

Hocheffiziente solare Wasserstoffherzeugung mittels eines HyCon-Systems

Abschlussbericht

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

Heidenhofstrasse 2, 79110 Freiburg

Dr. Arne Fallisch

Tel: 0761 4588-2034, Fax: 0761 4588-9000

E-Mail: arne.fallisch@ise.fraunhofer.de



Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT

Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7, 76327 Pfinztal

Dr. Carsten Cremers

Tel: 0721 4640-665, Fax: 0721 4640-800665

E-Mail: carsten.cremers@ict.fraunhofer.de

Förderkennzeichen: 03SF0432A

Projektdauer: 01.12.2012 – 30.09.2016

Autoren: Arne Fallisch, Nils Baumann, Jens Ohlmann, Carsten Cremers

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Freiburg, den 24. April 2017

Inhaltsverzeichnis

1	KURZE DARSTELLUNG.....	1
1.1	Aufgabenstellung	1
1.2	Voraussetzungen.....	4
1.2.1	Fraunhofer ISE.....	4
1.2.2	Fraunhofer ICT	5
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	6
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand	9
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	12
2	EINGEHENDE DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE.....	14
2.1	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	14
2.1.1	Fraunhofer ISE.....	14
2.1.2	Fraunhofer ICT	60
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	95
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	95
2.4	Voraussichtliche Nutzens im Sinne der Verwertbarkeit	95
2.5	Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhaben an anderer Stelle	95
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 11	96
3	REFERENCES	101

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Zeitplan der Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete am Fraunhofer ISE.....	7
Abbildung 1.2: Zeitplan der Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete am Fraunhofer ICT	8
Abbildung 1.3: Konzentratorsolarzelle.....	9
Abbildung 1.4: Aufbau eines HyCon-Sechsermoduls, bestehend aus sechs elektrisch parallel verschalteten Solarzellen mit einer PEM-Elektrolysezelle.....	12
Abbildung 2.1: HyCon-Elektrolysezelle	15
Abbildung 2.2: HyCon-Elektrolysezellkosten pro Zelle für a) vorgegebenes Design und b) optimiertes Design	16
Abbildung 2.3: HyCon-Module Kosten pro Modul.....	17
Abbildung 2.4: Aufteilung der Kosten auf die Systemkomponenten	17
Abbildung 2.5 Explosionszeichnung der verschiedenen Elektrolysezellgenerationen.	19
Abbildung 2.6: Konzept des HyCon-8-Zell-Demonstrators	20
Abbildung 2.7: Vereinfachtes Fließschema des HyCon-Gesamtsystems von 10 kW.....	21
Abbildung 2.8: Schematischer Verlauf der IV-Kurven verschiedener Solarzellen	22
Abbildung 2.9: Bandlücke als Funktion der Gitterkonstante verschiedener binärer und ternärer Halbleiter	23
Abbildung 2.10: IV-Kennlinien von $Ga_{1-x}In_xP$ / $Ga_{1-x}In_xAs$ Zweifach-Solarzellen	24
Abbildung 2.11: Effizienz im strahlenden Limit einer Zweifach-Solarzelle	25
Abbildung 2.12: Spannung und Strom am Maximum Power Point (MPP) im strahlenden Limit	26
Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau der Pufferstrukturen.....	27
Abbildung 2.14: a) zeigt die Verspannung innerhalb der Wachstumsebene der einzelnen Schichten bei Wachstumstemperatur.....	27
Abbildung 2.15: Absolute und effektive Verspannung der letzten Schichten.....	28
Abbildung 2.16: a) Externe Quanteneffizienz als Funktion der Wellenlänge	30
Abbildung 2.17: Offene Klemmspannung, Füllfaktor und Effizienz als Funktion der Konzentration des Lichts	31
Abbildung 2.18: Aufbau des Z-Scan-Messtisch.	32
Abