^[57,58] Dennoch ist der technologischen Reifegrad (engl. *Technology Readiness Level*, TRL) der AEMEL im Vergleich zur AEL und PEMEL weiterhin niedriger einzustufen, aktuell liegt dieser etwa bei TRL 4-5. Die SOEL erreicht dagegen bereits TRL 6-7 und befindet sich somit in einem fortgeschrittenen Demonstrationsstadium.^[54,59] Der TRL ist ein etabliertes Klassifikationssystem zur Bewertung des technologischen Reifegrads von Entwicklungen.^[60] Es umfasst neun aufeinander aufbauende Stufen: von der Beobachtung grundlegender Prinzipien (TRL 1), über die Konzeptentwicklung und erste Laborversuche (TRL 2-3), die Validierung in relevanter Umgebung (TRL 4-5), Demonstrationsversuche unter praxisnahen Bedingungen (TRL 6-7) bis hin zur marktnahen Anwendung (TRL 8) und dem industriellen Routineeinsatz (TRL 9). Eine Übersicht über die einzelnen Stufen bietet Abbildung 3.

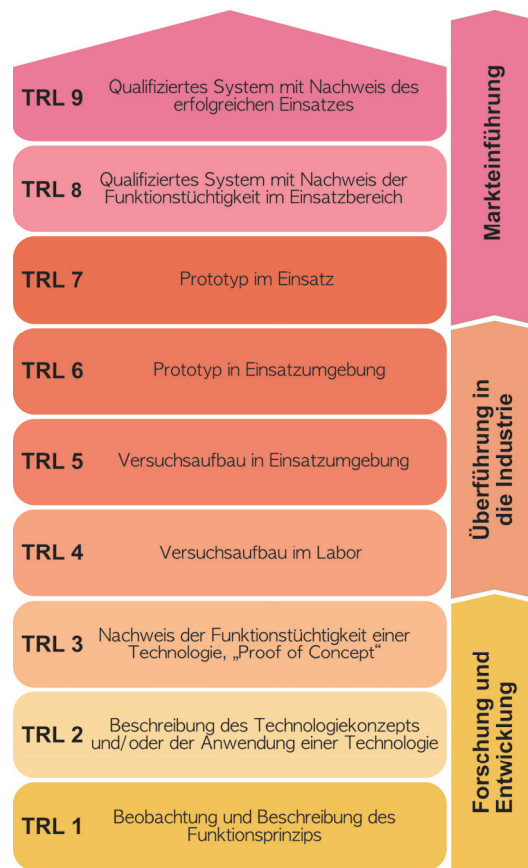


Abbildung 3: Übersicht der 9 Entwicklungsstufen des TRL.

Die AEMEL basiert, ebenso wie die PEMEL, auf einem Feststoffelektrolyten. Im Gegensatz zur PEMEL wird hier jedoch eine anionenaustauschende Membran, durch die OH^- -Ionen von der Kathode zur Anode transportiert werden, eingesetzt. Ein signifikanter Vorteil dieser Technologie besteht darin, dass der Einsatz von CRMs für den Katalysator nicht erforderlich ist, da die Reaktionen analog zu denen der AEL verlaufen. Die SOEL hingegen wird bei signifikant höheren Temperaturen von etwa 700-1000 °C betrieben, wie sie beispielsweise in einem Stahlwerk entstehen, wo die Bereitstellung von Heißdampf möglich ist.^[54] Die Vorteile dieser Technologie sind die Arbeiten unter hohem Druck, was sich positiv auf den Wirkungsgrad auswirkt, und der Einsatz von edelmetallfreien Katalysatoren. Es ist jedoch zu bemerken, dass die SOEL nicht für die Anwendung in Kombination mit einer fluktuierenden Energiequelle geeignet ist.^[16,41,43]

3.3 Reversible Brennstoffzellen

Eine unitäre reversible Brennstoffzelle (engl. *Unitized Regenerative Fuel Cells*, URFC) ist ein System, das sowohl als Elektrolyseur als auch als Brennstoffzelle fungieren kann. Im Lademodus generiert der Elektrolyseur Wasserstoff, der unter Druck gespeichert wird. Im Entlademodus wandelt eine Brennstoffzelle Wasserstoff und Sauerstoff aus der Luft wieder in Wasser und Strom um. Diese beiden Prozesse finden in einer Einheit statt, wodurch ein Teil der Anlagenperipherie (engl. *Balance*

of Plant) eingespart wird, im Vergleich zu zwei separaten Anlagen. Dieser Aspekt kann wesentlich zur Reduktion der Kosten beitragen. URFC-Systeme finden aufgrund ihrer kompakten Bauweise und multifunktionalen Technologie häufig Anwendung im militärischen Bereich, für *On-site* Energiespeichersysteme, solargetriebene Flugzeuge und Raumfahrzeuge, und insbesondere als Energiespeichersystem für Weltraumanwendungen.^[61,62]

Eine zentrale Reaktion des reversiblen Betriebs einer URFC ist die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. *Oxygen Reduction Reaction*, ORR), welche im Brennstoffzellenmodus an der Kathode abläuft. Die Reaktionsgleichung für die ORR in einer sauren Umgebung lautet:^[63]

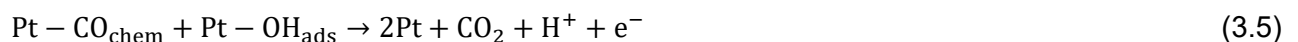


Diese Reaktion ist kinetisch limitiert und stellt eine geschwindigkeitsbestimmende Reaktion für den Brennstoffzellenmodus dar. Die Effizienz der URFC hängt daher maßgeblich von der katalytischen Aktivität der verwendeten Materialien für ORR sowie für die elektrochemisch gegenläufige OER ab.

Auf der Anodenseite der Brennstoffzelle wird typischerweise Platin als Katalysator verwendet, da es die Dissoziation von Wasserstoff effektiv fördert. Dabei entsteht chemisorbierter Wasserstoff H_{chem} , der zu Protonen H^+ oxidiert wird, wobei Elektronen freigesetzt werden (Reaktionsgleichung (3.3)).



Ein wesentliches Problem besteht jedoch darin, dass die Reaktion am Pt durch Kohlenmonoxid, das häufig als Verunreinigung in Wasserstoffquellen auftritt, stark gehemmt wird. CO bindet chemisorptiv an Pt (CO_{chem}) und blockiert damit aktive Zentren für die Wasserstoffoxidation. Der Reinigungsprozess erfolgt über den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.^[64] Dabei reagiert auf der Oberfläche adsorbiertes OH mit dem gebundenen CO zu CO_2 nach:



Derzeit fokussiert sich die Forschung der Protonen-Austauschmembran basierten URFC-Systeme auf die Entwicklung neuartiger bifunktionaler Katalysatoren (bzw. Elektroden). Das Ziel ist die Reduktion der Herstellungskosten durch Optimierung des Designs und Steigerung der Resilienz gegenüber dissoziativer Prozesse, wie zum Beispiel Koaleszenz, Migration, Agglomeration und Ablösung der Katalysatorpartikel.^[65–68] Um die Effizienz des Systems zu steigern, ist es essenziell, dass der bifunktionale Katalysator für beide Seiten, Brennstoffzelle und Elektrolyse, gleichermaßen aktiv ist. Eine URFC kann in zwei verschiedenen Betriebsmodi betrieben werden (siehe Abbildung 4), dem Modus mit konstanter Elektrode (engl. *Constant Electrode*, CE) und dem Modus mit konstantem

Gas (engl. *Constant Gas*, CG).^[69] Der CE-Modus zeichnet sich durch die physikalische Trennung von OER und ORR aus. In diesem Modus werden die OER und die Wasserstoffoxidiationsreaktion (engl. *Hydrogen Oxidation Reaction*, HOR) an derselben Elektrode durchgeführt, während die andere Elektrode für die ORR und die Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. *Hydrogen Evolution Reaction*, HER) genutzt wird. Diese Anordnung ermöglicht die Gestaltung von Elektroden und Diffusionsschichten zur Optimierung der Zelleffizienz. Ein Nachteil ist jedoch, dass die Umschaltzeit zwischen Brennstoffzellen- und Elektrolyse-Modus länger dauert, da die Zelle gespült werden muss, um zu verhindern, dass sich H_2 mit O_2 vermischt. Außerdem müssen beide Elektroden während des Betriebs einen größeren Potenzialbereich tolerieren, was zu einer beschleunigten Materialdegradation führen kann. Die CG-Methode hingegen zeichnet sich dadurch aus, dass eine Elektrode mit HOR/HER und die andere mit ORR/OER betrieben wird, was die Vermischung von H_2 mit O_2 verhindert und somit einen schnelleren Übergang zwischen Brennstoffzellen- und Elektrolyse-Modus ermöglicht. Allerdings führt die Kombination der zwei geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen (ORR und OER) auf der gleichen Seite der Zelle zu einer Ineffizienz des Gesamtsystems, da so die PTL bzw. GDL auf die jeweiligen Reaktionen nicht angepasst werden können. Derzeit beträgt die Effizienz der Protonen-Austauschmembran basierten URFC 35 %, was eine Attraktivität für den zivilen Sektor aktuell nicht gewährleistet. Dies unterstreicht die entscheidende Bedeutung des bifunktionellen Katalysators, der vor allem für die Geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen (ORR und OER) optimiert werden muss, um die Leistung und Effizienz des Gesamtsystems zu steigern.

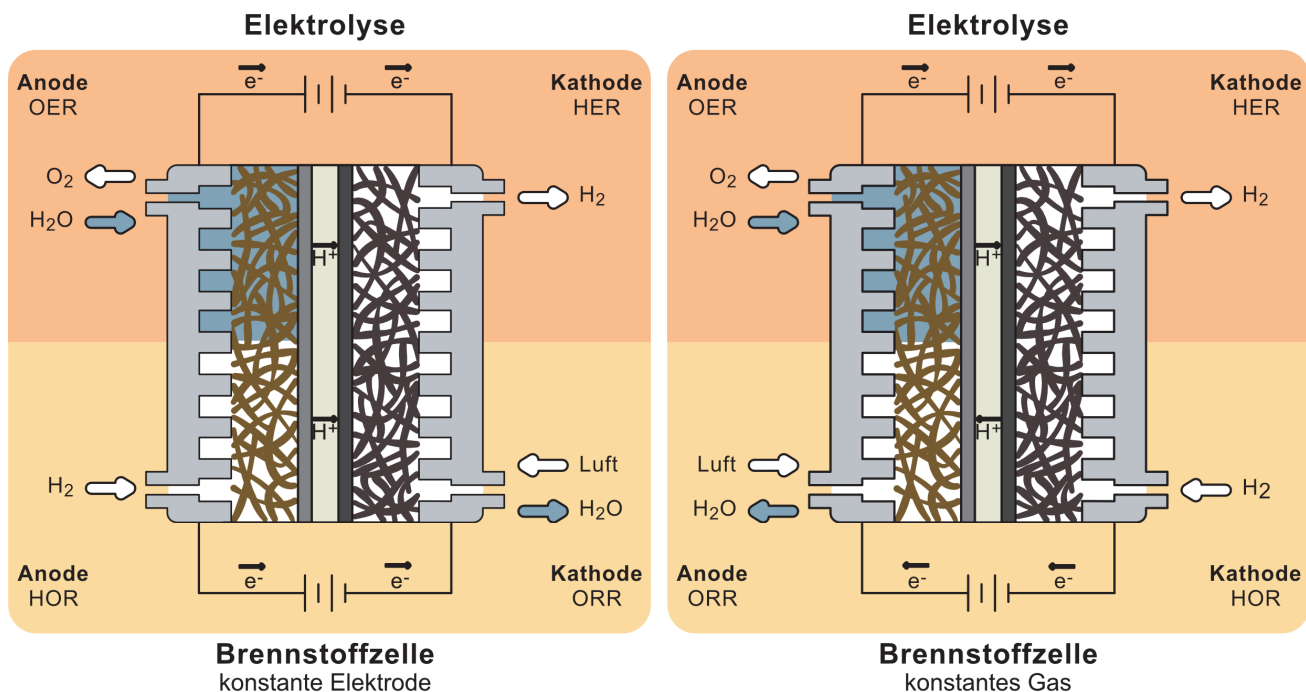


Abbildung 4: Schematische Darstellung der zwei Betriebskonfigurationen konstante Elektrode (links) und konstantes Gas (rechts) in einer URFC.

3.4 Katalysatoren und Trägermaterialien

Katalysatoren nehmen eine zentrale Rolle bei der Optimierung der Effizienz von Elektrolyse- und Brennstoffzellentechnologien ein. Sie beeinflussen die Reaktionskinetik, indem sie alternative Reaktionspfade mit Zwischenstufen ermöglichen, die niedrigere Aktivierungsenergien benötigen, ohne dabei in der Brutto-Reaktionsgleichung aufzutreten. Dies ist in der Reaktionsfolge und dem Energiediagramm beispielhaft für eine exotherme Reaktion in Abbildung 5 dargestellt. Katalysatoren beschleunigen folglich die Reaktion, ohne dabei eine Veränderung des thermodynamischen Gleichgewichts zu bewirken. Dies entspricht der klassischen Definition von Wilhelm Ostwald aus dem Jahr 1909, der einen Katalysator als einen Stoff beschreibt, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst verbraucht zu werden und ohne die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zu verändern.^[70] Letztere muss nach wie vor über thermodynamische Zwänge wie Druck und Temperatur eingestellt werden.

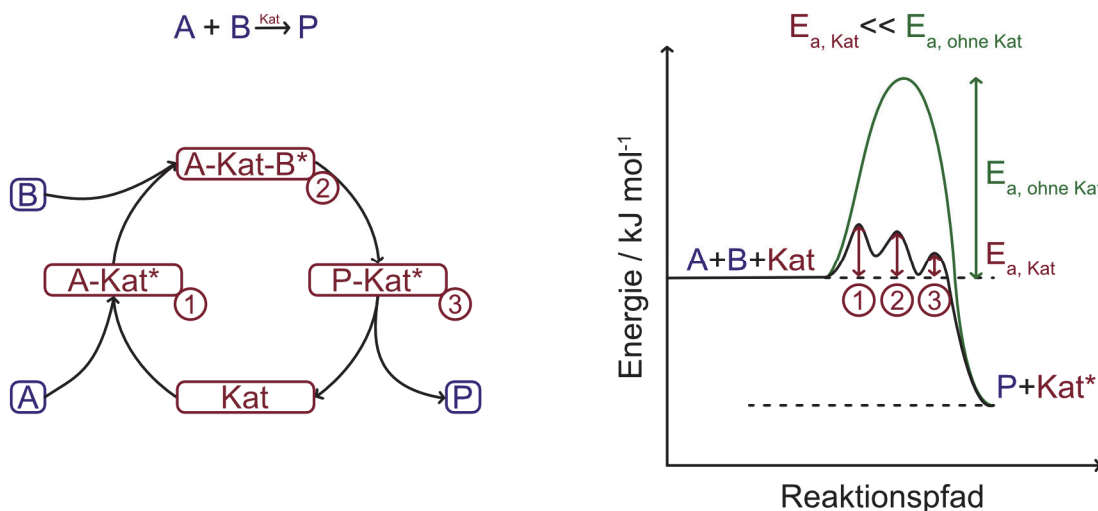


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer exothermen, katalysierten Reaktionsfolge der Reaktanten A und B zum Produkt P mit verschiedenen Zwischenstufen auf unterschiedlichen Energieniveaus (links). Rechts ist das zugehörige Energiediagramm dargestellt, das die Reaktionsverläufe mit und ohne Katalysator (Kat) vergleicht.

Während einer katalysierten Reaktion treten spezifische Mechanismen auf, die durch das Zusammenspiel von Adsorption, Ladungstransfer und Desorption der Reaktionsspezies an der Katalysatoroberfläche gekennzeichnet sind. Die Auswahl und Weiterentwicklung geeigneter Katalysatormaterialien stellt daher auch einen Schlüsselaspekt in der Forschung und Entwicklung von Brennstoffzellen und Elektrolyseuren dar. Gegenwärtig fokussiert sich die Forschung und Entwicklung von Brennstoffzellen auf die Katalysatoren für die geschwindigkeitsbestimmende ORR, während im Bereich der Elektrolyse der Fokus auf der OER liegt.

Die Effizienz der OER wird durch die träge Kinetik erheblich eingeschränkt, die durch die Schwierigkeiten beim Brechen der O-H-Bindung und der Bildung der O=O-Bindung bedingt ist.^[71] Die OER verläuft in saurer Umgebung typischerweise über einen vierstufigen Mechanismus, bei dem angenommen wird, dass die Sauerstoffatome für den molekularen O₂ rein aus dem Wasser kommen. Der Mechanismus ist durch die Reaktionsgleichungen (3.6) bis (3.9) beschrieben.

Adsorption und Oxidation von Wasser



Weiteroxidation zur Bildung eines adsorbierten Sauerstoffatoms O*



Bildung einer O-O-Bindung



Freisetzung von O₂



Reaktionsspezies, die an der aktiven Oberfläche des Katalysators adsorbiert sind, werden hier mit einem Sternchen „*“ gekennzeichnet. Dabei handelt es sich um Schlüsselintermediate der heterogenen Katalyse, die auf den Bindungsstellen der Katalysatoroberfläche gebunden sind. Die Bezeichnungen HO*, O* und HOO* stehen somit für oberflächengebundene Zwischenstufen mit spezifischer elektronischer Struktur, die an den jeweiligen Reaktionsschritten beteiligt sind. Die hohe kinetische Barriere der OER lässt sich insbesondere auf die mehrstufige Kopplung von Elektronen- und Protonentransferprozessen zurückführen, wobei die Bildung der O-O-Bindung (Reaktionsgleichung (3.8)) allgemein als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen wird. Dieser Schritt erfordert eine kontrollierte Rekombination von zwei adsorbierten Sauerstoffspezies oder eines adsorbierten Sauerstoffatoms mit einem Wassermolekül an der Oberfläche. Im Gegensatz zur Annahme, dass sich die O=O-Bindung nach Bildung eines O-Zwischenprodukts unmittelbar und energetisch günstig formt, zeigen sowohl experimentelle als auch theoretische Studien, dass dieser Prozess mit einer signifikanten Aktivierungsenergiebarriere verbunden ist. Diese kinetischen Einschränkungen machen die Entwicklung geeigneter Katalysatormaterialien mit optimierter

Adsorptionsenergie für die Zwischenstufen zu einem zentralen Aspekt der Forschung auf dem Gebiet der Sauerstoffentwicklung.^[72]

Die im vorangehenden Kapitel aufgeführten Elektrolysetechnologien erfordern spezifische Katalysatoren, die an die jeweiligen Betriebsbedingungen angepasst sind. In der AEL findet Nickel Anwendung für die HER, während in der OER gemischte Metalloxide zum Einsatz kommen.^[46] Aufgrund der analogen Reaktionen finden in der AEMEL ähnliche Materialien Verwendung. In der SOEC kommen poröse Zemente aus Nickel und Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) zum Einsatz für die HER und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)/ Y_2O_3 -YSZ Nanokomposite für die OER. In der PEMEL dagegen werden Edelmetallkatalysatoren wie Platin für die HER und Iridium-basierte Materialien, die teilweise mit Ruthenium legiert sind, für die OER verwendet.^[73,74] Insbesondere für die PEMEL ist die Entwicklung neuer Katalysatormaterialien, die ohne oder mit wenig CRMs wie Iridium auskommen für eine wirtschaftliche und ökologische Tragfähigkeit dieser Technologie wichtig. Die Europäische Kommission veröffentlicht in regelmäßigen Abständen eine aktualisierte Liste der für die Europäische Union geltenden CRMs, deren Verfügbarkeit bzw. das Versorgungsrisiko und ökonomische Bedeutung überwacht werden.^[17] Im Rahmen dessen erfolgt eine Kritikalitätsbewertung für 67 Einzelmaterialien sowie Materialien aus den Gruppen der schweren Seltenen Erden, leichten Seltenen Erden und der Metalle der Platingruppe. Iridium ist Teil der Platingruppenmetalle. Da es ein Nebenprodukt des Platin- und Palladiumabbaus ist, zählt es zu den seltensten Elementen der Erde, weshalb der Preis bei etwa 5.000 US-Dollar pro Feinunze liegt und dementsprechend auch von großem Interesse für den börsennotierten Handel ist. Die weltweite Iridium Produktion wird auf etwa 5 bis 7 t jährlich geschätzt, was die wirtschaftliche Skalierbarkeit der PEMEL-Technologie aktuell noch erheblich einschränkt.^[33,34] Um die globalen Klimaziele zu erreichen sind Steigerungen der Elektrolysekapazitäten festgelegt worden. Um diese Ziele mit PEMEL zu erreichen ist eine drastische Reduktion der spezifischen Iridium Menge auf etwa 50 kg pro GW erforderlich.^[10,76]

Zur Reduktion des Iridium-Gehalts sind unterschiedliche Ansätze in der Literatur beschrieben, darunter das Aufbringen einer mikroporösen Zwischenschicht zwischen PTL und Katalysatorschicht, die Veränderung der Mikrostruktur der Elektrode, die Erhöhung des Aspekt Verhältnisses der Katalysatorteilchen, sowie das Aufbringen des Katalysators auf ein Trägermaterial.^[77,78] Letzteres ist bei PEM-Brennstoffzellen bereits Stand der Technik, wobei der etablierte kommerzielle Katalysator Platin auf Kohlenstoff abgeschieden ist.^[79,80] Dieser Ansatz bietet mehrere Vorteile, darunter die Reduktion der Materialkosten und die Verringerung der Katalysatorschicht. Eine dünne Schicht reduziert die Massentransportwiderstände und erleichtert den Wechsel in der URFC zwischen Elektrolyse- und Brennstoffzellenbetrieb. Bei der URFC trägt eine dünne Katalysatorschicht dazu bei, die Entfernung von flüssigem Wasser aus der Schicht zu verbessern, ein für diese Technologie nach wie vor häufig auftretendes Problem.^[81]

Allgemein sollte ein geeignetes Trägermaterial eine stark bindende Wechselwirkung mit dem Katalysator eingehen können, um ein Auswaschen der Katalysatorteilchen während des Betriebs zu verhindern. Des Weiteren sind eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine große Oberfläche von entscheidender Bedeutung, um eine feine Verteilung der Katalysatorteilchen auf dem Trägermaterial zu gewährleisten. Die Bildung von Agglomeraten, bei denen die innenliegenden Katalysatorpartikel nicht zur Reaktion beitragen können, wird durch diesen Ansatz verhindert bzw. minimiert. In der Folge kann ein Trägermaterial mit den genannten Eigenschaften daher die relative elektrochemische Katalysatoroberfläche (engl. *Electrochemical Catalyst Surface Area*, ECSA) maximieren, wie dies beispielsweise bei Pt/C-Katalysatoren der Fall ist.^[82] Dies steigert zudem die Wirtschaftlichkeit des Gesamtsystems, da es teure CRMs einspart.

Neben diesen strukturellen und elektrischen Eigenschaften eines Trägermaterials spielen auch spezifische Katalysator-Trägermaterial-Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle für die Effektivität des Gesamtsystems. Ein wesentlicher Mechanismus in diesem Zusammenhang ist der sogenannte *Spillover*-Effekt, der den Transfer von Reaktanten oder Reaktionsprodukten zwischen dem Katalysator und dem Trägermaterial beschreibt. Ein Beispiel hierfür sind Ir-Nanopartikel, die auf einem Metalloxid geträgert sind. Unter den Bedingungen der OER findet ein dynamischer, reversibler Elektronentransfer von den Ir-Nanopartikeln zum Trägermaterial statt, wodurch dessen Oberfläche mit Elektronen angereichert wird. Dieser reversible Prozess kann zur Stabilität des Katalysators beitragen, indem sowohl die Rückübertragung von Elektronen als auch ein Sauerstoff-*Spillover* von den Ir-Nanopartikeln zum Trägermaterial die Korrosion der Ir-Partikel im sauren Medium verhindert.^[83] SAVELEVA et al. analysierte das Katalysatorsystem mit XPS und konnte nachweisen, dass bei einem nicht geträgerten Ir-Katalysator, Ir^{3+} an der Degradation des Katalysators beteiligt ist. Für das geträgerte System konnte hingegen kein Ir^{3+} nachgewiesen werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die beobachtete Stabilität auf eine Sauerstoffübertragung vom Ir zum Metalloxid-Träger zurückzuführen ist. Zu erklären ist dies mit der Bindungsenergie des Metalls, welche durch das angelegte Potenzial systematisch auf einen niedrigeren Wert sinkt und somit auf das Auffüllen der Sauerstofflücke durch den *Spillover*-Effekt deutet.^[84]

Ein weiterer Mechanismus, der zwischen einem Katalysator und seinem Trägermaterial ablaufen kann, ist der Mars-van-Krevelen-Mechanismus, der die Oxidationsreaktion von Übergangsmetalloxiden beschreibt. Hierbei werden Sauerstoffatome aus dem oxidischen Trägermaterial direkt in die Reaktion mit eingebunden und dabei die Reaktionskinetik insgesamt verbessert. Ein Sauerstoffatom des Oberflächengitters bildet dabei mit dem Reaktionspartner molekularen Sauerstoff. Dabei hinterlässt es eine Lücke an der Oberfläche des Trägers, die dann wiederum durch Sauerstoff aus der Umgebung gefüllt wird.^[85] Ein möglicher Nachweis für den Mars-van-Krevelen-Mechanismus kann beispielsweise durch die Durchführung von Isotopenexperimenten erfolgen.^[86] Der Mechanis-

mus findet beispielsweise in der alkalischen Elektrolyse statt, in welcher Kaliumhydroxid als Elektrolyt verwendet wird und Hydroxidionen ausgetauscht werden.^[87]

Die Wechselwirkungen speziell zwischen Metall/Metalloxid-Trägern (engl. *Metal/Metaloxide Support Interactions*, MMOSI) beziehen sich auf die rein elektrischen und strukturellen Wechselwirkungen, durch die der elektronische Zustand des Katalysators sowie des Trägermaterials gezielt beeinflusst wird.^[88,89] Ein Beispiel für diesen Effekt ist der Elektronentransfer an der Grenzfläche zwischen Ir und dem Metalloxid-Träger. Dieser elektronische Effekt wird durch eine Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen den oxidierten IrO_x-Nanopartikeln und dem Trägermaterial verursacht. Solche Wechselwirkungen werden in der heterogenen Gasphasenkatalyse häufig als "Metall-(Oxid)-Träger-Wechselwirkungen" beschrieben. Speziell im Kontext elektrochemisch oxidierter IrO_x-Nanopartikel wird dieses Phänomen jedoch als MMOSI bezeichnet.

Die Auswahl geeigneter Trägermaterialien für PEMEL weicht jedoch von der für PEM-Brennstoffzellen ab, da sich die jeweiligen Betriebsbedingungen stark unterscheiden. So stellt die Verwendung von Kohlenstoff im Falle des PEMEL keine geeignete Option dar. Dies ist auf das hohe anodische Potenzial von bis zu 2 V und die reaktive Sauerstoffatmosphäre in der OER-Halbzelle zurückzuführen. Letztere kann Korrosion verursachen, was wiederum die Degradation des Katalysators zur Folge haben kann. Dieser Vorgang kann zur Zerstörung der porösen Struktur führen und somit zu einem Ablösen und anschließenden Agglomerieren des Katalysators. Dies wiederum kann die Aktivität des Katalysators verringern.^[89]

Die Entwicklung stabiler und leistungsfähiger Trägermaterialien für den Einsatz in PEMEL ist daher ein entscheidender Schritt und wird in der aktuellen Forschung und Entwicklung fokussiert. Besonders vielversprechend erscheinen hierbei Materialien aus den Gruppen der Metalle Carbide und Metalloxide. Für die Carbide seien Tantalcarbid (TaC)^[90–92], Titancarbid (TiC)^[93,94], Wolframcarbid (WC)^[95] und Siliziumkarbid-Silizium (SiC-Si)^[96] exemplarisch genannt. Im Vergleich zu reinem Iridium weisen Ir/TiC-Katalysatoren eine höhere Stabilität auf.^[93] Allerdings startet eine Korrosion des TiC bei Potenzialen über 0,8 V (gegen SHE) wobei Ti⁴⁺, CO und CO₂ freigesetzt werden. Bei höheren Potenzialen passiviert das Material durch Bildung einer TiO₂-Schicht.^[97,98]

Metalle Carbide zeichnen sich zwar im Allgemeinen durch höhere elektrische Leitfähigkeit aus, verfügen jedoch meist über eine geringe spezifische Oberfläche von oft unter 10 m² g⁻¹. Metalloxide hingegen sind bekannt dafür, dass sie in einer oxidierenden Umgebung stabil sind und eine hydrophile Umgebung an der Dreiphasengrenze bieten.^[99] Die Dreiphasengrenze beschreibt den Bereich, in dem alle drei Aggregatzustände, fest, flüssig, gasförmig, unmittelbar aufeinandertreffen. Im Falle der Elektrolyse bzw. bei Brennstoffzellensystemen sind das die Katalysatorpartikel, der wasser-gequollene ionenleitende Elektrolyt (Binder und Protonenleitende Membran) und die gasförmigen

Reaktanten.^[100] Metalloxide weisen im Allgemeinen eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf.^[101–103] Dieser Aspekt stellt jedoch keinen signifikanten Nachteil dar, sofern eine ausreichende Katalysatorladung auf dem Trägermaterial vorhanden ist. So betrachtet REGMI et al. Titanoxid (TiO_2) als Support für den OER Katalysator mit einer Pt-Schicht zwischen TiO_2 und Iridium, um die Leitfähigkeit zu verbessern.^[104] Dieses Vorgehen ist jedoch kostspielig und wenig nachhaltig, da die Zwischenschicht aus Platin zusätzlichen Edelmetalleinsatz erfordert, der möglichst reduziert werden sollte, um Materialkosten und Ressourcenverbrauch zu minimieren.

Um die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern, werden in verschiedenen Forschungsstudien Titan-Suboxide mit der allgemeinen Formel $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 10$), bekannt als Magneli-Phase,^[105,106] als vielversprechende Ansätze verwendet. Ein Beispiel ist das kommerziell erhältliche Titansuboxid Ebonex™ (hauptsächlich Ti_4O_7), mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 43 S cm^{-1} .^[105] Bei anhaltenden hohen anodischen Potenzialen entsteht jedoch eine nichtleitende TiO_2 -Schicht, was die Verwendung von Ti_4O_7 als Trägermaterial in der PEMEL begrenzt. Im Bereich der Metalloxide kann durch das Einbringen von Fremdatomen, sogenannten Dotierelementen, wie beispielsweise Übergangsmetallen, eine gezielte Modifikation des Kristallgitters erreicht werden, die zur Bildung von n- oder p-Halbleitern führt. Die Dotierung des Materials erfolgt durch die Einbringung von Atomen mit einer von der Matrix abweichenden Anzahl an Valenzelektronen. Elemente, die über ein Valenzelektron weniger als die Matrix verfügen, resultieren in einer p-Dotierung, während Elemente, die über ein Valenzelektron mehr als die Matrix aufweisen, zu einer n-Dotierung führen. Sie werden auch als Elektronendonator bezeichnet. Der Mechanismus, der diese n-Dotierung verursacht, lässt sich durch die Bildung von Bindungen zwischen den Matrixatomen und den zusätzlichen Elektronen erklären. Dabei bleibt das eine überschüssige Elektron frei beweglich und fungiert als Ladungsträger. Das ungebundene Elektron benötigt erheblich weniger Energie, um vom Valenzband in das Leitungsband überzugehen, als die fest gebundenen Elektronen, die die Eigenleitfähigkeit des Matrixmaterials verursachen.

Für das Zinnoxid (SnO_2) gehören Indium dotiertes Zinnoxid (ITO), Antimon dotiertes Zinnoxid (ATO) und Fluor dotiertes Zinnoxid (FTO) zu den vielversprechenden dotierten Varianten.^[52,74,88,107–110] Unter diesen zeichnet sich ATO durch die im Vergleich zu ITO geringeren Materialkosten sowie durch sicherere, einfacher handhabbare Präkursormaterialien im Gegensatz zu FTO aus. Zudem weist ATO im Vergleich zu ITO und FTO eine größere spezifische Oberfläche sowie eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf. Letzteres ist auf seine n-leitenden Eigenschaft zurückzuführen, die durch die Dotierung mit Antimon (Sb; das 5 Valenzelektronen aufweist) entsteht. Hierdurch lässt sich die Bandlücke des SnO_2 durch Dotierung mit Antimon von etwa 3,6 eV für reines SnO_2 auf einen Bereich zwischen 3,1 eV und 3,9 eV bei 300 K verschieben, wobei der genaue Wert vom Antimonanteil abhängt.^[111] Die Bandlücke ist somit gezielt einstellbar. Darüber hinaus ist bekannt, dass eine starke MMOSI zwischen Ir und ATO dem Katalysator langfristige Stabilität verleiht.^[88,112] Diese

Eigenschaften machen ATO zu einem der vielversprechendsten Kandidaten für die nächste Generation Trägermaterialien in der PEMEL. Allerdings gehört Antimon seit 2020 zu den von der Europäischen Union festgelegten kritischen Rohstoffen. Jedoch ist das Versorgungsrisiko in den letzten Jahren im Vergleich zum Iridium signifikant gesunken.^[17]

Die überwiegende Anzahl der Forschungsprojekte im Bereich ATO fokussiert sich auf dünne Schichten, sogenannte *thin films*, unabhängig davon, ob diese aus Nanopartikeln oder direkt den Präkursormaterialien hergestellt werden. ATO weist im gesamten Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Lichts eine Transparenz auf, während es das Infrarotlicht reflektiert. Daher findet ATO meist Anwendung in der Photoelektrochemie zum Beispiel in Solarzellen.^[113]

3.5 Elektrodenherstellung

Die Aktivität eines Katalysatorsystems hinsichtlich der OER oder der ORR lässt sich mit verschiedenen Methoden analysieren. Für eine erste Einschätzung der katalytischen Performance und das Screening verschiedener Materialien dient häufig ein Dreielektroden-Aufbau in Form der rotierenden Scheibenelektrode (RDE). Diese Methode ermöglicht eine schnelle Untersuchung elektrochemischer Eigenschaften unter kontrollierten Bedingungen. Allerdings bildet eine Messung in der RDE-Zelle die komplexen Betriebsbedingungen in einer Elektrolysezelle oder Brennstoffzelle nicht vollständig ab. In realen Systemen spielen zusätzlich Massentransportprozesse eine entscheidende Rolle, die maßgeblich durch die Struktur der Elektrode sowie die Zusammensetzung der Katalysatorfarbe beeinflusst werden.^[78] Dabei spielt die Dreiphasengrenze eine wichtige Rolle für die elektrochemische Aktivität des Systems. Eine unzureichend ausgebildete Dreiphasengrenze kann zu erhöhten Transportwiderständen und einer verminderten Reaktionsrate führen. Die Gestaltung der Katalysatorschicht, insbesondere die Verteilung des Ionomers und der Porosität der Elektrode, beeinflusst maßgeblich die Ausbildung einer optimalen Dreiphasengrenze und damit die Leistungsfähigkeit der Elektrode.^[78]

Grundsätzlich existieren unterschiedliche Ansätze zur Elektrodenherstellung. Die Methode der Katalysator-beschichteten Substrate (engl. *Catalyst Coated Substrate*, CCS) stellt das konventionelle Verfahren zur Herstellung von MEA dar.^[114] Dabei erfolgt der Auftrag der Katalysatorfarbe auf ein Trägermaterial, beispielsweise eine GDL. Die so entstandene Gasdiffusionselektrode (GDE) wird anschließend gemeinsam mit der Membran heißgepresst, um die MEAs zu formen. Dieses Verfahren erlaubt eine separate Herstellung der Elektroden und der Membran, was eine effiziente Produktion in großen Stückzahlen ermöglicht. Allerdings weist die CCS-Technologie einige Nachteile auf. Ein Teil des Katalysators kann in den Poren des Trägermaterials verbleiben und steht somit nicht für die katalytische Reaktion zur Verfügung, wodurch die effektiv aktive Oberfläche reduziert wird. Darüber hinaus führen zusätzliche Grenzflächen zwischen Katalysatorschicht und Membran zu erhöhten

Übergangswiderständen, die die Gesamtleistung des Systems beeinträchtigen. Ein weiteres Problem ergibt sich aus der zunehmenden Reduzierung der Membrandicke zur Steigerung der Wasserstoffproduktionsrate.^[115] Da bei CCS keine schützende Katalysatorschicht direkt auf der Membran aufliegt, besteht ein erhöhtes Risiko mechanischer Beschädigungen, insbesondere durch Metallfaserstrukturen der GDL, die zur Perforation der Membran führen können.

Eine alternative Methode ist die Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen (engl. *Catalyst-Coated Membrane*, CCM). Diese Methode zur MEA-Fertigung wurde erstmals 1993 in den USA von WILSON entwickelt.^[116] Mit der Weiterentwicklung der Technologie prägten HOHENTHANNER et al. im Jahr 2002 den Begriff „*Catalyst-Coated Membrane*“ im Zusammenhang mit ihrem Patent, das 2004 veröffentlicht wurde.^[117] Hierbei wird die Katalysatorschicht direkt auf die Membran aufgebracht, wodurch eine enge Kopplung zwischen Katalysator und Protonenaustauschmembran erreicht wird. Dies kann nicht nur die Leistungsfähigkeit der MEA verbessern, sondern auch den ohmschen Widerstand reduzieren. Darüber hinaus ermöglicht diese Technologie die Erreichung wesentlich geringerer Katalysatorbeladungen und trägt somit zur Realisierung von Markttauglichkeit durch niedrigere Produktionskosten bei. Das CCM Fertigungsverfahren kann prinzipiell über zwei Ansätze realisiert werden, dem direkten und dem indirekten Ansatz. Beim direkten Verfahren erfolgt das Auftragen der Elektrodenschichten unmittelbar auf die Membran. Beim indirekten Ansatz werden dagegen die Elektroden zunächst auf eine Träger- oder Decalfolie aufgebracht und anschließend auf die Membran via Heißverpressen übertragen. Dieser als Decal-Prozess bekannte Herstellungsweg bietet den Vorteil einer präziseren Kontrolle der Katalysatorschicht und ermöglicht eine verbesserte Reproduzierbarkeit bei der Fertigung.

In der Wissenschaft werden gegenwärtig neben den drei klassischen Ansätzen (CCS und den zwei CCM-Varianten) weitere Konzepte untersucht. So ist die Entwicklung ultradünner Elektrodenschichten, die durch physikalische, chemische oder elektrochemische Prozesse hergestellt werden, aufgrund ihrer Potentiale zur Reduktion der seltenen Edelmetallkatalysatoren, attraktiv.^[118] Insbesondere nanostrukturierte Dünnschichten (engl. *Nano Structured Thin Films*, NSTF) erfahren gegenwärtig eine signifikant erhöhte Relevanz, vorwiegend im Kontext der Brennstoffzellenanwendung. Hierbei werden metallische Katalysatorschichten auf fein strukturierten kristallinen 'Whiskern' an der Oberfläche aufgebracht.^[119–121] Aufgrund der sehr geringen Schichtdicken kann in vielen Fällen auf den Einsatz von protonenleitenden Ionomeren in der Katalysatorschicht verzichtet werden. Der Protonentransport erfolgt stattdessen überwiegend durch direkten Kontakt zwischen der Katalysatorschicht und der darunterliegenden protonenleitenden Membran. Diese enge physikalische Kopplung führt zu optimierten Stofftransportprozessen und einer gesteigerten Effizienz der elektrochemischen Reaktionen. Darüber hinaus gewinnen kontinuierliche Fertigungsprozesse zunehmend an Bedeutung, da sie eine bessere Skalierbarkeit, geringere Herstellungskosten und somit eine erhöhte Relevanz für industrielle Anwendungen bieten.

Ein weiterer entscheidender Faktor bei der Elektrodenfertigung ist das Verfahren zur Aufbringung der Katalysatorschicht, da dieses die Mikrostruktur der Elektrode bestimmt und damit die Leistung des Elektrolyseurs oder der Brennstoffzelle maßgeblich beeinflusst.^[78] Für die Herstellung von CCMs, welche in dieser Arbeit für die optimierten Katalysatorsysteme ausschließlich betrachtet werden, kommen verschiedene Techniken zur Anwendung. Die flüssige Tinte kann dabei mittels Sprühverfahren, Sieb- und Tintenstrahldruck, Rakeln, Schlitzdüsen oder Gravurwalzen, wie der Mayer-Rod-Walze, aufgetragen werden.^[122–124] Die Wahl der Methode beeinflusst nicht nur die Morphologie der Katalysatorschicht, sondern auch deren Haftung, Homogenität und die resultierende elektrochemische Performance der MEA. Zudem unterscheiden sich die Verfahren hinsichtlich Präzision, Skalierbarkeit und industrieller Umsetzbarkeit.

Beim Sprühverfahren wird die Katalysatortinte mithilfe einer Sprühpistole oder eines automatisierten Sprühsystems auf das Substrat oder direkt auf die Membran aufgebracht. Dieses Verfahren folgt einem mehrstufigen Schichtaufbau, bei dem einzelne Lagen der Katalysatorschicht nacheinander aufgetragen, getrocknet und erneut beschichtet werden, bis die gewünschte Elektrodendicke erreicht ist.^[125] Während dieses Verfahren eine flexible Anpassung der Schichtdicke und Mikrostruktur ermöglicht, stellt die automatisierte Variante hohe Anforderungen an die physikochemischen Eigenschaften der Katalysatortinte. Da der Sprühprozess über längere Zeiträume durchgeführt wird, muss die Tinte im Vorratsbehälter stabil bleiben und die Katalysatorpartikel dürfen sich nicht absetzen, um eine gleichmäßige Beschichtung sicherzustellen. Beim Handsprühen hingegen kann die Tinte außerhalb des Systems, beispielsweise in einem Ultraschallbad, gelagert und nur in kleinen Mengen in den Vorratsbehälter der Sprühpistole überführt werden. Dadurch wird eine konstante Qualität der Tinte gewährleistet und Ablagerungen im Sprühsystem werden vermieden. Allerdings kann beim Handsprühen durch den Faktor Mensch eine zusätzliche Varianz in der Qualität entstehen. Ein allgemeines Problem des Sprühverfahrens bei direktem Sprühen auf die Membran, sind Quell-Phänomene. Dies wird durch die Aufnahme (Absorption) bestimmter Lösungsmittel der Katalysatortinte durch die Membrane verursacht, was die Stabilität und die Qualität der aufgetragenen Schicht beeinträchtigen kann. Als Maßnahme kann eine beheizte Vakuumplatte eingesetzt werden, um die Nafion™ Membran zu fixieren und Lösemittel schneller zu entfernen. Beide Sprühverfahren, das manuelle und das automatisierte, sind jedoch schwer zu standardisieren und daher hauptsächlich für den Labormaßstab geeignet, um neue Katalysatorsysteme zu testen.

Druckverfahren wie der Siebdruck oder der Tintenstrahldruck erlauben eine gezielte Applikation der Tinte in definierten Mustern und bieten eine präzise Kontrolle der Schichtdicke. Ihre Anwendung wird jedoch durch die rheologischen Eigenschaften der Tinte, wie Viskosität und Oberflächenspannung, sowie durch die Partikelgröße begrenzt.^[114] Je nach Skalierung und Ausführung der Drucksysteme eignen sich diese Verfahren auch für den industriellen Einsatz.

Die Rolle-zu-Rolle-Beschichtung stellt eine industrielle Methode dar, bei der eine kontinuierliche Membranbahn mit Katalysatortinte beschichtet und anschließend getrocknet wird. Dieses Verfahren zeichnet sich durch hohe Effizienz und Skalierbarkeit aus. Für den Rolle-zu-Rolle-Prozesses kommen verschiedene Filmbeschichtungsmethoden in Frage, darunter das Rakelverfahren, Mayer-Rod und die Schlitzdüsenbeschichtung.^[126] Besonders das kontinuierliche Rakelverfahren hat sich gegenüber gängigen Sprühbeschichtungsverfahren durchgesetzt, da es eine präzisere Kontrolle der Elektrodenstärke, eine höhere Gleichmäßigkeit sowie eine verbesserte Elektrodenqualität ermöglicht.^[114] Zudem bieten Rakelverfahren eine höhere Materialeffizienz und eine bessere Skalierbarkeit, was sie besonders attraktiv für industrielle Anwendungen macht. Die Mayer-Rod-Technik, die funktional dem Rakelverfahren ähnelt, nutzt eine mit feinen Rillen versehene Auftragswalze. Die Tiefe und der Abstand dieser Rillen bestimmen die Dicke des Nassfilms, während die strukturierte Oberfläche eine gleichmäßige Verteilung der Tinte über das Substrat unterstützt.^[127]

Wird die Katalysatorschicht zunächst auf eine Trägerfolie aufgebracht und anschließend durch thermische oder mechanische Übertragung auf die Membran oder eine GDE transferiert, nennt man dies Decal-Transfer.^[128] Aus produktionstechnischer Sicht ist jedoch eine Direktbeschichtung vorteilhaft, da sie die Anzahl der Verarbeitungsschritte reduziert und somit potenziell die Gesamtproduktionskosten senkt.

Während das Handsprühen und der Siebdruck insbesondere in der Forschung und Entwicklung genutzt werden, haben sich die Rolle-zu-Rolle-Beschichtung und der Decal-Transfer als industriell umsetzbare Methoden aktuell etabliert. Sie ermöglichen eine gleichmäßige Struktur der Katalysatorschicht bei hoher Produktionsrate und werden daher bevorzugt für die großtechnische Herstellung von CCMs eingesetzt. Die Wahl des geeigneten Verfahrens hängt dabei nicht nur von den spezifischen Anforderungen an die Elektrodenstruktur und der verfügbaren Katalysatormenge ab, sondern auch von den angestrebten Produktionskapazitäten und der erforderlichen Produktqualität.

Ein weiterer entscheidender Faktor für die Leistungsfähigkeit der hergestellten Elektrode ist die Zusammensetzung der Katalysatortinte. Sie bestimmt maßgeblich die Morphologie der Katalysatorschicht und beeinflusst sowohl die elektrochemischen Eigenschaften als auch die mechanische Stabilität der CCM. Insbesondere das eingesetzte Ionomer, für PEM-Systeme meist Nafion™, übernimmt dabei eine Doppelfunktion: Es fungiert einerseits als Bindemittel zur Fixierung der Katalysatorpartikel und andererseits als protonenleitende Phase innerhalb der Elektrode. Hierzu wird eine Polymerdispersion verwendet, die das Nafion™ in seiner chemisch stabilisierten flüssigen Form zur leichteren Verarbeitung enthält. Über den resultierenden Ionomer-Film entsteht eine effektive Verbindung zwischen den Reaktionszentren und der Membran, wodurch die Protonenleitfähigkeit erhöht und die gesamte MEA-Performance verbessert werden kann. Die Menge und Verteilung des Ionomers wirken sich direkt auf die Ausbildung der Dreiphasengrenze aus. Ist der

Nafion™-Anteil zu niedrig, leidet die Protonenleitfähigkeit und die Haftung der Katalysatorschicht an der Membran ist unzureichend. Ist er hingegen zu hoch, werden aktive Zentren des Katalysators blockiert, die Gasdurchlässigkeit verringert und der Stofftransport behindert. Darüber hinaus beeinflusst auch die Wahl des Lösungsmittels, üblicherweise ein Gemisch aus Wasser und Isopropanol, die Mikrostruktur der Schicht. Je nach Isopropanol-Anteil ändern sich beispielsweise die Morphologie und Aggregation der Ionomerpartikelchen, was wiederum Auswirkungen auf die homogene Verteilung des Katalysators, die Schichtporosität und letztlich die elektrochemische Aktivität hat. Zudem wirkt sich das Lösungsmittel selbst auf die Eigenschaften der Nafion™-Membran aus. Verschiedene Alkohole und Wasser beeinflussen die Oberflächentopographie unterschiedlich, was auf die Wechselwirkung mit den hydrophilen und hydrophoben Domänen der Membranstruktur zurückzuführen ist. Beispielsweise können Alkohole nicht nur Wasser verdrängen, sondern auch mit den perfluorierten Vinyletherketten des Nafions™ interagieren. Solche Wechselwirkungen wirken sich auch auf die Protonenleitfähigkeit aus, die in niederen polaren Alkoholen abnimmt und eng mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels korreliert.^[129] Bleiben nach der Herstellung Lösungsmittelreste in der Membran zurück, kann dies folglich die elektrochemische Performance der Zelle beeinträchtigen.

Die sorgfältige Abstimmung aller Tintenbestandteile, insbesondere von Ionomeranteil, Lösungsmittelzusammensetzung und Katalysatormenge, ist daher entscheidend, um eine homogene, stabile Tinte zu erhalten und eine leistungsstarke sowie langlebige CCM herzustellen.

4 Methoden

4.1 Trägermaterialsynthesen

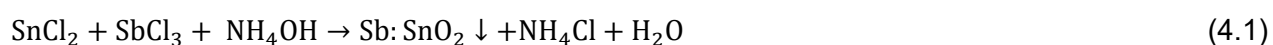
Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus der Literaturrecherche sowie der typischerweise gewünschten Materialstabilität bzw. Korrosionsbeständigkeit für den Einsatz in einem PEMEL System konzentrierte sich die Auswahl der Materialien auf die Werkstoffgruppe der Metalloxide. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine detaillierte Betrachtung von ATO, Ti-Suboxiden und Nb-dotierten TiO_x vorgenommen, deren Synthesen im nachfolgenden Abschnitt beschrieben sind.

4.1.1 Antimon dotiertes Zinnoxid

ATO wird durch zwei unterschiedliche Sol-Gel-Syntheseverfahren, Synthese 1 und 2, hergestellt und hinsichtlich der Dotierung, Temperaturführung und Trocknung optimiert.

4.1.1.1 Antimon dotiertes Zinnoxid - Synthese 1

Die Synthese des ATO erfolgt mittels einer Sol-Gel-Route in einem offenen Batch-Verfahren, modifiziert nach BALASUBRAMANIAN et al.^[130] Hierzu wird die Sb-Dotierungsmenge in den Verhältnissen Sb:Sn 3/97, 5/95, 7/93 variiert. Zunächst werden die stöchiometrisch benötigten Mengen von Zinn(II)-chlorid (SnCl_2 ; wasserfrei, 99 %, Alfa Aesar) und Antimon(III)-chlorid (SbCl_3 ; 99+ %, Alfa Aesar) in absolutem Ethanol (99,9 % Synthesequalität, Chemsolute) gelöst. Anschließend wird die Mischung auf eine Temperatur von 70 °C erhitzt und parallel gerührt. Danach erfolgt die langsame, tropfenweise Zugabe von 1 M Ammoniumhydroxid (NH_4OH ; 25 %, Carl Roth GmbH +Co. KG), wobei der pH-Wert kontinuierlich kontrolliert und in einen Bereich von 10 bis 11 gebracht werden soll. Nach der Fällung wird das so entstandene Gel über Nacht stehen gelassen. Am Folgetag wird das Gel zentrifugiert und mit Ethanol gewaschen bis der pH-Wert des Waschwassers 5 erreicht hat. Abschließend wird das Material bei 75 °C über Nacht in einem Umluftofen getrocknet, 5 min gemörsert und bei 600 °C für 4 h getempert. Die Umsetzung der eingesetzten Reagenzien erfolgt dabei gemäß folgender Reaktionsgleichung:



4.1.1.2 Antimon dotiertes Zinnoxid - Synthese 2

Für die zweite Syntheseroute wird die Synthese nach ZHANG et al.^[131] modifiziert um ATO in den unterschiedlichen molaren Verhältnissen Sb:Sn 3/97, 5/95, 7/93, 10/90 und 15/85 zu synthetisieren. Hierzu wird in einem 1 L Rundkolben 10 g Zinn(IV)-chlorid (SnCl_4 , wasserfrei, 98 %, Alfa Aesar) zu 10 mL Ethanol absolut (99,9 % Synthesequalität, Chemsolute) gegeben. Um das SnCl_4 vollständig aus dem Abwäge-Gläschen zu entnehmen, werden weitere 10 mL Ethanol absolut zum Auswaschen verwendet und dem Reaktor hinzugefügt. Die Lösung wird anschließend 2 h bei 70 °C unter Rückfluss gerührt. Eine entsprechende Menge SbCl_3 (99+%, Alfa Aesar) wird der Lösung zugegeben und unter Rühren unter Rückfluss gehalten. Nach 4 h Rühren wird die Lösung durch tropfenweise Zugabe von 1 M Ammoniaklösung (25 %, Carl Roth GmbH + Co. KG) gefällt, bis ein pH-Wert von 10 erreicht ist. Während der Zugabe der Ammoniaklösung wird die Lösung kräftig gerührt. Die erhaltene Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Überschüssiges Lösemittel wird vorsichtig mit einer Pipette entfernt und das feuchte weiß-gelbe Pulver wird zentrifugiert (4000 U min^{-1} , 5 min) und mit industriellem Ethanol gewaschen, bis der pH-Wert des Waschethanols von 5 erreicht ist. Das Pulver wird entweder in einem Umluftofen bei 75 °C durch Gefriertrocknung oder durch überkritische Trocknung in CO_2 getrocknet. Die entstandenen braunen Kristalle werden 5 min lang gemörsert und liefern ein gelbes Pulver, das 4 h bei verschiedenen Temperaturen (400, 500, 550, 600, 700 °C) an Luft kalziniert wird. Das komplette Syntheschema ist in Abbildung 6 dargestellt.

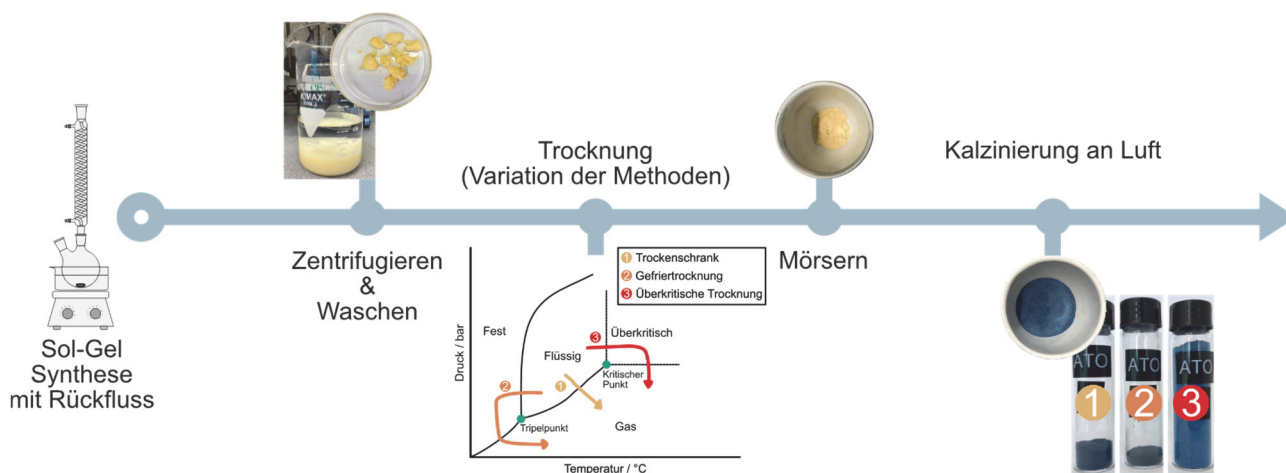


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Sol-Gel-Synthesevorschrift für die Gewinnung von ATO.

Die bei der Synthese ablaufenden Reaktionsschritte sind in den folgenden Gleichungen dargestellt.

Alkoholyse von Zinn(IV)-chlorid



Hydrolyse



Nebenreaktion zur Neutralisation der Salzsäure



Fällung von Metallhydroxiden



Bildung des dotierten Zinnoxids



Wenn SnCl_4 in Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) gelöst wird, läuft eine Alkoholyse ab, bei der Ethanol mit SnCl_4 reagiert und Zinn(IV)-ethoxid (Sn(OEt)_4) und Salzsäure (HCl) entstehen können.^[88] Anschließend wird das Ethoxid durch die Zugabe der wässrigen Ammoniaklösung zunächst weiter hydrolysiert und anschließend gefällt. Ein gleicher Mechanismus gilt für das Dotierungsmittel SbCl_3 . Während oder nach der Fällung kann Sb^{3+} zu Teilen in das SnO_2 Gitter eingebaut und oxidiert werden. Die Antimon-Ionen (meist Sb^{5+}) ersetzen Zinn-Ionen im SnO_2 Gitter, was wie im vorangegangenen Kapitel 3 (Theoretische Grundlagen) beschrieben, zu Veränderungen der elektrischen Eigenschaften des Materials führt.

4.1.1.3 Scale-up

Um die Synthese auf einen 100 g Maßstab zu skalieren, wird sie in einen Batch-Reaktor übertragen. Es handelt sich dabei um einen 6 L-Doppelmantel-Glasreaktor, ausgestattet mit einem KPG-Rührwerk, einer Rührwelle mit Propeller- und Ankerrührblatt, einem Rückflusskühler sowie einem Thermostaten zur Temperierung des Mantels. Der Aufbau des Glasreaktors ist im Detail in Abbildung 7 zu sehen. Für die Durchführung der Synthese werden zunächst 200 mL Ethanol absolut in den

Reaktor vorgelegt. Anschließend wird der KPG-Rührer auf 100 min^{-1} eingestellt, der Rückflusskühler in Betrieb genommen und der Thermostat für die Mantelbeheizung auf $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hochgeheizt. $170,05 \text{ g}$ SnCl_4 werden in einer Glovebox in einen Tropftrichter eingewogen und tropfenweise, dem im Reaktor vorgelegten Ethanol zugegeben, um Verdunstungsverluste zu vermeiden. Der leere Tropftrichter wird mit 100 mL Ethanol gespült und die Spüllösung ebenfalls dem Reaktor zugeführt. Nach 2 h Reaktionszeit wird die entsprechende molare Menge SbCl_3 in einer Gabe in den Reaktor gegeben und das Probengläschen ebenfalls noch mit 40 mL Ethanol ausgespült und diese Lösung dem Reaktor zugeführt. Nach weiteren 4 h Reaktionszeit werden 4800 mL einer 1 M Ammoniaklösung über einen Tropftrichter hinzugefügt, bis ein pH-Wert von 10 erreicht ist. Anschließend wird die Dispersion in große Bechergläser umgefüllt und über Nacht zur Sedimentation stehen gelassen. Die Flüssigkeit über dem Pulver wird abgezogen und das Pulver zum Waschen in 250 mL Zentrifugenröhrchen übertragen. Die Pulver werden wie zuvor mit dem kleineren Ansatz mit industriellem Ethanol gewaschen. Die Zentrifugation erfolgte auf einer Hermle Z 36 HK Tischzentrifuge bei 1200 min^{-1} und 10 min . Dies wird wiederholt, bis ein pH-Wert von 5 erreicht ist. Anschließend wird das Pulver bei $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet, für 5 min gemörst und bei $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 4 h an Luft kalziniert.

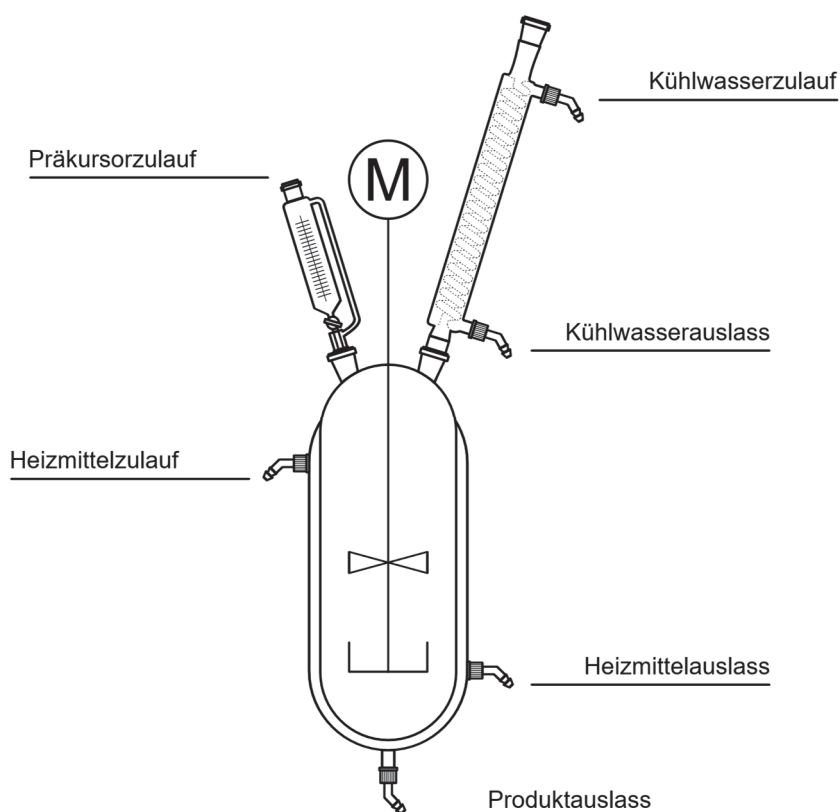


Abbildung 7: Aufbau des 6 L Scale-up Reaktors für die Sol-Gel-Synthese von ATO mit bis zu 100 g Ausbeute.

4.1.2 Titan-Suboxide

Die Synthese des Titan-Suboxids erfolgt über eine hydrothermale Methode. Zunächst wird deionisiertes Wasser (DI-H₂O) in eine 250 mL Teflon-Flasche gegeben, die anschließend auf einer Rührplatte in ein Eisbad gestellt wird, um die exotherme Reaktion des Präkursors zu kontrollieren. Unter kontinuierlichem Rühren wird der flüssige Präkursor TiCl₄ vorsichtig mit einer Pipette in das DI-H₂O getropft. Dabei wird eine 0,2 mol TiCl₄ pro Liter Suspension angesetzt. Nach weiteren 5 min Rühren wird die Suspension verschlossen und bei 100 °C für 24 h (TSO24) oder 48 h (TSO48) in einen Ofen gestellt. Nach Ende der Reaktionszeit wird die Flasche dem Ofen entnommen und zum Abkühlen stehen gelassen. Der Ansatz wird dann mit einer 5 M NH₄OH auf einen pH-Wert von 7 eingestellt und anschließend mit der VWR Compact Star CS4 zentrifugiert (5000 rpm für 8 min). Das abgeschiedene weiße Pulver wird zweimal mit DI-H₂O (30 mL) und einmal mit Ethanol (30 mL) gewaschen. Das nasse Pulver wird anschließend bei 90 °C für 48 h im Ofen getrocknet und danach 5 min gemörsert. Zur Kalzinierung wird das Pulver in einem Rohrofen bei einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ auf 800 °C erhitzt, wobei Argon als Inertgas durch das Ofenrohr geleitet wird. Sobald die End-Temperatur erreicht ist, wird das Argon durch Formiergas (5 % H₂ in N₂) mit einer Durchflussrate von 6 L min⁻¹ ersetzt, und die Temperatur wird mit 3,3 °C min⁻¹ auf 1050 °C erhöht. Nach einer Haltezeit von 4 h wird die Heizung abgeschaltet und bei Temperaturen unter 800 °C die Argonatmosphäre wiederhergestellt. Das erhaltene dunkelblaue Titan-Suboxid Pulver wird zuletzt erneut 5 min gemörsert.

4.1.3 Niob dotierte Titanoxide

Analog zu den Titan-Suboxiden wird das Niob dotierte Titanoxid über einen hydrothermalen Syntheseweg hergestellt. Hierfür wird eine Teflon Flasche in ein Eisbad gestellt, und der Präkursor NbCl₅ in der Flasche vorgelegt. Unter kontinuierlichem Rühren wird Ethanol hinzugefügt, bis sich das NbCl₅ vollständig löst. Anschließend wird der Präkursor TiCl₄ tropfenweise zur NbCl₅-Lösung gegeben. Danach wird DI-H₂O langsam hinzugefügt, bis ein volumetrisches Verhältnis von Wasser zu Ethanol von 1:1 erreicht ist, wodurch eine klare Lösung mit einer Präkursor-Konzentration von 1,0 mol L⁻¹ entsteht. Nach 5 min Rühren wird die Flasche verschlossen und die Lösung bei 100 °C für 24 h in einen Ofen gestellt. Nach Abschluss der Reaktionszeit wird die Flasche aus dem Ofen genommen und abgekühlt. Der pH-Wert wird mittels einer 5 M NH₄OH Lösung auf 6-7 eingestellt. Im Anschluss erfolgt ein Waschschrift, bei dem das entstandene Pulver zunächst zweimal mit DI-H₂O (25 mL) und dann einmal mit Ethanol (25 mL) gespült wird. Das feuchte Pulver wird bei 90 °C für 48 h getrocknet und anschließend 5 min gemörsert.

Für die Kalzinierung wird das Pulver in einem Rohrofen unter kontrollierter Atmosphäre erhitzt. Zunächst erfolgt die Aufheizung auf 800 °C mit einer Rate von 10 °C min⁻¹, wobei der Ofen kontinuierlich mit Argon gespült wird. Nach Erreichen dieser Temperatur wird das Argon durch

Formiergas ersetzt, welches mit einer Flussrate von 6 L min^{-1} zugeführt wird, während die Temperatur mit $3,3 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ auf die Kalzinierungstemperatur von $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht wird. Nach einer Haltezeit von 4 h wird die Heizung abgeschaltet. Sobald der Ofen unter $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt ist, wird erneut auf Argon umgestellt. Das resultierende Niob dotierte Titanoxid (NTO) Pulver wird abschließend erneut 5 min gemahlen, um die gewünschte Partikelhomogenität zu gewährleisten.

4.2 Katalysatorsynthesen

Auf den synthetisierten Trägermaterialien werden die Katalysatoren IrO_2 und Pt für die jeweilige Reaktion der Sauerstoffseite in der Elektrolyse bzw. Brennstoffzelle abgeschieden, um sie anschließend elektrochemisch charakterisieren zu können.

4.2.1 Iridiumoxid

Die Synthese zur IrO_2 -Abscheidung ist angelehnt an die hydrothermale Synthese, wie sie von MASSUÉ et al. beschrieben wird.^[132] Zunächst werden 468,97 mg des jeweiligen Trägermaterials in einen Polytetrafluorethylen (PTFE)-Liner abgewogen. Dann werden unter Rühren nacheinander DI- H_2O , der Ir-Präkursor $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99,9 % Trace Metal Basis, SigmaAldrich) und 8,539 mL einer 1 M KOH Lösung hinzugegeben und 30 min abgedeckt gerührt. Der PTFE-Liner wird danach in den Autoklaven mit Heizmantel eingebaut und die schwarz-dunkle Lösung wird für 2,5 h bei $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ getempert. Nach der Synthese wird der Heizmantel entfernt und der Autoklav 2 h zum Abkühlen stehen gelassen. Das Katalysatorpulver wird dann so lange mit DI- H_2O in der Zentrifuge gewaschen (6500 rpm, 10 min) bis die Leitfähigkeit $<0,05 \text{ mS cm}^{-1}$ beträgt. Anschließend wird das feuchte Pulver im Ofen bei $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 12 h getrocknet.

4.2.2 Platin

Zur Herstellung des ORR-Katalysators wird eine einstufige Ethylenglykol-Synthese mit und ohne Trägermaterial durchgeführt. Dazu wird das Trägermaterial in Ethylenglykol (99,5 % zur Analyse, Chemsolute) dispergiert und die Dispersion mit Argon gespült. Anschließend wird der Pt-Präkursor $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (ACS reagent, $\geq 37,50 \text{ } \%$ Pt basis, SigmaAldrich) zugegeben und mit 1 M NaOH-Lösung gemischt, bis ein pH-Wert von 12 erreicht wird. Die Dispersion wird unter ständigem Rühren in einem Ölbad bei $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argonatmosphäre für 2 h refluxiert. Danach wird die Heizung abgeschaltet und die Dispersion passiv abgekühlt. Bei einer Temperatur von unter $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wird der Lösung unter Rühren 1 M HCl (SigmaAldrich) zugesetzt, bis ein pH-Wert von 3 erreicht wird. Anschließend wird die Dispersion filtriert, gewaschen und bei $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuumtrockenschrank (Heraeus VT 6025) getrocknet. In einem letzten Schritt werden die Materialien 1 h lang bei $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Luft-Atmosphäre kalzinieren, um die Oxide zu regenerieren.

4.3 Physikalische Charakterisierungen

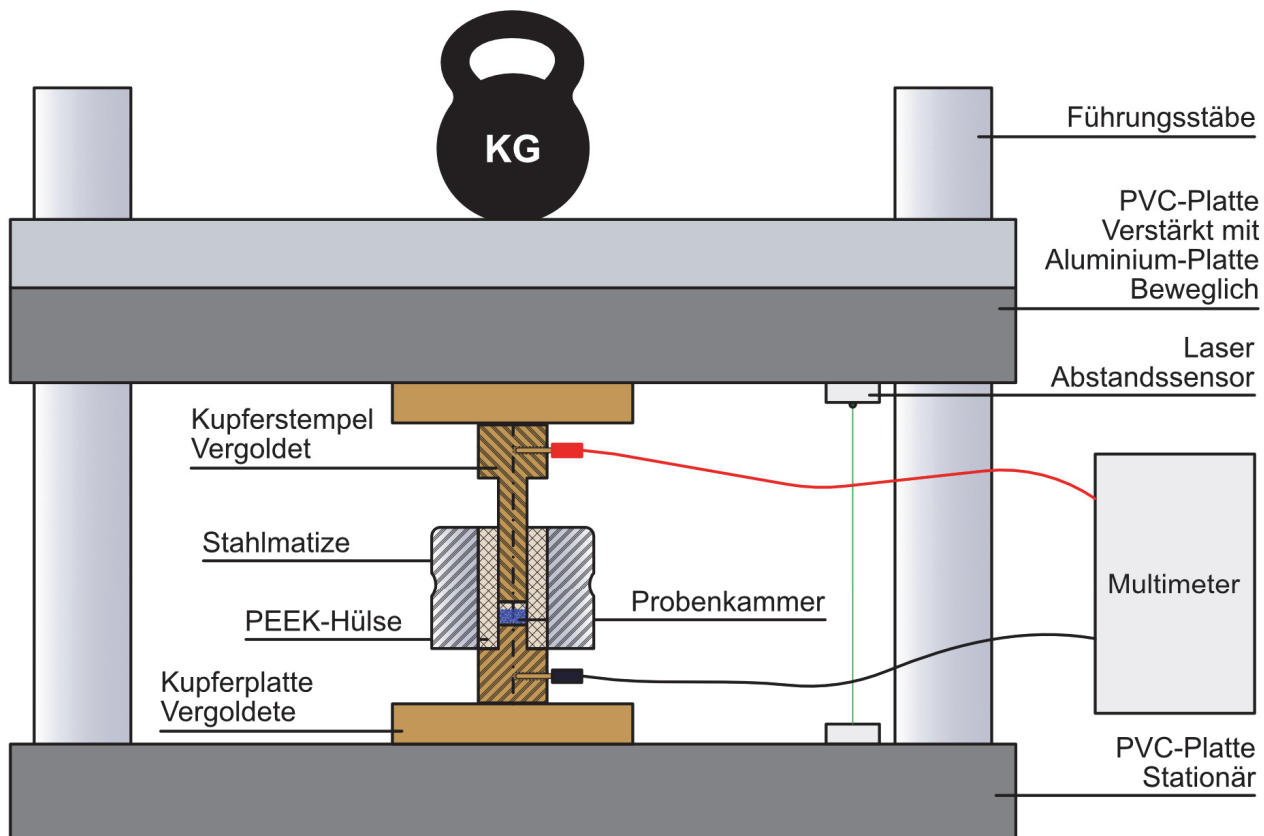
Die synthetisierten Materialien werden zunächst auf ihre physikalischen Eigenschaften mit verschiedenen Methoden charakterisiert.

4.3.1 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugungsprofile (engl. *X-ray Diffraction*, XRD) der Pulver werden in Reflexion mit einem D8 Bruker AXS gemessen, um die Kristallstruktur und die Korngröße zu analysieren. Es wird eine Cu-Anode mit einer maximalen Leistung von 5,4 kW verwendet und die Beugungspeaks werden im Bereich von $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ aufgezeichnet. Als Auswertesoftware kommt DIFFRAC.EVA zum Einsatz, wobei das *International Center for Diffraction Data* als umfassende Datenbank für die Analyse eingesetzt wird. Die Kristallitgröße wird mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt. Dabei handelt es sich um ein mathematisches Modellierungsverfahren zur Strukturaufklärung kristalliner Substanzen. Ausgehend von einem anfänglichen Strukturmodell wird dieses iterativ von der TOPAS Software von Bruker so angepasst, dass es bestmöglich mit den experimentellen Beugungsdaten übereinstimmt. Die Optimierung erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrante, wodurch eine genaue Bestimmung der Kristallitgröße sowie weiterer struktureller Parameter ermöglicht wird. Die Qualität der Anpassung wird sowohl grafisch als auch anhand numerischer Kenngrößen, den sogenannten R-Werten, beurteilt.^[133]

4.3.2 Elektrische Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit σ von Pulvern kommt ein Prüfstand zum Einsatz, der in Abbildung 8 schematisch dargestellt ist. In dem Teststand werden 100 mg Pulver zwischen zwei vergoldeten Kupferstempeln mit einer Fläche A von $38,5 \text{ mm}^2$ unter Verwendung unterschiedlicher Drucke, bis zu einem Maximum von 11,29 MPa, verpresst. Der elektrische Widerstand R wird durch Anlegen eines Gleichstroms von 1 A mit einem Multimeter (Keithley 2400) gemessen. Gleichzeitig wird die Dicke t des Pellets mit einem Laserdistanzsensor (LAR-10-5V) der Waycon Präzisionstechnik GmbH ermittelt und daraus die elektrische Leitfähigkeit der Probe nach der Gleichung $\sigma = t/(A \cdot R)$ berechnet. Die Messung wird drei Mal wiederholt und die Ergebnisse gemittelt.



PEEK - Polyetheretherketon; PVC - Polyvinylchlorid

Abbildung 8: Aufbau des Teststandes zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Pulvern.

4.3.3 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die Elementzusammensetzung der Materialien wird mithilfe eines ZEISS EVO MA 10 Mikroskops, ausgestattet mit einem X-Max SSD Detektor der Firma Oxford Instruments, ermittelt. Die Elementaranalyse erfolgt durch Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*, ICP-OES) unter Verwendung des Modells iCap 6300 der Firma Thermo Scientific. Hierbei werden 50 mg der Pulver eingewogen und mit 8 mL konzentrierter HCl unter Anwendung eines Mikrowellen-Druckaufschlusses aufgeschlossen. Anschließend werden die aufgeschlossenen Proben mit DI-H₂O gespült und auf ein Volumen von 30 mL aufgefüllt. Die Lösungen wurden 1:100 und 1:1000 verdünnt und mit dem ICP-OES analysiert.

4.3.4 Physisorptionsmessungen

Für die Analyse der Oberfläche werden die Proben zunächst mit einem 3-stündigen Entgasungsprogramm unter Vakuum bei einer Temperatur von 300 °C mit dem Smart VacPrep Präparationssystem von Micrometrics konditioniert. Anschließend werden die Proben in die Analysestation von Micrometrics (3Flex Adsorptionsanalysator) eingesetzt, welche nach dem Prinzip der diskontinuierlichen volumetrischen Messung arbeitet. Die Messungen werden mit gasförmigem

Stickstoff als Adsorptiv und bei der Temperatur von kaltverflüssigtem Stickstoff, welcher als Kryogen eingesetzt wird, durchgeführt. Die Oberfläche wird anschließend nach der Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Methode berechnet.

4.3.5 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Zur Bestimmung von Größe und Form der Nanopartikel werden Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) Aufnahmen durch Dr. Aline Bornet an der Universität Bern mit einem Tecnai Spirit bei 80 kV aufgenommen. Die Pulver werden in Isopropanol (HPLC-Qualität, VWR Chemicals) dispergiert und durch Auftropfen von 5 µl Dispersion auf ein Cu-Gitter (Quantifoil, 100 Lacey Carbon-Filme) mit anschließender Luft-Trocknung bei RT präpariert. Zur Bestimmung der mittleren Primärpartikelgröße werden aus den TEM-Aufnahmen 100 Partikel manuell ausgezählt und ein Mittelwert mit zugehöriger Standardabweichung gebildet.

4.3.6 Partikelgrößenbestimmung durch Laserbeugung

Zur Bestimmung der Partikelgrößen werden die Pulver mit dem HORIBA Partica LA-950V2 Laser-Streuungs-Partikelgrößenverteilungsanalysator (Software: LA950) analysiert. Im ersten Schritt erfolgt die Vorbereitung der Probe, wobei eine geringe Menge des zu untersuchenden pulverförmigen Materials mit DI-H₂O in einem Gefäß vermischt und mit einem Schüttler gleichmäßig dispergiert wird. Vor Beginn der eigentlichen Messung ist die Durchführung eines Waschvorgangs erforderlich. Im Anschluss wird die Messkammer mit DI-H₂O befüllt, die Zirkulation auf Stufe 10 und der Rührer auf Stufe 14 eingestellt. Nach dem Starten der Zirkulation und des Rührers erfolgt das Entgasen der Probe sowie die Nullmessung, um Hintergrunddaten zu eliminieren. Die zu messende Probe wird dann schrittweise mit einer Pipette hinzugefügt, bis die benötigte Konzentration erreicht ist, die vom Gerät selbst vorgegeben wird. Anschließend wird die integrierte Ultraschalllanze eingeschalten, wobei Partikelmessungen nach 30 min durchgeführt werden, um sicher zu stellen, dass die Probe im Gleichgewicht ist. Die Messung wird drei Mal wiederholt und die Ergebnisse gemittelt.

4.4 Elektrochemische Charakterisierung

Im Anschluss an die physikalische Charakterisierung erfolgt eine Untersuchung der Katalysatoren hinsichtlich ihrer elektrochemischen Aktivität. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden zunächst Screening-Versuche mit einer Rotierenden Scheibenelektrode (engl. *Rotating Disc Electrode*, RDE) durchgeführt, um eine erste vergleichende Einschätzung der elektrochemischen Aktivität der untersuchten Katalysatoren zu gewinnen. Auch wenn die RDE-Methode nicht die komplexen Transportprozesse in einer realen Membran-Elektroden-Einheit (MEA) vollständig abbildet, erlaubt sie dennoch eine effiziente Bewertung der intrinsischen Aktivität und dient damit als unverzichtbares Werkzeug zur Vorauswahl geeigneter Katalysatormaterialien. Auf Basis dieser Ergebnisse werden

anschließend CCMs hergestellt, mit denen eine weiterführende Analyse der in der Einzelzelle ausgewählten Materialien erfolgt.

Um die Aussagekraft der Messergebnisse zu erhöhen und deren Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden sowohl die RDE-Messungen als auch die Einzelzellmessungen jeweils dreifach durchgeführt.

4.4.1 Elektrochemische Messmethoden

Zur systematischen Bewertung der elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Katalysatoren kommen verschiedene etablierte Messmethoden zum Einsatz, die gezielt Einblicke in kinetische, transportbezogene und kapazitive Prozesse an der Elektrodenoberfläche ermöglichen. Die Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV) ist eine elektrochemische Methode, bei der das Potential der Arbeitselektrode innerhalb einer Dreielektrodenanordnung mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit v vom Start- bis zum Endpotential verändert wird. Diese Technik eignet sich zur Untersuchung von Elektronentransferprozessen und erlaubt eine erste Einschätzung des elektrochemischen Verhaltens eines Systems.

Im Gegensatz dazu erfolgt bei der zyklischen Voltammetrie (engl. *Cyclic Voltammetry*, CV) eine periodische Änderung des Elektrodenpotentials zwischen zwei definierten Grenzwerten E_k (Kathodenpotential) und E_a (Anodenpotential). Auch hier wird das Potential linear mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit variiert, mit dem Unterschied des zusätzlichen Rücksweeps. Die CV zählt zu den quasistationären Verfahren und liefert Informationen über Redox-Prozesse sowie Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an der Elektrodenoberfläche.

In beiden Methoden setzt sich der gemessene Strom aus einem faradayschen Anteil, der durch Elektronentransfer an der Elektrodenoberfläche entsteht, und einem kapazitiven Anteil zusammen, der auf die Umlagerung von Ladungsträgern in der elektrochemischen Doppelschicht zurückzuführen ist. Um kapazitive Ströme möglichst gering zu halten, empfiehlt sich der Einsatz kleiner Elektrodenflächen sowie niedriger Vorschubgeschwindigkeit. Darüber hinaus ist eine Untersuchung der Hintergrundströme notwendig, insbesondere im Hinblick auf mögliche Zersetzungsprozesse des Elektrolyten. Dazu wird in der Regel ein Voltammogramm des reinen Elektrolyten ohne die elektrochemisch aktive Substanz aufgenommen und als Referenz verwendet.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine Methode zur Untersuchung des Systemverhaltens unter Wechselstromanregung. Dabei wird das elektrochemische System durch ein angelegtes Wechselspannungssignal charakterisiert, wodurch Informationen über dessen frequenzabhängigen Reaktionen und physikalische Phänomene gewonnen werden können. Grundlage der Methode ist die Annahme, dass sich das elektrochemische Verhalten durch eine

Kombination idealisierter elektrischer Elemente, wie beispielsweise Widerstände, Kapazitäten und gegebenenfalls Induktivitäten, abbilden lässt. Diese elektrischen Bauteile repräsentieren reale physikochemische Vorgänge im System, wie Ladungstransport, Elektrodenreaktionen oder die Ausbildung der Doppelschicht. Eine präzise Kenntnis der zugrunde liegenden Prozesse ermöglicht die Entwicklung eines geeigneten Ersatzschaltbilds. Anhand dieses Modells lassen sich Veränderungen im Impedanzverhalten bestimmten Systemkomponenten zuordnen und auf strukturelle oder prozessuale Veränderungen im elektrochemischen System zurückführen.

4.4.2 Messungen an der Rotierenden Scheibenelektrode

Die elektrochemischen Messungen erfolgen mit einem konventionellen Drei-Elektroden-Aufbau in einer RDE-Zelle wie er in Abbildung 9 dargestellt ist. Hierfür wird zunächst eine Katalysator-tinte mit $1 \text{ mg}_{\text{Katalysator}} \text{ mL}^{-1}$ hergestellt. Das Katalysatorpulver wird entsprechend in ein Probengläschen eingewogen. Anschließend werden 16 mL Isopropanol, 63,68 mL bidestilliertes Wasser und 320 μL einer 5 Gew.% Nafion™ hinzugefügt. Diese Tinte wird mit einem 3 mm Ultraschallhorn (Branson Ultrasonics™ Sonifier™ SFX250 Zelldisruptor) in einem Eisbad homogenisiert, sodass es zu keiner Verdampfung der Lösemittel kommt. Der Gesamtenergieeintrag während der Homogenisierung beträgt 3000 J mit einer Amplitude von 25 %. Die Ultraschalllanze wird gepulst mit einer Energie von 12 J pro Puls und einer Pausenzeit von 0,5 s.

Die Glaskohlenstoffelektrode (Pine Research Instrumentation, $0,196 \text{ cm}^2$) wird vorbereitet, indem sie mit einer $0,05 \mu\text{m}$ Diamantsuspension für 5 min poliert und anschließend 7 min lang in einem Ultraschallbad mit DI- H_2O gereinigt wird. Die Elektrode wird dann mit Argongas getrocknet und auf dem Rotator (Pine Research Modulated Speed Rotator) befestigt. Von der Katalysator-tinte werden anschließend 10 μL auf die Glaskohlenstoffelektrode getropft, um einen dünnen Film zu bilden, der während der Messung als Arbeitselektrode dient. Ein Pt-Draht fungiert als Gegenelektrode, während Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl) ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) als Bezugselektrode verwendet wird.

Die RDE-Methode stellt eine äußerst empfindliche Messmethode dar, deren Ergebnisse stark von der Reinheit des Elektrolyten sowie der jeweiligen Charge der Arbeitselektrode beeinflusst werden.^[134] Durch den Einsatz der RDE-Technik kann die intrinsische Katalysatoraktivität leichter bestimmt werden, da störende Einflüsse von Membranen oder Gegenelektroden weitgehend ausgeschlossen sind. Dadurch etabliert sich die RDE als ein wesentliches Instrument für das schnelle und vergleichende Screening kleiner Probenmengen. Für eine abschließende Bewertung der Katalysatoreigenschaften unter realen Betriebsbedingungen ist jedoch eine Validierung in Einzelzellen zwingend erforderlich.

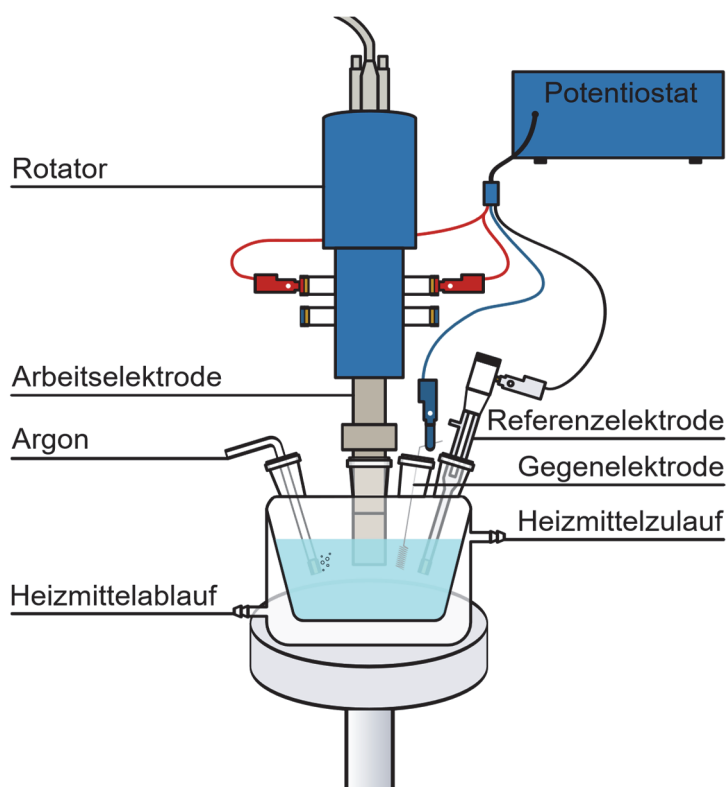


Abbildung 9: Aufbau der rotierenden Scheibenelektrode für die Messung der elektrochemischen Aktivität.

OER

Im Rahmen der OER-Messungen wird der Elektrolyt, bestehend aus 0,1 M HClO_4 , auf 60 °C aufgeheizt und mit Ar gespült, wobei eine Umdrehungsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode von 1600 min^{-1} eingestellt wird. Zunächst werden zwei Aktivierungsschritte durchlaufen, wobei im ersten Schritt das Potential dreimal zwischen 0,683 und 1,483 V gegen Ag/AgCl ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) mit einer Abtastrate von 50 mV s^{-1} abgefahren wird. Der zweite Aktivierungsschritt besteht aus einer langsamen LSV mit einer Abtastrate von 1 mV s^{-1} im Bereich von 0,683 und 1,343 V gegen Ag/AgCl ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$). Am Ende des Aktivierungsprotokolls wird eine CV Messung im Bereich von 1,053 bis 1,353 V gegen Ag/AgCl mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} durchgeführt. Die OER-Aktivität wird aus dem ersten Zyklus der CV-Messung bei 1,5 V gegen die Reversible Wasserstoffelektrode (engl. *Reversible Hydrogen Electrode*, RHE) bestimmt und iR-korrigiert. Im Falle des Nichterreichens einzelner Proben des Messwerts wird auf ein niedrigeres Potenzial von 1,45 V vs. RHE für alle zu vergleichenden Proben ausgewichen. Eine tabellarische Übersicht des Messprotokolls findet sich in Tabelle 2.

Tabelle 2: Messprotokoll zur elektrochemischen Charakterisierung der OER-Aktivität. Die Messungen erfolgen bei 60 °C unter kontinuierlicher Argonspülung und einer Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode von 1600 rpm.

Messung	Messparameter
1. Zyklische Voltammetrie	0,683 und 1,483 V vs. Ag/AgCl (3 mol L ⁻¹ KCl) 50 mV s ⁻¹ ; 3 Zyklen
2. Linear-Sweep-Voltammetrie	0,683 und 1,343 V vs. Ag/AgCl (3 mol L ⁻¹ KCl) 1 mV s ⁻¹
3. Zyklische Voltammetrie	1,053 bis 1,353 V vs. Ag/AgCl (3 mol L ⁻¹ KCl) 10 mV s ⁻¹ ; 5 Zyklen

ORR

Für die Durchführung der ORR-Messung wird ebenfalls eine 0,1 M HClO₄ verwendet. Der Elektrolyt wird für die Durchführung des Aktivierungsschrittes mit Argon gespült und die Messung findet bei Raumtemperatur statt. Zu diesem Zweck wird zunächst ein Grundbild mit einer Scanrate von 100 mV s⁻¹ aufgenommen, ergänzt durch eine Aufnahme mit einer langsameren Rate von 20 mV s⁻¹. Im Anschluss wird der Elektrolyt 10 min mit Argon gespült und bei einer Umdrehung von 1600 min⁻¹ die Basislinie aufgenommen, um jegliche Beiträge des kapazitiven Stroms zu eliminieren. Anschließend wird der Elektrolyt 30 min lang mit Sauerstoff gespült und die elektrochemische Aktivität mit einem anodischen LSV-Scan bei einer Scan-Rate von 10 mV s⁻¹ gemessen. Darauf aufbauend wird eine EIS Messung durchgeführt, um eine iR-Korrektur zu ermöglichen. Der letzte Protokollpunkt beinhaltet die CO-Adsorption. Hierzu wird die Messung über einen Zeitraum von 5 min bei einem Potential von 0,05 V gegen RHE durchgeführt, während eine CO-Spülung erfolgt. Dem folgt eine weitere Spülung mit Argon bei demselben Potential über einen Zeitraum von 20 min, mit dem Ziel, das gesamte CO aus dem Elektrolyten zu entfernen. Im Anschluss wird eine CV von 0,05 bis 1 V gegen RHE für drei Zyklen mit einer Scanrate von 10 mV s⁻¹ durchgeführt. Die ECSA sowie die spezifische Aktivität (SA) werden aus dem CO-Oxidationspeak berechnet. Das vollständige ORR-Messprotokoll mit allen relevanten Zwischenschritten und Parametern ist in der folgenden Tabelle 3 detailliert aufgeführt.

Tabelle 3: Messprotokoll zur elektrochemischen Charakterisierung der ORR-Aktivität. Die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur.

Messung	Messparameter	Rotationsfrequenz
1. Aktivierung, Grundbild und Impedanz		
15 min Argon-Spülung; Messung ohne Argon-Spülung		
1.1 Chronoamperometrie	0,05 V vs. RHE 10 s	0 min ⁻¹
1.2 Zyklische Voltammetrie	0,05 und 1,0 V vs. RHE 100 mV s ⁻¹ ; 50 Zyklen	0 min ⁻¹
1.3 Zyklische Voltammetrie	0,05 und 1,0 V vs. RHE 20 mV s ⁻¹ ; 3 Zyklen	0 min ⁻¹
1.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopiemessung	0,4 V vs. RHE 10 mV; 100 kHz – 1 Hz	0 min ⁻¹
2. Basislinie		
10 min Argon-Spülung; Messung mit Argon-Spülung		
2.1 Chronoamperometrie	0,05 V vs. RHE 10 s	1600 min ⁻¹
2.2. Linear-Sweep-Voltammetrie	0,05 V – 1 V vs. RHE 10 mV s ⁻¹	1600 min ⁻¹
2.3 Chronoamperometrie	1 V vs. RHE 10 s	1600 min ⁻¹
2.4. Linear-Sweep-Voltammetrie	1 V – 0,05 V vs. RHE 10 mV s ⁻¹	1600 min ⁻¹
3. ORR Linear-Sweep-Voltammetrie		
30 min Sauerstoff-Spülung; Messung mit Sauerstoff-Spülung		
3.1 Chronoamperometrie	0,05 V vs. RHE 10 s	1600 min ⁻¹
3.2. Linear-Sweep-Voltammetrie	0,05 V – 1 V vs. RHE 10 mV s ⁻¹	1600 min ⁻¹

3.3 Chronoamperometrie	1 V vs. RHE 10 s	1600 min ⁻¹
3.4. Linear-Sweep-Voltammetrie	1 V – 0,05 V vs. RHE 10 mV s ⁻¹	1600 min ⁻¹
3.5 Chronoamperometrie	0,05 V vs. RHE 10 s	1600 min ⁻¹
3.6 Linear-Sweep-Voltammetrie	0,05 V – 1 V vs. RHE 10 mV s ⁻¹	1600 min ⁻¹
4. ECSA		
15 min Argon-Spülung; Messung ohne Argon-Spülung		
4.1 Zyklische Voltammetrie	0,05 und 1,0 V vs. RHE 100 mV s ⁻¹ ; 10 Zyklen	0 min ⁻¹
4.2 Zyklische Voltammetrie	0,5 und 1,0 V vs. RHE 20 mV s ⁻¹ ; 3 Zyklen	0 min ⁻¹
4.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopiemessung	0,4 V vs. RHE 10 mV; 100 kHz – 1 Hz	0 min ⁻¹
4.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopiemessung	0,9 V vs. RHE 10 mV; 100 kHz – 1 Hz	0 min ⁻¹
5. Kohlenmonoxid (CO)-Adsorption		
5 min CO-Spülung während Chronoamperometrie (0,05 V vs. RHE; 400 min ⁻¹ bis Protokollende)		
5.1 Argon-Spülung	20 min	0 min ⁻¹
5.2 Zyklische Voltammetrie	0,05 bis 1 V vs. RHE 10 mV s ⁻¹ ; 3 Zyklen	0 min ⁻¹

4.4.3 Elektrodenherstellung

Die Elektroden für die Einzelzellentests werden mittels Handsprühverfahren gefertigt. Analog zu den RDE-Messungen wird hierfür eine Katalysatortinte formuliert. Die benötigte Katalysatormenge in der Tinte wird auf Grundlage der angestrebten Zielbeladung B_{Soll} von 1 mg_{Ir} cm⁻², der Elektrodenfläche A von 4 cm² und der Anzahl der herzustellenden Elektroden $N_{\text{Elektroden}}$ berechnet.

Da während des Handsprühprozesses ein Verlust von etwa 80 % zu erwarten ist, ergibt sich die tatsächlich benötigte Katalysatormasse $m_{\text{Katalysator}}$ nach der folgenden Formel (4.8):

$$m_{\text{Katalysator}} = \frac{(B_{\text{Soll}} * A * N_{\text{Elektroden}})}{1 - 0,8} \quad (4.8)$$

Der Katalysator wird zunächst in ein Glasgefäß eingewogen und der Binder wird zugesetzt. Dieser wird in einem Massenverhältnis von 20 Gew.% Nafion™ zum Katalysator abgewogen. Anschließend wird die Mischung mit DI-H₂O und 2-Propanol im Verhältnis 30:70 (H₂O:2-Propanol) versetzt, sodass ein Gesamtvolumen der Tinte von 25 mL erreicht wird.

Anschließend wird die Tinte aufgrund des großen Volumens mit einer 8 mm Mikrospritze des Ultraschallhomogenisators in einem Eisbad dispergiert. Die Homogenisierung wurde über einen Zeitraum von 30 min durchgeführt. Dabei wurde ein Pulsprogramm von jeweils 2 s mit und 1 s ohne Ultraschallreiz, bei einer Amplitude von 17 % verwendet.

Parallel zur Homogenisierung der Tinte wird das Substrat vorbereitet. Hierfür wird die Nafion™ 115 Membran (The Chemours Company) in drei Proben mit den Maßen 2 cm x 2 cm zugeschnitten. Jeder Zuschnitt wird einzeln auf einer Analysenwaage gewogen, wobei das Gewicht nach einer Wartezeit von drei Minuten abgelesen wird, um Schwankungen durch Feuchtigkeitsaufnahme zu minimieren. Zusätzlich wird eine vierte Membran als Referenzprobe angefertigt. Diese Referenzmembran wird ebenfalls gewogen und gemeinsam mit den anderen Zuschnitten unter der Sprühmaske platziert, jedoch so abgedeckt, dass sie nicht mit Katalysator benetzt wird. Dadurch unterliegt sie denselben Temperatur- und Umgebungsbedingungen wie die beschichteten Proben und ermöglicht eine Korrektur möglicher Gewichtsschwankungen der Membran selbst, sodass die tatsächlich aufgebrachte Katalysatorbeladung präziser bestimmt werden kann. Die Maske wird auf eine 100 °C heiße Heizplatte gelegt und einer Heizlampe ausgesetzt, um die Verdampfung des Lösungsmittels während der Beschichtung zu beschleunigen. Messungen an der Membran ergaben, dass die Temperatur dabei ein Maximum von 55 bis 65 °C erreicht und somit die Degradation der Protonenleitfähigkeit der Nafion™ Membrane verhindert wird.^[135–137]

Nach der Homogenisierung der Katalysatortinte wird die Sprühpistole mit Argon bei 0,7 bar betrieben. Argon wird als Trägergas verwendet, um jegliche Verunreinigung zu vermeiden, die in der zentralen Druckluftversorgung vorhanden sein könnte. Vor der Beschichtung erfolgt eine Benetzung der Pistolenspitze durch das Versprühen von Wasser. Die Katalysatortinte wird in kleinen Mengen dem Tintenvorratsbehälter zugeführt, während die verbleibende Tinte in einem mit Eis gekühlten Ultraschallbad aufbewahrt wird, um Sedimentation, Agglomeration und Verdunstung zu minimieren.

Die Membranen werden im Handsprühverfahren in meanderförmigen Bewegungen gleichmäßig beschichtet, wobei zwischen den einzelnen Sprühvorgängen ausreichend Trocknungszeit eingehalten wird, um ein Quellen der Membran zu vermeiden. Eine gleichmäßige Katalysatorverteilung wird durch eine 90 °-Drehung der Maske nach jedem Sprühdurchgang sichergestellt. Nach vollständigem Auftrag der Tinte bleiben die Membranen 30 min auf der Heizplatte zur abschließenden Trocknung. Die beschichteten Membranen werden über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Am nächsten Tag erfolgt das Rückwiegen der beschichteten Membranen sowie der Referenzmembran. Die Differenz der Masse ermöglicht die Berechnung der exakten Katalysatorbeladung unter Berücksichtigung potenzieller Umwelteinflüsse.

4.4.4 Einzelzellmessungen

Für die Performancetest in der Einzelzelle kommt eine handelsübliche Gasdiffusionselektrode des Typs BC-H225-05S (Quintec) mit einer Platinbeladung von $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ als Kathodenelektrode zum Einsatz. Die Anodenseite besteht aus der im Kapitel 4.4.3 handgesprühten CCM, welche zuvor in DI-H₂O zum Befeuchten eingelegt wurde, und einer kommerziellen, thermisch platinieren, porösen Titan-Transportschicht (Fuel Cell Store). Die zusammengesetzte MEA wird in die Einzelzelle eingesetzt, und der Teststand wird auf eine Betriebstemperatur von 80 °C aufgeheizt. Um eine vollständige Hydratation der Membran vor der Messung sicherzustellen, wird die MEA für 2 h unter kontinuierlicher Wasserzirkulation in der Zelle gehalten, während der Teststand die gewünschte Temperatur erreicht.

Im Anschluss erfolgen mehrere Aktivierungsschritte, um die MEA auf die Messungen vorzubereiten. Zunächst werden Stromdichtemessungen (Chronoamperometrie, CA) bei 1,2 V und 1,6 V gegen die Kathode für jeweils 30 s durchgeführt. Anschließend folgen zwei längere CA Messungen bei 1,6 V für 30 min sowie bei 1,8 V für 1 h. Abschließend wird zur kontrollierten Reduktion der Spannung eine weitere CA Messung bei 1,2 V für 30 s durchgeführt. Nach Abschluss der Aktivierung wird die OER Aktivität mittels CV charakterisiert. Die CV Messung erfolgt im Spannungsbereich von 1,2 V bis 2,5 V gegen die Referenzelektrode mit einer Abtaste von $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Diese Messung dient der Evaluierung der katalytischen Aktivität der Anodenelektrode unter realitätsnahen Betriebsbedingungen. Das Messprotokoll ist in Tabelle 4 nochmals übersichtlich dargestellt.

Tabelle 4: Messprotokoll zur elektroschemischen Charakterisierung der OER-Aktivität in der Einzelzelle. Die Messungen erfolgen bei einer Betriebstemperatur von 80 °C.

Messung	Messparameter
1. Chronoamperometrie	1,2 V vs. Kathode 30 s
2. Chronoamperometrie	1,6 V vs. Kathode 30 s
3. Chronoamperometrie	1,6 V vs. Kathode 30 min
4. Chronoamperometrie	1,8 V vs. Kathode 60 min
5. Chronoamperometrie	1,2 V vs. Kathode 30 s
6. Zyklische Voltammetrie	1,2 V bis 2,5 V vs. Kathode 0,5 mV s ⁻¹

5 Ergebnisse und Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein vertieftes Verständnis über die Wechselwirkungen zwischen Trägermaterial und Katalysator zu erlangen, um dadurch eine gezielte Entwicklung leistungsfähiger Katalysatorsysteme für den Einsatz in der PEMEL sowie in URFCs zu ermöglichen. Insbesondere wird die Hypothese verfolgt, dass durch eine geeignete Wahl und Anpassung der Trägermaterialien sowohl die strukturellen als auch die elektrochemischen Eigenschaften der resultierenden Katalysatoren signifikant beeinflusst und optimiert werden können.

Im folgenden Kapitel werden die zentralen experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und im Kontext der zuvor dargestellten theoretischen Grundlagen (Kapitel 3) eingeordnet. Aufbauend auf den dort erläuterten Anforderungen an geeignete Trägermaterialien für Katalysatoren in der OER sowie an bifunktionelle Systeme für URFCs, werden zunächst die Synthese und Optimierung verschiedener Trägermaterialien dargestellt. Anschließend erfolgt die Charakterisierung der darauf abgeschiedenen Katalysatorsysteme sowie die Bewertung ihrer elektrochemischen Leistungsfähigkeit mittels RDE und Einzelzelltests.

Im Fokus steht die systematische Untersuchung des Einflusses der Trägermaterialien auf die katalytische Aktivität, insbesondere im Hinblick auf Wechselwirkungen zwischen Träger und Katalysator sowie deren Bedeutung für die OER- und ORR-Aktivität. Zudem wird der Einfluss der Synthesebedingungen auf die strukturellen und physikalischen Eigenschaften der Trägermaterialien analysiert.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen einen Beitrag zur Aufklärung struktur- und materialabhängiger Leistungsunterschiede leisten und damit eine Grundlage für die zielgerichtete Entwicklung stabiler, hochaktiver und skalierbarer Katalysator-Träger-Systeme schaffen.

5.1 Parameterstudie zur Synthese von Trägermaterialien

Im ersten Schritt erfolgt eine systematische Analyse und Charakterisierung der Syntheseparameter für die Trägermaterialien. Im Rahmen dieser Untersuchung wird die Frage erörtert, inwieweit die Leitfähigkeit und Porosität der Trägermaterialien die elektrochemische Leistung der Katalysator-Trägersysteme beeinflussen und wie sich die Syntheseprozesse auf Struktur und Leitfähigkeit der Materialien verändern können. Der Fokus liegt dabei auf den Trägermaterialien ATO, Titan-

Suboxiden und NTO. Es werden die physikalischen Eigenschaften im Hinblick auf ihre Eignung für die Katalyse detailliert charakterisiert.

5.1.1 Antimon dotiertes Zinnoxid

Die Ergebnisse der Synthese, Struktur- und Morphologieanalysen sowie die elektrochemischen Charakterisierungen von ATO-basierten Katalysatorträgermaterialien vorgestellt und diskutiert.

Synthese 1

Bei der Durchführung der in der Literatur beschriebenen Sol-Gel-Synthesevorschrift von BALASUBRAMANIAN et al.^[130] zeigte sich, dass die Reproduzierbarkeit der Methode unter den hier verwendeten Bedingungen eingeschränkt ist. Insbesondere trat bei mehreren Versuchen eine unvollständige Ausfällung des ATOs auf, was zu deutlichen Schwankungen in Ausbeute und Materialqualität führte. Als eine mögliche Ursache für die Variabilität ist das gegenüber der Umgebungsluft offene Reaktordesign zu vermuten. Der unkontrollierte Eintrag von Feuchtigkeit und Sauerstoff sowie ein möglicher Verlust der eingesetzten Lösungsmittel können unerwünschte Nebenreaktionen sowie eine vorzeitige Hydrolyse der Reaktanten begünstigen und somit die Synthese negativ beeinflussen. Die hieraus resultierende geringe Prozessstabilität stellt ein wesentliches Hindernis für eine spätere Hochskalierung und industrielle Umsetzung dar.

Unabhängig von den geschilderten Qualitätsmängeln wurden die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten ATO-Proben mit drei unterschiedlichen Sb-Dotierungsgraden (3, 5 und 7 mol-%) dennoch hinsichtlich ihrer strukturellen und physikalischen Eigenschaften systematisch untersucht und mit einem kommerziellen ATO-Material von Alfa Aesar verglichen (siehe Abbildung 10). Dabei zeigen sich klare Unterschiede in der mittels Laserbeugung bestimmten Partikelgrößenverteilung (Abbildung 10A). Die kommerzielle Referenzprobe weist eine monomodale Verteilung auf, wobei der Großteil der Partikel einen Durchmesser von etwa 115 nm besitzt. Bei den Proben mit 5 und 7 mol-% Sb-Dotierung tritt dieses Maximum ebenfalls auf, ist jedoch jeweils um rund 2 % in der Intensität abgeschwächt und zu größeren Partikeldurchmessern verschoben (etwa 130 nm bzw. 150 nm). Darüber hinaus zeigen beide Proben ein zweites, deutlich schwächeres Maximum bei etwa 4,5 μm , was auf die Bildung größerer Agglomerate hinweist. Auch die Probe mit 3 mol-% Sb-Dotierung weist eine bimodale Verteilung auf. Hier sinkt die Intensität des ersten Peaks deutlich auf etwa 2 % bei einem Partikeldurchmesser von rund 339 nm, während sich der zweite Peak bei nahezu 20 μm deutlich ausgeprägter zeigt.

Im Rahmen der BET-Analyse in Abbildung 10B kann keine Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Sb-Dotierung festgestellt werden. Den höchsten Wert erreicht die Probe mit 5 mol-% bei 47,8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, während die Probe mit 7 mol-% den niedrigsten Wert von 16,2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ aufweist. Das

kommerzielle ATO von Alfa Aesar weist eine spezifische Oberfläche von $42,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf. Auch für die elektrische Leitfähigkeit der Pulverproben lässt sich keine eindeutige Abhängigkeit vom Sb-Dotierungsgrad erkennen. Die höchste Leitfähigkeit wird für die Probe mit 3 mol-% Sb erzielt und beträgt $1,6 \text{ S cm}^{-1}$, gefolgt von der 7 mol-% Probe mit $0,5 \text{ S cm}^{-1}$. Den niedrigsten Wert unter den drei synthetisierten Proben weist die Probe mit 5 mol-% Sb auf ($0,3 \text{ S cm}^{-1}$).

Als erstes Ergebnis kann festgehalten werden, dass trotz der beschriebenen Herausforderungen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Syntheseroute alle drei synthetisierten ATO-Proben die elektrische Leitfähigkeit der kommerziellen Referenzprobe deutlich übertreffen, deren Wert bei lediglich $9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ liegt. Im Vergleich zum kommerziell erhältlichen ATO ermöglicht die hier untersuchte Synthesevorschrift die Herstellung vielversprechender Trägermaterialien mit einem reduzierten Gehalt an dem von der EU als kritisch eingestuften Rohstoff Antimon.

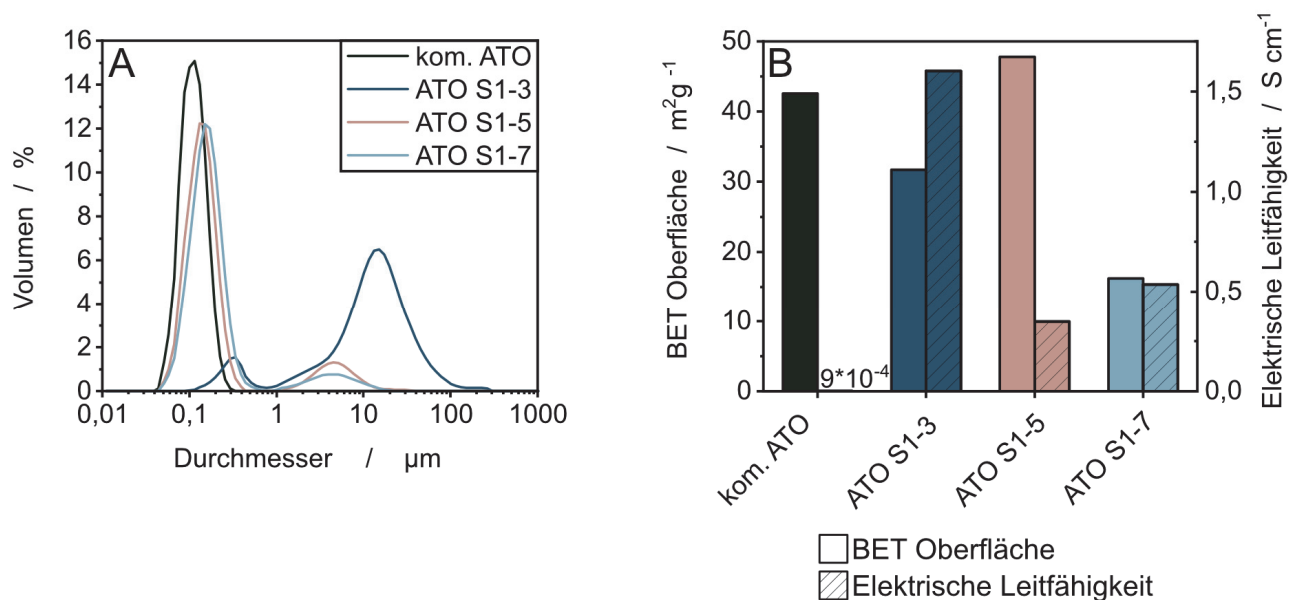


Abbildung 10: Vergleich der Morphologie der drei verschiedenen Sb-Dotierungsvarianten 3, 5 und 7 mol-% aus der Synthese 1 mit dem kommerziellen ATO (16 mol-%, bestimmt durch ICP-OES). A - Partikelgrößenverteilung gemessen durch Laserbeugung; B - BET-Oberfläche im Vergleich zur elektrischen Pulverleitfähigkeit.

Synthese 2

Die Ergebnisse der ATO Synthese 2 sind teilweise in einer Veröffentlichung bereits vorpubliziert worden (A. Maletzko, B. Kintzel, A. Bornet, M. Arenz, J. Melke, „Structural Aspects of Oxygen Evolution Reaction Catalyst Support Materials: Identifying the most Important Factors for Catalytic Performance“, Int. J. Hydrogen Energy, 2025. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.02.446).

Im Rahmen der zweiten Synthesevorschrift wird, analog zur ersten Vorgehensweise, die Sb-Dotierung systematisch variiert. Grundlage bildet hierbei die von ZHANG et al. beschriebene Sol-

Gel-Methode, die in dieser Arbeit gezielt modifiziert wurde.^[131] Im Gegensatz zur ersten Synthesevorschrift erweist sich diese modifizierte Variante als reproduzierbar, zuverlässig und somit grundsätzlich geeignet für eine potenzielle Skalierung. Dies zeigt sich in konstanten Ausbeuten sowie gleichbleibenden Materialqualitäten. Aufgrund der hohen Prozessstabilität können mehrere Dotierungsgrade (3, 5, 7, 10 und 15 mol-%) untersucht werden, wobei alle weiteren Syntheseparameter (Trocknung im Konvektionsofen, Kalzinierung bei 600 °C) zunächst konstant gehalten werden.

Die tatsächliche Umsetzung der vorgesehenen Sb-Dotierungen wird mittels ICP-OES überprüft. Die Analysen bestätigen eine gute Übereinstimmung zwischen den nominal eingesetzten und den gemessenen Sb-Dotierungen. Für die angestrebten Dotierungsgrade von 3 mol-%, 5 mol-%, 7 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% ergeben sich gemessene Werte von 2,6 mol-%, 4,8 mol-%, 7,5 mol-%, 11,7 mol-% bzw. 17,4 mol-%. Zwar liegen nicht alle Werte innerhalb der typischen Messunsicherheit des ICP-OES (ca. 1 - 5 %, konzentrationsabhängig), die Abweichungen sind jedoch gering und lassen sich plausibel durch experimentelle Ungenauigkeiten wie Wägefehler oder Verluste während der Probenvorbereitung erklären. Als Referenz dient das kommerziell erhältliche ATO von Alfa Aesar, dessen Sb-Dotierung im Rahmen der ICP-OES-Analyse mit 16,4 mol-% bestimmt wurde. Dieses Material bildet die Grundlage für den Vergleich der physikalischen Eigenschaften der hier hergestellten Trägermaterialien. Neben dem hier als Referenz genutzten ATO-Material von Alfa Aesar sind nach aktueller Marktverfügbarkeit nur wenige weitere kommerzielle Varianten erhältlich. Dazu zählen unter anderem Produkte von Sigma Aldrich^[138] (BET: 47 m² g⁻¹; 7-11 % Sb₂O₅; < 50 nm) sowie American Elements^[139] (BET: 47 m² g⁻¹; Partikelgröße: 15 nm; genaue Zusammensetzung nicht spezifiziert).

Die detaillierte Untersuchung der Kristallstruktur erfolgte mittels der Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen der synthetisierten ATO-Proben, wie in Abbildung 11A dargestellt. Die vorliegenden Proben zeigen alle vergleichbare Beugungsmuster, die charakteristisch für die tetragonale Cassiterit Struktur des SnO₂ (Raumgruppe P4₂/mmn; PDF 41-1445) sind. Alle Diffraktionspeaks der untersuchten Proben können eindeutig als SnO₂ identifiziert werden, ohne dass Hinweise auf andere Phasen wie Sb₂O₃ oder Sb₂O₅ vorhanden sind.

Dies ist ein erster Hinweis, dass das Antimon durch Substitution von Sn-Atomen in der SnO₂-Kristallstruktur erfolgreich mit dem gewählten Syntheseweg eingebaut wird.^[140,141] Eine flache Schulter bei etwa 39 ° ist sowohl beim kommerziellen ATO als auch bei der Probe mit 3 mol-% Sb-Dotierung erkennbar. Mit zunehmendem Sb-Gehalt nimmt die Ausprägung dieser Schulter jedoch ab, bis sie bei höher dotierten Proben zunehmend mit dem benachbarten Peak bei etwa 38 ° überlappt und schließlich kaum noch separat aufgelöst werden kann. Die abnehmende Schärfe der Beugungspeaks mit steigendem Sb-Gehalt weist auf eine Beeinträchtigung der Kristallinität des

SnO₂-Gitters hin. Auf Basis dieser Ergebnisse kann der Schluss gezogen werden, dass das eingebundene Antimon in unterschiedlichen Oxidationsstufen als Sb⁵⁺ und Sb³⁺ vorliegt. Die Substitution von Sn⁴⁺ durch Sb⁵⁺ führt dabei zur Bildung von Vakanzen, welche die lokale Kristallstruktur stören und somit die beobachtete Abnahme der Kristallinität verursachen.

Eine zusätzliche Analyse der über Rietveld-Verfeinerung berechneten Kristallitgrößen zeigt eine systematische Abnahme in Abhängigkeit vom Sb-Gehalt. Die Kristallitgröße des kommerziellen ATO beträgt 12,3 nm. Für die synthetisierten ATO-Proben ergibt sich bei 3 mol-% Sb ebenfalls ein Wert von 12,3 nm, während für die Proben mit 7 bzw. 15 mol-% Sb Kristallitgrößen von 7,9 nm bzw. 6,4 nm ermittelt werden. Die vollständigen Werte der Kristallitgrößen für alle untersuchten Proben sind in Tabelle 5 aufgeführt. Der beobachtete Trend zeigt, dass ein zunehmender Sb-Gehalt zu einer Reduktion der Kristallitgröße führt. Diese Abnahme lässt sich teilweise durch die stärkere Anziehung des Sauerstoffs im Gitter durch die höhere Partialladung von Antimon erklären, was zu einer Verkleinerung der Kristallstruktur führt. Damit bestätigt sich der bereits von GASPARRO beobachtete Trend einer Sb-bedingten Kristallitverkleinerung.^[142] Ein zusätzlicher Effekt könnte jedoch auch in der Kinetik des Ausfallens der Kristallite liegen. Li et al. vermuten, dass ein höherer Sb-Gehalt die Nukleationsrate beeinflusst, wodurch die Kristalle schneller ausfallen und folglich kleinere Kristallite entstehen.^[143] Die hiesigen Messungen stützen diese Vermutung und deuten darauf hin, dass die Sb-Dotierung sowohl die Kristallstruktur als auch den Kristallisationsprozess beeinflussen könnte. Dies führt zu einer feineren Mikrostruktur der Materialien.

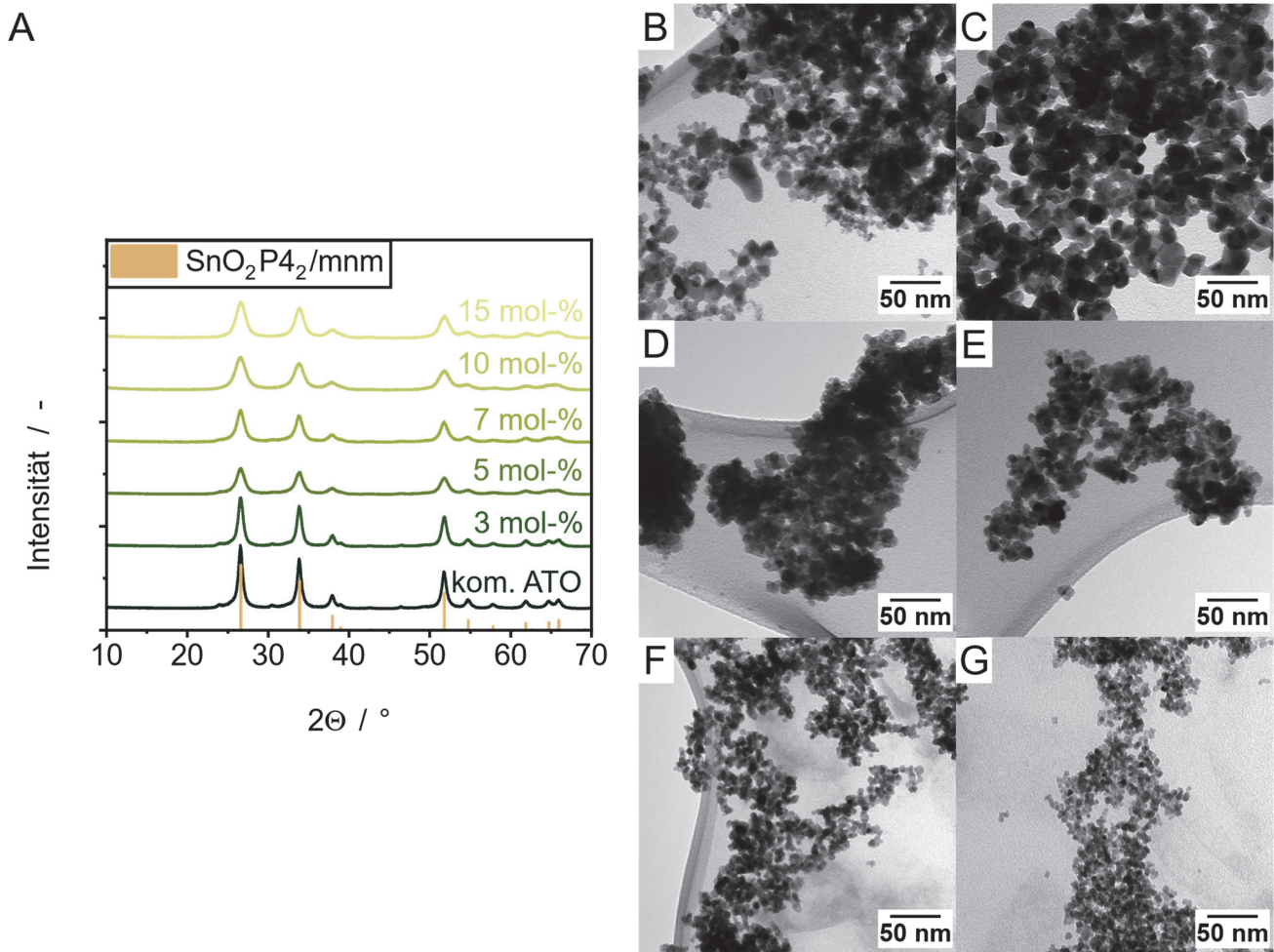


Abbildung 11: A - Diffraktogramme der verschiedenen Sb-Dotierungsvarianten im Vergleich zum kommerziellen ATO und B bis G - TEM-Bilder der ATO-Nanopartikel mit B - kommerziellem ATO, C - 3 mol-%, D - 5 mol-%, E - 7 mol-%, F - 10 mol-% und G - 15 mol-%.

Diese Tendenz spiegelt sich auch in der Morphologie der Primärpartikel wider, wie anhand der TEM-Aufnahmen in Abbildung 11B–G ersichtlich wird. Als Primärpartikel werden dabei die Ausgangspartikel von Agglomeraten, Aggregaten oder deren Gemischen bezeichnet. Dabei kann ein Primärpartikel entweder einem einzelnen Kristallit entsprechen, also einkristallin sein, oder aber aus mehreren Kristalliten bestehen und somit polykristallin aufgebaut sein. Ein direkter Vergleich zwischen den ermittelten Kristallitgrößen und den Primärpartikelgrößen ist in Tabelle 5 dargestellt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein Primärpartikel jeweils einem einzelnen Kristallit entspricht. Die quantitative Auswertung von jeweils 100 Partikeln zeigt, dass das kommerzielle ATO eine deutlich breitere Größenverteilung aufweist. Im Gegensatz dazu weisen die synthetisierten Materialien eine geringere Standardabweichung in Bezug auf die Größenverteilung auf, was auf die in den TEM-Aufnahmen zu erkennende homogenere Partikelgrößenverteilung hinweist. Darüber hinaus lässt sich in den synthetisierten Proben ein morphologischer Übergang erkennen: Während kleinere Partikel überwiegend sphärische Formen aufweisen, neigen größere Partikel zu einer eher eckigen, facettierten Ausprägung.

Tabelle 5: Vergleich der aus XRD-Messungen mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten Kristallitgrößen und der aus TEM-Bildern ermittelten Primärpartikelgröße für die Sb-Dotierungsvarianten. Die Werte für die Primärpartikelgröße werden als Mittelwert aus 100 Partikel $\pm$ Standardabweichung angegeben.

ATO	Kristallitgröße in nm (XRD)	Primärpartikelgröße in nm (TEM)
kom. ATO	12,3	12,9 $\pm$ 6,2
3 mol-%	12,3	15,2 $\pm$ 4,5
5 mol-%	7,3	9,4 $\pm$ 2,9
7 mol-%	7,9	9,6 $\pm$ 2,3
10 mol-%	6,2	7,0 $\pm$ 2,1
15 mol-%	6,4	5,9 $\pm$ 1,8

Während die TEM-Aufnahmen primär Aussagen über Morphologie und Größenverteilung einzelner Primärpartikel ermöglichen, geben weiterführende Methoden wie Laserbeugung und Stickstoff-Physisorptionsmessungen ergänzende Einblicke in die übergeordnete Agglomeratstruktur sowie die poröse Beschaffenheit der Materialien. Ein Einfluss der Variation des Sb-Gehalts ist auch hier zu erkennen. Die mittels Laserbeugung bestimmten Partikelgrößen spiegeln die Größe der durch Agglomeration von Kristalliten gebildeten Partikel wider. Die Messergebnisse der verschiedenen Sb-Varianten im Vergleich zum kommerziellen Referenzmaterial sind in Abbildung 12A dargestellt. Während das kommerzielle ATO eine monomodale Größenverteilung aufweist, zeigen die synthetisierten Proben bi- und trimodale Verteilungen, wobei die kleinsten Agglomerate bei einer Dotierung mit 3 mol-% Sb auftreten.

Da Agglomerate maßgeblich die Porenstruktur beeinflussen, zeigen die Physisorptionsmessungen entsprechende Unterschiede in der Porosität. Die Isothermen des kommerziellen ATO sowie der synthetisierten Proben mit 3 und 10 mol-% Sb weisen ein ähnliches Verhalten auf und deuten auf poröse Netzwerke hin, die überwiegend aus schlitzförmigen Poren sowie Makroporen bestehen, die nicht vollständig mit Kondensat gefüllt werden.^[144] Dieser Aspekt wird durch die größeren Porendurchmesser im Meso- bis Makroporenbereich weiter gestützt, wie die Porenvolumenverteilung in Abbildung 12C bestätigt. Im Gegensatz dazu führen die Proben mit 5, 7 bzw. 15 mol-% Sb zu komplexeren Porennetzwerken, die mit tendenziell größeren Agglomeraten, die in den Laserbeugungsmessungen erkennbar sind, korrelieren. Dies wird in den charakteristischen Hystereseschleifen dieser Proben deutlich. Die Proben zeigen kleinere Porendurchmesser, wobei die

Probe mit 15 mol-% Sb die geringsten Porengrößen aufweist, gefolgt von Proben mit 7 und 5 mol-% Sb. Abbildung 12D veranschaulicht die spezifische BET-Oberfläche der verschiedenen Sb-Variationen des Trägermaterials. Mit steigendem Sb-Gehalt nimmt die BET-Oberfläche von $41,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für 3 mol-% auf etwa das Doppelte, mit $88,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für 15 mol-% zu. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass der Sb-Gehalt den Porositätsgrad des Trägermaterials beeinflusst, wobei ein Anstieg des Gehalts mit einer Förderung der Porosität assoziiert wird. In der gleichen Grafik sind auf der zweiten y-Achse die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen aufgetragen. Für das kommerzielle ATO zeigt sich eine vergleichsweise geringe Pulverleitfähigkeit von $9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, bei einem Sb-Gehalt von 16 mol-%. Bereits bei einer Dotierung von lediglich 3 mol-% Sb wird im Rahmen der vorliegenden Synthese eine höhere Leitfähigkeit von $0,49 \text{ S cm}^{-1}$ erzielt. Dies verdeutlicht, dass mit der angewendeten Methode eine effektivere Nutzung von Antimon als Dotiermittel erzielt wird, ohne dass ein Verlust an spezifischer Oberfläche zu verzeichnen ist. Vielmehr zeigt sich, wie zuvor beschrieben, mit steigendem Sb-Gehalt sogar ein Anstieg der spezifischen Oberfläche, sodass die Werte die des kommerziellen ATO übertreffen. Dadurch lässt sich der Einsatz kritischer Rohmaterialien wie Antimon deutlich reduzieren, ohne Einbußen bei den funktionellen Eigenschaften hinnehmen zu müssen.

Die höchste Leitfähigkeit wird bei einer Sb-Dotierung von 7 mol-% mit $4,10 \text{ S cm}^{-1}$ erreicht. Bei niedrigeren Dotierungsgraden von 3 und 5 mol-% liegen die Werte mit $0,49$ bzw. $1,20 \text{ S cm}^{-1}$ deutlich darunter, ebenso bei höheren Sb-Gehalten von 10 und 15 mol-% mit $1,45$ bzw. $1,19 \text{ S cm}^{-1}$. Dieses nichtlineare Verhalten weist auf ein funktionales Maximum der elektrischen Leitfähigkeit hin, dass in einem engen Bereich um 7 mol-% liegt. Ein ähnliches Verhalten wird in der Literatur für dotierte Halbleitermaterialien beschrieben.^[145,146] PONJA et al. führen den initialen Anstieg der Leitfähigkeit auf die Substitution von Sn^{4+} durch Sb^{5+} zurück, die als Elektronendonatoren zusätzliche freie Elektronen in das Leitungsband einbringen.^[145] Bei höheren Dotierungen hingegen nimmt der Sb^{5+} -Anteil zugunsten von Sb^{3+} ab, was zu einer Verringerung der freien Ladungsträger führt. Gleichzeitig steigt die Defektdichte im Gitter, wodurch die Beweglichkeit der Ladungsträger eingeschränkt wird. In der Summe resultiert daraus ein Rückgang der Leitfähigkeit trotz steigender Dotierung. Das in dieser Arbeit beobachtete Leitfähigkeitsmaximum bei 7 mol-% Sb lässt sich somit durch das optimale Verhältnis von einer durch Sb^{5+} bedingten Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration und beginnender Kompensation durch Sb^{3+} sowie Defektstreuung erklären. Dies unterstreicht die Bedeutung einer präzisen Einstellung des Dotierungsgrads zur gezielten Optimierung der elektronischen Eigenschaften.

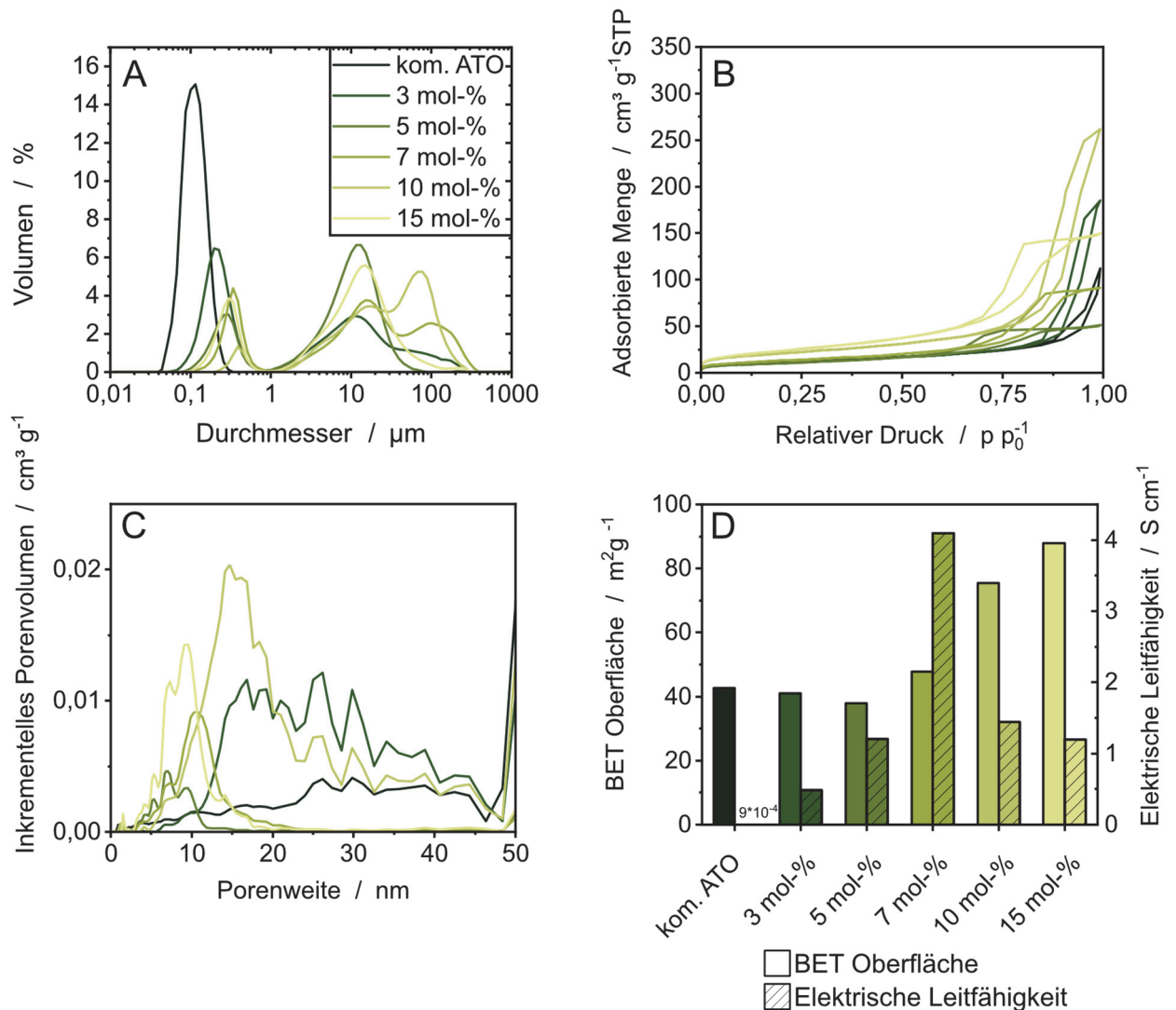


Abbildung 12: Vergleich der Morphologie der drei verschiedenen Sb-Dotierungsvarianten 3, 5, 7, 10 und 15 mol-% mit dem kommerziellen ATO (16 mol-%, bestimmt durch ICP-OES). A - Partikelgrößenverteilung gemessen durch Laserbeugung; B - N₂-Physisorptionsisothermen; C - Porengrößenverteilung; D - BET-Oberfläche im Vergleich zur elektrischen Pulverleitfähigkeit.

Aufbauend auf der optimierten Dotierungsvariante mit 7 mol-% Sb erfolgt die Untersuchung des Einflusses der Kalzinierungstemperatur auf die Mikrostruktur und Morphologie der synthetisierten ATO-Trägermaterialien. Die Analyse der Mikrostruktur mittels XRD-Diffraktogrammen (siehe Abbildung 13A) zeigt bei der Probe, die bei 400 °C kalziniert wurde, eine leichte Peak Verbreiterung unter anderem in den Bereichen 26, 33 und 52 °. Es konnte beobachtet werden, dass mit ansteigender Temperatur zunehmend schmalere Beugungspeaks auftreten. Die Kristallitgrößen der synthetisierten Proben fallen durchweg kleiner aus als die des kommerziellen ATO (siehe Tabelle 6). Selbst die maximale Kristallitgröße erreicht lediglich etwa die Hälfte des Werts des kommerziellen Vergleichsmaterials. Zudem lässt sich ein deutlicher Anstieg der Kristallitgrößen mit zunehmender Kalzinierungstemperatur erkennen: Bei Temperaturen zwischen 400 °C und 600 °C ergeben sich Werte von 3,6 nm, 4,8 nm, 6,6 nm bzw. 7,9 nm.

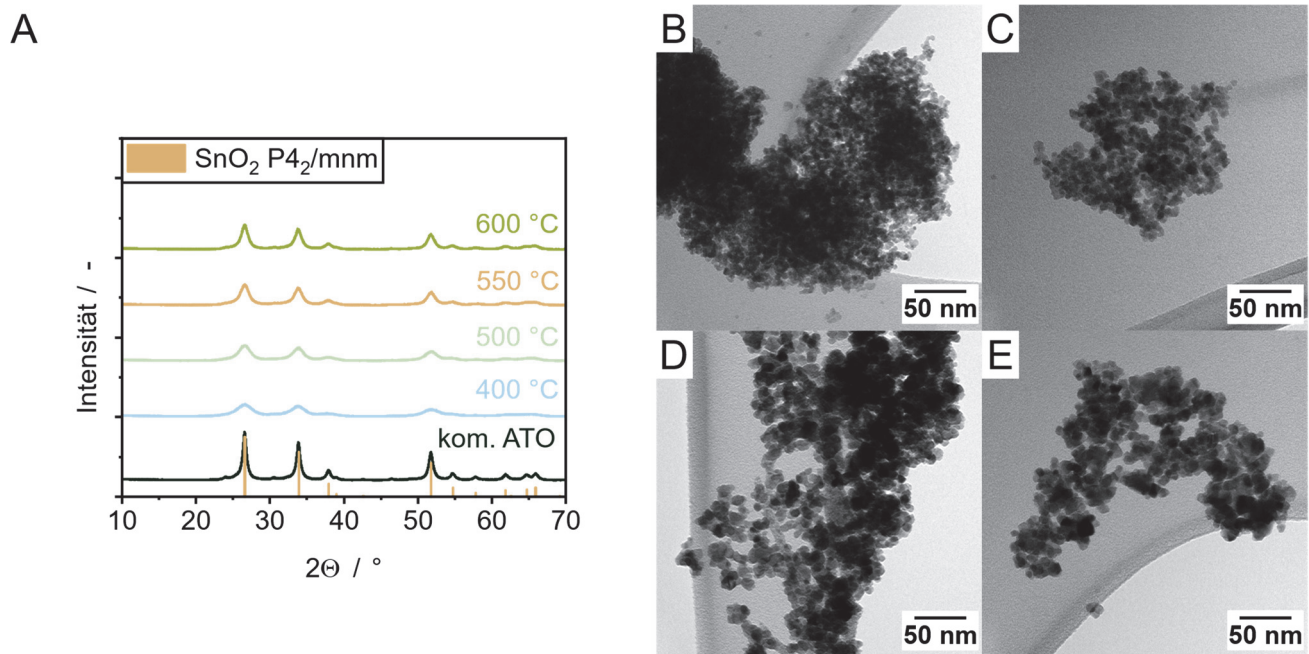


Abbildung 13: A - Diffraktogramme der vier verschiedenen Kalzinierungstemperaturen 400, 500, 550 und 600 °C im Vergleich zum kommerziellen ATO und B bis E - TEM-Bilder der ATO-Nanopartikel, die bei B - 400 °C, C - 500 °C, D - 550 °C, E - 600 °C kalziniert wurden.

Der mit zunehmender Kalzinierungstemperatur beobachtete Anstieg der Kristallitgrößen manifestiert sich ebenfalls in den TEM-Aufnahmen, gezeigt in Abbildung 13B–E, welche die sukzessive Ausbildung größerer Primärpartikel bei höheren Temperaturen bildlich veranschaulichen. Ein quantitativer Vergleich der ermittelten Kristallitgrößen ist in Tabelle 6 dargestellt. Während bei 400 °C eine Kristallitgröße von 3,6 nm und eine mittlere Primärpartikelgröße von $5,3 \pm 1,4$ nm vorliegt, steigen diese Werte bei 600 °C auf 7,9 nm bzw. $9,6 \pm 2,3$ nm an. Der Anstieg der Kalzinierungstemperatur begünstigt das Kristallwachstum und die Ausbildung größerer, dichter Primärpartikel, was auf die erhöhte atomare Mobilität und die damit einhergehende thermodynamische Reorganisation der Festkörperstruktur zurückzuführen ist. Dieses Verhalten lässt sich unter anderem durch den Mechanismus der Ostwald-Reifung erklären, bei dem kleinere, energetisch ungünstigere Partikel zugunsten größerer, thermodynamisch stabilerer Partikel aufgelöst werden. Dadurch wachsen bevorzugt größere Kristallite, was die in den XRD-Messungen und TEM-Aufnahmen beobachtete Zunahme der Partikelgrößen bei steigenden Kalzinierungstemperaturen erklärt.^[147,148]

Tabelle 6: Vergleich der aus XRD-Messungen mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten Kristallitgrößen und der aus TEM-Bildern ermittelten Primärpartikelgröße für die vier verschiedenen Kalzinierungstemperaturen. Die Werte für die Primärpartikelgröße werden als Mittelwert aus 100 Partikel $\pm$ Standardabweichung angegeben.

ATO	Kristallitgröße in nm (XRD)	Primärpartikelgröße in nm (TEM)
400 °C	3,6	5,3 $\pm$ 1,4
500 °C	4,8	6,1 $\pm$ 1,6
550 °C	6,6	9,6 $\pm$ 2,6
600 °C	7,9	9,6 $\pm$ 2,3

Die mittels Laserbeugung durchgeführte Analyse der Partikelgrößenverteilung zeigt für alle vier Kalzinierungstemperaturen ein konsistentes trimodales Verteilungsmuster, welches in Abbildung 14A dargestellt ist. Im Gegensatz dazu weist das kommerzielle ATO-Pulver wie zuvor erwähnt eine monomodale Verteilung mit kleineren Partikeln auf. Dieser Unterschied in der Struktur und Art der Agglomerate spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Stickstoff-Physisorptionsmessungen in Abbildung 14B wider. Die Isothermen der synthetisierten Proben zeigen Hystereseschleifen, welche charakteristisch für komplexe Porennetzwerke sind.^[144] Die Daten deuten auf eingeschlossene Porenstrukturen und enge Porenhälsen hin, was sich in der horizontalen Verschiebung des Desorptionsastes entlang der x-Achse der Isothermen widerspiegelt und auf Phänomene wie Porenblockierung oder Kavitation schließen lässt. Dieses Verhalten zeigt sich bei der Probe, die bei 400 °C kalziniert wird am stärksten und nimmt mit zunehmender Kalzinierungstemperaturen kontinuierlich ab. Höhere Temperaturen begünstigen offenbar eine verstärkte Porenöffnung oder strukturelle Reorganisation, wodurch solche Effekte zunehmend gemindert werden. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in der erhöhten thermischen Energie, die Diffusionsprozesse innerhalb des Materials fördert und dadurch die Reorganisation der Primärpartikel unterstützt. Dieser Umstrukturierungsprozess kann zu einer Koaleszenz kleinerer Poren führen, wodurch das Porennetzwerk gröber und homogener wird. Das zugrunde liegende Phänomen ist im Bereich gesinterter Materialien seit Langem bekannt und wird unter anderem von EXNER et al. im Kontext der Porenraumvergrößerung durch Teilchenumlagerung und lokalen Massentransport näher beleuchtet.^[149] Dies wird durch die Porengrößenverteilungen in Abbildung 14C gestützt, die bei niedrigeren Kalzinierungstemperaturen eine deutliche Verschiebung hin zu kleineren Poren erkennen lassen. Im Gegensatz dazu weist das kommerzielle ATO eine deutlich breitere Verteilung auf, die bis in den Makroporenbereich reicht. Ergänzend dazu zeigt Abbildung 14D, dass die spezifische BET-Oberfläche der synthetisierten Proben die des kommerziellen ATO deutlich übertrifft. Mit

zunehmender Kalzinierungstemperatur ist jedoch ein abnehmender Trend der BET-Oberfläche zu beobachten. Die hier erarbeiteten experimentellen Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass das verstärkte Partikelwachstum sowie ein zunehmender Agglomerationsgrad mit steigender Kalzinierungstemperatur zu einer strukturellen Verdichtung führen, die wiederum eine Reduktion der Gesamtporosität und damit der spezifischen BET-Oberfläche zur Folge hat.

Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit weisen sämtliche synthetisierten Proben eine Verbesserung gegenüber dem kommerziellen ATO auf. Es ist ein asymptotischer Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Kalzinierungstemperatur zu beobachten, wobei der höchste Wert bei 550 °C mit $4,2 \text{ S cm}^{-1}$ erreicht wird. Der Ladungstransport erfolgt primär über die Partikel- und Korngrenzen, welche als Widerstände wirken können. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Kalzinierungstemperatur die Agglomerat- und Kristallitgrößen anwachsen, wodurch die Anzahl der Partikel- und Korngrenzen reduziert wird. Wie erwartet führt dies zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit, da der Ladungstransport weniger durch diese Grenzflächen behindert wird.

Die vorgelegten Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Zusammenhänge lassen den Schluss zu, dass eine Kalzinierungstemperatur von 550 °C den optimalen Kompromiss zwischen hoher elektrischer Leitfähigkeit und noch ausgeprägter spezifischer BET-Oberfläche ($69,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) darstellt. Auf Basis dieser Erkenntnisse wird die weitere Entwicklung des ATO-Trägermaterials mit dieser Kalzinierungstemperatur fortgeführt.

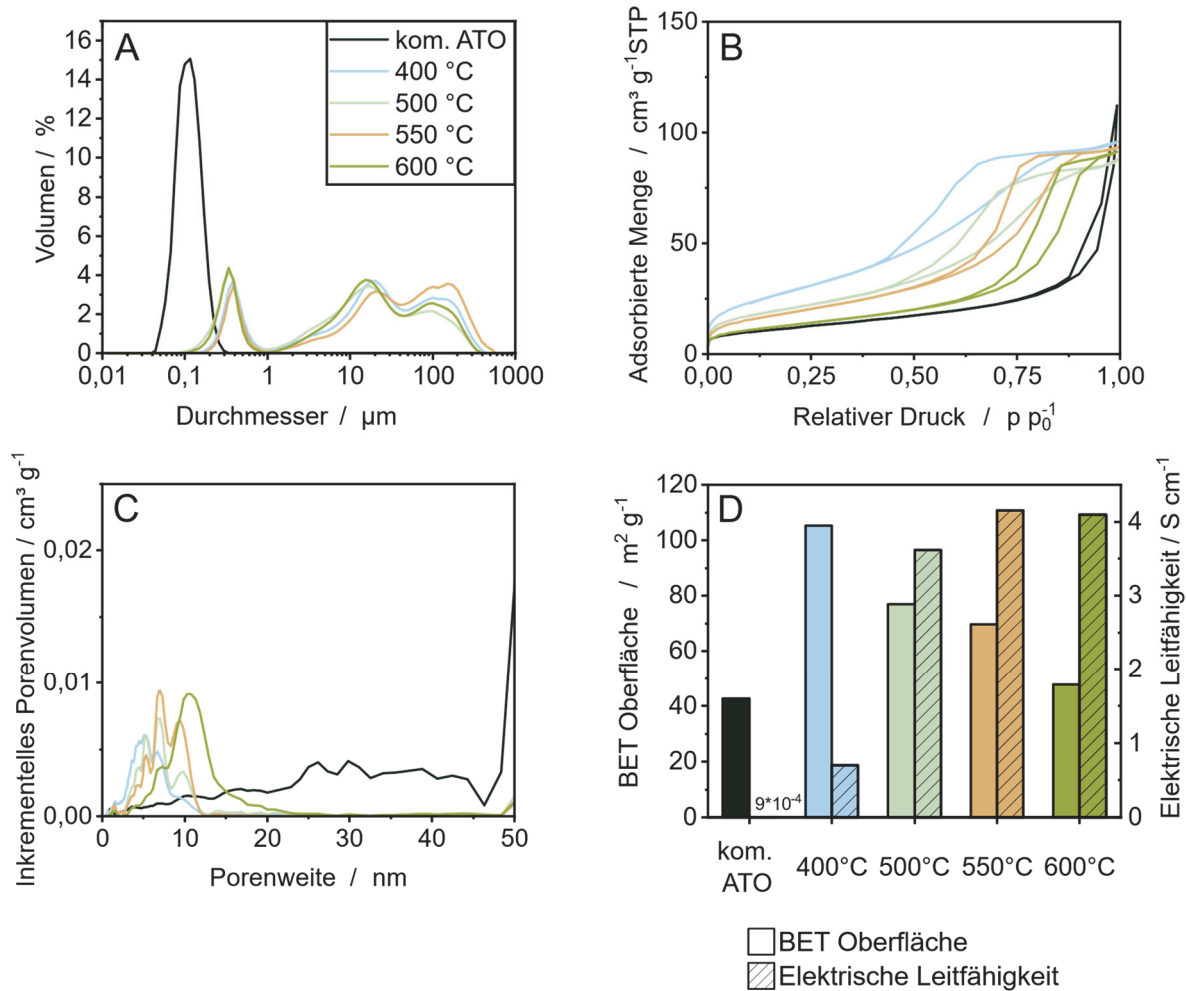


Abbildung 14: Vergleich der Morphologie der vier verschiedenen Kalzinierungstemperaturen 400, 500, 550 und 600 °C mit der des kommerziellen ATO. A - Partikelgrößenverteilung, gemessen durch Laserbeugung; B - N₂-Physisorptionsisothermen; C - Porengrößenverteilung; D - BET-Oberfläche im Vergleich zur elektrischen Pulverleitfähigkeit.

Nach der Bestimmung des optimalen Sb-Dotierungsgrads von 7 mol-%, sowie der Kalzinationstemperatur auf 550 °C liegt der Fokus nun auf der Untersuchung des Einflusses verschiedener Trocknungsmethoden auf die Eigenschaften des ATOs. In diesem Zusammenhang werden im Folgenden systematisch drei unterschiedliche Verfahren verglichen: Trocknung im Trockenschrank (konventionelle Trocknung durch Verdampfung bei erhöhter Temperatur), Gefriertrocknung (Sublimation von gefrorenem Wasser unter Vakuum) sowie überkritische Trocknung (Entfernung des Lösungsmittels oberhalb seines kritischen Punktes zur Vermeidung von Kapillarkräften).

Zur Beurteilung möglicher struktureller Unterschiede der erhaltenen Materialien erfolgt zunächst eine Analyse der Mikrostruktur mittels XRD. Die entsprechenden Beugungsmuster sind in Abbildung 15A dargestellt und zeigen, dass alle drei Trocknungsmethoden zu vergleichbaren kristallinen Phasen führen, die der tetragonalen Cassiterit-Struktur des SnO₂ entsprechen. Unterschiede zeigen sich

jedoch in der Intensität der Diffraktionspeaks, welche Rückschlüsse auf die Kristallitgrößen zulassen: Die Peakhöhen nehmen in der Reihenfolge Gefriertrocknung < Trockenschrank < überkritische Trocknung zu. Eine zunehmende Peakintensität ist ein starker Hinweis auf eine ansteigende Kristallitgröße. Tabelle 7 zeigt die mittels Rietveld-Verfeinerung ermittelten Kristallitgrößen der drei Trocknungsvarianten im Vergleich zu der kommerziellen Referenz. Dabei werden die zuvor beobachteten Tendenzen bestätigt. Für die Gefriertrocknung ergeben sich mit 5,8 nm die kleinsten Kristallite, gefolgt von der Konvektionstrocknung mit 6,4 nm. Die überkritische Trocknung resultiert in den größten Kristalliten mit 6,7 nm. Alle ermittelten Kristallitgrößen fallen deutlich geringer aus als die des kommerziellen ATO-Referenzmaterials und liegen bei etwa der Hälfte des hierfür bestimmten Wertes.

A

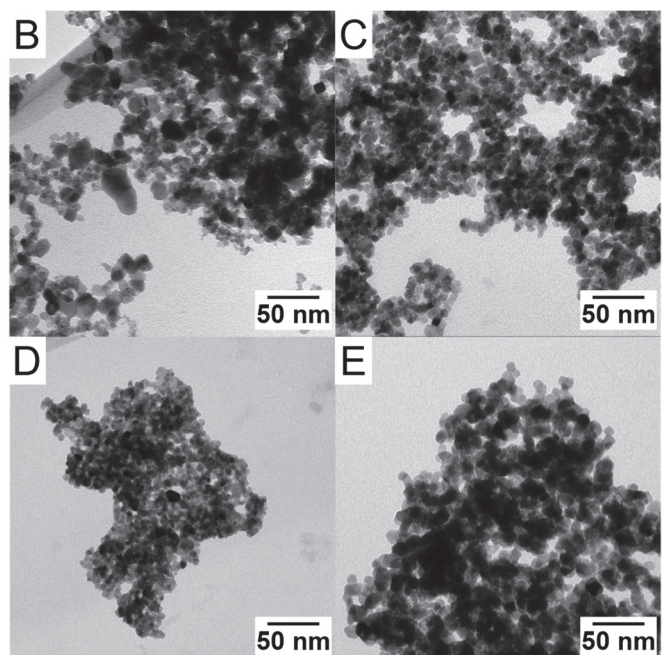
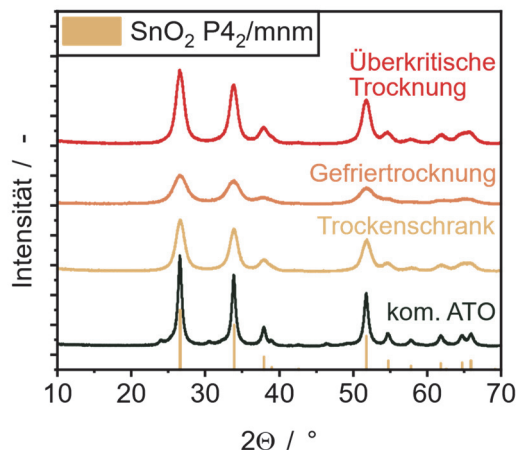


Abbildung 15: A - Diffraktogramme der drei verschiedenen Trocknungsmethoden - Trockenschrank, Gefriertrocknung und überkritische Trocknung - im Vergleich zum kommerziellen ATO und B bis E - TEM-Bilder der ATO-Nanopartikel mit B - kom. ATO, C - Trockenschrank, D - Gefriertrocknung, E - überkritische Trocknung.

Die TEM-Analyse in Abbildung 15B-E bestätigt die zuvor gewonnenen Ergebnisse zur Kristallitgröße und liefert zusätzliche Einblicke in die Primärpartikelmorphologie der synthetisierten Materialien. So weisen die Proben, die im Trockenschrank getrocknet oder gefriergetrocknet werden, kleinere und homogenere Primärpartikelgrößenverteilungen auf. Diese Homogenität spiegelt sich auch in den geringeren Standardabweichungen der Partikelgrößen wider. Konkret zeigt die im Trockenschrank getrocknete Probe eine mittlere Partikelgröße von $5,9 \pm 1,8$ nm, während die gefriergetrocknete Probe mit $7,1 \pm 1,5$ nm eine etwas größere mittlere Partikelgröße aufweist. Obwohl beide Trocknungsverfahren vergleichbare Kristallitgrößen (6,4 nm bzw. 5,8 nm) liefern, deuten die TEM-Daten bereits hier auf unterschiedliche Agglomerationsprozesse hin. Im Gegensatz dazu führt die überkritische

Trocknung zu einer deutlich größeren mittleren Primärpartikelgröße von $14,1 \pm 3,4$ nm, obwohl die ermittelte Kristallitgröße (6,7 nm) im Rahmen der bei den anderen Verfahren beobachteten Werte liegt. Diese Diskrepanz unterstreicht, dass während der überkritischen Trocknung ein verstärkter Agglomerationsprozess stattfindet, der trotz vergleichbarer kristalliner Domänen zu größeren physischen Partikeleinheiten führt. Partikel sind im überkritischen Medium mobil, was zu kollisionsbedingter Agglomeration führen kann, insbesondere bei langen Verweilzeiten oder hoher Partikelkonzentration. Eine vergleichbare Morphologie wurde auch von LEÓN et al. beobachtet, die über eine poröse Struktur ihrer Materialien durch aggregierte Einzelpartikel berichteten.^[150] Sie führen dies auf Aggregation während des Flüssigphasenersatzes zurück, liefern jedoch keine weitere Erklärung für den zugrunde liegenden Mechanismus.

Tabelle 7: Vergleich der aus XRD-Messungen mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten Kristallitgrößen und der aus TEM-Bildern ermittelten Primärpartikelgröße für die drei verschiedenen Trocknungsvarianten. Die Werte für die Primärpartikelgröße werden als Mittelwert aus 100 Partikel $\pm$ Standardabweichung angegeben.

ATO	Kristallitgröße in nm (XRD)	Primärpartikelgröße in nm (TEM)
kom. ATO	12,3	$12,9 \pm 6,2$
Trockenschrank	6,4	$5,9 \pm 1,8$
Gefriertrocknung	5,8	$7,1 \pm 1,5$
überkritische Trocknung	6,7	$14,1 \pm 3,4$

Die betrachtete Vergrößerung der TEM-Aufnahmen lässt jedoch größere Agglomerate nur in begrenztem Maße erkennen. Um weiterführende Erkenntnisse bezüglich der Morphologie der Proben zu erlangen, wird für die Trocknungsvarianten ebenfalls eine Laserbeugungsanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 16A dargestellt. Das kommerzielle ATO zeigt hierbei eine monomodale Partikelgrößenverteilung im Bereich von 30 bis 300 nm, was auf eine Kombination aus den in der TEM beobachteten Primärpartikeln und größeren Agglomeraten hinweist, die mit TEM bei der gewählten Vergrößerung nicht aufgelöst werden können. Im Gegensatz dazu weisen die synthetisierten ATO-Proben die bekannte bimodale Verteilung auf, wenn auch leicht unterschiedlich unter den verschiedenen Trocknungsvarianten. Diese bimodale Verteilung mit Partikelgrößen von über 1 μ m bis über 10 μ m je nach Probe deutet darauf hin, dass selbst nach einer Ultraschallbehandlung von 30 min größere Agglomerate in der Dispersion persistieren und einzelne Primärpartikel nicht vollständig erfasst werden.

Die größten Partikel und Agglomerate treten bei der im Trockenschrank behandelten Probe auf, gefolgt von der gefriergetrockneten ATO-Variante. Die überkritische Trocknung hingegen führt zu deutlich kleineren Agglomeraten, die in ihrer Größenverteilung dem kommerziellen ATO ähneln. Diese Eigenschaft kann eine spätere Dispergierung in Lösung, wie es beispielsweise für die Herstellung einer Katalysatorfarbe nötig ist, erleichtern. Die strukturelle Ähnlichkeit dieser kommerziellen und überkritisch getrockneten ATO-Materialien spiegelt sich auch in den Physisorptionsmessungen in Abbildung 16B wider. Die Hysterese-Kurven der beiden ATO-Materialien zeigen vergleichbare Verläufe, was auf die Ausbildung schlitzförmiger Poren innerhalb von Partikelaggregaten hinweist.

Eine Analyse der Verteilung der Porenradien in Abbildung 16C ergibt, dass die Porenweiten beider Materialien überwiegend im Bereich der Meso- und Makroporen liegen. Für die anderen beiden Trocknungsmethoden, die Trocknung im Trockenschrank und die Gefriertrocknung, ergibt sich hingegen eine komplexere Porenstruktur mit Netzwerkeffekten und Flaschenhals-Poren, erkennbar an einer ausgeprägteren Hysterese mit auf der x-Achse verschobenem Desorptionsast. Die Porenweitenverteilung zeigt eine Akkumulation kleinerer Mesoporen, deren Größe bis zu 8 nm bei der Gefriertrocknung und bis zu 16 nm bei der Trocknung im Trockenschrank beträgt. Größere Mesoporen sind in beiden Materialien nicht nachweisbar, jedoch treten Makroporen wieder auf.

Ein Vergleich der BET-Oberflächen in Abbildung 16D zeigt, dass alle Trocknungsmethoden zu höheren spezifischen Oberflächen im Vergleich zum kommerziellen ATO führen. Dass die synthetisierten Proben unabhängig von der gewählten Trocknungsmethode höhere Oberflächen aufweisen, entspricht den bereits bei der Variation des Sb-Gehalts sowie der Kalzinierungstemperatur gewonnenen Beobachtungen und unterstreicht die grundsätzlich von der Syntheseroute geprägte Oberflächenbeschaffenheit im Vergleich zum kommerziellen Referenzmaterial. Unter den untersuchten Trocknungsmethoden erzielt die überkritisch getrocknete Probe mit $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ die höchste spezifische Oberfläche, während die ATO-Probe aus dem Trockenschrank und der Gefriertrocknung niedrigere Werte aufweisen. Diese Unterschiede lassen sich durch die Art der Trocknung erklären: Im Rahmen des überkritischen Trocknungsprozesses wird der Kontakt mit einer Flüssig-Dampf-Grenzfläche gezielt vermieden. Diese Maßnahme zielt darauf ab, die Entstehung von kapillaren Kräften zu unterbinden, die während des konventionellen Trocknungsprozesses zum Zusammenbruch der Porenstruktur führen können. Bei der Trocknung im Trockenschrank hingegen wird das Lösungsmittel über eine Phasengrenze entfernt, was eine erhöhte Kapillardruckbelastung innerhalb des porösen Netzwerks zur Folge hat. Dies kann zum teilweisen oder vollständigen Zusammenbruch der Poren sowie zur Adsorption organischer Rückstände an der Oberfläche führen und resultiert in einer verringerten spezifischen Oberfläche. Solche Zusammenhänge werden auch in der Fachliteratur thematisiert, beispielsweise von ISMAIL et al. und BOIADJIEVA et al., die die Bedeutung der Vermeidung von Flüssig-Dampf-Grenzflächen zur Erhaltung der Porenstruktur

betonen.^[151,152] Die überkritische Trocknung hingegen erlaubt eine nahezu strukturerhaltende Entfernung des Lösungsmittels und konserviert damit die poröse Textur des Ausgangsmaterials weitestgehend. Im Gefriertrocknungsverfahren erfolgt die Bildung kleiner Eiskristalle während des Gefriervorgangs und begünstigt somit die dominante Bildung kleinerer Mesoporen, welche eine kleinere Gesamtoberfläche der Probe zur Folge haben.

Die Abbildung 16D gibt neben der BET-Oberfläche die Pulverleitfähigkeit der Trocknungsvarianten auf der zweiten y-Achse wieder. Hierbei manifestiert sich ein paralleles Verhalten der überkritisch getrockneten ATO-Probe gegenüber dem kommerziellen Produkt. Diese äußert sich in niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten, wobei die synthetisierte ATO-Probe mit $2 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ eine geringfügig höhere Leitfähigkeit aufweist. Die höchste elektrische Leitfähigkeit wird bei der gefriergetrockneten Probe gemessen, mit einem Wert von etwa $1,7 \text{ S cm}^{-1}$, gefolgt von dem ATO aus dem Trockenschrank mit 1 S cm^{-1} .

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Wahl der Trocknungsmethode einen signifikanten Einfluss auf das Porennetzwerk und die elektrische Leitfähigkeit der ATO-Proben hat. Die überkritische Trocknung führt zu größeren Primärpartikeln ($14,1 \pm 3,4 \text{ nm}$) und einer hohen spezifischen Oberfläche, jedoch mit einer Struktur, die weniger agglomerierte Partikel aufweist. Diese größere Partikelgröße, verbunden mit einer reduzierten Agglomeration, führt zu einer schlechteren elektrischen Leitfähigkeit, da die Kontaktflächen zwischen den Partikeln weniger gut ausgebildet sind. Im Gegensatz dazu bewirken Gefriertrocknung und die Trocknung im Trockenschrank eine stärkere Agglomeration der Partikel, was die Kontaktflächen zwischen den einzelnen Kristalliten verbessert und den Ladungstransport erleichtert. Auch wenn diese Verfahren zu etwas verdichteten Porennetzwerken führen und die BET-Oberflächen im Vergleich zur überkritischen Trocknung leicht reduziert sind, resultiert dies in einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit. Diese Ergebnisse zeigen, dass das Wechselspiel zwischen Porenstruktur und Agglomeration entscheidend Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des ATO-Materials hat. Eine Variation des Trocknungsverfahrens eröffnet hier Spielräume zur Optimierung. Die Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften werden in Kapitel 5.3 betrachtet.

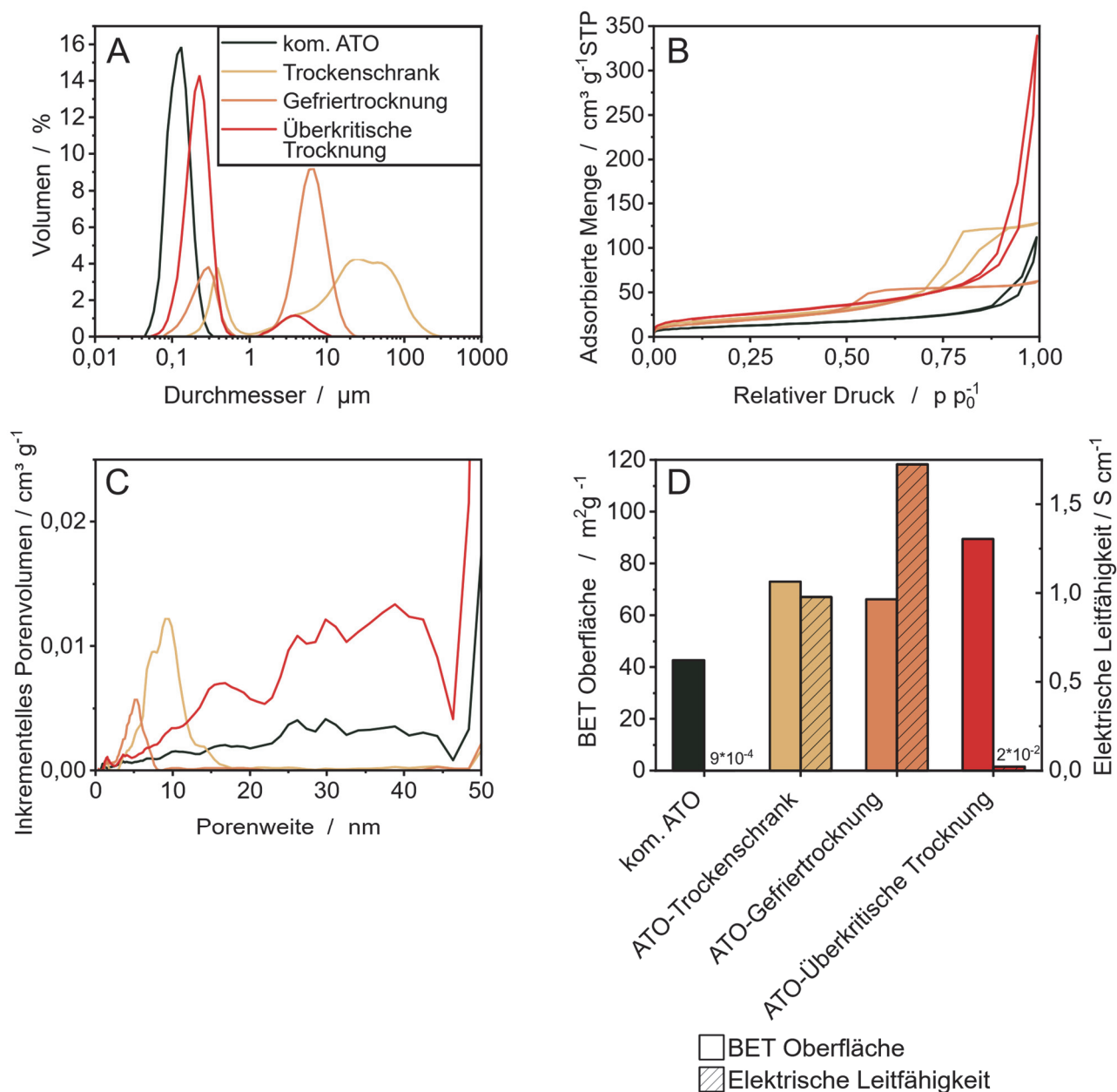


Abbildung 16: Vergleich der Morphologie der drei verschiedenen Trocknungsmethoden - Trockenschrank, Gefriertrocknung und überkritische Trocknung - mit kommerziellen ATO. A - Partikelgrößenverteilung, gemessen durch Laserbeugung; B - N_2 -Physisorptionsisothermen; C - Porengrößenverteilung; D - BET-Oberfläche im Vergleich zur elektrischen Pulverleitfähigkeit.

5.1.2 Scale-up

Bei der Hochskalierung der ATO-Synthese werden mehrere wesentliche Parameter untersucht und zum 1 g-Maßstab in Beziehung gesetzt. Beginnend mit dem Vergleich der rechnerischen Reaktionsausbeute steigt diese von 95 % für den 1 g-Maßstab auf 97,7 % für das Scale-up-Verfahren an. Dies weist auf eine verbesserte Reaktionsführung und Prozesskontrolle hin. Die XRD-Diffraktogramme belegen, dass in beiden Synthesansätzen ausschließlich die tetragonale

Cassiterit-Struktur des SnO_2 ausgebildet wird, ohne dass zusätzliche Phasen, etwa von Antimonoxid, nachweisbar sind (siehe Abbildung 17). Gleichzeitig zeigen die mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmten Kristallitgrößen eine leichte Abnahme von 6,6 nm im 1 g-Maßstab auf 6 nm im Scale-up.

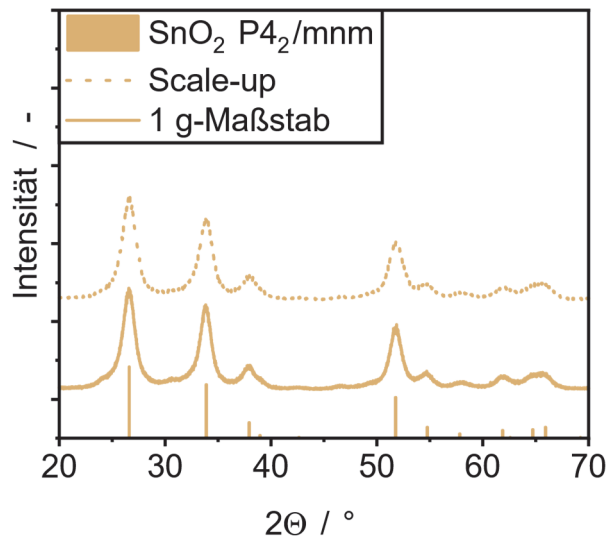


Abbildung 17: Diffraktogramme des 1 g Maßstabs und dem Scale-up im Vergleich.

Die mittels Laserbeugung analysierte Agglomeratstruktur weist bei beiden Maßstäben eine bimodale Größenverteilung auf. Allerdings zeigt die Probe im 1 g-Maßstab einen prozentual höheren Anteil an Agglomeraten im Vergleich zum Scale-up-Verfahren (Abbildung 18A).

Ein weiterer Unterschied zeigt sich in der Porenstruktur sowie in der daraus resultierenden spezifischen BET-Oberfläche. Bereits die Isothermen und deren Hysteresekurven der Physisorptionsmessungen in Abbildung 18B lassen erkennen, dass sich leicht unterschiedliche Porennetzwerke ausgebildet haben. Während beide Proben typische Merkmale schlitzförmiger Porenaggregate aufweisen, ist der Desorptionsast der 1 g-Probe auf der x-Achse geringfügig weiter nach links verschoben. Dies deutet auf ein tendenziell stärker verzweigtes Netzwerk mit engeren Porenverbindungen hin. Diese Interpretation wird durch die Porenvolumenverteilungen in Abbildung 18C gestützt: Bei der Probe aus dem 1 g-Maßstab ist die Verteilung in Richtung kleinerer Mesoporen verschoben, während das Scale-up-ATO einen leicht erhöhten Anteil größerer Mesoporen aufweist. Beide Materialien zeigen jedoch insgesamt ähnliche Porenstrukturen mit einem überwiegenden Anteil an Mesoporen sowie nur geringen Mikroporenanteilen. Die gemessenen BET-Oberflächen sind in Abbildung 18D dargestellt. Die spezifische Oberfläche steigt mit dem Scale-up moderat von $69,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $88,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Auch wenn der Unterschied nicht als signifikant zu bewerten ist, deutet er darauf hin, dass die Prozessführung im Scale-up die Ausbildung einer etwas offeneren und zugänglicheren Porenstruktur begünstigt, was im Hinblick auf mögliche katalytische Anwendungen von Vorteil sein kann. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigen Unterschiede zwischen den beiden Maßstäben, die auf die jeweilige Agglomeratstruktur zurückzuführen sind. Im Scale-up

liegt mit $1,77 \text{ S cm}^{-1}$ eine geringere Leitfähigkeit vor als im 1 g-Maßstab, bei dem ein Wert von $4,16 \text{ S cm}^{-1}$ erreicht wird. Dieser Unterschied lässt sich durch die feinere Partikelstruktur im Scale-up erklären, die zu einer erhöhten Anzahl an Korngrenzen führt. Diese Korngrenzen können als Barrieren für den Ladungstransport wirken und dadurch die elektrische Leitfähigkeit verringern.

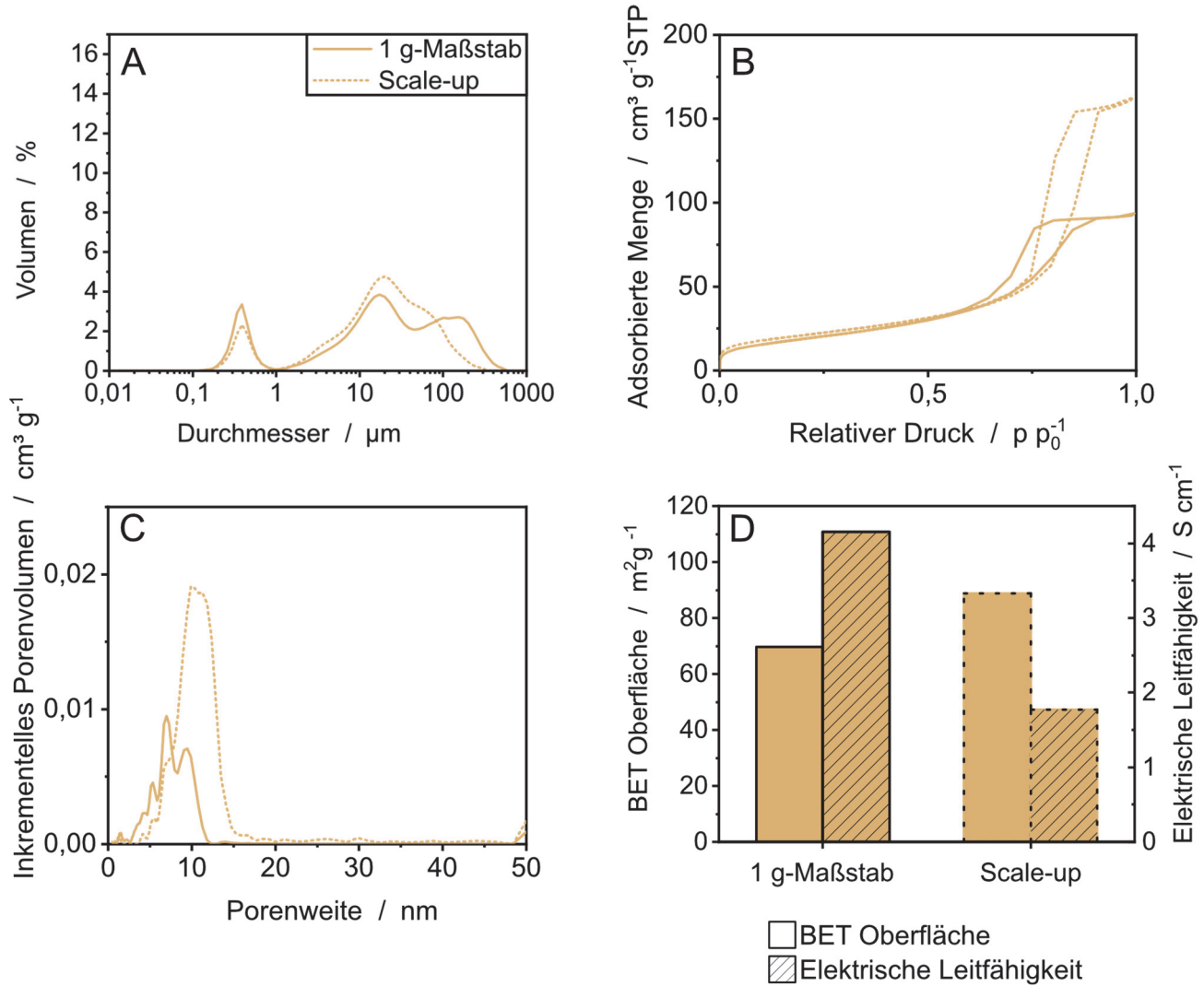


Abbildung 18: Vergleich der Morphologie zwischen dem 1 g Maßstab und dem Scale-up. A - Partikelgrößenverteilung, gemessen durch Laserbeugung; B - N_2 -Physisorptionsisothermen; C - Porengrößenverteilung; D - BET-Oberfläche im Vergleich zur elektrischen Pulverleitfähigkeit.

Insgesamt zeigt der Scale-up der ATO-Synthese eine verbesserte Reaktionsausbeute und eine erhöhte spezifische Oberfläche, während die Kristallstruktur stabil und phaseneinheitlich bleibt. Gleichzeitig ist eine Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit zu verzeichnen, die auf einen veränderten Agglomerationsgrad und damit eine höhere Anzahl an Korngrenzen zurückzuführen ist.

5.1.3 Titan-Suboxide und Niob dotierte Titanoxide

Nach der erfolgreichen Optimierung und der Hochskalierung der ATO-Materialien stehen nun Titan-Suboxide sowie Niob dotierte Titanoxide im Zentrum der Betrachtung. Diese Materialsysteme bieten aufgrund ihrer besonderen elektronischen Struktur und potenziell einstellbaren Defektchemie interessante Eigenschaften für Anwendungen, die über die Möglichkeiten klassischer Dotierungen hinausgehen. Aufbauend auf den zuvor etablierten analytischen Methoden erfolgt auch hier eine systematische Untersuchung, mit dem Ziel, Struktur, Morphologie und Funktionalität gezielt miteinander in Beziehung zu setzen.

Die strukturellen Eigenschaften der Titan-Suboxide und Niob dotierten Titanoxide werden zunächst mithilfe von XRD analysiert. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 19 dargestellt. Für die Titan-Suboxide (TSO) lassen sich überwiegend monokline Strukturen identifizieren, die charakteristisch für sogenannte Magnéli-Phasen sind. Im Rahmen der Phasenzuordnung kann insbesondere Ti_9O_{17} als relevante Phase gefittet werden, wobei die Kristallstruktur der Raumgruppe I-2 zugeordnet wird. Diese entspricht einem triklinen Kristallsystem, das im Vergleich zur monoklinen Struktur eine nochmals reduzierte Symmetrie aufweist. Die geringe Symmetrie sowie mögliche strukturelle Defektbildungen innerhalb dieser Phase erschweren die präzise Bestimmung der Kristallitgrößen erheblich. Infolgedessen ist den ermittelten Kristallitgrößen eine eher orientierende Bedeutung beizumessen. Für das TSO 24 h ergibt sich eine Kristallitgröße von 86 nm, die beim TSO 48 h auf 59 nm absinkt.

Im Fall der Niob dotierten Titanoxide (NTO) lässt sich das Beugungsmuster mit einer TiO_2 -Phase in der Raumgruppe $\text{P4}_2/\text{mnm}$ (Rutilstruktur) fitten. Es kann jedoch kein separates Beugungsmuster für den Niob-Anteil detektiert werden, was darauf hindeutet, dass das Niob vermutlich substituierend in das Titanoxid-Gitter eingebaut ist. Die berechnete Kristallitgröße für das NTO beträgt 116 nm.

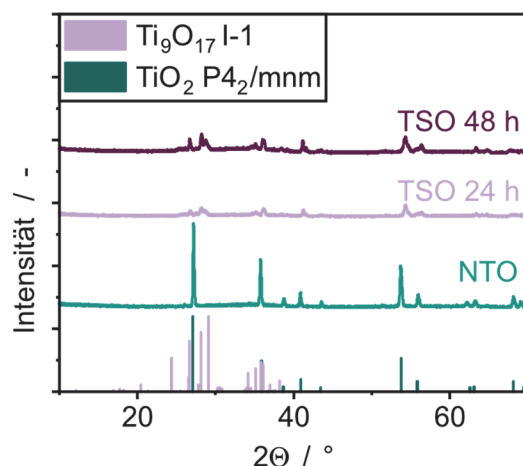


Abbildung 19: Diffraktogramme der zwei verschiedenen Titan-Suboxide, TSO 48 h und TSO 24 h, und dem Nb-dotierten Titanoxid.

Die Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung in Abbildung 20A zeigt, dass beide untersuchten Titansuboxid-Proben (TSO 24 h und TSO 48 h) ein vergleichbares Verteilungsmuster aufweisen. In beiden Fällen dominiert eine Hauptfraktion im Bereich von etwa 100 bis 1000 μm . Insgesamt lässt sich bei allen drei untersuchten Proben, einschließlich des Niob dotierten Titanoxids (NTO), eine trimodale Verteilung erkennen. Im Vergleich zu den beiden TSO-Proben zeigt NTO eine Verlagerung der Hauptfraktion hin zu signifikant kleineren Partikeln mit einer dominanten Größe bei etwa 6 μm .

Die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen, wie sie in Abbildung 20B dargestellt sind, zeigen eine nahezu vollständige Überlagerung der Adsorptions- und Desorptionsäste in den Isothermen. Das gilt für alle drei Proben in gleicher Weise. Die Isothermen weisen eine strukturelle Ähnlichkeit mit dem Typ 2 der von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) klassifizierten Physisorptionstypen auf. Das ist eine Indikation für nicht poröse oder makroporöse Materialien.^[144] Diese Interpretation wird durch die Analyse des spezifischen Porenvolumens gestützt (Abbildung 20C), welche für alle drei Proben ein sehr geringes Volumen sowohl im Mikro- als auch im Mesoporenbereich zeigt.

In Abbildung 20D ist die BET-Oberfläche der untersuchten Trägermaterialien dargestellt. Hier zeigen sich für die TSO-Proben extrem niedrige Werte von jeweils etwa $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, insbesondere im Vergleich zu den zuvor synthetisierten ATO-Materialien. Das NTO weist mit rund $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine leicht höhere, jedoch ebenfalls sehr geringe Oberfläche auf. Parallel dazu sind in derselben Abbildung die elektrischen Leitfähigkeiten der Proben auf der zweiten y-Achse dargestellt. Auch in diesem Fall zeigen sich äußerst geringe Werte: TSO 48 h erreicht mit etwa $0,07 \text{ S cm}^{-1}$ die höchste Leitfähigkeit, während die übrigen Proben noch darunter liegen. Im Vergleich dazu liegen die synthetisierten ATO-

Proben in einem Bereich von 1 bis 4 S cm^{-1} und weisen damit eine deutlich bessere elektrische Leitfähigkeit auf.

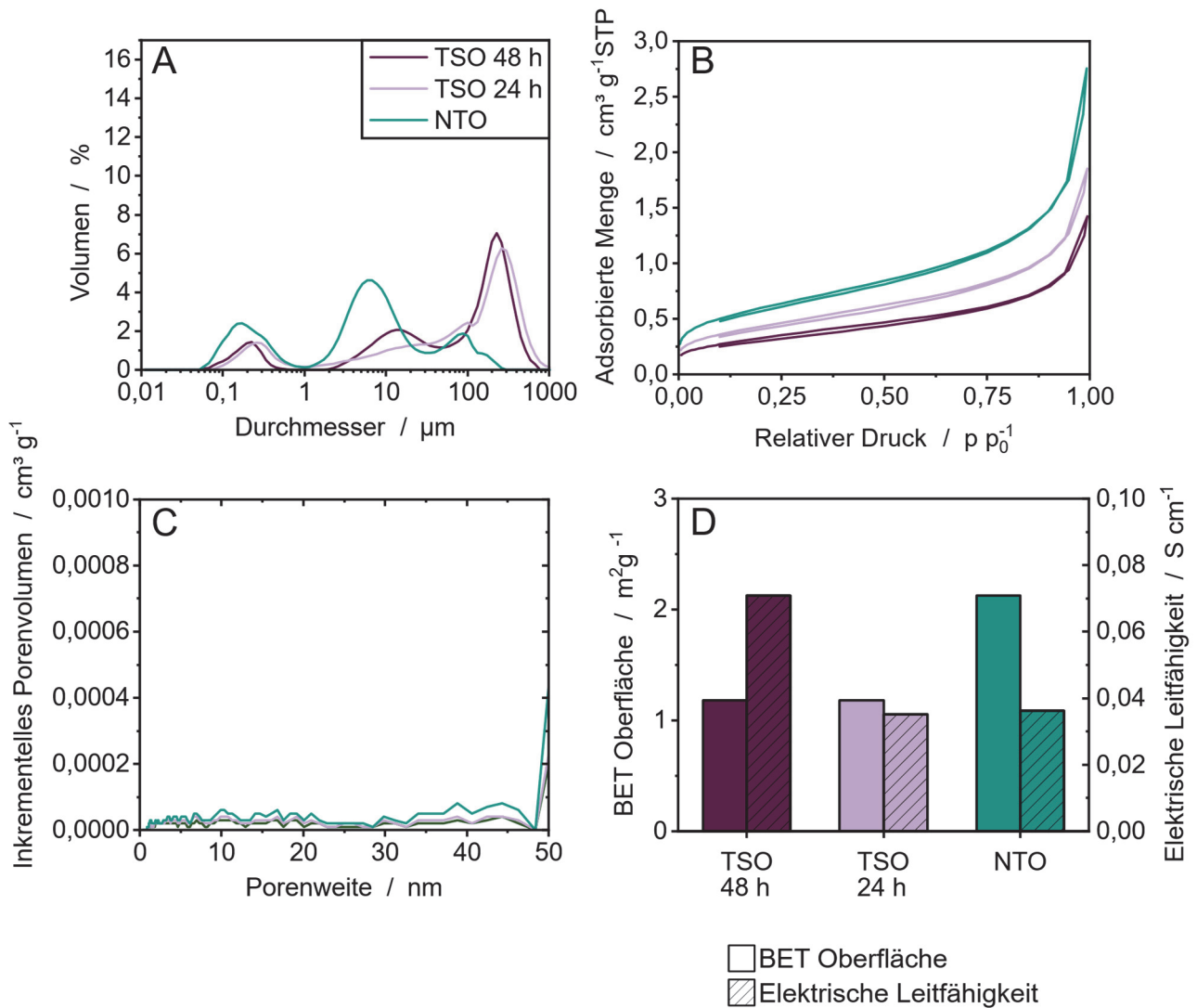


Abbildung 20: Vergleich der Morphologie der zwei verschiedenen Ti-Suboxiden, TSO 48 h und TSO 24 h, mit dem Nb-dotierten Titanoxid. A - Partikelgrößenverteilung, gemessen durch Laserbeugung; B - N_2 -Physisorptionsisothermen; C - Porengrößenverteilung; D - BET-Oberfläche im Vergleich zur elektrischen Pulverleitfähigkeit.

Eine Vielzahl an Literaturquellen zu Titan-Suboxiden und Niob dotierten Titanoxiden zeigen, dass sich je nach gewählter Syntheseroute sowohl deutlich höhere spezifische Oberflächen als auch gesteigerte Leitfähigkeiten erzielen lassen. So wird beispielsweise für mesoporöses, Niob dotiertes Titanoxid, das mittels eines polymerunterstützten Sol-Gel-Verfahrens hergestellt wird, eine spezifische Oberfläche von $128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ berichtet.^[153] Die gleiche Studie von WANG et al. untersucht ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit des NTO und des reinen Titanoxids. Die Werte sind im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Proben relativ niedrig und liegen bei $2,86 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$.

Die in Tabelle 8 zusammengestellten Literaturwerte verdeutlichen die große Bandbreite an erreichbaren BET-Oberflächen und elektrischen Leitfähigkeiten. Insbesondere wird deutlich, wie stark Syntheseroute, Dotierung bzw. Suboxidphase und Methode der Leitfähigkeitsmessung die Materialeigenschaften beeinflussen.

Tabelle 8: Vergleich von BET-Oberflächen und elektrischen Leitfähigkeiten der synthetisierte Materialien mit verschiedenen (Niob dotierten) Titanoxidmaterialien aus der Literatur.

Material	Syntheseroute	BET in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Leitfähigkeit in S cm^{-1}	Bedingungen Leitfähigkeitsmessung	
TSO 24 h	Hydrothermal	1,2	0,04	Gemessen unter 11,24 MPa	Diese Arbeit
TSO 48 h		1,2	0,07		
NTO		2,1	0,04		
NTO	Polymer-unterstütztes	128	$2,86 \cdot 10^{-6}$	Gemessen unter	[153]
TiO ₂	Sol-Gel-Verfahren	-	$2,8 \cdot 10^{-8}$	1108 MPa	
Ti _n O _{2n-1}	Reduktion von amorphem TiO _x	26,6	44,8	Gemessen unter 7 MPa	[105]
Ti ₃ O ₅	Templatierung im Sol- Gel-Verfahren	145,5	2,1	FZ-2010 Widerstandsmessgerät für Halbleiterpulver	[154]
TiO ₂	Hydrothermal	84,4	-	-	[155]
NTO		70,3 - 100,4			

In begleitenden Vorarbeiten wurde die hier verwendete Syntheseroute systematisch untersucht und optimiert. Im Rahmen einer betreuten Masterarbeit wurden dabei insbesondere die Kalzinierungstemperatur, -atmosphäre sowie der Niob-Gehalt der dotierten Titandioxide variiert.^[156] Die aus dieser Untersuchung abgeleiteten Parameter bilden die Grundlage für die Herstellung der in dieser Arbeit analysierten TSO- und NTO-Trägermaterialien.

Ausgehend von den zuvor vorgestellten Ergebnissen zeigt der Vergleich mit den ATO Materialien, dass TSO und NTO eine signifikant geringere spezifische Oberfläche aufweisen. Darüber hinaus weisen die Proben eine tendenziell höhere Partikelgröße auf und eine signifikant geringere elektrische Leitfähigkeit. Dieser Zusammenhang erscheint auf den ersten Blick widersprüchlich, da größere, kompaktere Partikel üblicherweise mit einer geringeren Anzahl an Korngrenzen einhergehen, was tendenziell eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit zur Folge haben sollte. Die beobachteten

Ergebnisse legen daher nahe, dass die intrinsische Leitfähigkeit der eingesetzten Materialien selbst maßgeblich limitierend wirkt. Die verringerte Anzahl an Korngrenzen hat demnach keinen kompensierenden Effekt. Diese Interpretation wird durch Literaturangaben zur Leitfähigkeit von Titan-Suboxiden gestützt, aus denen hervorgeht, dass die elektrische Leitfähigkeit in Magnéli-Phasen stark vom Sauerstoffgehalt abhängig ist. Phasen mit der Summenformel $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ und Werten von $n = 3, 4$ und 5 gelten demnach als besonders leitfähig.^[157,158] Das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Titan-Suboxid-Gemisch weist hingegen die Ti_9O_{17} -Phase als Hauptbestandteil auf, welche in der Literatur als vergleichsweise schlecht leitfähig beschrieben wird.

Der Vergleich mit Literaturwerten zeigt darüber hinaus, dass insbesondere durch die Anwendung strukturierender Synthesemethoden, wie etwa Templatierungsverfahren, gemäß der zuvor erwähnten Studie von WANG et al.^[153], ein weiteres Optimierungspotenzial im Hinblick auf spezifische Oberfläche und funktionelle Eigenschaften besteht. Dabei wird das eingesetzte Polymertemplate durch einen Kalzinierungsschritt am Ende der Synthese vollständig entfernt. Vor diesem Hintergrund erscheint die gezielte Erzeugung leitfähigerer Magnéli-Phasen ($n = 4-6$) durch alternative Syntheseprotokolle als eine vielversprechende Perspektive für weiterführende Untersuchungen.

5.1.4 Kurzzusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen der Parameterstudie wurden die unterschiedliche Trägermaterialien ATO, Titan-Suboxide und Niob-dotiertes Titanoxid gezielt synthetisiert und hinsichtlich ihrer strukturellen, morphologischen und funktionellen Eigenschaften untersucht. Dabei konnte ATO mit einem Dotierungsgrad von 7 mol-% Sb, kalziniert bei 550 °C, als leistungsstärkstes Material identifiziert werden. Es vereint eine hohe spezifische Oberfläche ($69,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit ($4,2 \text{ S cm}^{-1}$) und weist zudem eine sehr gute Reproduzierbarkeit und Skalierbarkeit auf. Auch die Wahl der Trocknungsmethode hatte entscheidenden Einfluss auf die Materialeigenschaften. Besonders vorteilhaft erwies sich die Gefriertrocknung, da sie eine gute Balance zwischen spezifischer Oberfläche und elektrischer Leitfähigkeit gewährleistet. Die optimierte Syntheseroute erlaubt überdies eine signifikante Reduktion des kritischen Rohstoffs Antimon gegenüber der kommerziellen Referenz, ohne Einbußen bei den funktionellen Eigenschaften hinnehmen zu müssen.

Demgegenüber zeigten die untersuchten TSO- und NTO-Proben deutlich geringere spezifische Oberflächen ($< 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sowie niedrige Leitfähigkeiten ($< 0,1 \text{ S cm}^{-1}$), was ihren Einsatz als Trägermaterialien für elektrochemische Anwendungen einschränken kann. Die Ergebnisse unterstreichen damit die Vorteile des optimierten ATO-Materials hinsichtlich funktionaler Eigenschaften und prozesstechnischer Umsetzbarkeit.

5.2 Katalysator Synthese

Im Anschluss an die physikalische Charakterisierung der Trägermaterialien erfolgt die Synthese der Katalysatoren für die OER sowie die ORR. Die Ergebnisse der Katalysatorsynthesen sind in einer Veröffentlichung bereits vorpubliziert worden (A. Maletzko, E. Gomez, B. Kintzel, H. Fietzek, G. Schmidt, J. Christen, P. Veit, P. Kühne, A. Bornet, M. Arenz, J. Melke, „Catalyst Interaction in Unitized Regenerative Fuel Cell”, J. Electrochem. Soc., 2024. DOI: 10.1149/1945-7111/ad4e75).

Die vorliegende Arbeit beginnt mit der Herstellung eines Pt-Katalysators mittels nasschemischer Methode und anschließend exemplarischer Abscheidung auf das ATO-Trägermaterial. Die resultierenden Materialien werden anschließend mittels XRD sowie TEM strukturell untersucht. Auf ergänzende Charakterisierungsmethoden wie Laserbeugung, BET-Oberflächenanalyse oder Leitfähigkeitsmessungen wird in diesem Zusammenhang bewusst verzichtet, da diese entweder mit einem hohen Probenverbrauch einhergehen oder potenziell destruktiv sind. Vor dem Hintergrund des gezielten und verantwortungsvollen Umgangs mit Platingruppenmetallen, erscheint eine solche Vorgehensweise sinnvoll und effizient.

Abbildung 21A zeigt die XRD-Beugungsmuster sowohl des synthetisierten Pt-Katalysators (syn. Pt) als auch der auf ATO abgeschiedenen Variante (syn. Pt@dev. ATO) mit 20 Gew.% Pt im Vergleich zu einer kommerziellen Referenzprobe (Pt-black). Die Beugungsmuster aller untersuchten Proben weisen charakteristische Reflexe auf, die der kubisch flächenzentrierten (engl. *face centered cubic*, fcc) Kristallstruktur von Platin entsprechen. Das ist in Übereinstimmung mit der Referenzkarte PDF 04-0802. Diese Reflexe treten sowohl beim kommerziellen Pt-black als auch bei den synthetisierten Pt-Nanopartikeln auf. Im Fall des Pt-black zeigen sich intensivere und schärfere Peaks, was auf eine größere mittlere Kristallitgröße hinweist. Im Diffraktogramm des 20 Gew.% syn. Pt@dev. ATO Katalysators sind neben den fcc Pt-Reflexen zusätzlich die bereits zuvor beschriebenen charakteristischen Beugungsreflexe des ATO-Trägermaterials eindeutig nachweisbar. Die Berechnung der Kristallitgrößen erfolgt mittels Rietveld Verfeinerung. Dabei ergibt sich für die kommerzielle Pt-black Referenz eine Kristallitgröße von 8,7 nm. Die durch das eingesetzte Syntheseverfahren hergestellten Pt-Nanopartikel zeigen eine deutlich reduzierte Kristallitgröße von etwa 4 nm. Nach der Abscheidung auf dem ATO-Trägermaterial vergrößert sich diese auf etwa 7 nm, was auf ein partielles Kristallwachstum während der Immobilisierung hindeutet.

Die Ergebnisse der TEM-Analyse des geträgerten ORR Katalysators 20 Gew.% syn. Pt@dev. ATO sind in Abbildung 21B dargestellt. In den TEM-Aufnahmen zeigen sich sowohl bei den Pt- als auch bei den ATO-Nanopartikeln vermehrte Clusterbildungen und eine verminderte Einzelteilchenverteilung, was auf eine deutliche Neigung zur Agglomeration hinweist. Die ausgezählte mittlere Primärpartikelgröße der synthetisierten Pt-Nanopartikel beträgt 3,4 nm, während die ATO-Nanopartikel eine durchschnittliche Größe von rund 9,6 nm aufweisen. Aus den TEM-Aufnahmen

geht zudem hervor, dass die Pt-Nanopartikel nicht homogen auf der Oberfläche der ATO-Partikel verteilt sind, sondern bevorzugt in deren unmittelbarer Umgebung aggregieren. Darüber hinaus zeigt sich, dass die ATO-Agglomerate auch nach der Anwendung einer Ultraschallbehandlung zur Dispergierung vor der TEM-Analyse weitgehend stabil bleiben. Diese Erkenntnis wird ebenfalls durch die zuvor in Kapitel 5.1 analysierten Laserbeugungsuntersuchungen des reinen ATOs gestützt. Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass eine hohe strukturelle Integrität der ATO-Partikelverbände vorliegt und eine homogene Verteilung der Pt-Nanopartikel während des Syntheseprozesses durch die bereits bestehende Agglomeration des Trägermaterials beeinträchtigt wird.

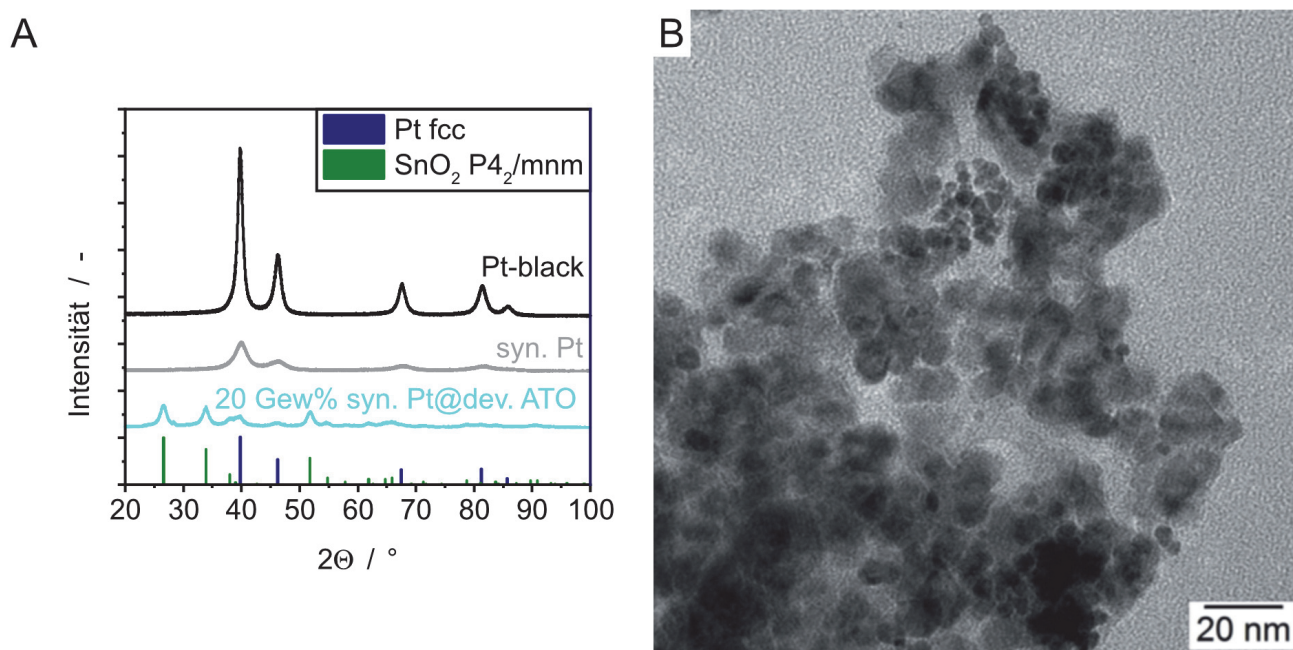


Abbildung 21: A - Diffraktogramme der untersuchten Pt-Proben und B - TEM-Aufnahme des 20 Gew% syn. Pt@dev. ATO Katalysators.

Im nächsten Schritt erfolgt die Charakterisierung des OER-Katalysators. Hierfür werden IrO₂-Nanopartikel gezielt mittels der zuvor beschriebenen hydrothermalen Synthesemethode dargestellt. Abbildung 22A zeigt die XRD-Diffraktogramme des synthetisierten OER-Katalysators im Vergleich zu einer kommerziellen IrO₂ Probe von Alfa Aesar. Für die kommerzielle Referenzprobe zeigt sich eine überwiegend amorphe Form mit einzelnen metallischen Ir-Kristalliten entsprechend dem Beugungsmuster der Referenzkarte PDF 46-1044. Im Gegensatz dazu weist das eigens synthetisierte IrO₂ eine ausschließlich amorphe Phase auf. Die vorliegenden XRD-Daten deuten darauf hin, dass es sich um die in der Fachliteratur beschriebene hochaktive Hollandit-Struktur des Iridiums handelt.^[159–161] Diese Struktur wird allgemein als vorteilhaft für die OER angesehen, da sie eine hohe katalytische Aktivität aufweist und somit dem Ziel der Arbeit entspricht, leistungsfähige Katalysatoren zu entwickeln. Für einen umfassenden Vergleich wird das synthetisierte IrO₂ auf ein Trägermaterial, in diesem Fall ATO, abgeschieden (syn. IrO₂@ATO). Aufgrund der vollständig amorphen Struktur des IrO₂ lassen sich in

den Röntgendiffraktogrammen jedoch ausschließlich die charakteristischen Reflexe der tetragonalen SnO_2 -Cassiterit-Struktur des ATO-Trägers nachweisen. Aus demselben Grund ist eine strukturgefeinerte Analyse der IrO_2 -Komponente mittels Rietveld-Verfahren nicht möglich, da die amorphe Beschaffenheit des Materials keine ausreichende kristalline Ordnung für eine zuverlässige Auswertung bietet. Für die syn. IrO_2 @ATO Probe lassen sich in der TEM-Aufnahme (Abbildung 22B) kleine Aggregate des IrO_2 identifizieren, welche auf eine lokal begrenzte Anordnung der katalytisch aktiven Phase hinweisen.

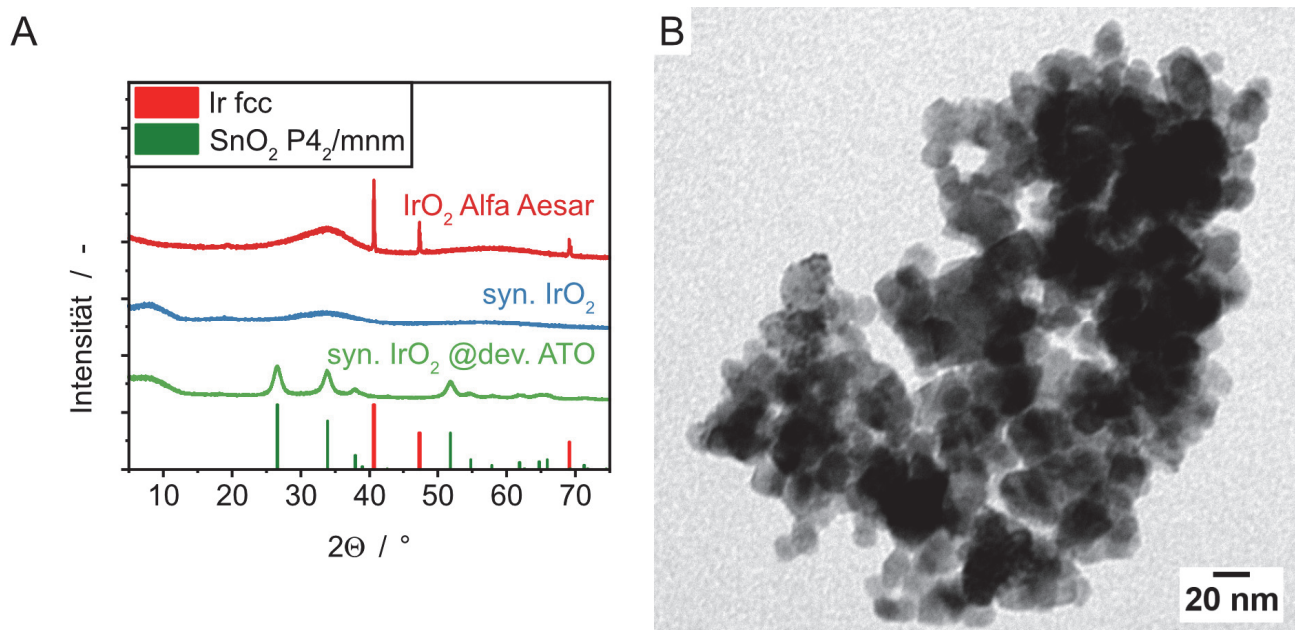


Abbildung 22: A - Diffraktogramme der untersuchten Ir-Proben und B - TEM-Aufnahme von syn. IrO_2 @dev. ATO.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die entwickelten ORR- und OER-Katalysatoren, bestehend aus definierten Pt-Nanopartikeln mit kontrollierten Kristallitgrößen bzw. einer vollständig amorphen IrO_2 -Phase, strukturell eingehend charakterisiert und auf dem ATO-Träger immobilisiert sind. Im folgenden Kapitel widmet sich die Arbeit der elektrochemischen Bewertung dieser Katalysator-Träger-Materialsysteme.

5.3 Reihenversuche zur elektrochemischen Charakterisierung an der Rotierenden Scheiben Elektrode

Nach der systematischen Auswahl geeigneter Materialsysteme aus der Literatur sowie deren erfolgreicher Synthese und Optimierung im Hinblick auf strukturelle und elektronische Eigenschaften, wurden in den vorangegangenen Kapiteln potenzielle Trägermaterialien und Katalysatoren erarbeitet. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen erfolgt nun die systematische elektrochemische Untersuchung dieser Katalysatormaterialien. Ziel ist es, ihre katalytische Aktivität unter definierten Bedingungen

mithilfe der RDE zu evaluieren, wie in Kapitel 4.4.2 ausführlich beschrieben. Dabei ist zu beachten, dass die hier gewonnenen Ergebnisse primär der Bewertung der katalytischen Aktivität im Labormaßstab dienen und nicht ohne Weiteres auf den Betrieb in einer realen Brennstoffzelle oder Elektrolysezelle übertragbar sind.

Die elektrochemischen Untersuchungen gliedern sich in zwei Teilbereiche: Einerseits erfolgt die Charakterisierung der Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität für die ORR, mit dem Ziel, ihre Eignung für den Einsatz in URFCs zu bewerten. Andererseits werden Katalysatoren für die OER analysiert, wobei zwischen Katalysatorsystemen für den Einsatz in URFCs und solchen für die Anwendung in reinem Elektrolysemodus unterschieden wird. Im Kontext der OER steht zudem die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen der aktiven Katalysatorphase und verschiedenen Trägermaterialien im Fokus. Hierbei werden neben dem optimierten ATO-Träger auch die Titan-Suboxide sowie das Niob-dotierte Titanoxid vergleichend betrachtet, insbesondere im Hinblick auf ihren Einfluss im reinen Elektrolysebetrieb.

Die Ergebnisse der bifunktionalen Katalysatoren sind in einer Veröffentlichung bereits vorpubliziert worden (A. Maletzko, E. Gomez, B. Kintzel, H. Fietzek, G. Schmidt, J. Christen, P. Veit, P. Kühne, A. Bornet, M. Arenz, J. Melke, „Catalyst Interaction in Unitized Regenerative Fuel Cell”, J. Electrochem. Soc., 2024. DOI: 10.1149/1945-7111/ad4e75). Ebenso Teile der geträgerten Katalysatoren auf ATO (A. Maletzko, B. Kintzel, A. Bornet, M. Arenz, J. Melke, „Structural Aspects of Oxygen Evolution Reaction Catalyst Support Materials: Identifying the most Important Factors for Catalytic Performance”, Int. J. Hydrogen Energy, 2025. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.02.446).

5.3.1 Sauerstoffreduktionsreaktion für den Anwendungsfall reversible Brennstoffzelle

Für den geträgerten ORR-Katalysator kommt ATO als Trägermaterial zum Einsatz, da es sowohl über eine hohe spezifische Oberfläche als auch über gute elektrische Leitfähigkeitseigenschaften verfügt. Zu Beginn der elektrochemischen Untersuchungen wird eine Reihe von Proben mit unterschiedlichem Pt-Gehalt (15, 20 und 30 Gew.% Pt) auf ATO synthetisiert. Die Auswahl dieser Pt-Gehalte orientiert sich an den üblichen kommerziellen Platin-Katalysatoren auf Kohlenstoffträgern, die üblicherweise einen Pt-Gehalt von etwa 20 Gew.% oder höher aufweisen.^[162,163] Dabei soll untersucht werden, inwieweit die Platinmenge reduziert werden kann, um Materialkosten zu senken, ohne die katalytische Leistung wesentlich zu beeinträchtigen. Ergänzend dazu wird auch eine ungeträgerte, synthetisierte Pt-Probe hergestellt, um die Auswirkungen der Trägerung zu evaluieren. Die elektrochemische Charakterisierung der Proben erfolgt anschließend mittels RDE-Messungen, wobei ein Vergleich mit einer kommerziellen Pt-black Referenz zur Bewertung der katalytischen ORR-Aktivität herangezogen wird.

Die Ergebnisse in Abbildung 23A zeigen, dass die Massenaktivität des synthetisierten Pt-Katalysators diejenige des kommerziellen Pt-black nicht erreicht. Während der kommerzielle Katalysator bei $169,5 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ liegt, weist die synthetisierte Probe lediglich eine massenspezifische Aktivität von $36,0 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ auf. Durch die Abscheidung der Pt-Nanopartikel auf dem ATO-Trägermaterial lässt sich jedoch die Aktivität in Richtung ORR deutlich steigern und erreicht $89,4 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, was etwa dem Doppelten der Aktivität des nicht geträgerten synthetischen Pt entspricht. Die Unterschiede in der Aktivität lassen sich unter anderem auf die variierende Kristallitgröße der Pt-Nanopartikel zurückführen. Während das Pt-black die größte Kristallitgröße und zugleich die höchste Aktivität aufweist, zeigt das geträgerte synthetisierte Pt die geringste Kristallitgröße und entsprechend die niedrigste ORR-Aktivität.

Die Abscheidung auf dem Trägermaterial ATO führt im Rahmen der Synthese zu einem Kristallwachstum, welche im XRD sichtbar wird. Dieses Kristallwachstum geht mit einer Zunahme der katalytischen Aktivität einher. In der Literatur ist der Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und ORR-Aktivität jedoch bisher nicht eindeutig geklärt. Wie SHAO et al.^[164] berichten, beobachten zahlreiche Studien eine Abnahme der spezifischen Aktivität bei kleineren Kristalliten, während andere eine gesteigerte Aktivität bei sehr kleinen Pt-Clustern feststellen. Eine universell gültige optimale Kristallitgröße lässt sich daher bislang nicht benennen. Vielmehr scheint die katalytische Performance von einer Vielzahl an Einflussfaktoren abzuhängen, wie etwa der Wahl des Elektrolyten, der Verteilung spezifischer Oberflächenfacetten, dem Abstand zwischen den Partikeln sowie dem Grad der Agglomeration.

Innerhalb der untersuchten Abscheidungsreihe erzielt der Katalysator mit 20 Gew.% Pt auf ATO die höchste Massenaktivität. Eine weitere Erhöhung des Pt-Gehalts resultiert hingegen in einer erneut abnehmenden Aktivität, was auf eine mögliche Überlagerung aktiver Zentren oder verstärkte Agglomeration des Katalysators hinweisen könnte.

Ergänzend zur Analyse der Massenaktivität bietet die CO-Stripping-Voltammetrie weiterführende Einblicke in die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) und die strukturelle Beschaffenheit der Pt-basierten Katalysatoren. Hierzu zeigt die Abbildung 23C den ersten Zyklus der CO-Elektrooxidation, während die Abbildung 23D ein CV Profil in einer mit Argon gesättigten $0,1 \text{ M HClO}_4$ Lösung darstellt. Bei den ungeträgerten Katalysatoren, Pt-black und dem synthetisierten Pt, beginnt die CO-Oxidation bereits bei einem vergleichsweise niedrigen Potenzial von etwa $0,40 \text{ V}$. Die in der Literatur umfangreich diskutierten Unterschiede in Form und Position der CO-Oxidationspeaks lassen sich auf die strukturelle Heterogenität der Pt-Oberflächen zurückführen und konnten somit hier gleichfalls bestätigt werden.^[165–169] Bis zu vier diskrete Merkmale lassen sich im Fall von Pt-black im CO-Oxidationspeak identifizieren. Diese Beobachtung stimmt mit den Untersuchungen von URCHAGA et al. überein.^[64] Der erste Peak erscheint bei ca. $0,40 \text{ V}$ und wird in der Literatur als Vorpeak

beschrieben. Dieser ist charakteristisch für geordnete Domänen mit strukturellen Defekten. Darauffolgend im Bereich zwischen 0,6 V und 0,67 V treten zwei überlagerte Peaks auf. Der erste Teil lässt sich Pt-Oberflächen mit einer (111) Orientierung zuordnen, während der zweite Teil aus der CO-Oxidation an Oberflächenstellen mit niedriger Koordinationszahl resultiert. Der letzte Peak erscheint im Falle des kommerziellen Pt-black zwischen 0,67 V und 0,70 V. Dieser signalisiert nach URCHAGA et al. die Präsenz von (100) Domänen auf den Pt-Kristalliten. Die relative Intensität dieses Signals variiert mit dem Anteil dieser Oberflächenstruktur. Für das Pt-black dominiert der (111) Anteil. In der wissenschaftlichen Literatur wird dieser oft als die für ORR aktivere Oberfläche bewertet.^[170] Eine Analyse der synthetisierten Pt-Proben zeigt deutliche Unterschiede in der Lage und Intensität der CO-Oxidationspeaks. Für das ungeträgerte synthetisierte Pt lässt sich im Bereich des Vorpeaks eine lediglich schwach ausgeprägte Schulter beobachten, die ebenfalls bei etwa 0,4 V einsetzt. Die beiden Hauptpeaks treten in einem ausgewogenen Verhältnis zueinander auf, was auf eine gleichmäßige Verteilung von (111) und (100) orientierten Kristalliten schließen lässt. Bei den drei auf ATO geträgerten Katalysatoren verschiebt sich der Vorpeak hingegen zu niedrigeren Potenzialen und beginnt bereits bei etwa 0,3 V. Diese Verschiebung zu niedrigeren Potenzialen lässt sich möglicherweise durch einen verstärkten Beitrag von Sauerstoff aus dem ATO-Gitter erklären, der bereits bei geringen Potenzialen zur CO-Oxidation beiträgt.^[171,172] Eine früher einsetzende CO-Oxidation kann als Indikator für eine erleichterte CO-Entfernung interpretiert werden, was ein potenzieller Vorteil für Anwendungen unter realen Betriebsbedingungen darstellt. Zudem kann eine Korrelation zwischen der Peakhöhe und der Pt-Beladung des geträgerten Katalysators beobachtet werden. Mit zunehmender Pt-Beladung ist eine Zunahme des Stroms im Vorpeak festzustellen. Die Hauptpeaks der CO-Oxidation treten in abgeschwächter Form auf, ohne dass sich die Aufspaltung des ersten Peaks abzeichnet. Für alle drei geträgerten Katalysatoren lässt sich eine Verschiebung der Peaks zu höheren Potenzialen beobachten. Dabei erscheinen die CO-Oxidationssignale bei den Katalysatoren mit 20 und 30 Gew.% Pt bereits ab etwa 0,64 V, während die Probe mit 15 Gew.% Pt eine leicht verzögerte Reaktion zeigt, deren Peak bei etwa 0,65 V einsetzt.

Die in Abbildung 23D dargestellten dritten Zyklen der CV-Messung geben Aufschluss über die Doppelschichtkapazitäten der Katalysatoren, die sich im Potenzialbereich oberhalb von 0,4 V abzeichnen. Für beide trägerfreien Pt-Katalysatoren sind nahezu keine Doppelschichtströme erkennbar. Das synthetisierte Pt weist jedoch nochmals geringere Ströme auf, was auf eine reduzierte elektrochemisch aktive Oberfläche schließen lässt. Dies wird verdeutlicht durch die in Abbildung 23B berechneten ECSA und SA Werte. In diesem Zusammenhang zeigen die Wasserstoffadsorptions-/desorptionsbereiche in den CV-Messungen für beide ungeträgerten Katalysatoren ähnliche Muster. Beim synthetisierten Pt liegen die Stromdichten jedoch niedriger, was auf eine geringere Anzahl aktiver Zentren hinweist und potenziell die katalytische Effizienz im späteren Einsatz begrenzt. Für die Pt-Abscheidungsreihe zeigen die CVs einen moderaten Anstieg der Doppelschichtströme von $2,9 \cdot 10^{-3}$ mA auf $4,3 \cdot 10^{-3}$ mA, mit Erhöhung des Pt-Gehalt von 15 auf 30 Gew.%.

Die ECSA nimmt bei den geträgerten Pt-Katalysatorproben im Vergleich zum synthetisierten Pt signifikant zu und erreicht ein Maximum bei der Probe mit 20 Gew.% Pt. Hierbei ist zu bemerken, dass die ECSA der geträgerten Katalysatoren sogar jene des kommerziellen Pt-black übertrifft. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei der SA ein anderes Verhalten. Hier erzielt das kommerzielle Pt-black die höchsten Werte, gefolgt von der synthetisierten Pt-Probe. Die auf ATO abgeschiedenen Katalysatoren weisen die niedrigsten SA-Werte auf. Eine Analyse des Rückwärtspeaks der Sauerstoffreduktion (Abbildung 23D) zeigt für die geträgerten Proben eine Verschiebung zu niedrigeren Potenzialen, was auf erhöhte Überspannungen im elektrochemischen System hinweist. Diese erhöhte Überspannung reduziert die SA der geträgerten Katalysatoren und erklärt damit gleichzeitig deren verringerte Massenaktivität trotz deutlich gesteigerter ECSA.

Insgesamt zeigt sich, dass der kommerzielle Pt-black Katalysator hinsichtlich der ORR eine höhere Aktivität als der synthetisierte Pt-Katalysator erzielt, was sich unter anderem durch Unterschiede in der Kristallitgröße der Pt-Nanopartikel erklären lässt. Die Trägerung von Pt auf dem ATO bewirkt im Vergleich zur ungeträgerten synthetisierten Pt-Probe eine signifikante Steigerung der Massenaktivität, die auf eine vergrößerte ECSA zurückzuführen ist. Gleichzeitig geht die Trägerung jedoch mit einer reduzierten SA einher, was auf mögliche nachteilige Einflüsse des ATO-Trägermaterials auf die intrinsische Reaktivität der Pt-Zentren hinweisen könnte.

Vor diesem Hintergrund ist es empfehlenswert, die Syntheseparameter für den synthetisierten Pt-Katalysator weiter zu verfeinern, um eine verbesserte intrinsische Aktivität der Pt-Nanopartikel zu erreichen. Eine derartige Optimierung ist essenziell, um das volle Potential der Trägerung auf ATO auszuschöpfen und die elektrochemische Gesamtleistung des Katalysators nachhaltig zu steigern.

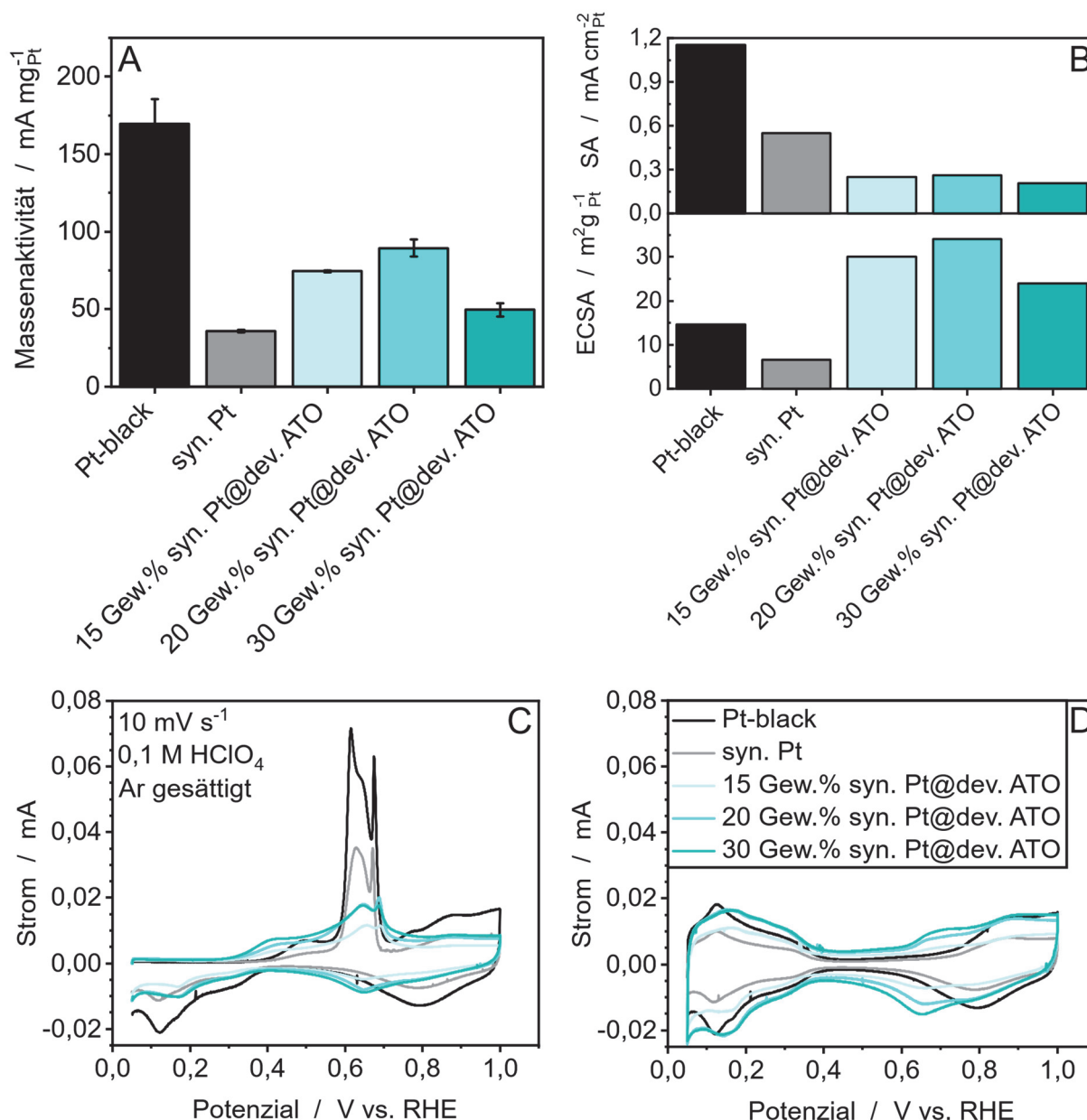


Abbildung 23: A - Vergleich der ORR-Massenaktivitäten, B - der ECSA und SA, sowie der CO-Elektrooxidations-CVs des C - ersten Zyklus und des D - dritten Zyklus für das kommerzielle Pt-black, das synthetisierte Pt und die drei verschiedenen Pt-Beladungen (15, 20, 30 Gew.%) auf ATO.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse wird das kommerzielle Pt-Black als Bench-Mark für die nachfolgenden Versuche verwendet. Für den Einsatz in der URFC muss der Katalysator bifunktional sein, d. h. er muss aktiv unter den Bedingungen des Brennstoffzellen- und Elektrolysebetriebs sein. Hierfür erfolgt nun eine Untersuchung verschiedener physikalisch gemischter bifunktionaler Katalysatoren aus dem kommerziellen Pt-black und dem synthetisierten IrO₂, in den Massenverhältnissen 1:9, 2:8, 4:6, 6:4, 8:2 und 9:1. Die Auswahl dieser Verhältnisse ermöglicht die systematische Analyse eines breiten Spektrums von IrO₂- bis Pt-dominierten Zusammensetzungen

abzudecken und damit systematisch mögliche Synergieeffekte zwischen den Komponenten zu analysieren.

Die in Abbildung 24A dargestellten Massenaktivitäten der bifunktionalen Katalysatoren zeigen nur geringe Unterschiede. Das Verhältnis 2:8 erreicht mit 173 mA mgPt^{-1} die höchste Aktivität und übertrifft dabei leicht den Referenzwert des reinen Pt-black. Insgesamt lässt sich jedoch kein klarer Trend erkennen, der eine Abhängigkeit der ORR-Aktivität vom IrO_2 -Gehalt nahelegt. Diese Erkenntnis korreliert mit den Ergebnissen der Fachliteratur, die besagt, dass IrO_2 nur eine geringe Aktivität gegenüber der ORR aufweist.^[173–175] Für die ECSA in Abbildung 24B zeigt sich ein vergleichbares Bild hinweg über alle Mischungen mit Pt-black. Lediglich das Verhältnis 1:9, weicht davon ab und zeigt die niedrigsten Werte der Versuchsreihe. Dies kann auf eine mögliche Blockierung der aktiven Pt-Zentren durch IrO_2 deuten. Die SA bleibt ähnlich der ECSA über nahezu alle Mischungsverhältnisse hinweg konstant. Das Verhältnis 1:9 bildet hier erneut eine Ausnahme mit Tendenz zu höheren Werten.

Die CO-Stripping-Messungen in Abbildung 24C erlauben eine differenzierte Betrachtung der Oberflächenstruktur der gemischten bifunktionellen Katalysatoren. Mit Ausnahme des Verhältnisses von 1:9, zeigen alle Proben charakteristische Merkmale der CO-Oxidation, ähnlich denen des reinen Pt-black. Dabei setzt der Vorpeak, ebenso wie für das Pt-black, bei etwa 0,4 V ein. Die Intensität der zwei darauffolgenden überlappenden Peaks weisen mit unterschiedlichem IrO_2 -Gehalt eine Verschiebung auf. So nimmt die Intensität des ersten Merkmals das (111) Domänen zugeordnet wird, ab, während das zweite, auf niedrig koordinierte Oberflächenstellen zurückzuführende Merkmal verstärkt wird. Der zweite Hauptpeak, der den (100) Domänen entspricht, ist im 9:1-Verhältnis am stärksten ausgeprägt. Mit zunehmendem IrO_2 -Anteil nimmt dessen Intensität kontinuierlich ab. Dies lässt sich mit der bevorzugten Abscheidung von IrO_2 auf energetisch höher liegenden (100) Flächen erklären.^[176] Die dadurch verursachte Abdeckung dieser aktiven (100) Pt-Domänen reduziert deren Beteiligung an der CO-Oxidation. Für das 1:9-Verhältnis fehlen die charakteristischen CO-Stripping-Signale nahezu vollständig, was erneut auf den dominierenden IrO_2 -Anteil zurückgeführt werden kann, der in diesem Kontext bekanntlich als inaktiv gilt. Die CVs (Abbildung 24D) zeigen mit steigendem IrO_2 -Gehalt tendenziell höhere Doppelschichtströme. Auch hier stellt das 1:9-Verhältnis eine Ausnahme dar. Insgesamt zeigt sich, dass der IrO_2 -Anteil zwar die Oberflächenstruktur der Pt-Komponente und die CO-Oxidation beeinflusst, sich jedoch hinsichtlich der ORR-Aktivität kein klarer Trend zugunsten eines spezifischen Pt:Ir-Verhältnisses ableiten lässt.

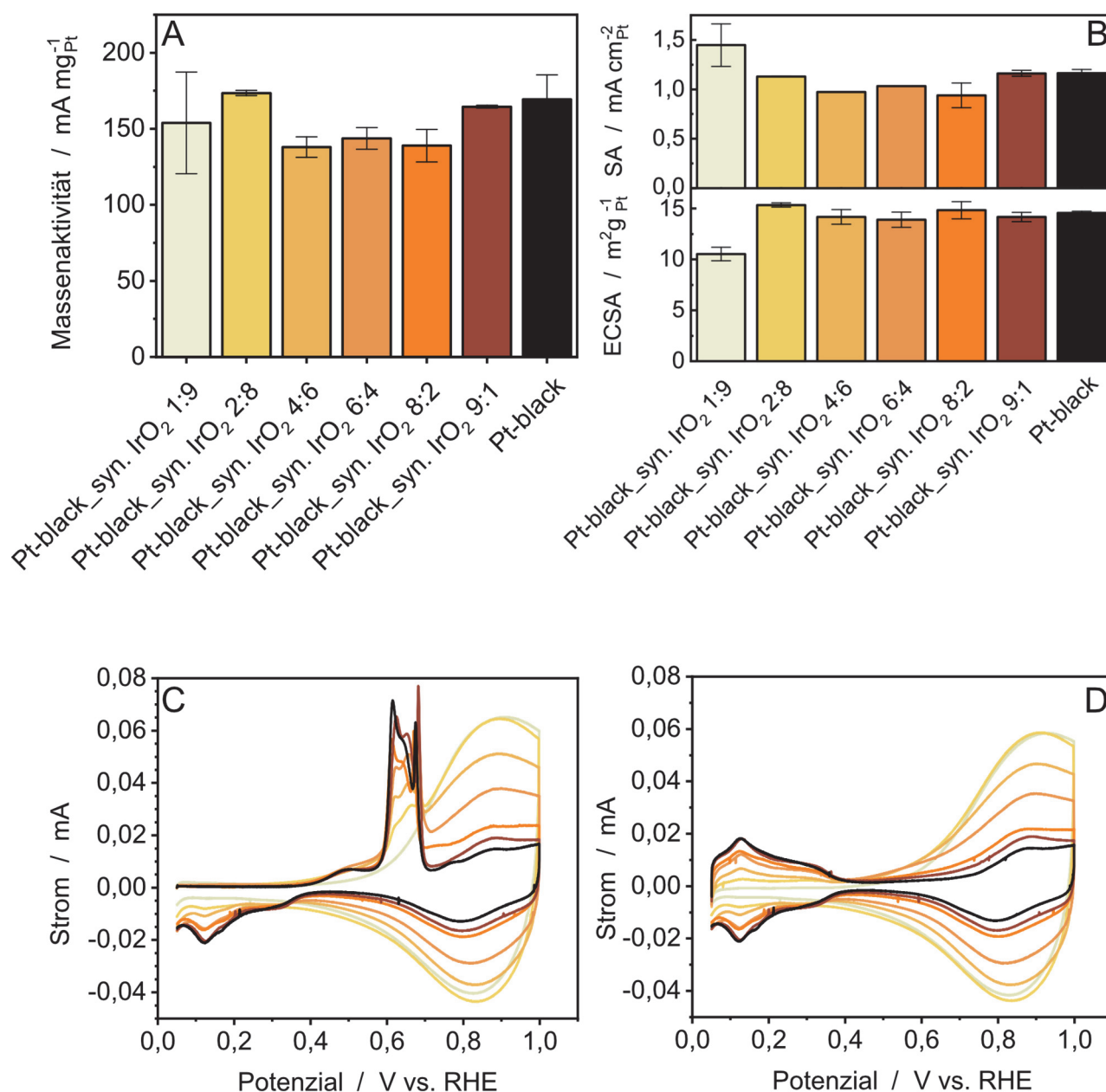


Abbildung 24: A - Vergleich der ORR-Massenaktivitäten, B - ECSA und SA, sowie die CO-Elektrooxidations-CVs des C - ersten Zyklus und des D - dritten Zyklus für die verschiedenen physikalisch gemischten Pt-black_syn. IrO₂ (1:9, 2:8, 4:6, 6:4, 8:2, 9:1) im Vergleich zum reinen Pt-black-Katalysator.

Ergänzend zu den vorangegangenen Untersuchungen wird der Einfluss von ATO als Trägermaterial auf die ORR-Aktivität in einer bifunktionellen Pt-black/Ir-Katalysatormischungen analysiert. Für die folgenden Untersuchungen kommt ein Pt:Ir-Verhältnis von 8:2 zum Einsatz. Dieses Verhältnis erweist sich als sinnvoller Kompromiss, da es sich im Rahmen weiterführender OER-Messungen, die in dem nachfolgenden Kapitel 5.3.2.2 detailliert dargestellt werden, als besonders leistungsfähig zeigt. Da sich im Kontext der ORR-Aktivität zwischen den getesteten Verhältnissen keine signifikanten Unterschiede erkennen lassen, wird das 8:2-Verhältnis für die weiterführende Charakterisierung verwendet.

Abbildung 25A zeigt, dass die physikalische Mischung aus Pt-black_IrO₂ Alfa Aesar eine geringfügig höhere Massenaktivität gegenüber dem reinen Pt-black erreicht. Diese Abweichung liegt jedoch innerhalb der Messtoleranz und ist somit nicht als signifikant zu bewerten. Auch die Vergleichsmessungen der Systeme Pt-black_syn. IrO₂ und Pt-black_syn. IrO₂@dev. ATO zeigen nahezu identische ORR-Aktivitäten. Dies deutet darauf hin, dass die Einbindung des optimierten ATO-Trägermaterials keinen messbaren Einfluss auf die ORR unter den gewählten Bedingungen verursacht. Insgesamt fallen die Aktivitäten dieser beiden Systeme im Vergleich zum reinen Pt-black leicht ab, wobei auch diese Unterschiede im Bereich der experimentellen Streuung liegen. Damit lassen sich durch die Zugabe von Ir, unabhängig vom eingesetzten Trägermaterial, keine substantiellen Effekte auf die ORR-Massenaktivität feststellen. Ein ähnliches Bild ergibt sich aus der Betrachtung der ECSA in Abbildung 25B, für die keine nennenswerten Unterschiede zwischen den untersuchten Proben erkennbar sind. Die SA hingegen zeigt eine leichte Differenzierung: Das System Pt-black_IrO₂ Alfa Aesar erzielt mit 1,26 mA cm_{Pt}⁻² den höchsten Wert unter den untersuchten Varianten. Die übrigen Katalysatoren bewegen sich in einem Bereich von 0,91 bis 1,17 mA cm_{Pt}⁻², wobei deren Reihenfolge der zuvor beobachteten Massenaktivität entspricht.

Die CO-Stripping-Voltammetrie (Abbildung 25C) sowie die CVs (Abbildung 25D) verdeutlichen Unterschiede zwischen den untersuchten Katalysatoren. Für die physikalische Mischung Pt-black_IrO₂ Alfa Aesar zeigt sich eine erhöhte Intensität des Vorpeaks im Vergleich zum reinen Pt-black. Zudem sind die beiden überlagerten Attribute des ersten CO-Oxidationspeaks in ihrer Stromstärke ähnlich ausgeprägt. Auffällig ist darüber hinaus das Auftreten eines zusätzlichen Signals im niedrigeren Potenzialbereich von 0,20 bis 0,40 V, welches ausschließlich bei dieser Probe beobachtet wird. Die Kombination Pt-black_syn. IrO₂ weist im Bereich des Vorpeaks nahezu eine zum Pt-black identische Charakteristik auf. Für den ersten Hauptpeak zeichnet sich eine geringfügig reduzierte Intensität im Vergleich zum Pt-black ab. Im höheren Potenzialbereich ab 0,70 V zeigen sowohl Pt-black_syn. IrO₂ als auch Pt-black_IrO₂ Alfa Aesar erhöhte Stromdichten im Vergleich zum reinen Pt-Katalysator. Die deutlichsten Veränderungen im CO-Stripping-Verhalten sind bei Pt-black_syn. IrO₂@dev. ATO zu beobachten. Hier zeigt sich eine Verbreiterung des CO-Oxidationspeaks bei gleichzeitiger Abnahme der Peakintensität. Die Form der Oxidationspeaks ähnelt dabei stark denjenigen der zuvor untersuchten syn. Pt@dev. ATO-Beschichtungsreihe aus Abbildung 23C. Wie bereits beschrieben, kann dies ein Indiz für eine erhöhte CO-Toleranz bzw. eine erleichterte CO-Entfernung sein und potenzielle Vorteile in der Anwendung darstellen. In den CVs aus Abbildung 25D fällt zudem auf, dass insbesondere die Probe Pt-black_IrO₂ Alfa Aesar deutlich erhöhte Doppelschichtströme im Vergleich zu den übrigen Katalysatoren aufweist.

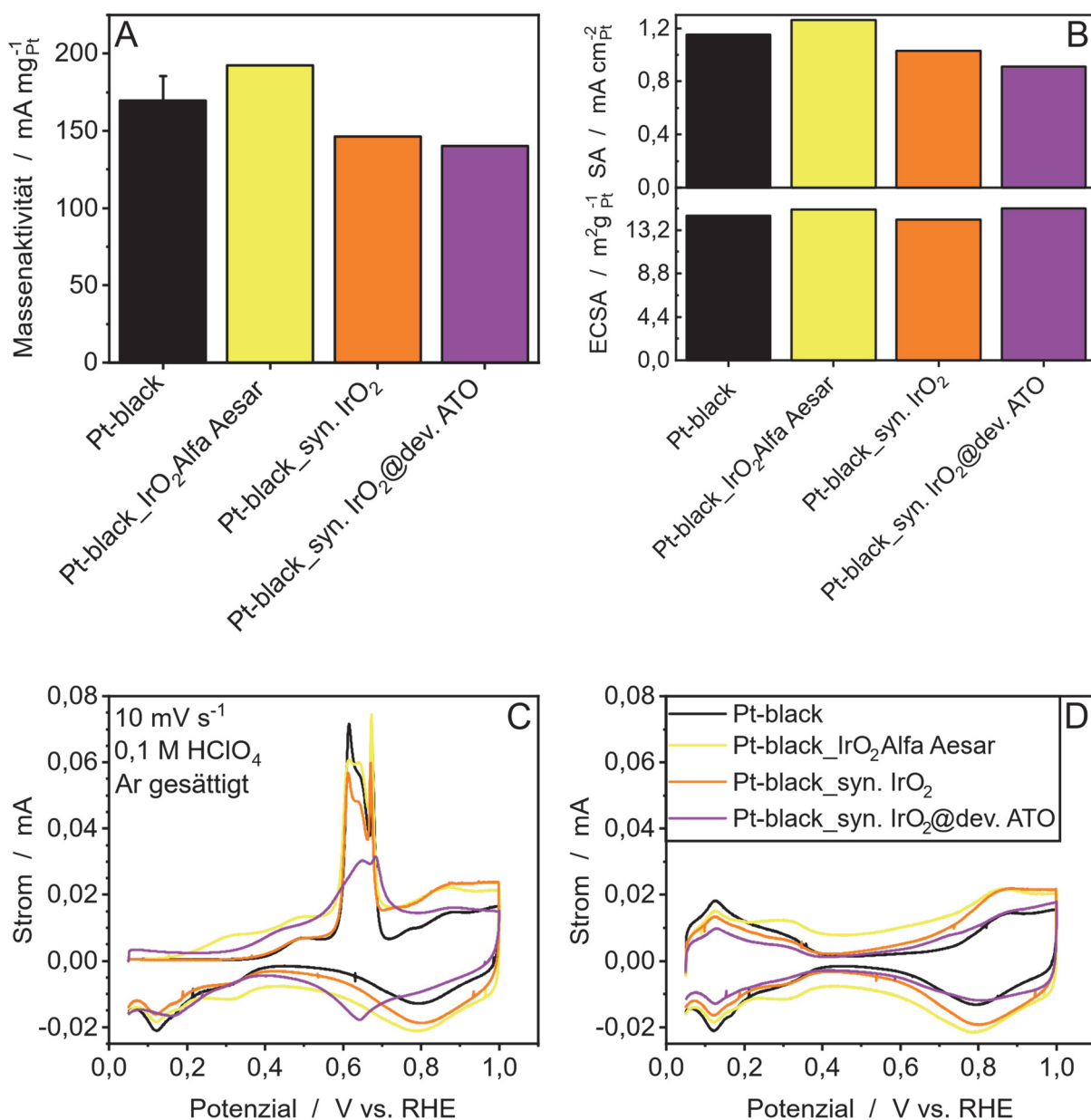


Abbildung 25: A - Vergleich der ORR-Massenaktivitäten, B - ECSA und SA, sowie die CO-Elektrooxidations-CVs des C - ersten Zyklus und des D - dritten Zyklus für den kommerziellen Pt-black und dessen Mischung mit den verschiedenen Ir-Katalysatoren.

5.3.2 Sauerstoffentwicklungsreaktion

Im Anschluss an die Betrachtung der ORR-seitigen Eigenschaften der bifunktionalen Katalysatoren richtet sich der Fokus in diesem Kapitel nun ausschließlich auf die OER-Aktivität. Dies wird zunächst im Hinblick auf die Anwendung in URFCs untersucht und in einem zweiten Schritt erfolgt eine detaillierte Analyse unter Bedingungen des reinen Elektrolysebetriebs. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Wechselwirkung zwischen den verwendeten Trägermaterialien und der aktiven Katalysatorphase, um deren Einfluss auf die elektrochemische Leistung im OER-Bereich gezielt zu bewerten.

5.3.2.1 Anwendungsfall reversible Brennstoffzelle

Im Rahmen dieses Kapitels werden verschiedene Probenreihen elektrochemisch untersucht. Jede Messreihe wurde unter einheitlichen experimentellen Bedingungen mit derselben Elektrode durchgeführt, wodurch ein verlässlicher Vergleich der Proben innerhalb der jeweiligen Grafik möglich ist. Ein direkter Vergleich zwischen unterschiedlichen Grafiken oder Messreihen ist jedoch aufgrund unterschiedlicher Messzeitpunkte und Elektroden nicht möglich. Deshalb beschränkt sich die Bewertung der elektrochemischen Leistung stets auf die jeweilige Messreihe.

Analog zur Vorgehensweise bei der Untersuchung der ORR-Aktivität erfolgt zunächst die Analyse einer Probenreihe mit unterschiedlichen Ir-Beladungen (15, 30 und 45 Gew.%) auf synthetisiertem ATO. Die Massenaktivitäten im Hinblick auf die OER sind in Abbildung 26A dargestellt und zeigen deutliche Unterschiede in der katalytischen Aktivität in Abhängigkeit von der Iridium-Beladung. Innerhalb der Reihe ist eine die höchste Massenaktivität von $935 \text{ mA mg}_{\text{Ir}}^{-1}$ bei 30 Gew.% zu beobachten. Bei einer weiteren Erhöhung der Beladung auf 45 Gew.% Ir sinkt die Massenaktivität jedoch wieder deutlich auf etwa $458 \text{ mA mg}_{\text{Ir}}^{-1}$ ab. Ergänzend dazu zeigt die in Abbildung 26B dargestellte LSV, dass die Probe mit 30 Gew.% Ir das niedrigste Einsetzpotenzial (engl. *Onset-Potential*) aufweist, was die zuvor beobachtete maximale Massenaktivität zusätzlich bestätigt.

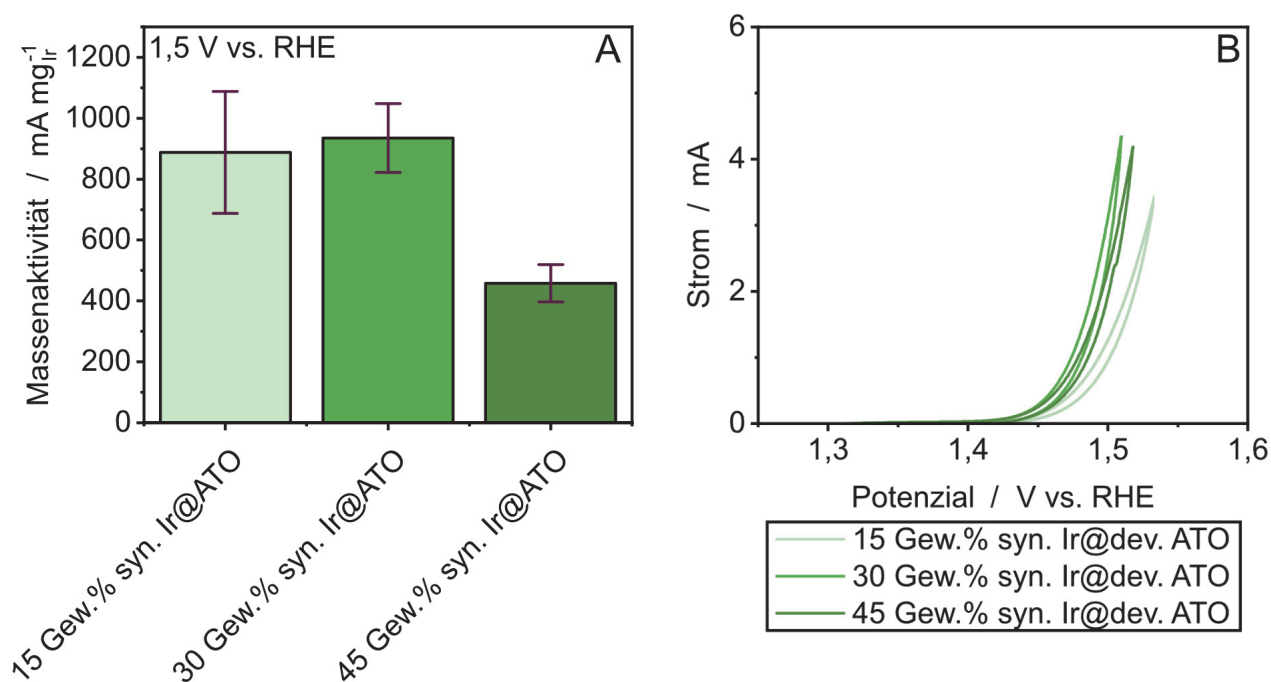


Abbildung 26: A - Vergleich der OER-Massenaktivitäten bei 1,5 V vs. RHE und B - der LSV des ersten Zyklus für die drei verschiedenen Ir-Beladungen (15, 30, 45 Gew.%) auf synthetisiertem ATO.

Im Anschluss an die Untersuchungen der Iridium Beladungen wird eine Analyse verschiedener physikalisch gemischter bifunktionaler Katalysatoren für die OER durchgeführt. Die Gemische

entsprechen dabei den bereits für die ORR untersuchten Materialien mit den Massenverhältnissen 1:9, 2:8, 4:6, 6:4, 8:2 und 9:1 aus kommerziellen Pt-black und dem synthetisierten IrO₂. Abbildung 27A zeigt die Massenaktivitäten der bifunktionalen Katalysatoren im Elektrolysebetrieb. Mit steigendem Platingehalt nimmt die Massenaktivität zu. Dies deutet auf einen positiven Einfluss von Pt auf die Ir-Komponente im bifunktionalen System hin. Ziel dieser Untersuchungen war es, das Verhältnis von Pt zu IrO₂ so zu optimieren, dass eine möglichst hohe OER-Massenaktivität pro eingesetztem Iridium erzielt wird. Die Ergebnisse in Abbildung 27A bestätigen, dass insbesondere das Verhältnis von 8:2 eine herausragende Leistung zeigt. Mit einer Massenaktivität von 160 mA mg_{Ir}⁻¹ übertrifft dieses Verhältnis sogar das Referenzmaterial aus 100 %-ige syn. IrO₂ mit 147 mA mg_{Ir}⁻¹. Dies unterstreicht den synergetischen Effekt der Kombination beider Komponenten. Die hohe Leitfähigkeit des Pt sowie eine möglicherweise verbesserte Verteilung der Ir-Zentren im Pt-Netzwerk könnten dabei zur Effizienzsteigerung beitragen. Auffällig ist zudem die hohe Standardabweichung beim Verhältnis 9:1, bei dem die Aktivität wieder abnimmt. Dies könnte auf eine unzureichende Homogenisierung während der physikalischen Mischung zurückzuführen sein. Möglich ist auch, dass bei diesem hohen Pt-Anteil eine partielle Abschirmung der aktiven Ir-Zentren erfolgt, was zu inhomogenen elektrochemischen Eigenschaften führt.

Die LSV-Kurven des ersten Zyklus sind in Abbildung 27B dargestellt. Die Daten sind dabei nicht auf die Ir-Masse normiert. Für einen abnehmendem IrO₂-Anteil im Katalysator zeigen sie einen Anstieg des Onset-Potentials. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zur zuvor beobachteten Entwicklung der Massenaktivitäten. Technisch gesehen erscheinen extreme Mischverhältnisse wie 1:9 oder 9:1 als wenig verlässlich und werden daher als nicht erfolgsversprechende bifunktionale Katalysatoren angesehen. Das Verhältnis 8:2 erweist sich hingegen als vielversprechend.

In der Literatur existieren verschiedene Untersuchungen zur Optimierung des Pt:Ir-Verhältnisses in bifunktionalen Katalysatoren. Ein häufig genanntes Verhältnis ist 8:2 (Pt:IrO₂), das von IOROI et al. als optimal identifiziert wurde.^[177] In ihrer Studie haben sie hierfür IrO₂ auf Pt-black abgeschieden und in einer Einzelzelle getestet. Allerdings zeigen andere Studien teils deutlich abweichende Ergebnisse. So berichten REGMI et al. für physikalisch gemischte Katalysatoren von einem optimalen Verhältnis von 1:9 (Pt:Ir), was eine sehr Ir-dominierte Zusammensetzung darstellt und damit im klaren Gegensatz zu den zuvor genannten Resultaten steht.^[178] JUNG et al. wiederum beobachteten in einer RDE-Messung in 0,5 M H₂SO₄ ein vergleichbares Verhalten wie in der vorliegenden Arbeit, allerdings bei einem Verhältnis von 85:15 (Pt:Ir-black).^[179] Diese divergierenden Befunde verdeutlichen, dass das optimale Pt:Ir-Verhältnis keineswegs allgemeingültig ist, sondern stark von den spezifischen experimentellen Bedingungen, der Katalysatorstruktur und auch der Prüfmethodik abhängt. Darüber hinaus ist bekannt, dass die Aktivität von Ir-basierten Katalysatoren auch maßgeblich durch deren Kristallstruktur beeinflusst wird.^[180] Die vorliegenden Ergebnisse reihen sich in dieses heterogene Bild

ein und bestätigen die Notwendigkeit, das Pt:Ir-Verhältnis stets im Kontext des eingesetzten Materials, der Herstellungsweise sowie der angestrebten Anwendung zu bewerten.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Zugabe von IrO_2 zum Pt keine wesentliche Auswirkung auf die Massenaktivität in Richtung ORR hat (Kapitel 5.3.1). Gleichzeitig lässt sich bei zunehmendem IrO_2 -Anteil eine Verschiebung der dominanten Pt-Kristallflächen von der (111) zu (100) beobachten. Im Rahmen der OER-Messungen deutet sich jedoch ein leichter Trend zu höherer Massenaktivität bei steigendem Pt-black-Anteil an. Vor diesem Hintergrund wird gerade das Verhältnis 8:2 als besonders geeignet bewertet. Es erreicht im OER-Vergleich die höchste Massenaktivität aller untersuchten Proben, sogar höher als diejenige von reinem syn. IrO_2 . Zudem wird bei der ORR-Aktivität der zweithöchste Wert festgestellt. Damit bestätigt sich, dass eine gezielte Kombination beider Komponenten in beiden Bereichen eine konkurrenzfähige Leistung bieten kann. Diese Erkenntnis ist insofern besonders relevant, als sie das Potenzial aufzeigt, den Anteil des teuren und begrenzt verfügbaren Ir signifikant zu senken, ohne wesentliche Leistungseinbußen in Kauf nehmen zu müssen. Vielmehr belegen die Ergebnisse, dass ein Verhältnis von 8:2 (Pt: IrO_2) eine ausgewogene und leistungsfähige Materialzusammensetzung darstellt. Damit liefern die Befunde einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung bifunktionaler Katalysatoren, die sowohl für den reversiblen Brennstoffzellenbetrieb als auch für den diskreten Elektrolysebetrieb geeignet sind und dabei eine effizientere Nutzung kritischer Ressourcen ermöglichen.

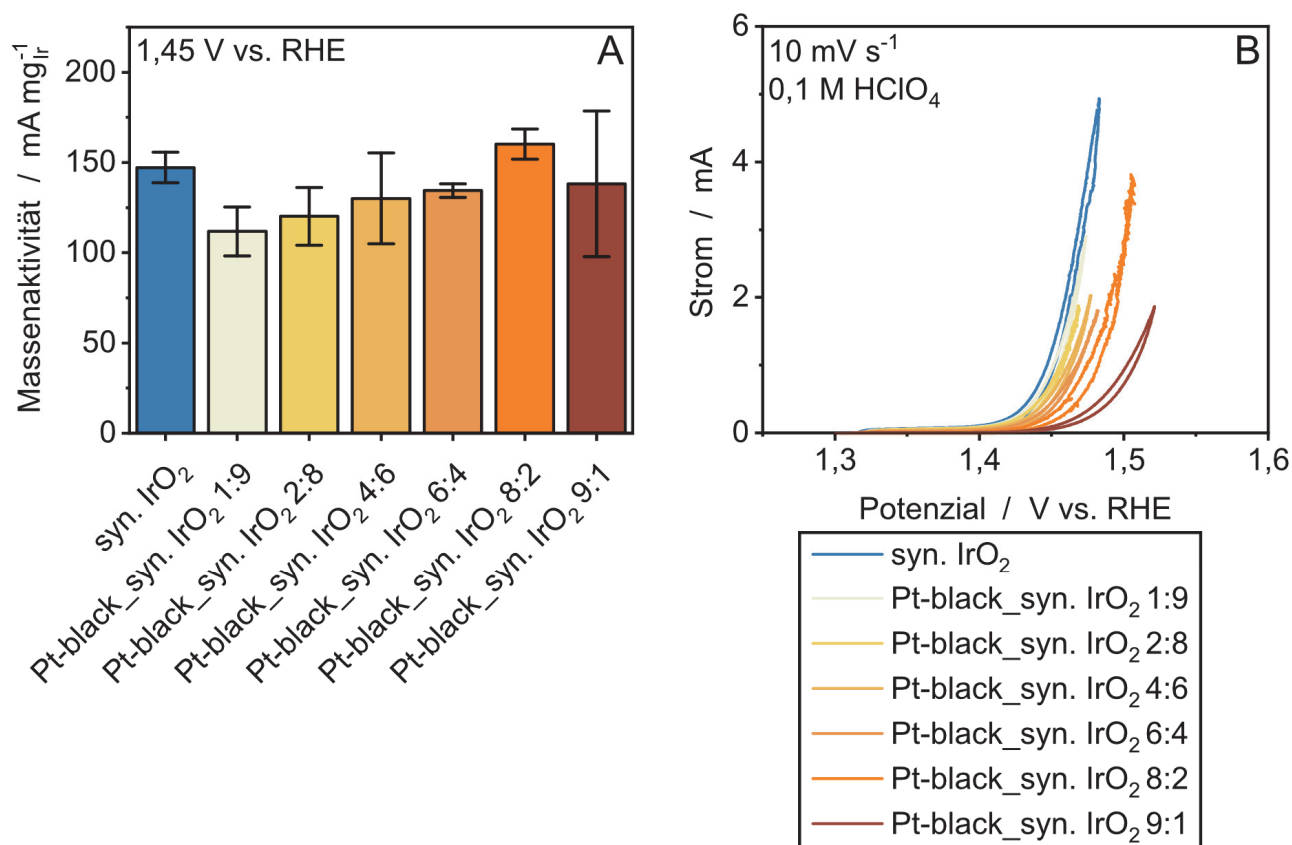


Abbildung 27: A - Vergleich der OER-Massenaktivitäten bei 1,45 V vs. RHE und B - der LSV des ersten Zyklus für die verschiedenen physikalisch gemischten Pt-black_syn. IrO₂ (1:9, 2:8, 4:6, 6:4, 8:2, 9:1) im Vergleich zum reinen Pt-black-Katalysator.

Nachdem nun die Abscheidung von Ir auf dem Trägermaterial sowie das Pt:Ir-Verhältnis optimiert wurden, folgt im nächsten Schritt die detaillierte Analyse der resultierenden Katalysatorsysteme hinsichtlich ihrer OER-Aktivität. Ziel ist es, die Einflüsse von ATO, der Art des Iridiums sowie des Pt-Zusatzes auf die elektrochemische Performance systematisch zu erfassen und ein tieferes Verständnis der Wechselwirkungen innerhalb der bifunktionalen Katalysatoren zu gewinnen. Hierbei liegt der Fokus insbesondere auf der Identifikation synergistischer Effekte, welche die Effizienz und Stabilität unter realitätsnahen Bedingungen verbessern könnten. Abbildung 28A zeigt die mittels RDE bestimmten OER-Massenaktivitäten verschiedener Ir-Katalysatoren. Dabei zeigt sich, dass die Massenaktivität des kommerziellen IrO₂ Alfa Aesar mit 22,3 mA mg_{Ir}⁻¹ den niedrigsten Wert aufweist. Das syn. IrO₂ hingegen erreicht eine signifikant höhere Aktivität von 141,2 mA mg_{Ir}⁻¹, was einer etwa sechsfachen Steigerung entspricht. Ein möglicher Ansatz zur Erklärung der beobachteten Unterschiede könnte in der mittels XRD nachgewiesenen amorphen Hollandit-Struktur des syn. IrO₂ liegen. Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, gilt dies als besonders aktive Form von IrO₂. Die mittels XRD ermittelten Strukturdaten zeigen, dass das syn. IrO₂ im Gegensatz zur Referenzprobe von Alfa Aesar eine vollständig amorphe Struktur aufweist. Die im IrO₂ Alfa Aesar vorhandenen metallischen Ir-Phasen sind möglicherweise weniger aktiv und könnten somit die beobachteten Unterschiede in der elektrochemischen Performance der beiden Katalysatoren erklären.

Der Vergleich der geträgerten Probe $\text{syn. IrO}_2@\text{dev. ATO}$ mit dem ungeträgerten Pendant in Abbildung 28 zeigt eine leicht reduzierte Massenaktivität, die jedoch weiterhin mehr als dreimal so hoch ist wie jene des kommerziellen IrO_2 Alfa Aesar. Die Ursache für die geringere Aktivität könnte in einer unzureichenden elektrischen Leitfähigkeit des Trägermaterials liegen, oder auf Unterschiede in der Ionomerverteilung zurückzuführen sein. Dies legt weiterführende Untersuchungen nahe, beispielsweise durch den Einsatz alternativer Trägermaterialien mit höherer intrinsischer Leitfähigkeit oder durch das gezielte Einbringen leitfähiger Additive in die Katalysatormatrix. Eine mögliche Herangehensweise bestünde darin, beispielsweise nanoskalige Goldpartikel als chemisch inerte Zusatzkomponente einzusetzen, um die elektronische Leitfähigkeit gezielt zu steigern und deren Einfluss auf die elektrochemische Performance systematisch zu untersuchen.

Der Zusatz von Pt-black in Form physikalischer Mischungen beeinflusst die OER-Aktivität grundsätzlich positiv. Für das kommerzielle IrO_2 Alfa Aesar wird eine Steigerung der Massenaktivität um ca. 60 % beobachtet. Im Fall der Mischung $\text{Pt-black}_{\text{syn. IrO}_2}$ fällt der Effekt weniger stark aus, da die Massenaktivitäten beider Proben (syn. IrO_2 und $\text{Pt-black}_{\text{syn. IrO}_2}$) noch innerhalb der Messtoleranz liegen. Besonders hervorzuheben ist jedoch die Probe $\text{Pt-black}_{\text{syn. IrO}_2}@\text{dev. ATO}$, die mit einer Massenaktivität von $219 \text{ mA mg}_{\text{Ir}}^{-1}$ alle anderen Proben übertrifft. Neben möglichen katalytischen Synergien könnte diese Steigerung auch auf die verbesserte elektrische Leitfähigkeit durch den Pt-Anteil zurückzuführen sein. Die Validierung dieser Hypothese sollte durch die Anwendung alternativer, leitfähiger Zusätze erfolgen, wie bereits zuvor angemerkt.

Darüber hinaus könnte das entwickelte ATO-Trägermaterial eine bessere Zugänglichkeit der IrO_2 -Phasen gewährleisten als die rein physikalisch gemischte Variante mit Pt. Bei Betrachtung der drei Katalysatoren mit Pt-black Zusatz zeigt sich eine klare Steigerung der Aktivität in der Reihenfolge: $\text{Pt-black}_{\text{IrO}_2}$ Alfa Aesar < $\text{Pt-black}_{\text{syn. IrO}_2}$ < $\text{Pt-black}_{\text{syn. IrO}_2}@\text{dev. ATO}$. Dieser Trend spiegelt sich auch in den LSV-Kurven des ersten Zyklus in Abbildung 28B wider, bei denen der bifunktionale Katalysator $\text{Pt-black}_{\text{syn. IrO}_2}@\text{dev. ATO}$ das Onset-Potential aufweist.

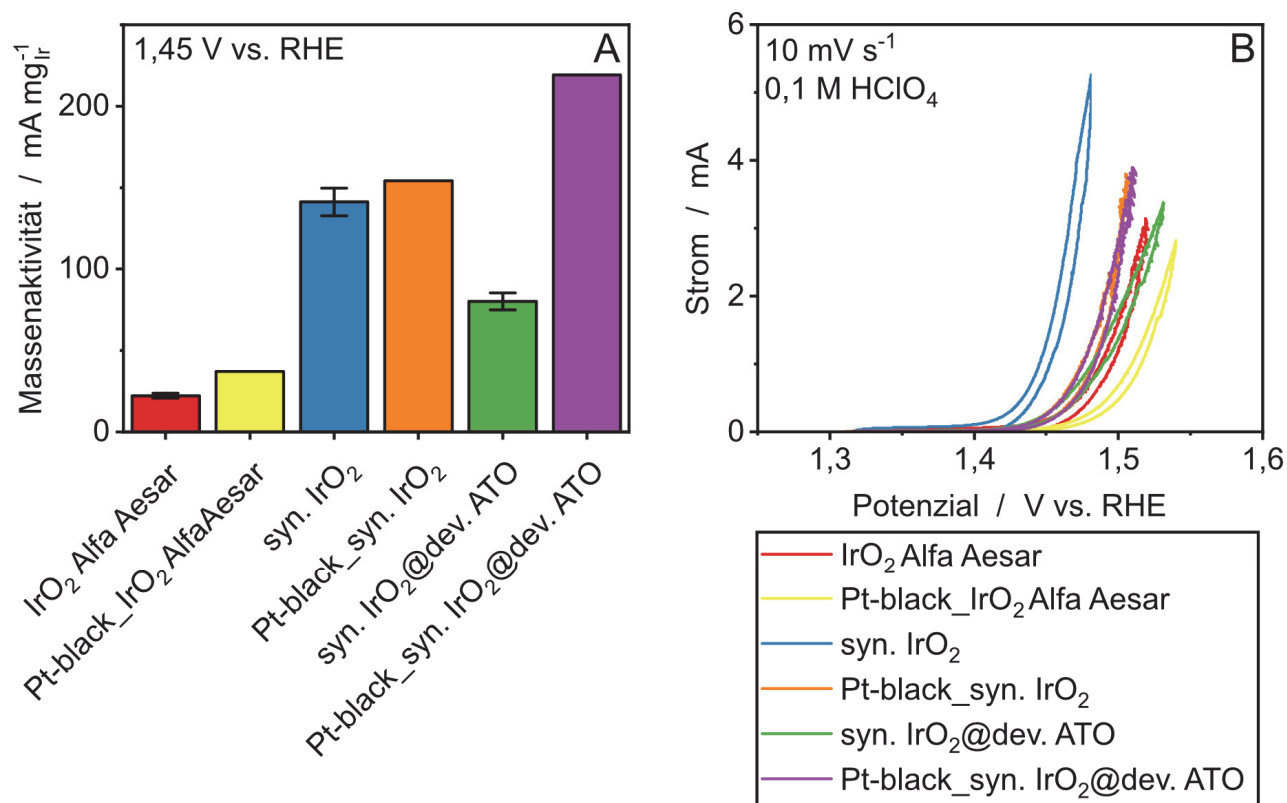


Abbildung 28: A - Vergleich der OER-Massenaktivitäten bei 1,45 V vs. RHE und B - der LSV des ersten Zyklus für das kommerzielle IrO₂ von Alfa Aesar, synthetisiertes Ir und die verschiedenen physikalisch gemischten Katalysatoren sowie geträgerten Katalysatoren auf ATO.

Die im Rahmen der RDE-Messungen erzielten Ergebnisse ermöglichen eine gezielte Bewertung bifunktionaler Katalysatorsysteme für den Einsatz in URFCs. Im Mittelpunkt stand die kombinierte elektrochemische Aktivität für ORR und OER. Aufbauend auf einer Variation von Edelmetallgehalt, Trägermaterial und Komponentenverhältnis wurde eine systematische Optimierung angestrebt, um eine ausgewogene katalytische Leistung zu realisieren. Während kommerzielles Pt-black eine höhere spezifische ORR-Aktivität zeigte als der in dieser Arbeit synthetisierte Pt-Katalysator, konnte durch die Abscheidung auf ATO eine signifikante Steigerung der Massenaktivität für die synthetisierten Proben erzielt werden. Im OER-Bereich erwies sich das Verhältnis 8:2 Pt-black_syn. IrO₂ als besonders leistungsfähig. Die zusätzliche Trägerung auf dem leitfähigen, synthetisierten ATO führte zu einer weiteren Steigerung der Aktivität. Die Ergebnisse deuten auf synergetische Effekte hin, etwa durch verbesserte Leitfähigkeit des bifunktionalen Katalysators und optimierte Phasenverteilung.

Zusammenfassend bestätigt die vorliegende Arbeit die eingangs formulierte Zielsetzung, durch gezielte Kombination von Edelmetallkomponenten und Trägermaterial ein leistungsfähiges und ressourcenschonendes bifunktionales Katalysatorsystem für URFCs zu entwickeln. Besonders die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Träger erwies sich als entscheidend für Aktivität. Das Pt-black_syn. IrO₂@dev. ATO System zeigte in beiden Reaktionsrichtungen eine exzellente

Performance und übertraf in der OER sogar reines IrO_2 . Damit bietet es eine vielversprechende Basis für weiterführende Untersuchungen unter realitätsnahen Bedingungen.

5.3.2.2 Anwendungsfall Elektrolyse

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die OER-Aktivität der bifunktionalen Katalysatoren unter URFC-Bedingungen untersucht wurde, richtet sich der Fokus nun auf die elektrochemische Performance im reinen Elektrolysebetrieb. Ziel ist es, die Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Trägermaterial unter diesen spezifischen Betriebsbedingungen vertieft zu analysieren und daraus ein fundiertes Verständnis für die optimale Zusammensetzung des Katalysators abzuleiten. Im Folgenden werden zunächst verschiedene Varianten des in der Synthese optimierten ATO-Trägermaterials in den zuvor beschriebenen drei Trocknungsmethoden miteinander verglichen. Hierfür sind die Ergebnisse der RDE-Messungen in Abbildung 29 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die gemessenen Massenaktivitäten der auf ATO geträgerten IrO_2 -Katalysatoren jene der kommerziellen Referenz von Alfa Aesar, abhängig von der Art der Trocknung, um den Faktor 1,5 bis 6 übertreffen. Diese gesteigerte Aktivität lässt sich vermutlich auf die bereits mehrfach erwähnte amorphe Hollandit-Struktur des synthetischen IrO_2 zurückführen. Zudem wird deutlich, dass die verwendete Trocknungsmethode einen direkten Einfluss auf die katalytische Leistung des Katalysator-Träger-Systems nimmt. Die höchste Massenaktivität wird dabei für den Katalysator beobachtet, welcher auf dem überkritisch getrocknetem ATO abgeschieden wurde, mit einer Massenaktivität von $1120 \text{ mA mg}_{\text{Ir}}^{-1}$. In den LSV Messungen ist für alle drei synthetisierten Proben ein niedrigeres Einsetzpotenzial im Vergleich zur kommerziellen Referenz erkennbar. Dies weist darauf hin, dass die optimierten Träger-Katalysator-Kombinationen nicht nur eine höhere Reaktivität, sondern auch eine energetisch günstigere Aktivierung der OER ermöglichen, ein wesentlicher Vorteil im Hinblick auf die Energieeffizienz des Elektrolyseprozesses.

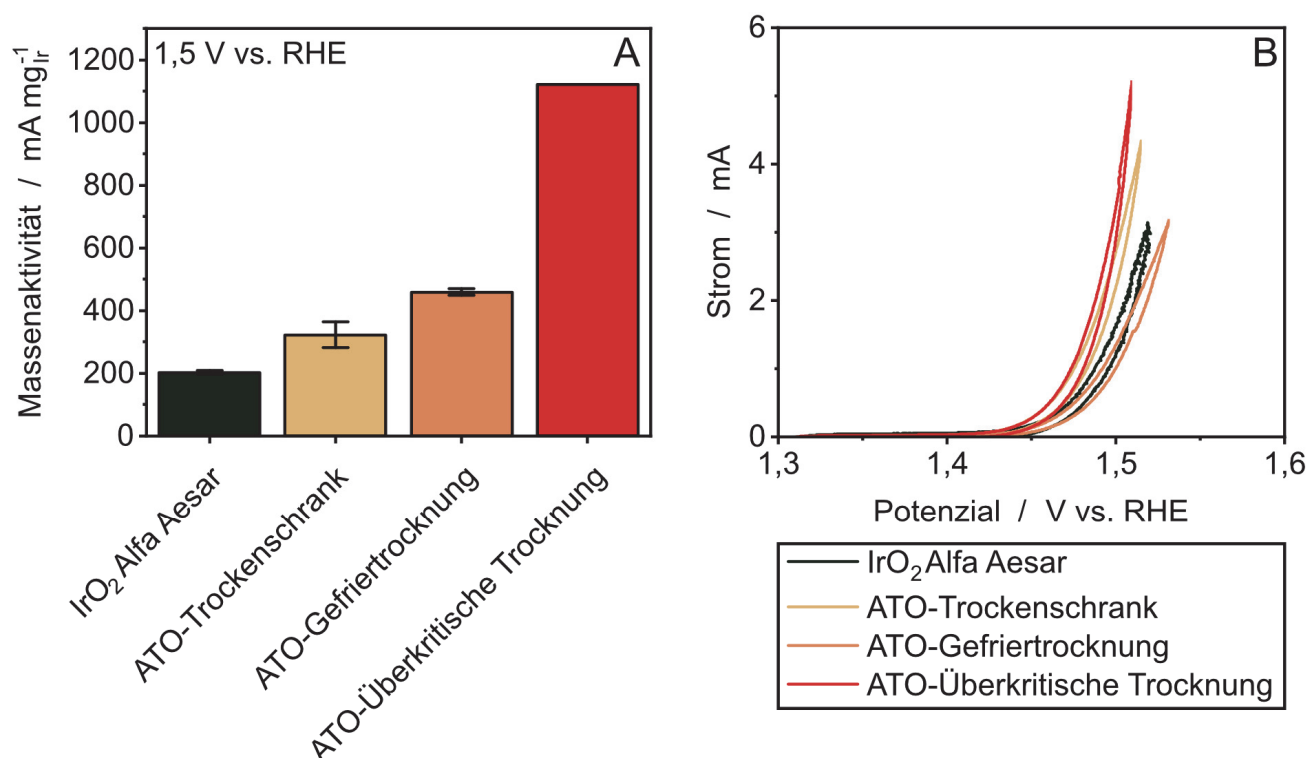


Abbildung 29: A - Vergleich der OER-Massenaktivitäten bei $1,5 \text{ V vs. RHE}$ und B - Verlauf des ersten Zyklus für das kommerzielle IrO_2 von Alfa Aesar und die synthetisch hergestellten Ir-Abscheidungen auf den drei verschiedenen ATO-Trocknungsmethoden.

Die nachfolgenden Untersuchungen fokussieren sich nun auf das zweite Trägermaterials-system, welches auf den Titanoxiden basiert. Abbildung 30A zeigt einen direkten Vergleich der Massenaktivitäten der TSO 24 h, TSO 48 h sowie die NTO Probe untereinander. Da nicht für alle Proben verlässliche Daten bei einem Potenzial von $1,50 \text{ V vs. RHE}$ vorliegen, erfolgt der Vergleich der Massenaktivitäten einheitlich bei $1,45 \text{ V vs. RHE}$. Diese Abweichung vom bisherigen Referenzpotenzial kann zu leichten Unterschieden im Vergleich zu den vorhergehenden Abbildungen führen, wurde jedoch gewählt, um eine vergleichbare Datengrundlage für die hier gegenübergestellten Proben zu gewährleisten.

Die Proben TSO 24 h und TSO 48 h zeigen nahezu ähnliche Massenaktivitäten, was angesichts ihrer physikalischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich BET-Oberfläche und elektrischer Leitfähigkeit, erwartet werden konnte. Eine leicht höhere Aktivität zeigt die Version mit nur 24 h Synthesedauer. Bei einem Vergleich der Massenaktivitäten der Titansuboxide mit denen der ATO-basierten Katalysatoren bei gleichem Potenzial zeigen sich insgesamt höhere Werte für die auf Titansuboxid basierenden Trägermaterialien. Neben materialbedingten Unterschieden könnte hierbei auch die jeweilige Tintenherstellung und -verarbeitung eine Rolle gespielt haben. So ließ sich bei den ATO-basierten Katalysatoren eine homogene Dispersion nur mit höherem Aufwand realisieren, was sich in einem längeren Einsatz der Ultraschallbehandlung widerspiegelte. Im Gegensatz dazu ließen

sich die Proben TSO 24 h und TSO 48 h vergleichsweise unkompliziert und reproduzierbar dispergieren, was sich möglicherweise günstig auf die Elektrodenbeschichtung und somit auf die erzielten elektrochemischen Ergebnisse ausgewirkt hat. Diese Beobachtungen unterstreichen, dass die Dispergierbarkeit und Tintenverarbeitung wesentliche Einflussfaktoren auf die Elektrodenleistung darstellen können. Zwar wurde der Einfluss unterschiedlicher Tintenformulierungen und Beschichtungsprozesse im Rahmen dieser Arbeit nicht systematisch untersucht, dennoch liefern die Ergebnisse wertvolle Hinweise auf deren Relevanz. Ebenso könnten Unterschiede in Partikelgrößen und Dichteverteilungen der jeweiligen Katalysatoren eine Rolle spielen. Dies sind Aspekte, die im Rahmen zukünftiger Arbeiten gezielt untersucht werden sollten. Hinzu kommt, dass die Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten und auf verschiedenen Glaskohlenstoffelektroden vermessen wurden. Während die Messungen der TSO-Proben auf einer neu angeschafften, ungebrauchten Elektrode durchgeführt wurden, erfolgten die Messungen der ATO-Proben noch auf einer bereits mehrfach verwendeten Elektrode. Da sich die Oberflächenbeschaffenheit von RDE-Elektroden im Laufe der Nutzungsdauer verändert, kann auch dieser Aspekt eine gewisse Varianz in den elektrochemischen Ergebnissen erklären und unterstreicht erneut die hohe Sensitivität dieser Methode.

Die NTO-Probe hingegen weist mit einer Massenaktivität von etwa 24 mA mgIr^{-1} die geringste Aktivität innerhalb dieser Probenreihe auf. Dies entspricht in etwa der Aktivität der kommerziellen Referenzprobe IrO_2 von Alfa Aesar. Ergänzend zur Darstellung der Massenaktivitäten veranschaulicht Abbildung 30B den Verlauf des ersten Zyklus im Vergleich zur kommerziellen IrO_2 -Referenz. Die Kurvenverläufe zeigen deutlich das niedrigste Einsetzpotenzial für die beiden TSO-Proben, gefolgt von der Referenz Probe. Das IrO_2 auf NTO weist hingegen das höchste Einsetzpotenzial auf, was auf eine verzögerte Reaktionskinetik hinweist.

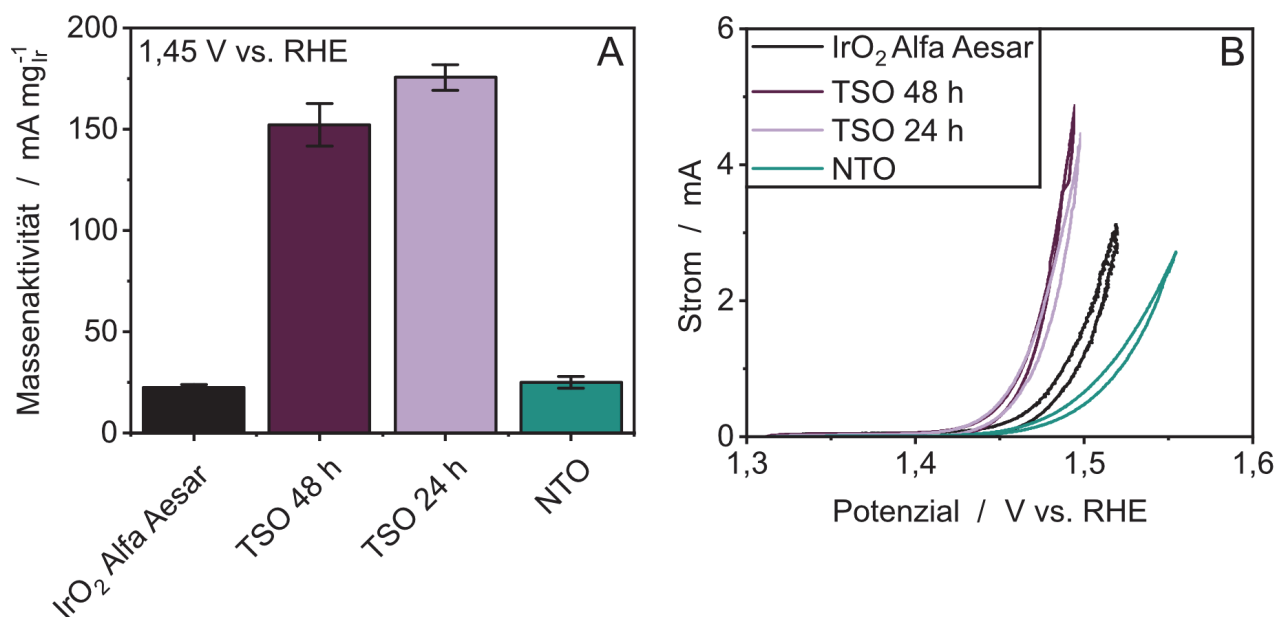


Abbildung 30: A - Vergleich der OER-Massenaktivitäten bei 1,45 V vs. RHE und B - Verlauf des ersten Zyklus für das kommerzielle IrO_2 von Alfa Aesar und die synthetisch hergestellten Ir-Abscheidungen auf den Titansuboxiden TSO 48 h und TSO 24 h, sowie dem NTO.

5.4 Einzelzellmessungen zur Aktivitätsbestimmung der geträgerten Katalysatorsysteme

Nach Abschluss der Reihenversuche im RDE-System erfolgt nun eine detaillierte Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Trägermaterial und Katalysator im realen Elektrolysesystem. Zu diesem Zweck werden MEAs im Handsprühverfahren hergestellt. In einem ersten Schritt wird das System mit ATO als Trägermaterial untersucht, wobei die verschiedenen Trocknungsvarianten berücksichtigt werden. Anschließend folgen Einzelzellmessungen der auf Titansuboxiden sowie Niob dotierten Titanoxiden basierenden Katalysatorsysteme. Ziel dieser Einzelzellmessungen ist es, herauszufinden, welches Trägermaterial unter realen Betriebsbedingungen die beste Aktivität in Bezug auf OER zeigt und welche Abweichungen im Vergleich zum Modellsystem RDE erkennbar sind. Die Einzelzellmessungen mit Katalysatoren abgeschieden auf dem ATO sind bereits Gegenstand einer Vorveröffentlichung (A. Maletzko, B. Kintzel, A. Bornet, M. Arenz, J. Melke, „Structural Aspects of Oxygen Evolution Reaction Catalyst Support Materials: Identifying the most Important Factors for Catalytic Performance“, Int. J. Hydrogen Energy, 2025. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.02.446).

Abbildung 31A zeigt die Polarisationskurven für die Katalysator-Träger-Systeme resultierend aus den drei verschiedenen Trocknungsmethoden des ATOs. Die höchste massenspezifische Aktivität innerhalb der drei Systeme zeigt das synthetisierte IrO_2 , welches auf dem gefriergetrockneten ATO abgeschieden ist. Dieses Katalysatorsystem weist eine Massenaktivität von $2 \text{ A mg}_{\text{Ir}}^{-1}$ bei $1,6 \text{ V}$ auf, während das kommerzielle Material von Alfa Aesar lediglich etwa $0,6 \text{ A mg}_{\text{Ir}}^{-1}$ erreicht. Das sogenannte Onset-Potential, also der Spannungswert, ab dem ein elektrochemischer Stromfluss

detektierbar ist, liegt für beide Materialien nahezu gleich: Bei 1,404 V für das gefriergetrocknete System und 1,405 V für das kommerzielle IrO₂. Dies deutet darauf hin, dass beide Katalysatoren vergleichbare Reaktivität im initialen Spannungsbereich zeigen, während sich Unterschiede erst bei höheren Strömen manifestieren. Im Vergleich dazu weisen die Katalysatoren, die mit dem Trockenschrank bzw. überkritisch getrocknetem ATO hergestellt wurden, eine deutlich geringere Aktivität hinsichtlich der OER auf. Die flächenspezifische Aktivität in Abbildung 31B zeigt, dass sich die Polarisationskurve des Katalysators auf dem gefriergetrockneten ATO jener des kommerziellen IrO₂ Alfa Aesar annähert. Die höchste flächenspezifische Aktivität wird demnach von der kommerziellen Referenzprobe mit 5,35 A mg_{Ir}⁻¹ erreicht. Der gefriergetrocknete Katalysator weist eine Aktivität von 5,15 A mg_{Ir}⁻¹ im gleichen Spannungsbereich 1,6 V auf. Die flächenspezifische Aktivität ist ein entscheidender Aspekt, wenn es um die Implementierung in einen Scale-up der Einzelzelle, dem sogenannten Zellstapel, geht.

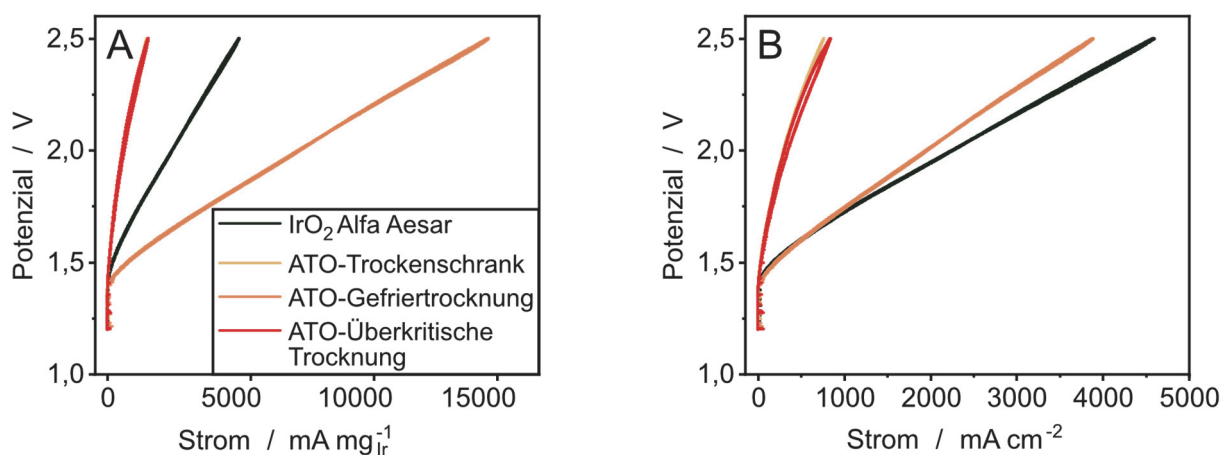


Abbildung 31: Vergleich der Polarisationskurven für das kommerzielle IrO₂ von Alfa Aesar und die synthetisch hergestellten Ir-Abscheidungen auf den drei verschiedenen ATO-Trocknungsmethoden. A - normiert auf die Zelloberfläche und B - normiert auf die Ir-Masse.

Die Herstellung der CCMs im Handsprühverfahren erweist sich in der praktischen Umsetzung als eine Herausforderung. Die Stabilität der Katalysatorfarbe stellt hierbei einen kritischen Faktor dar. Während kleinere Partikel in der Suspension stabil in Schwebelage bleiben, kann eine Sedimentation größerer IrO₂-ATO-Partikel beobachtet werden. Dies führt zu einer inhomogenen Zusammensetzung der Tinte während des Auftrags. Zudem resultieren größere Partikel in wiederholten Verstopfungen der Sprühpistole, was zu einem ungleichmäßigen Austrag und folglich zu einer inhomogenen Beschichtung führt. Insbesondere bei den Katalysatorsystemen mit ATO, welches im Trockenschrank oder überkritisch getrocknet wurde, entstehen darüber hinaus reproduzierbar sogenannte Kaffeerand Effekte. Dabei werden Partikel während der Verdunstung von der Tropfenmitte zum Tropfenrand getragen, wo sie sich ansammeln.^[181] Dies führt zu einer inhomogenen Verteilung des Katalysators und einer insgesamt unvollständig ausgebildeten Elektrodenschicht auf der Membran. Zusätzlich

wurde im Verlauf der Versuche beobachtet, dass es bei mehreren Proben zu einem teilweise irreversiblen Quellen der Membran kam. Dieses Membranschwellen kann die Morphologie und Struktur der aufgetragenen Elektrodenschicht erheblich beeinflussen. Die beschriebenen Unterschiede in der Schichtbildung lassen sich in Abbildung 32 nachvollziehen, in der repräsentative Aufnahmen der CCMs mit den drei ATO-Trocknungsvarianten gezeigt werden. Die daraus resultierende Struktur könnte eine mögliche Ursache für die im Vergleich geringe elektrochemische Aktivität dieser beiden Proben darstellen. Lediglich die Katalysatortinte mit gefriergetrocknetem ATO zeigt eine gleichmäßige und reproduzierbare Schichtbildung auf der Membran. Bei den Varianten mit überkritisch und im Trockenschrank getrocknetem ATO gelang trotz jeweils dreifacher Wiederholung keine konsistente und homogene Beschichtung. Angesichts der hohen Massenaktivität des überkritisch getrockneten ATO in RDE-Messungen erscheint das beobachtete Defizit primär anwendungstechnischer Natur und unterstreicht das Potenzial dieses Trägersystems. Eine Optimierung des Sprühverfahrens oder alternative, in Kapitel 3.5 beschriebene, Herstellungsverfahren der CCMs, könnten Verbesserungen erzielen. Erste Versuche mit einem automatisierten Sprühsystem ermöglichen zwar die Herstellung homogener Elektrodenschichten für alle ATO-Proben, resultieren jedoch bislang ebenfalls in unzureichenden katalytischen Aktivitäten, weshalb diese Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit nicht weiter berücksichtigt werden.

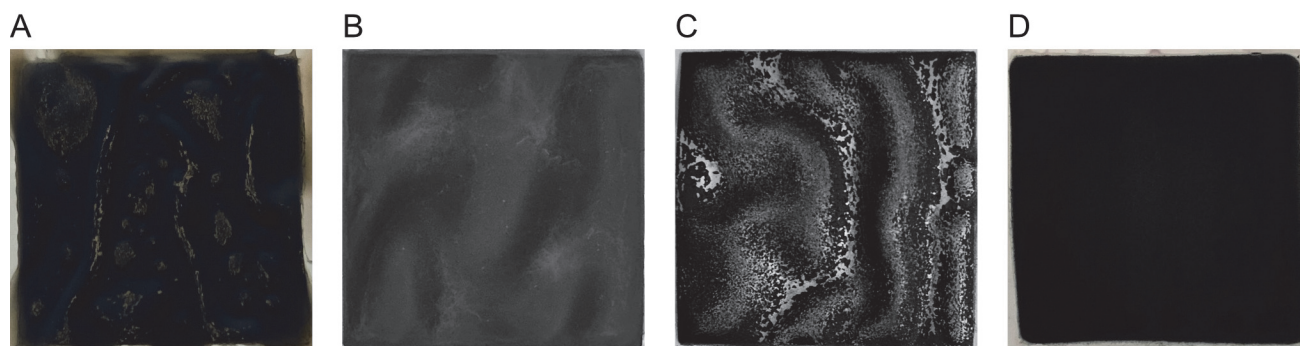


Abbildung 32: Vergleich der Elektrodenschichten (2 cm x 2 cm) der drei ATO-Varianten A - Trockenschrank, B - Gefrier Trocknung und C - Überkritische Trocknung (handgesprüht) mit D - einer gleichmäßig aufgetragenen Referenzschicht aus dem Nanodispenser.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus der Einzelzelle mit denen des Modellsystems RDE ergibt signifikante Diskrepanzen. Während in den RDE-Messungen der auf dem überkritisch getrocknetem ATO abgeschiedene IrO_2 -Katalysator die höchste Massenaktivität aufweist, zeigt in der Einzelzelle das System mit dem gefriergetrockneten ATO die beste Performance. Diese gegensätzlichen Trends verdeutlichen die Bedeutung der Wechselwirkungen zwischen Katalysator, Trägermaterial und der realen Zellumgebung, die in der RDE nur bedingt abgebildet werden können. In der Einzelzellkonfiguration wirken zusätzliche Parameter stark leistungsbestimmend, insbesondere die Dicke der Elektrodenschicht, die Menge und Verteilung des Binders sowie die tatsächliche Katalysatorbeladung

auf dem Trägermaterial und der MEA. Diese Aspekte spielen in der RDE-Messung eine untergeordnete Rolle oder treten gar nicht in Erscheinung. Im realen Zellaufbau jedoch beeinflussen sie die elektrochemische Aktivität maßgeblich. Die daraus resultierenden Unterschiede in der Elektrodenstruktur und Materialverteilung erklären vermutlich die abweichenden Aktivitätstrends zwischen beiden Testsystemen.

Nach der Analyse der geträgerten Katalysatorsysteme auf Basis von ATO richtet sich der Fokus nun auf die alternativen Trägermaterialien auf Basis von Titanoxid, die im RDE-System ebenfalls vielversprechendes Potenzial zeigen. Im nächsten Schritt werden daher Katalysatorsysteme untersucht, bei denen Titan-Suboxide sowie mit Niob dotierte Titanoxide als Trägermaterial zum Einsatz kommen. Diese Materialien wurden ausgewählt, um den Einfluss verschiedener elektronenleitender Metall-Oxidträger auf die OER-Aktivität unter realen Zellbedingungen zu bewerten. Wie zuvor wurden die Katalysatorschichten im Handsprühverfahren auf die Membran aufgebracht und in Einzelzelltests charakterisiert.

Die in Abbildung 33 dargestellten Polarisationskurven der Katalysatorsysteme mit Titan-Suboxiden sowie Niob dotierten Titanoxiden zeigen deutliche Unterschiede in der elektrochemischen Aktivität unter Elektrolyse-Einzelzellenbedingungen. Bei der massenspezifischen Auswertung des Stroms (Abbildung 33A) weist das mit TSO 48 h Katalysator-System die höchste Aktivität auf. Bei einer Spannung von 1,6 V erreicht dieses System eine Massenaktivität von $0,86 \text{ A mg}_{\text{Ir}}^{-1}$ und übertrifft damit das kommerzielle IrO_2 Alfa Aesar. An dritter Stelle folgt der Katalysator mit TSO 24 h mit einer Aktivität von $0,38 \text{ A mg}_{\text{Ir}}^{-1}$, während das NTO-basierte System mit $0,36 \text{ A mg}_{\text{Ir}}^{-1}$ die geringste Aktivität aufweist. Die Onset-Potenziale der vier untersuchten synthetisierten Katalysatoren liegen alle im Bereich von etwa 1,4 V und zeigen damit vergleichbare elektrochemische Aktivierungsschwellen. Die flächenspezifische Betrachtung der Stromdichte in Abbildung 33B zeigt die kommerzielle IrO_2 Probe mit der höchsten Aktivität. Sie ist dicht gefolgt von TSO 24 h, NTO und schließlich TSO 48 h. Diese Diskrepanz zur massenspezifischen Analyse ist unter anderem auf den Handsprühprozess bei der Herstellung der CCMs zurückzuführen. Da dieser manuell erfolgt, sind Schwankungen in der realen Katalysatorbeladung auf den Elektroden kaum zu vermeiden. Die resultierenden Unterschiede in der tatsächlichen Beladung pro Fläche erschweren eine eindeutige Interpretation der flächenspezifischen Ströme. Aus diesem Grund kommt der massenspezifischen Bewertung in dieser Arbeit eine höhere Aussagekraft zu.

Ein Vergleich der Einzelzellergebnisse mit den zuvor durchgeführten RDE-Messungen zeigt, dass die Reihenfolge der massenspezifischen Aktivität nicht vollständig übereinstimmt. Während in den RDE-Messungen TSO 24 h und TSO 48 h ähnliche Werte mit leichter Überlegenheit der TSO 24 h-Probe zeigten, liegt in der Einzelzelle das IrO_2 abgeschieden auf dem TSO 48 h vorn. Diese Abweichung lässt sich zum Teil ebenfalls durch die unterschiedlichen Elektrodenbeladungen

erklären. Trotz identischer Vorgehensweise bei der Beschichtung wies der TSO 48 h Katalysator mit durchschnittlich $0,5 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ (über drei CCMs) eine deutlich geringere Katalysatorbeladung auf als TSO 24 h, bei der im Mittel $1,2 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$ erreicht wurden. Die NTO-Probe zeigt hingegen konsistent die niedrigste Aktivität in beiden Messmethoden.

Es zeigt sich zudem, dass der Katalysator mit gefriergetrocknetem ATO in der Einzelzelle eine deutlich höhere Massenaktivität erreicht als TSO 48 h. Dies deutet auf das große Potenzial des ATO-Systems hin, wenngleich vergleichbare Aussagen zu den anderen beiden ATO-Trocknungsvarianten aufgrund der mangelhaft ausgebildeten Elektrodenschichten (vgl. Abbildung 32, Kaffeerand-Effekt) final nicht getroffen werden können.

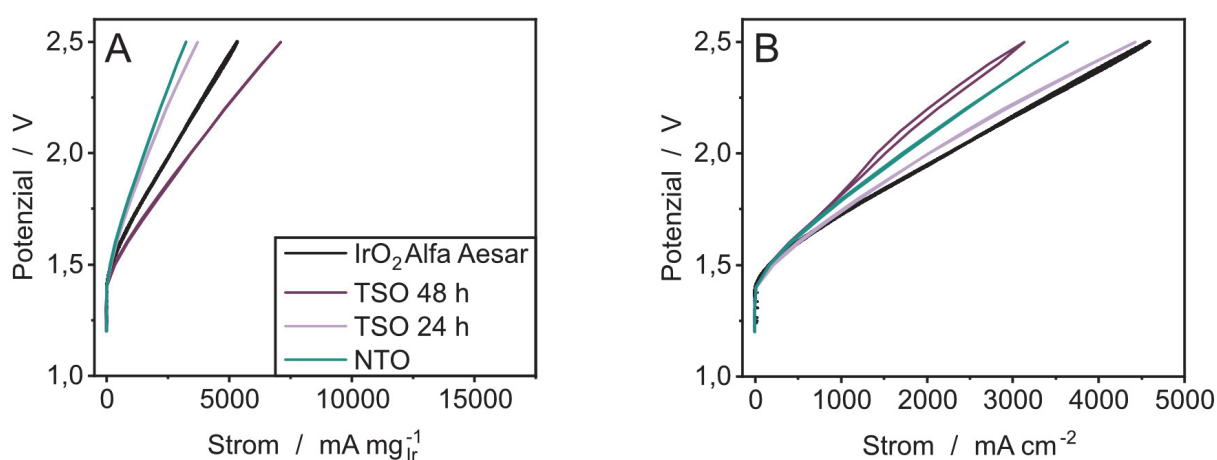


Abbildung 33: Vergleich der Polarisationskurven für das kommerzielle IrO₂ von Alfa Aesar und die synthetisch hergestellten Ir-Abscheidungen auf den Titansuboxiden TSO 48 h und 24 h, sowie dem NTO. A - normiert auf die Zellfläche und B - normiert auf die Ir-Masse.

Zusätzlich zeigt sich bei der Beschichtung der TSO- und NTO-Proben ein deutliches Quellen der Membran, das die Oberflächenglattheit nachhaltig verändert und auch nach dem Trocknen größtenteils irreversibel bestehen bleibt. Dies beeinflusst die Struktur der Elektrode insofern, als es zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Katalysatorschicht auf der Membran kommt. Infolge des Volumenwachstums der Membran während des Beschichtungsprozesses können lokale Spannungen entstehen, die zu wellenförmigen Verformungen oder Verdichtungen der Elektrodenschicht führen. Diese strukturellen Veränderungen beeinträchtigen die Homogenität der Schicht sowie die effektive Kontaktfläche zwischen Elektrode und Membran und können somit die elektrochemische Performance negativ beeinflussen. Eine repräsentative Darstellung dieses Effekts findet sich in Abbildung 34. Zur genaueren Untersuchung dieser Auswirkungen wären weiterführende Experimente mit segmentierten Brennstoffzellen besonders aufschlussreich. Diese ermöglichen eine orts-aufgelöste Analyse von Stromdichte- und Temperaturverteilungen entlang der aktiven Zellfläche. Auf

diese Weise könnten beispielsweise sogenannte „Hotspots“ identifiziert werden, die infolge des Membranschwellens entstehen und zur lokalen Degradation beitragen können.

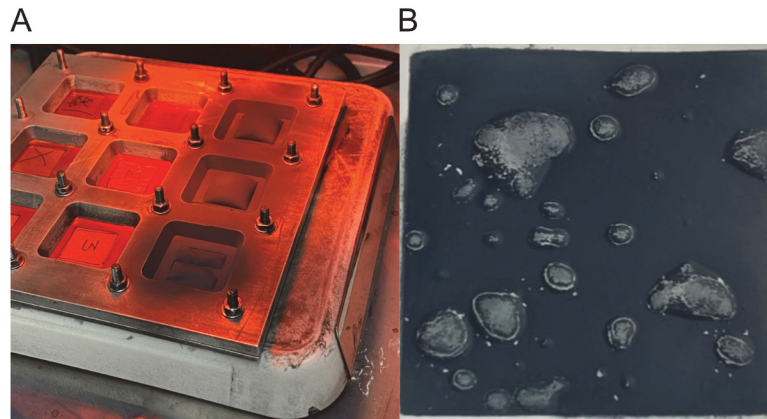


Abbildung 34: A - Repräsentative Darstellung des Membranschwellens während des Handsprühprozesses bei TSO und NTO-basierten Proben. B - Daraus resultierende ungleichmäßige Verteilung und Struktur der Katalysatorschicht.

Obwohl der Sprühbeschichtungsprozess bislang nicht vollständig optimiert ist, verdeutlichen die Ergebnisse in dieser Arbeit bereits das Potenzial strukturell optimierter Trägermaterialien für die Anwendung in der PEM-Elektrolyse. Diese Ergebnisse unterstreichen, dass nicht allein die elektrische Leitfähigkeit, sondern vielmehr das bisher wenig beachtete komplexe Zusammenspiel von Morphologie, Porenstruktur, Oberflächenchemie und Leitfähigkeit die Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems bestimmt. Eine pauschale Gewichtung einzelner Parameter ohne Berücksichtigung des jeweiligen Anwendungskontextes ist daher nicht zielführend. Vielmehr bedarf es einer differenzierten Betrachtung, um die optimale Kombination aus Trägermaterial und Katalysator für spezifische Anforderungen zu identifizieren.

6 Zusammenfassung

Die globale Energiewende erfordert eine grundlegende Neuausrichtung der Energiesysteme hin zu einer nachhaltigen und treibhausgasneutralen Versorgung. Elektrolyseure und Brennstoffzellen spielen dabei eine zentrale Rolle, insbesondere für die Speicherung und Rückverstromung regenerativer Energien. Um diese Technologien wirtschaftlich und ressourceneffizient zu gestalten, sind innovative Katalysatorsysteme notwendig, die sowohl eine hohe Leistungsfähigkeit als auch einen **sparsamen Einsatz kritischer Rohstoffe** ermöglichen. Die vorliegende Arbeit widmet sich daher der Entwicklung und elektrochemischen Bewertung neuartiger Katalysatorsysteme für die Sauerstoff-Redoxreaktionen in **Protonen-Austauschmembran-Elektrolyseuren und reversiblen Brennstoffzellen**. Im Fokus stehen insbesondere **strukturierte und leitfähige Trägermaterialien** wie **Antimon dotiertes Zinnoxid (ATO)**, **Titan-Suboxide (TSO)** und **Niob dotiertes Titanoxid (NTO)**, auf denen Edelmetallkatalysatoren wie Iridiumoxid und Platin abgeschieden wurden. Ziel ist es, die elektrochemische Leistungsfähigkeit dieser Systeme zu untersuchen, Synergieeffekte zu identifizieren und kritische Rohstoffe effizienter zu nutzen.

Die Sol-Gel-Synthese von ATO wurde in zwei unterschiedlichen Reaktionsführungen untersucht. In der ersten Variante, die in einem offenen System durchgeführt wurde, zeigte sich eine teilweise unvollständige Ausfällung des Materials. Im Gegensatz dazu ermöglichte die zweite Syntheseroute, die unter weitgehend abgeschlossenen Bedingungen unter Verwendung eines Rückflusskühlers realisiert wurde, eine deutlich verbesserte Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Materialausbeute, der Kristallinität sowie der chemischen Zusammensetzung des ATOs. Darauf aufbauend wurde eine **Dotierungsreihe mit Antimon** durchgeführt. Eine Dotierung von 7 mol-% zeigte das beste Verhältnis aus Leitfähigkeit und spezifischer Oberfläche. Der **Einfluss der Kalzinierungstemperatur** zwischen 400 und 600 °C auf die Materialstruktur ergab ein Optimum bei 550 °C. Eine Erhöhung der Temperaturen führte zwar zu erhöhter elektrischer Leitfähigkeit, aber reduzierter Oberfläche. Ein **Vergleich der Trocknungsmethoden**, Trockenschrank, Gefriertrocknung und überkritische Trocknung, zeigte ebenso signifikante Unterschiede in der Morphologie, Porosität und elektrischen Leitfähigkeit. Die überkritisch getrocknete Variante des ATO wies eine hohe spezifische Oberfläche auf, während die gefriergetrocknete Probe eine deutlich verbesserte Leitfähigkeit zeigte. Die Kombination beider Eigenschaften, große Oberfläche und gute Leitfähigkeit, ist für ein Trägermaterial von entscheidender Bedeutung hinsichtlich der Verteilung und elektrischen Anbindung der Katalysatorpartikel. Ein Vergleich mit einem kommerziellen ATO von Alfa Aesar (16 mol-% Sb)

verdeutlichte, dass die in dieser Arbeit synthetisierten ATO Varianten **bessere Leitfähigkeiten bei einer um mehr als die Hälfte reduzierten Sb-Menge erreichten**. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich ein materialspezifisches Optimum durch die abgestimmte Auswahl geeigneter Syntheseparameter realisieren lässt.

Abschließend wurde das optimierte ATO-Syntheseverfahren erfolgreich auf einen 100 g-Maßstab übertragen, wobei Reaktionsausbeuten von bis zu 97 % erzielt werden konnten. Im Vergleich zur 1 g-Synthese führte der **Scale-up** zu einer erhöhten spezifischen Oberfläche, während die Kristallstruktur phaseneinheitlich und stabil blieb. Gleichzeitig wurde jedoch eine geringere elektrische Leitfähigkeit festgestellt, was auf einen veränderten Agglomerationsgrad und eine erhöhte Anzahl von Korngrenzen zurückgeführt werden kann. Die Partikelmorphologie blieb trotz Maßstabsvergrößerung weitgehend vergleichbar zur kleineren 1 g-Synthese, was die technische Reproduzierbarkeit des Verfahrens unterstreicht.

Die hydrothermale Synthese der Titan-basierten Trägermaterialien wiesen für die TSOs (nach 24 h und 48 h Syntheszeit) in der Röntgenbeugung überwiegend monokline Magnéli-Phasen auf. Insbesondere konnte hier die Ti_9O_{17} -Phase zugeordnet werden. Für das NTO konnte die Rutilstruktur des TiO_2 nachgewiesen werden, wobei der Niob Anteil vermutlich substituierend in das Titanoxid-Gitter integriert war und daher nicht im Diffraktogramm sichtbar war. Beide Materialsysteme, TSO und NTO, zeigten eine trimodale Partikelgrößenverteilung, wobei NTO kleinere Agglomerate aufwies. Die spezifischen Oberflächen der Proben waren mit etwa 1 bis 2 m^2g^{-1} sehr gering. Des Weiteren konnte lediglich eine elektrische Leitfähigkeit von 0,07 S cm^{-1} erzielt werden, was im Vergleich zu den ATO-Proben (4 S cm^{-1}) ein signifikant schlechterer Wert ist. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Leitfähigkeit der in dieser Arbeit synthetisierten Titan-Suboxide und Niob dotierten Titanoxide limitiert ist. Dies stellt einen wesentlichen Nachteil für den Einsatz als Trägermaterial dar, da eine hohe Leitfähigkeit die Katalysatormenge reduziert, indem sie die Ausbildung eines elektrisch leitfähigen Perkulationsnetzwerks durch das teure Katalysatormaterial überflüssig macht.

Die **katalytisch aktiven Komponenten, Iridiumoxid und Platin**, wurden anschließend mittels nasschemischer Verfahren auf die jeweiligen Trägermaterialien abgeschieden. Ziel war eine homogene Verteilung und optimale Anbindung der aktiven Phasen, um eine hohe elektrochemische Performance zu erzielen. Der Pt-Katalysator wurde auf das synthetisierte ATO-Trägermaterial aufgebracht und die resultierenden Katalysatorsysteme wurden strukturell anhand von Röntgenbeugungs-Diffraktogrammen und Transmissions-Elektronenmikroskopie untersucht. Dabei wurde eine ungleichmäßige Verteilung der Pt-Partikel auf dem Trägermaterial festgestellt, was weiteres Optimierungspotenzial offenlegt. Für den Sauerstoffentwicklungs-Katalysator wurde IrO_2 mittels hydrothormaler Synthese erzeugt und auf das ATO, sowie später auch auf die Titan-basierten Träger abgeschieden. Die amorphe Struktur des IrO_2 , nachgewiesen durch XRD, entspricht

vermutlich der **Hollandit-Phase**, die in der Literatur mit **hoher Aktivität für die Sauerstoff-entwicklungsreaktion** assoziiert wird.

Nach der Optimierung der Syntheseparameter, sowie der strukturellen Charakterisierung der Trägermaterialien und Katalysatoren, erfolgte die elektrochemische Untersuchung der in dieser Arbeit synthetisierten Materialien. Im ersten Schritt wurden die ungeträgerten und geträgerten Katalysatoren mittels **rotierender Scheibenelektrode** systematisch analysiert, um ihre katalytische Aktivität gezielt zu bewerten. Das kommerzielle **Pt-black** zeigte hierbei die **höchste Aktivität** hinsichtlich der **Sauerstoffreduktionsreaktion**. Die in dieser Arbeit durchgeführten systematischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass dieses Ergebnis unter anderem mit der größeren Kristallitgröße in Verbindung steht. Die Trägerung von synthetisiertem Platin auf ATO resultierte in einer gesteigerten Massenaktivität im Vergleich zum ungeträgerten, synthetisierten Platin. Das geträgerte System wies eine vergrößerte elektrochemisch aktive Oberfläche auf, jedoch bei reduzierter spezifischer Aktivität. Dies lässt auf Wechselwirkungen mit dem Träger schließen. Aufgrund der dennoch niedrigen Massenaktivitäten wurde für weiterführende Untersuchungen dann auf das kommerzielle Material als Benchmark zurückgegriffen. In der Folge wurden **bifunktionale physikalische Mischungen aus Pt-black und synthetisiertem IrO₂ in unterschiedlichen Massenverhältnissen analysiert**. Ziel war es, den potenziellen Einfluss des IrO₂-Gehalts sowie der Kombination mit dem ATO-Trägermaterial auf die elektrochemische Leistung gezielt herauszuarbeiten. Die experimentellen Ergebnisse zeigten jedoch, dass sich kein klarer Trend in Abhängigkeit vom IrO₂-Gehalt erkennen ließ. Auch der spätere Einsatz von ATO als Trägermaterial im System Pt-black/IrO₂ führte zu keiner signifikanten Veränderung in der Massenaktivität. CO-Stripping-Analysen und zyklische Voltammetrie zeigten jedoch strukturelle Veränderungen bei hohem IrO₂-Anteil, sowie bei dem System Pt-black gemischt mit geträgertem IrO₂. Insgesamt bleibt der Einfluss von IrO₂ auf die Sauerstoffreduktionsreaktion jedoch begrenzt. Im Hinblick auf die Sauerstoffentwicklungsreaktion zeigte sich, dass eine Iridium-Beladung von 30 Gew.% auf synthetisiertem ATO die höchste Massenaktivität aufwies. Im Gegensatz zur Platin-Synthese gelang es zudem, ein Iridiumoxid mit einer Aktivität zu synthetisieren, die die des kommerziellen Referenzmaterials übersteigt. Diese Beobachtung lässt sich mutmaßlich auf die rein amorphe Hollandit-Struktur der synthetisierten Probe zurückführen. Auch wurden die gleichen physikalischen Mischungen wie zuvor für die Sauerstoffreduktionsreaktion aus Pt-black und IrO₂ analysiert, wobei das Verhältnis 8:2 als besonders geeignet identifiziert wurde. Die Kombination aus Pt-black gemischt mit synthetisiertem IrO₂ geträgert auf ATO zeigte mit 219 mA mg_{Ir}⁻¹ die beste Performance und übertraf deutlich sowohl das kommerzielle IrO₂ als auch das ungeträgerte Mischsystem. Die hohe Aktivität dieses Systems wird auf die besonders aktive Form des synthetisierten IrO₂ sowie auf verbesserte Leitfähigkeit durch den Zusatz von elektrisch leitfähigem Platin zurückgeführt. Somit lässt sich zusammenfassen, dass bei der Sauerstoffreduktionsreaktion das kommerzielle Pt-black die höchste Aktivität liefert und die ATO-Trägerung die Massenaktivität steigern kann. Jedoch bleibt der Einfluss von IrO₂ in physikalischen Mischungen begrenzt. Für die

Sauerstoffentwicklungsreaktion zeigte sich ein klarer Vorteil eines bifunktionellen Systems aus Pt-black und amorphem IrO₂ auf ATO, dessen Performance sowohl das kommerzielle IrO₂ als auch das ungeträgerte Mischsystem merklich übertrifft.

Nach den Untersuchungen für die bifunktionalen Katalysatoren der reversiblen Brennstoffzelle wurde der Fokus auf die Wechselwirkung von Träger und Katalysator im reinen Elektrolysebetrieb gelegt. Dabei wurden die optimierten ATOs, dargestellt über drei verschiedene Trocknungsmethoden, als Katalysatorträger genauer mittels der rotierenden Scheibenelektrode untersucht. Abhängig von der Trocknungsmethode ergab sich dabei eine bis zu sechsfach höhere Massenaktivität als bei der kommerziellen Iridiumoxid Probe. Besonders aktiv war das System geträgert auf dem ATO nach der überkritischen Trocknung mit einer massenspezifischen Aktivität von 1120 mA mg_{Ir}⁻¹ bei 1,5 V vs. Reversible Wasserstoffelektrode. Auch die Katalysatoren geträgert auf den Titansuboxid-Trägern zeigten hohe Aktivität. Im Gegensatz dazu zeigte die mit Niob dotierten Titanoxid geträgerte Probe keine vorteilhaften Eigenschaften hinsichtlich der Sauerstoffentwicklungsreaktion.

Die im Modellsystem der rotierenden Scheibenelektrode gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend in **Einzelzelltests** unter realitätsnäheren Bedingungen für die Elektrolyse validiert. Dabei zeigte sich, dass die Übertragbarkeit aus den rotierenden Scheibenelektroden-Messungen auf das Einzelzellsystem nicht uneingeschränkt gegeben ist. So konnte das Katalysatorsystem auf gefriergetrocknetem ATO in der Einzelzelle die höchste massenspezifische Aktivität erreichen. Der Katalysator auf dem überkritisch getrocknetem ATO, welches im vorangegangenen Test ein besseres Ergebnis erzielt hatte, wurde somit übertroffen. Diese Diskrepanz ist primär auf Unterschiede in der Morphologie der Elektrodenschicht, der Homogenität der Katalysatorverteilung sowie auf Wechselwirkungen innerhalb der Membran-Elektroden-Einheit zurückzuführen, die im Modellsystem nur unzureichend abgebildet werden.

Die Beschichtung der Membran mit einer **homogenen und reproduzierbaren Elektrodenschicht** gelang zuverlässig für den Katalysator auf dem gefriergetrockneten ATO und konnte erfolgreich für die Einzelzelltests eingesetzt werden. Demgegenüber stellte sich das **manuelle Handsprühverfahren** als kritischer Faktor heraus. Instabile Katalysator-Tintenformulierungen führten bei größeren Partikeln zu Sedimentation und Verstopfungen der Sprühpistole. Zudem kam es partiell zu inhomogenen Elektrodenschichten infolge sogenannter Kaffeerand-Effekte in Kombination mit dem Quellen der Nafion™ Membran.

Für die Katalysatorsysteme auf den Titan-basierten Trägermaterialien konnten ähnliche Effekte beobachtet werden. In den Modell-System-Versuchen wiesen beide TSO-Varianten eine vergleichbare Massenaktivität auf. Das TSO mit einer 48 h Syntheszeit zeigte jedoch in der Einzelzelle eine höhere Massenaktivität. Diese Abweichung lässt sich zum Teil ebenfalls auf das

Handsprühverfahren und die daraus resultierenden Unterschiede in der tatsächlichen Elektrodenbeladung zurückzuführen. Flächenspezifisch blieb für beide Systeme das kommerzielle IrO₂ überlegen. Im direkten Vergleich zu TSO 48 h erreichte jedoch der Katalysator auf gefriergetrocknetem ATO in der Einzelzelle eine deutlich höhere Massenaktivität, was das besondere Potenzial dieses Trägermaterials unter realen Betriebsbedingungen unterstreicht. Eine abschließende Bewertung der übrigen ATO-Trocknungsvarianten ist aufgrund der unzureichenden Schichtqualität der Elektrode derzeit nicht möglich.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch gezielte Entwicklung und Optimierung der eingesetzten Materialien signifikante Fortschritte hinsichtlich der **Katalysatoreffizienz**, **Edelmetallausnutzung** und Zellperformance erzielt werden konnten. Diese Verbesserungen sind auf die gezielte Anpassung spezifischer Materialeigenschaften zurückzuführen, wie beispielsweise der Kristallinität, der Partikelgröße, der spezifischen Oberfläche sowie der elektrischen Leitfähigkeit, die allesamt zu einer verbesserten katalytischen Aktivität beitragen.

7 Ausblick

Die vorliegende Arbeit legt den Grundstein für eine zielgerichtete Weiterentwicklung von Katalysator-Trägersystemen in Protonen-Austauschmembran-Elektrolyseuren und reversiblen Brennstoffzellen. Im Zentrum zukünftiger Untersuchungen sollte zunächst die systematische Entwicklung und Standardisierung von Katalysatortinten stehen. Da die Homogenität der Elektroden-schicht maßgeblich von Parametern wie Binder-Typ und -Menge, Lösungsmittel-zusammensetzung, Viskosität und Ultraschallbehandlung abhängt, empfiehlt sich ein Design-of-Experiments-Ansatz. Durch Trägermaterial-spezifische Tintenrezepturen lassen sich Sedimentation minimieren und reproduzierbare katalysatorbeschichtete Membrane erzielen.

Ein weiterer Schwerpunkt könnte beispielsweise auf der gezielten Beimischung elektrisch leitfähiger Additive in die Elektrodenstruktur liegen. Während diese Arbeit bereits die Bedeutung der Trägermaterialleitfähigkeit für die Katalysatorleistung aufgezeigt hat, eröffnet die Kombination mit beispielsweise nanoskaligen Goldpartikeln als chemisch inerte Zusatzkomponente neue Wege, um den Elektronentransport innerhalb der Elektroden-schicht zu optimieren. Insbesondere für die Sauerstoffentwicklungsreaktion könnten leitfähige Zusätze die elektrische Anbindung von IrO_2 -Partikeln weiter verbessern und so massen- sowie flächenspezifische Aktivitäten steigern.

Da in der vorliegenden Arbeit der Fokus auf der katalytischen Aktivität lag, wurde diese gezielt untersucht, um die zugrunde liegenden Zusammenhänge zwischen den Materialeigenschaften und der beobachteten Leistung besser zu verstehen. Eine umfassende Stabilitätsbewertung der entwickelten Katalysatorsysteme ist jedoch noch ausstehend und unerlässlich. Beschleunigte Alterungs- und Stress-Tests (engl. *Accelerated Stress Tests*, ASTs) erlauben die Quantifizierung von Degradationsraten unter realitätsnahen Betriebsbedingungen.^[182] Hierzu zählen potenziostatische Zyklen und hochfrequente Lastwechsel, mit denen mechanische Belastungen, Korrosion und Partikelagglomeration in kurzer Zeit simuliert werden können. Die gewonnenen Daten bilden die Grundlage für Lebensdauerprognosen und gezielte Materialverbesserungen.

Ergänzend dazu sollte eine ganzheitliche techno-ökonomische und ökologische Bewertung durchgeführt werden. Diese Analyse umfasst den Energie- und Materialaufwand der Syntheseverfahren, den Einsatz kritischer Rohstoffe sowie Recyclingstrategien für Edelmetalle und Trägermaterialien. Durch die Kombination von Kosten- und Umweltindikatoren lässt sich die

industrielle Praxistauglichkeit dieser Träger-Katalysator-Systeme transparent beurteilen und mögliche kritische Punkte in der Wertschöpfungskette identifizieren.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Lindsey, "Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov," can be found under <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>(accessed 9 April 2025), 2024.
- [2] X. Lan, P. Tans, K. W. Thoning n.d., DOI <https://doi.org/10.15138/9N0H-ZH07>.
- [3] UNFCCC 2018.
- [4] Europäischer Rat, "Ein europäischer Grüner Deal," can be found under <https://www.consilium.europa.eu/de/policies/european-green-deal/>(accessed 9 April 2025), 2025.
- [5] Die Bundesregierung, "Neues Klimaschutzgesetz ist in Kraft | Bundesregierung," can be found under <https://www.bundesregierung.de/breg-de/aktuelles/klimaschutzgesetz-2197410>(accessed 9 April 2025), 2024.
- [6] Bundesverfassungsgericht, Beschluss vom 24. März 2021, n.d.
- [7] J. Zerhusen, H. Landinger, Y. Astono, M. Böhm, J. Pagenkopf, F. Heckert 2023.
- [8] N. Armaroli, V. Balzani, "The Hydrogen Issue" *ChemSusChem* 2011, 4, 21–36.
- [9] A. Otto, M. Robinius, T. Grube, S. Schiebahn, A. Praktiknjo, D. Stolten, "Power-to-Steel: Reducing CO₂ through the Integration of Renewable Energy and Hydrogen into the German Steel Industry" *Energies* 2017, 10, 451.
- [10] Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 2023.
- [11] A. Maletzko, S. Wurster, K. Pinkwart, "Der Nationale Wasserstoffrat der deutschen Bundesregierung" *Chem. Ing. Tech.* 2024, 96, 234–239.
- [12] BMWK-Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz 2020.
- [13] M. Sterner, I. Stadler, Eds. , *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [14] IEA, "Hydrogen," can be found under <https://www.iea.org/reports/hydrogen-2156>(accessed 8 April 2025), 2025.
- [15] H. Lange, A. Klose, W. Lippmann, L. Ubas, "Technical evaluation of the flexibility of water electrolysis systems to increase energy flexibility: A review" *Int. J. Hydrog. Energy* 2023, 48, 15771–15783.
- [16] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis" *Int. J. Hydrog. Energy* 2013, 38, 4901–4934.
- [17] Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs (European Commission), M. Grohol, C. Veeh, *Study on the critical raw materials for the EU 2023: final report*, Publications Office Of The European Union, 2023.
- [18] J. Hartmann-Schreier, F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, P. Heretsch, R. Matissek, G. Pohnert, A. Rühling, S. Schmidt, G. Sprenger 2004.
- [19] O. A. Sherwood, P. D. Travers, M. P. Dolan in *Compr. Anal. Chem.* (Eds.: I. Ferrer, E.M. Thurman), Elsevier, 2013, pp. 347–372.

- [20] G. Blumenthal, D. Linke, S. Vieth, Eds. in Chem. Grundwissen Für Ingenieure, Teubner, Wiesbaden, 2006, pp. 219–224.
- [21] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, G. Rayner-Canham, Allgemeine und Anorganische Chemie, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [22] Wenger Engineering GmbH, “Wasserstoff - Stoffdaten Online,” can be found under <https://stoffdaten-online.de/wasserstoff/>(accessed 7 April 2025), 2022.
- [23] Tec-science, “Spezifische Wärmekapazität ausgewählter Stoffe | tec-science,” can be found under <https://www.tec-science.com/de/thermodynamik-waermelehre/waerme/spezifische-warmekapazitat-ausgewahlter-stoffe/>(accessed 16 May 2025), 2020.
- [24] M. J. Wolf, T. Arndt, T. Jordan, A. Pundt, K.-P. Weiss, C. Schulz, C. Haberstroh, C. Wu, C. Wolf, A. Alekseev, P. Saß, D. Lindackers, J. S. Palacios Vera, Wasserstoff-Verflüssigung, Speicherung, Transport und Anwendung von flüssigem Wasserstoff, Karlsruher Institut Für Technologie (KIT), 2023.
- [25] F. Bettin, A. Indinger, “HyPA-Fact-Sheet: Zur Speicherung von Wasserstoff: Hypa,” can be found under <https://www.hypa.at/news/zur-speicherung-von-wasserstoff/>(accessed 16 May 2025), n.d.
- [26] Deutscher Bundestag, Energiespeicher der Elektromobilität Entwicklung der Energiedichten, 2020.
- [27] M. Sterner, A. Hofrichter, A. Meisinger, F. Bauer, K. Pinkwart, A. Maletzko, F. Dittmar, C. Cremers, “19 Import options for green hydrogen and derivatives - An overview of efficiencies and technology readiness levels” Int. J. Hydrog. Energy 2024, 90, 1112–1127.
- [28] S. K. Dwivedi, M. Vishwakarma, “Hydrogen embrittlement in different materials: A review” Int. J. Hydrog. Energy 2018, 43, 21603–21616.
- [29] V. Schröder, B. Emonts, H. Janßen, H.-P. Schulze, “Explosion Limits of Hydrogen/Oxygen Mixtures at Initial Pressures up to 200 bar” Chem. Eng. Technol. 2004, 27, 847–851.
- [30] E. Abohamzeh, F. Salehi, M. Sheikholeslami, R. Abbassi, F. Khan, “Review of hydrogen safety during storage, transmission, and applications processes” J. Loss Prev. Process Ind. 2021, 72, 104569.
- [31] S. Mandal, A. V. Marsh, H. Faber, T. Ghoshal, D. K. Goswami, L. Tsetseris, M. Heeney, T. D. Anthopoulos, “A robust organic hydrogen sensor for distributed monitoring applications” Nat. Electron. 2025, 1–10.
- [32] M. Z. Jacobson, “Batteries or hydrogen or both for grid electricity storage upon full electrification of 145 countries with wind-water-solar?” iScience 2024, 27, 108988.
- [33] Nationaler Wasserstoffrat, Einordnung verschiedener - Pfade der Herstellung von Wasserstoff - („Farbenlehre“), 2022.
- [34] T. Clarke, “Site near Prince George picked to launch carbon capturing/sequestering project,” can be found under <https://www.princegeorgecitizen.com/local-news/site-near-prince-george-picked-to-launch-carbon-capturingsequestering-project-10077267>(accessed 8 April 2025), 2025.
- [35] M. Schimmel, “Branchensteckbrief der Grundstoffchemie” n.d.
- [36] Y. Feng, Z. Yu, “Molybdenum-based electrocatalysts with nanostructured supports for hydrogen evolution reaction” Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2023, 20, 1129–1146.
- [37] T. Smolinka, H. Bergmann, J. Garche, M. Kusnezoff in Electrochem. Power Sources Fundam. Syst. Appl. (Eds.: T. Smolinka, J. Garche), Elsevier, 2022, pp. 83–164.
- [38] M. A. Höh, Poröse Transportschichten für die Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse, 2017.

- [39] G. Sandstede, "Moderne Elektrolyseverfahren für die Wasserstoff-Technologie" Chem. Ing. Tech. 1989, 61, 349–361.
- [40] G. Reich, M. Reppich in Regen. Energietechnik Überbl. Über Ausgewählte Technol. Zur Nachhalt. Energieversorgung (Eds.: G. Reich, M. Reppich), Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2018, pp. 247–257.
- [41] T. Smolinka, M. Günther, J. Garche, Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien, 2011.
- [42] M. Kolb, "Beschichtungslösungen für die Wasserstofftechnologie - Holzapfel Group," can be found under <https://holzapfel-group.com/h2-gamechanger/>(accessed 2 January 2025), 2022.
- [43] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review" Renew. Energy 2016, 85, 1371–1390.
- [44] M. Bodner, A. Hofer, V. Hacker, "H₂ generation from alkaline electrolyzer" WIREs Energy Environ. 2015, 4, 365–381.
- [45] W. Kreuter, H. Hofmann, "Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy" Int. J. Hydrog. Energy 1998, 23, 661–666.
- [46] D. Bessarabov, P. Millet, PEM Water Electrolysis, Elsevier, 2018.
- [47] The Chemours Company, "NafionTM Membranes, Dispersions, and Resins," can be found under <https://www.nafion.com/en/>(accessed 2 January 2025), 2025.
- [48] Syensqo, "Aquivion[®] ion conducting polymers," can be found under <https://www.syensqo.com/en/brands/aquivion-ion-conducting-polymers>(accessed 2 January 2025), 2025.
- [49] Nationaler Wasserstoffrat, Auswirkungen des Verbots der per- und polyfluorierten Chemikalien (PFAS), 2023.
- [50] P. Fischer, In-situ Raman-Spektroskopie in PEM-Brennstoffzellen, Dissertation, 2011.
- [51] P. W. Atkins, J. de Paula, Physikalische Chemie, John Wiley & Sons, 2013.
- [52] A. Hartig-Weiss, M. Miller, H. Beyer, A. Schmitt, A. Siebel, A. T. S. Freiberg, H. A. Gasteiger, H. A. El-Sayed, "Iridium Oxide Catalyst Supported on Antimony-Doped Tin Oxide for High Oxygen Evolution Reaction Activity in Acidic Media" ACS Appl. Nano Mater. 2020, 3, 2185–2196.
- [53] G. Tjarks, PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2017.
- [54] T. Schmidt in Wasserstofftechnik, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2020, pp. 217–309.
- [55] M. N. I. Salehmin, T. Husaini, J. Goh, A. B. Sulong, "High-pressure PEM water electrolyser: A review on challenges and mitigation strategies towards green and low-cost hydrogen production" Energy Convers. Manag. 2022, 268, 115985.
- [56] S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, D. G. Bessarabov, P. Millet, "Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology" Int. J. Hydrog. Energy 2020, 45, 26036–26058.
- [57] Enapter, "AEM Elektrolyseure von Enapter - Optimale Wasserstoffproduktion aus Erneuerbaren Energien," can be found under <https://www.enapter.com/de/>(accessed 16 May 2025), 2025.
- [58] SunGreenH₂, "Supercharging Electrolyzers: SunGreenH₂," can be found under <https://www.sungreenh2.com/>(accessed 16 May 2025), 2025.

- [59] M. Riemer, S. Duval-Dachary, T. M. Bachmann, "Environmental implications of reducing the platinum group metal loading in fuel cells and electrolyzers: Anion exchange membrane versus proton exchange membrane cells" *Sustain. Energy Technol. Assess.* 2023, 56, 103086.
- [60] DIN-Normenausschuss Luft- und Raumfahrt (NL), DIN EN 16603-11 2020.
- [61] T. Sadhasivam, K. Dhanabalan, S.-H. Roh, T.-H. Kim, K.-W. Park, S. Jung, M. D. Kurkuri, H.-Y. Jung, "A comprehensive review on unitized regenerative fuel cells: Crucial challenges and developments" *Int. J. Hydrog. Energy* 2017, 42, 4415–4433.
- [62] Y. Wang, D. Y. C. Leung, J. Xuan, H. Wang, "A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells" *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 65, 961–977.
- [63] K. P. Jithul, B. Tamilarasi, J. Pandey, "Electrocatalyst for the oxygen reduction reaction (ORR): towards an active and stable electrocatalyst for low-temperature PEM fuel cell" *Ionics* 2024, 30, 6757–6787.
- [64] P. Urchaga, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz, "Electro-oxidation of COchem on Pt Nanosurfaces: Solution of the Peak Multiplicity Puzzle" *Langmuir* 2012, 28, 3658–3663.
- [65] G. C. Da Silva, K. J. J. Mayrhofer, E. A. Ticianelli, S. Cherevko, "Dissolution Stability: The Major Challenge in the Regenerative Fuel Cells Bifunctional Catalysis" *J. Electrochem. Soc.* 2018, 165, F1376–F1384.
- [66] S. Altmann, T. Kaz, K. A. Friedrich, "Bifunctional electrodes for unitised regenerative fuel cells" *Electrochimica Acta* 2011, 56, 4287–4293.
- [67] F. Godínez-Salomón, L. Albiter, R. Mendoza-Cruz, C. P. Rhodes, "Bimetallic Two-Dimensional Nanoframes: High Activity Acidic Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution Electrocatalysts" *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 2404–2421.
- [68] X. Zhuo, S. Sui, J. Zhang, "Electrode structure optimization combined with water feeding modes for Bi-Functional Unitized Regenerative Fuel Cells" *Int. J. Hydrog. Energy* 2013, 38, 4792–4797.
- [69] X. Peng, Z. Taie, J. Liu, Y. Zhang, X. Peng, Y. N. Regmi, J. C. Fornaciari, C. Capuano, D. Binny, N. N. Kariuki, D. J. Myers, M. C. Scott, A. Z. Weber, N. Danilovic, "Hierarchical electrode design of highly efficient and stable unitized regenerative fuel cells (URFCs) for long-term energy storage" *Energy Environ. Sci.* 2020, 13, 4872–4881.
- [70] Nobel Prize Outreach, "Wilhelm Ostwald – Facts," can be found under <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1909/ostwald/facts/> (accessed 2 February 2025), 2025.
- [71] W. Sun, Y. Song, X.-Q. Gong, L. Cao, J. Yang, "An efficiently tuned d-orbital occupation of IrO₂ by doping with Cu for enhancing the oxygen evolution reaction activity" *Chem. Sci.* 2015, 6, 4993–4999.
- [72] X. Li, Z. Cheng, X. Wang, 2020, arXiv preprint, DOI: 10.48550/arXiv.2004.05326.
- [73] L.-L. Wang, Z.-Y. Yu, T.-B. Lu, "Recent advances of ruthenium-based materials for acidic oxygen evolution reaction: from catalyst design to proton exchange membrane water electrolyzers" *J. Mater. Chem. A* 2024, 12, 23297–23314.
- [74] J. Melke, A. Maletzko, E. D. Gomez Villa, A. Bornet, G. K. H. Wiberg, M. Arenz, L. Sandig-Predzymirska, A. Thiere, A. Charitos, M. Stelter, Z. Wang, S. Pitscheider, E. Bertheussen, C. M. Pedersen, S. Finsdóttir, M. S. Kokborg, D. G. Berman, S. Dalvang, S. S. Müller, F. Seidel, N. Seselj, M. Höglinger, S. Kartusch, J. Eder, M. Macherhammer, A. Trattner, C. Kallesøe, "Recycalyse – New Sustainable and Recyclable Catalytic Materials for Proton Exchange Membrane Electrolyzers" *Chem. Ing. Tech.* 2024, 96, 126–142.

- [75] Johnson Matthey, "PGM prices and trading," can be found under <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management>(accessed 4 January 2025), 2025.
- [76] C. Minke, M. Suermann, B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, "Is iridium demand a potential bottleneck in the realization of large-scale PEM water electrolysis?" *Int. J. Hydrog. Energy* 2021, 46, 23581–23590.
- [77] F. Hegge, F. Lombeck, E. Cruz Ortiz, L. Bohn, M. von Holst, M. Kroschel, J. Hübner, M. Breitwieser, P. Strasser, S. Vierrath, "Efficient and Stable Low Iridium Loaded Anodes for PEM Water Electrolysis Made Possible by Nanofiber Interlayers" *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 8276–8284.
- [78] J. K. Lee, P. Kim, K. Krause, P. Shrestha, M. Balakrishnan, K. Fahy, K. Fatih, N. Shaigan, M. Ge, W.-K. Lee, A. Bazylak, "Designing catalyst layer morphology for high-performance water electrolysis using synchrotron X-ray nanotomography" *Cell Rep. Phys. Sci.* 2023, 4, DOI 10.1016/j.xcrp.2022.101232.
- [79] J. Fan, M. Chen, Z. Zhao, Z. Zhang, S. Ye, S. Xu, H. Wang, H. Li, "Bridging the gap between highly active oxygen reduction reaction catalysts and effective catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells" *Nat. Energy* 2021, 6, 475–486.
- [80] Y. Wang, D. F. Ruiz Diaz, K. S. Chen, Z. Wang, X. C. Adroher, "Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review" *Mater. Today* 2020, 32, 178–203.
- [81] I. Vincent, E.-C. Lee, H.-M. Kim, "Solutions to the water flooding problem for unitized regenerative fuel cells: status and perspectives" *RSC Adv.* 2020, 10, 16844–16860.
- [82] J. Melke, R. Schuster, S. Möbus, T. Jurzinsky, P. Elsässer, A. Heilemann, A. Fischer, "Electrochemical stability of silica-templated polyaniline-derived mesoporous N-doped carbons for the design of Pt-based oxygen reduction reaction catalysts" *Carbon* 2019, 146, 44–59.
- [83] I. A. Khan, P. Morgen, R. Sharma, S. M. Andersen, "Tuning on Highly Dispersed Iridium on Antimony-Doped Tin Oxide with Strong Metal–Support Interaction for Oxygen Evolution Reaction" *ACS Appl. Energy Mater.* 2024, 7, 11977–11987.
- [84] V. A. Saveleva, L. Wang, O. Kasian, M. Batuk, J. Hadermann, J.-J. Gallet, F. Bournel, N. Alonso-Vante, G. Ozouf, C. Beauger, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko, A. S. Gago, K. A. Friedrich, S. Zafeiratos, E. R. Savinova, "Insight into the Mechanisms of High Activity and Stability of Iridium Supported on Antimony-Doped Tin Oxide Aerogel for Anodes of Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers" *ACS Catal.* 2020, 10, 2508–2516.
- [85] M. Dieterle, F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, P. Heretsch, R. Matissek, G. Pohnert, A. Rühling, S. Schmidt, G. Sprenger Römpp Online 2019.
- [86] J. Ferreira de Araújo, F. Dionigi, T. Merzdorf, H.-S. Oh, P. Strasser, "Evidence of Mars-Van-Krevelen Mechanism in the Electrochemical Oxygen Evolution on Ni-Based Catalysts" *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 14981–14988.
- [87] F. Dionigi, Z. Zeng, I. Sinev, T. Merzdorf, S. Deshpande, M. B. Lopez, S. Kunze, I. Zegkinoglou, H. Sarodnik, D. Fan, A. Bergmann, J. Drnec, J. F. de Araujo, M. Gliech, D. Teschner, J. Zhu, W.-X. Li, J. Greeley, B. R. Cuenya, P. Strasser, "In-situ structure and catalytic mechanism of NiFe and CoFe layered double hydroxides during oxygen evolution" *Nat. Commun.* 2020, 11, 2522.
- [88] H.-S. Oh, H. N. Nong, T. Reier, A. Bergmann, M. Gliech, J. Ferreira de Araújo, E. Willinger, R. Schlögl, D. Teschner, P. Strasser, "Electrochemical Catalyst–Support Effects and Their Stabilizing Role for IrOx Nanoparticle Catalysts during the Oxygen Evolution Reaction" *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 12552–12563.
- [89] H. Li, C. Chen, D. Yan, Y. Wang, R. Chen, Y. Zou, S. Wang, "Interfacial effects in supported catalysts for electrocatalysis" *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 23432–23450.

- [90] J. Polonský, I. M. Petrushina, E. Christensen, K. Bouzek, C. B. Prag, J. E. T. Andersen, N. J. Bjerrum, "Tantalum carbide as a novel support material for anode electrocatalysts in polymer electrolyte membrane water electrolyzers" *Int. J. Hydrog. Energy* 2012, 37, 2173–2181.
- [91] J. Polonský, P. Mazúr, M. Paidar, E. Christensen, K. Bouzek, "Performance of a PEM water electrolyser using a TaC-supported iridium oxide electrocatalyst" *Int. J. Hydrog. Energy* 2014, 39, 3072–3078.
- [92] N. Rezaei, Study of TaC Supported Ir-Based Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts Synthesized by Surfactant-Mediated Method - ProQuest, Queen's University, 2022.
- [93] L. Ma, S. Sui, Y. Zhai, "Preparation and characterization of Ir/TiC catalyst for oxygen evolution" *J. Power Sources* 2008, 177, 470–477.
- [94] P. Kúš, A. Ostroverkh, I. Khalakhan, R. Fiala, Y. Kosto, B. Šmíd, Y. Lobko, Y. Yakovlev, J. Nováková, I. Matolínová, V. Matolín, "Magnetron sputtered thin-film vertically segmented Pt-Ir catalyst supported on TiC for anode side of proton exchange membrane unitized regenerative fuel cells" *Int. J. Hydrog. Energy* 2019, 44, 16087–16098.
- [95] N. Baumann, C. Cremers, K. Pinkwart, J. Tübke, "Supported $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$ Anode Catalysts for PEM-Water Electrolysis" *Fuel Cells* 2017, 17, 259–267.
- [96] A. V. Nikiforov, A. L. Tomás García, I. M. Petrushina, E. Christensen, N. J. Bjerrum, "Preparation and study of $\text{IrO}_2/\text{SiC-Si}$ supported anode catalyst for high temperature PEM steam electrolyzers" *Int. J. Hydrog. Energy* 2011, 36, 5797–5805.
- [97] R. D. Cowling, H. E. Hintermann, "The Anodic Oxidation of Titanium Carbide" *J. Electrochem. Soc.* 1971, 118, 1912.
- [98] A. Ignaszak, C. Song, W. Zhu, J. Zhang, A. Bauer, R. Baker, V. Neburchilov, S. Ye, S. Campbell, "Titanium carbide and its core-shelled derivative $\text{TiC}@\text{TiO}_2$ as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells" *Electrochimica Acta* 2012, 69, 397–405.
- [99] B. E. Hayden, "Particle Size and Support Effects in Electrocatalysis" *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 1858–1866.
- [100] R. Holze in *Elektr. Energ. Speichern Wandeln* (Ed.: R. Holze), Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2019, pp. 17–59.
- [101] P. Mazúr, J. Polonský, M. Paidar, K. Bouzek, "Non-conductive TiO_2 as the anode catalyst support for PEM water electrolysis" *Int. J. Hydrog. Energy* 2012, 37, 12081–12088.
- [102] C. van Pham, M. Bühler, J. Knöppel, M. Bierling, D. Seeberger, D. Escalera-López, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko, S. Thiele, " IrO_2 coated TiO_2 core-shell microparticles advance performance of low loading proton exchange membrane water electrolyzers" *Appl. Catal. B Environ.* 2020, 269, 118762.
- [103] J. Xu, G. Liu, J. Li, X. Wang, "The electrocatalytic properties of an $\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$ catalyst using SnO_2 as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction" *Electrochimica Acta* 2012, 59, 105–112.
- [104] Y. N. Regmi, E. Tzanetopoulos, G. Zeng, X. Peng, D. I. Kushner, T. A. Kistler, L. A. King, N. Danilovic, "Supported Oxygen Evolution Catalysts by Design: Toward Lower Precious Metal Loading and Improved Conductivity in Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers" *ACS Catal.* 2020, 10, 13125–13135.
- [105] S. Siracusano, V. Baglio, C. D'Urso, V. Antonucci, A. S. Aricò, "Preparation and characterization of titanium suboxides as conductive supports of IrO_2 electrocatalysts for application in SPE electrolyzers" *Electrochimica Acta* 2009, 54, 6292–6299.
- [106] S. Andersson, B. Collén, U. Kuylénstierna, A. Magnéli, "Phase analysis studies on the titanium-oxygen system" *Acta Chem Scand* 1957, 11, 1641–1652.

- [107] A. Bornet, R. Pittkowski, T. M. Nielsen, E. Berner, A. Maletzko, J. Schröder, J. Quinson, J. Melke, K. M. I. Jensen, M. Arenz, "Influence of Temperature on the Performance of Carbon- and ATO-supported Oxygen Evolution Reaction Catalysts in a Gas Diffusion Electrode Setup" *ACS Catal.* 2023, 13, 7568–7577.
- [108] H.-S. Oh, H. N. Nong, P. Strasser, "Preparation of Mesoporous Sb-, F-, and In-Doped SnO₂ Bulk Powder with High Surface Area for Use as Catalyst Supports in Electrolytic Cells" *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25, 1074–1081.
- [109] M. Ledendecker, S. Geiger, K. Hengge, J. Lim, S. Cherevko, A. M. Mingers, D. Göhl, G. V. Fortunato, D. Jalalpoor, F. Schüth, C. Scheu, K. J. J. Mayrhofer, "Towards maximized utilization of iridium for the acidic oxygen evolution reaction" *Nano Res.* 2019, 12, 2275–2280.
- [110] S. Delgado, P. Lakhtaria, E. Sousa, T. Lagarteira, K. A. Friedrich, A. Mendes, "Towards stable and highly active IrO₂ catalysts supported on doped tin oxides for the oxygen evolution reaction in acidic media" *E3S Web Conf* 2022, 334, DOI 10.1051/e3sconf/202233403001.
- [111] R. Medhi, C.-H. Li, S. H. Lee, M. D. Marquez, A. J. Jacobson, T.-C. Lee, T. R. Lee, "Uniformly Spherical and Monodisperse Antimony- and Zinc-Doped Tin Oxide Nanoparticles for Optical and Electronic Applications" *ACS Appl. Nano Mater.* 2019, 2, 6554–6564.
- [112] H. Jang, J.-H. Lee, J. R. Lee, T.-W. Kim, "Metal-Support Interaction Can Deactivate IrO_x/Sb:SnO₂ OER Catalysts in Polyol Process" *ACS Appl. Energy Mater.* 2022, 5, 9297–9302.
- [113] A. R. Babar, S. S. Shinde, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, J. H. Kim, K. Y. Rajpure, "Structural and optoelectronic properties of antimony incorporated tin oxide thin films" *J. Alloys Compd.* 2010, 505, 416–422.
- [114] B. H. Lim, E. H. Majlan, A. Tajuddin, T. Husaini, W. R. Wan Daud, N. A. Mohd Radzuan, Md. A. Haque, "Comparison of catalyst-coated membranes and catalyst-coated substrate for PEMFC membrane electrode assembly: A review" *Chin. J. Chem. Eng.* 2021, 33, 1–16.
- [115] Y. Li, H. Li, W. Liu, Q. Zhu, "Optimization of membrane thickness for proton exchange membrane electrolyzer considering hydrogen production efficiency and hydrogen permeation phenomenon" *Appl. Energy* 2024, 355, 122233.
- [116] M. S. Wilson, *Membrane Catalyst Layer for Fuel Cells*, 1993, US5211984A.
- [117] C.-R. Hohenthanner, F. Greinemann, P. Seipel, *Process for Producing Catalyst-Coated Membranes and Membrane-Electrode Assemblies for Fuel Cells*, 2011, CA2420455C.
- [118] elementarhy GmbH, "Umweltfreundliche und kostengünstige Elektrolyseure dank neuartiger MEA: Bis zu 95 Prozent weniger Iridium, kein PFAS," can be found under <https://nachrichten.idw-online.de/2024/07/09/umweltfreundliche-und-kostenguenstige-elektrolyseure-dank-neuartiger-mea-bis-zu-95-prozent-weniger-iridium-kein-pfas>(accessed 3 April 2025), 2024.
- [119] K. A. Lewinski, J. Park, S. M. Luopa, A. T. Haug, *Water Electrolyzers*, 2020, US20200017980A1.
- [120] M. K. Debe, "Nanostructured Thin Film Electrocatalysts for PEM Fuel Cells - A Tutorial on the Fundamental Characteristics and Practical Properties of NSTF Catalysts" *ECS Trans.* 2012, 45, 47.
- [121] M. J. Burch, K. A. Lewinski, M. I. Buckett, S. Luopa, F. Sun, E. J. Olson, A. J. Steinbach, "A novel work-flow to study Ir electrode thinning and dissolution in proton exchange membrane water electrolyzers" *J. Power Sources* 2021, 500, 229978.
- [122] I.-S. Park, W. Li, A. Manthiram, "Fabrication of catalyst-coated membrane-electrode assemblies by doctor blade method and their performance in fuel cells" *J. Power Sources* 2010, 195, 7078–7082.

- [123] S. Yilmaztürk, T. Gümüšoğlu, G. A. Arı, F. Öksüzömer, H. Deligöz, "Fabrication and performance of catalyst-coated membranes by layer-by-layer deposition of catalyst onto Nafion for polymer electrolyte membrane fuel cells" *J. Power Sources* 2012, 201, 88–94.
- [124] J. Park, Z. Kang, G. Bender, M. Ulsh, S. A. Mauger, "Roll-to-roll production of catalyst coated membranes for low-temperature electrolyzers" *J. Power Sources* 2020, 479, 228819.
- [125] J. Stoll, J. Jeong, P. Huynh, E. Kjeang, "Impacts of Catalyst Ink Composition and Wet Film Thickness on Fuel Cell Catalyst Layers Fabricated by Direct Film Coating Method" *J. Electrochem. Soc.* 2024, 171, 054520.
- [126] P. Liu, D. Yang, B. Li, C. Zhang, P. Ming, "Recent progress of catalyst ink for roll-to-roll manufacturing paired with slot die coating for proton exchange membrane fuel cells" *Int. J. Hydrog. Energy* 2023, 48, 19666–19685.
- [127] Helmholtz-Institut Erlangen-Nürnberg, "Manufacturing of membranes and electrodes," can be found under <https://www.hi-ern.de/en/research/electrocatalytic-interface-engineering-1/composite-membrane-analysis-and-design/manufacturing-of-membranes-and-electrodes>(accessed 7 April 2025), 2022.
- [128] K. Frölich, "Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen," DOI 10.5445/KSP/1000045306 can be found under <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000045306>(accessed 3 April 2025), 2015.
- [129] A. M. Affoune, A. Yamada, M. Umeda, "Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments" *J. Power Sources* 2005, 148, 9–17.
- [130] K. Balasubramanian, G. Venkatachari, "Synthesis and characterization of Sb doped SnO₂ for the photovoltaic applications: different route" *Mater. Res. Express* 2020, 6, 1250k6.
- [131] D. Zhang, Z. Deng, J. Zhang, L. Chen, "Microstructure and electrical properties of antimony-doped tin oxide thin film deposited by sol–gel process" *Mater. Chem. Phys.* 2006, 98, 353–357.
- [132] C. Massué, V. Pfeifer, X. Huang, J. Noack, A. Tarasov, S. Cap, R. Schlögl, "High-Performance Supported Iridium Oxohydroxide Water Oxidation Electrocatalysts" *ChemSusChem* 2017, 10, 1943–1957.
- [133] T. Westphal, Quantitative Rietveld-Analyse von Amorphen Materialien - Am Beispiel von Hochofenschlacken Und Flugaschen, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007.
- [134] T. Lazaridis, B. M. Stühmeier, H. A. Gasteiger, H. A. El-Sayed, "Capabilities and limitations of rotating disk electrodes versus membrane electrode assemblies in the investigation of electrocatalysts" *Nat. Catal.* 2022, 5, 363–373.
- [135] Q. Feng, X. -Z. Yuan, G. Liu, B. Wei, Z. Zhang, H. Li, H. Wang, "A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies" *J. Power Sources* 2017, 366, 33–55.
- [136] K. Feng, L. Hou, B. Tang, P. Wu, "Does thermal treatment merely make a H₂O-saturated Nafion membrane lose its absorbed water at high temperature?" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 9106–9115.
- [137] T. Morawietz, Nanomechanische Und Nanoelektrische Rasterkraftmikroskopische Analyse von Polymerelektrolytbrennstoffzellen, Universität Stuttgart, 2021.
- [138] Merck KGaA, "Antimonzinnoxid nanopowder, <50 nm particle size, ≥99.5% trace metals basis | Sigma-Aldrich," can be found under <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/549541?srltid=AfmBOoogLNGPqQ8UzXXCCDq3MSoV5P0EhcdMpsb7NFeiL-EZlqyj3XhT>(accessed 26 May 2025), 2025.
- [139] American Elements, "Antimony Tin Oxide (ATO)," can be found under <https://www.americanelements.com/antimony-tin-oxide-ato-128221-48-7>(accessed 26 May 2025), 2025.

- [140] J. M. Xu, L. Li, S. Wang, H. L. Ding, Y. X. Zhang, G. H. Li, "Influence of Sb doping on the structural and optical properties of tin oxide nanocrystals" *CrystEngComm* 2013, 15, 3296–3300.
- [141] X. Zhong, B. Yang, X. Zhang, J. Jia, G. Yi, "Effect of calcining temperature and time on the characteristics of Sb-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by the sol–gel method" *Particuology* 2012, 10, 365–370.
- [142] G. Gasparro, Herstellung und Untersuchung von Sb:SnO₂ -Schichten nach dem Sol-Gel Verfahren, Universität des Saarlandes, 2006.
- [143] M. Li, P. Cheng, G. Luo, J. M. Schoenung, Q. Shen, "Effects of Sb oxidation state on the densification and electrical properties of antimony-doped tin oxide ceramics" *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015, 26, 4015–4020.
- [144] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)" 2015, 87, 1051–1069.
- [145] S. D. Ponja, B. A. D. Williamson, S. Sathasivam, D. O. Scanlon, I. P. Parkin, C. J. Carmalt, "Enhanced electrical properties of antimony doped tin oxide thin films deposited via aerosol assisted chemical vapour deposition" *J. Mater. Chem. C* 2018, 6, 7257–7266.
- [146] M. Koopmans, M. A. T. Leiviskä, J. Liu, J. Dong, L. Qiu, J. C. Hummelen, G. Portale, M. C. Heiber, L. J. A. Koster, "Electrical Conductivity of Doped Organic Semiconductors Limited by Carrier–Carrier Interactions" *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 56222–56230.
- [147] Z. Yang, X. Wu, L. Cai, J. Yun, J. Zhang, X. Liang, H. Zhao, "Porous Antimony Tin Oxide with a Particle Assembly Structure as an IrO₂ Support for an Efficient Oxygen Evolution Reaction in Proton-Exchange Membrane Water Electrolysis" *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2025, DOI 10.1021/acsami.5c00875.
- [148] O. Fuhr, F. Böckler, B. Dill, G. Eisenbrand, F. Faupel, B. Fugmann, T. Gamse, P. Heretsch, R. Matissek, G. Pohnert, A. Rühling, S. Schmidt, G. Sprenger 2007.
- [149] H. E. Exner, C. Müller, "Particle Rearrangement and Pore Space Coarsening During Solid-State Sintering" *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92, 1384–1390.
- [150] F. J. C. León, J. Lizardi-Mendoza, W. Argüelles-Monal, E. Carvajal-Millan, Y. L. L. Franco, F. M. Goycoolea, "Supercritical CO₂ dried chitosan nanoparticles: production and characterization" *RSC Adv.* 2017, 7, 30879–30885.
- [151] A. A. Ismail, I. A. Ibrahim, "Impact of supercritical drying and heat treatment on physical properties of titania/silica aerogel monolithic and its applications" *Appl. Catal. Gen.* 2008, 346, 200–205.
- [152] T. Boiadjeva, G. Cappelletti, S. Ardizzzone, S. Rondinini, A. Vertova, "Nanocrystalline titanium oxide by sol–gel method. The role of the solvent removal step" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 1689–1694.
- [153] Y. Wang, B. M. Smarsly, I. Djerdj, "Niobium Doped TiO₂ with Mesoporosity and Its Application for Lithium Insertion" *Chem. Mater.* 2010, 22, 6624–6631.
- [154] Y. Chen, J. Mao, "Reduced titanium oxide Ti₃O₅ powder as a promising conductive additive for LiFePO₄-based lithium-ion batteries" *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2014, 25, 5153–5157.
- [155] C. Cavallo, G. Calcagno, R. P. de Carvalho, M. Sadd, B. Gonano, C. M. Araujo, A. E. C. Palmqvist, A. Matic, "Effect of the Niobium Doping Concentration on the Charge Storage Mechanism of Mesoporous Anatase Beads as an Anode for High-Rate Li-Ion Batteries" *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, 4, 215–225.
- [156] H. Lorenz, Synthese und Optimierung von Trägermaterialien für die PEM-Elektrolyse, Karlsruhe Institut Für Technologie KIT, <https://publica.fraunhofer.de/handle/publica/283669>, 2021.

- [157] F. C. Walsh, R. G. A. Wills, "The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes" *Electrochimica Acta* 2010, 55, 6342–6351.
- [158] B. Xu, H. Y. Sohn, Y. Mohassab, Y. Lan, "Structures, preparation and applications of titanium suboxides" *RSC Adv.* 2016, 6, 79706–79722.
- [159] E. Willinger, C. Massué, R. Schlögl, M. G. Willinger, "Identifying Key Structural Features of IrOx Water Splitting Catalysts" *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 12093–12101.
- [160] A. Talanov, W. A. Phelan, Z. A. Kelly, M. A. Siegler, T. M. McQueen, "Control of the Iridium Oxidation State in the Hollandite Iridate Solid Solution K₁-xIr₄O₈" *Inorg. Chem.* 2014, 53, 4500–4507.
- [161] N. Bestaoui, P. Deniard, R. Brec, "Structural Study of a Hollandite-Type K_xIrO₂" *IEEE J. Solid-State Circuits* 1995, 118, 372–377.
- [162] Fuel Cell Store, "40% Platinum on Vulcan XC-72R," can be found under <https://www.fuelcellstore.com/40-platinum-carbon-xc-72r>(accessed 24 May 2025), 2025.
- [163] Thermo Fisher Scientific Inc., "Platinum, nominally 20% on carbon black, HiSPEC 3000, Thermo Scientific - Chemicals, Organic compounds," can be found under <https://www.fishersci.fi/shop/products/platinum-nominally-20-carbon-black-hispec-3000-thermo-scientific/11328747>(accessed 24 May 2025), 2025.
- [164] M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, "Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles: Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity" *Nano Lett.* 2011, 11, 3714–3719.
- [165] I. J. McPherson, P. A. Ash, L. Jones, A. Varambhia, R. M. J. Jacobs, K. A. Vincent, "Electrochemical CO Oxidation at Platinum on Carbon Studied through Analysis of Anomalous in Situ IR Spectra" *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 17176–17187.
- [166] N. Maselj, M. Gatalo, F. Ruiz-Zepeda, A. Kregar, P. Jovanovič, N. Hodnik, M. Gaberšček, "The Importance of Temperature and Potential Window in Stability Evaluation of Supported Pt-Based Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts in Thin Film Rotating Disc Electrode Setup" *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167, 114506.
- [167] S. Taylor, E. Fabbri, P. Levecque, T. J. Schmidt, O. Conrad, "The Effect of Platinum Loading and Surface Morphology on Oxygen Reduction Activity" *Electrocatalysis* 2016, 7, 287–296.
- [168] A. Cuesta, A. Couto, A. Rincón, M. C. Pérez, A. López-Cudero, C. Gutiérrez, "Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: The origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 3: Pt(poly)" *J. Electroanal. Chem.* 2006, 586, 184–195.
- [169] E. G. Ciapina, S. F. Santos, E. R. Gonzalez, "Electrochemical CO stripping on nanosized Pt surfaces in acid media: A review on the issue of peak multiplicity" *J. Electroanal. Chem.* 2018, 815, 47–60.
- [170] N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, "Active sites for the oxygen reduction reaction on the high index planes of Pt" *Electrochimica Acta* 2013, 112, 899–904.
- [171] C. Brieger, J. Melke, N. van der Bosch, U. Reinholz, H. Riesemeier, A. Guilherme Buzanich, M. K. Kayarkatte, I. Derr, A. Schökel, C. Roth, "A combined in-situ XAS–DRIFTS study unraveling adsorbate induced changes on the Pt nanoparticle structure" *J. Catal.* 2016, 339, 57–67.
- [172] T. Matsui, K. Fujiwara, T. Okanishi, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi, "Electrochemical oxidation of CO over tin oxide supported platinum catalysts" *J. Power Sources* 2006, 155, 152–156.
- [173] S. M. Alia, K. E. Hurst, S. S. Kocha, B. S. Pivovar, "Mercury Underpotential Deposition to Determine Iridium and Iridium Oxide Electrochemical Surface Areas" *J. Electrochem. Soc.* 2016, 163, F3051.

- [174] G. C. Da Silva, K. J. J. Mayrhofer, E. A. Ticianelli, S. Cherevko, "Dissolution Stability: The Major Challenge in the Regenerative Fuel Cells Bifunctional Catalysis" *J. Electrochem. Soc.* 2018, 165, F1376.
- [175] G. C. da Silva, M. R. Fernandes, E. A. Ticianelli, "Activity and Stability of Pt/IrO₂ Bifunctional Materials as Catalysts for the Oxygen Evolution/Reduction Reactions" *ACS Catal.* 2018, 8, 2081–2092.
- [176] L. Blanco-Redondo, Y. Lobko, K. Veltruská, J. Nováková, M. Mazur, A. M. Darabut, T. Hrbek, M. Dopita, J. Hraníček, Y. Yakovlev, I. Matolínová, V. Matolín, "Bifunctional Pt–Ir nanoparticle catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: investigating the influence of surface composition on the catalytic properties" *Sustain. Energy Fuels* 2024, 8, 797–810.
- [177] T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto, H. Takenaka, "IrO₂-deposited Pt electrocatalysts for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells" *J. Appl. Electrochem.* 2001, 31, 1179–1183.
- [178] Y. N. Regmi, X. Peng, J. C. Fornaciari, M. Wei, D. J. Myers, A. Z. Weber, N. Danilovic, "A low temperature unitized regenerative fuel cell realizing 60% round trip efficiency and 10 000 cycles of durability for energy storage applications" *Energy Environ. Sci.* 2020, 13, 2096–2105.
- [179] H.-Y. Jung, S. Park, B. N. Popov, "Electrochemical studies of an unsupported PtIr electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode in a unitized regenerative fuel cell" *J. Power Sources* 2009, 191, 357–361.
- [180] R. V. Mom, L. J. Falling, O. Kasian, G. Algara-Siller, D. Teschner, R. H. Crabtree, A. Knop-Gericke, K. J. J. Mayrhofer, J.-J. Velasco-Vélez, T. E. Jones, "Operando Structure–Activity–Stability Relationship of Iridium Oxides during the Oxygen Evolution Reaction" *ACS Catal.* 2022, 12, 5174–5184.
- [181] P. J. Yunker, M. A. Lohr, T. Still, A. Borodin, D. J. Durian, A. G. Yodh, "Effects of Particle Shape on Growth Dynamics at Edges of Evaporating Drops of Colloidal Suspensions" *Phys. Rev. Lett.* 2013, 110, 035501.
- [182] T. Malkow, A. Pilenga, Europäische Kommission, Eds. , EU harmonised accelerated stress testing protocols for low-temperature water electrolyser: a proposal with testing guidance for assessing performance degradation in water electrolyser stacks, Publications Office Of The European Union, Luxembourg, 2024.

Publikationsliste

Teilaspekte der vorliegenden Arbeit wurden im Rahmen von Publikationen, Posterbeiträgen und Vorträgen veröffentlicht.

Veröffentlichung als Erstautor im direkten Forschungskontext

1. "Physisorption for the design of catalyst supports for electrolyzers"
A. Maletzko
Nature Reviews Clean Technology, 2025
DOI: 10.1038/s44359-025-00074-w
(Editored)
2. "Structural Aspects of Oxygen Evolution Reaction Catalyst Support Materials: Identifying the most Important Factors for Catalytic Performance"
A. Maletzko, B. Kintzel, A. Bornet, M. Arenz, J. Melke
International Journal of Hydrogen Energy, 2025
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.02.446
(Peer-Reviewed)
3. "Der Nationale Wasserstoffrat der deutschen Bundesregierung"
A. Maletzko, S. Wurster, K. Pinkwart
Chemie Ingenieur Technik, 2024
DOI: 10.1002/cite.202300105
(Peer-Reviewed)
4. "Catalyst Interaction in Unitized Regenerative Fuel Cell"
A. Maletzko, E. Gomez, B. Kintzel, H. Fietzek, G. Schmidt, J. Christen, P. Veit, P. Kühne, A. Bornet, M. Arenz, J. Melke
Journal of The Electrochemical Society, 2024
DOI: 10.1149/1945-7111/ad4e75
(Peer-Reviewed)
5. "Interaction of Catalysts for Unitized Regenerative Fuel Cells"
A. Maletzko, E. Gomez, B. Kintzel, H. Fietzek, G. Schmidt, J. Christen, P. Veit, P. Kühne, J. Melke
ECS Transactions, 2023
DOI: 10.1149/11204.0185ecst
(Reviewed)

Veröffentlichung als Co-Autor im direkten Forschungskontext

1. "Beyond RDE characterisation - Unveiling IrRu/ATO OER catalyst stability with a GDE setup"
A. Bornet, S. Pitscheider, A. Maletzko, N. Seselj, E. Bertheussen, C. Pedersen, G. Wiberg, J. Melke, C. Kallesøe, M. Arenz
Electrochimica Acta, 2024
DOI: 10.1016/j.electacta.2024.144773
(Peer-Reviewed)
2. "Recycalyse - New Sustainable and Recyclable Catalytic Materials for Proton Exchange Membrane Electrolysers"
J. Melke, A. Maletzko, E. D. Gomez Villa, A. Bornet, G. K. H. Wiberg, M. Arenz, L. Sandig-Predzymirska, A. Thiere, A. Charitos, M. Stelter, Z. Wang, S. Pitscheider, E. Bertheussen, C. M. Pedersen, S. Finsdóttir, M. S. Kokborg, D. G. Berman, S. Dalvang, S. S. Müller, F. Seidel, N. Seselj, M. Höglinger, S. Kartusch, J. Eder, M. Macherhammer, A. Trattner, C. Kallesøe
Chemie Ingenieur Technik, 2024
DOI: 10.1002/cite.202300143
(Peer-Reviewed)
3. "Influence of Temperature on the Performance of Carbon- and ATO-supported Oxygen Evolution Reaction Catalysts in a Gas Diffusion Electrode Setup"
A. Bornet, R. Pittkowski, T. Nielsen, E. Berner, A. Maletzko, J. Schröder, J. Quinson, J. Melke, K. Jensen, M. Arenz
ACS Catalysis, 2022
DOI: 10.1021/acscatal.3c01193
(Peer-Reviewed)

Vorträge und Posterbeiträge im direkten Forschungskontext

1. "Testung neuer Materialien für die PEM-Elektrolyse"
A. Maletzko
H2-Kolloquium Baden-Württemberg, Fellbach, 2025
Vortrag
2. "The Importance of Structural Engineering for OER Catalyst Support Materials"
A. Maletzko, E. D. Gomez Villa, A. Bornet, M. Arenz, and J. Melke
World Hydrogen Energy Conference, Cancun, 2024
Vortrag
3. "The Role of Structural Engineering in Supporting OER Catalyst Materials"
A. Maletzko, B. Kintzel, J. Melke
Electrochemistry, Braunschweig, 2024
Posterbeitrag
4. "Interaction of Catalysts for Unitized Regenerative Fuel Cells"
A. Maletzko, E. Gomez, B. Kintzel, H. Fietzek, G. Schmidt, J. Christen, P. Veit, P. Kühne, J. Melke
244th ECS Meeting, Göteborg, 2023
Vortrag
DOI: 10.1149/MA2023-02381817mtgabs
5. "Optimization of Doped Tin Oxides as Support for PEM-Water Electrolyzer"
A. Maletzko, J. Melke
Electrochemistry, Berlin, 2022
Posterbeitrag

Zusätzliche Fachveröffentlichungen im erweiterten Forschungskontext

1. "New Concept of Electronically and Protonic Conductive Polymer Structures for the Proton Exchange Membrane Water Electrolysis Produced by Additive Manufacturing"
A. Maletzko; L. Brösigen; C. Tchoffo Kaffo; E. D. Gomez Villa; J. Melke; C. Hübner; C.-C. Höhne
Macromolecular Symposia, 2022
DOI: 10.1002/masy.202100246
(Peer-Reviewed)
2. "19 Import options for green hydrogen and derivatives - An overview of efficiencies and technology readiness levels"
M. Sterner, A. Hofrichter, A. Meisinger, F. Bauer, K. Pinkwart, A. Maletzko, F. Dittmar, C. Cremers
International Journal of Hydrogen Energy, 2024
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.10.045
(Peer-Reviewed)
3. "FFF 3D Printing of Small Porous Structures from Polymer Compounds Using the Ultimaker 3"
M. Ernst; A. Maletzko; S. Baumann; N. Baumann; C. Hübner; C.-C. Höhne
Macromolecular Materials and Engineering, 2022
DOI: 10.1002/mame.202200095
(Peer-Reviewed)

**Studentische Abschlussarbeiten die im Kontext dieser
Dissertation am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie
ICT von der Autorin betreut wurden**

Lorenz, Henning, *Synthese und Optimierung von Trägermaterialien für die PEM-Elektrolyse* **2021**.

Alvarez, Macarena, *Development of the processing step from MOF to supported catalyst by electrospinning* **2022**.

Gurusaran, Kavi Nila, *Up-Scaling Support Materials for PEM Electrolysis* **2022**

Die Transformation des Energiesystems hin zu einer klimaneutralen Versorgung erfordert leistungsfähige und zugleich ressourceneffiziente Technologien zur Erzeugung und Nutzung von Wasserstoff. Protonen-Austauschmembran-Elektrolyseure sowie reversible Brennstoffzellen gelten dabei als zentrale Bausteine, sind jedoch bislang stark vom Einsatz kritischer Rohstoffe wie Iridium und Platin abhängig. Insbesondere die Sauerstoffreaktionen stellen hohe Anforderungen an Aktivität, Stabilität und Materialeinsatz.

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit dem Design und der elektrochemischen Bewertung neuartiger Katalysator-Träger-Systeme für Sauerstoffentwicklungs- und Sauerstoffreduktionsreaktionen. Untersucht werden elektrisch leitfähige Metalloxid-Trägermaterialien wie Antimon-dotiertes Zinnoxid, Titan-Suboxide und Niob-dotiertes Titanoxid, auf denen Iridium- und Platinkatalysatoren abgeschieden wurden. Durch die gezielte Variation von Syntheseparametern und umfassende elektrochemische Untersuchungen werden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und Strategien zur Reduktion des Edelmetalleinsatzes bei gleichzeitiger Steigerung der Leistungsfähigkeit aufgezeigt.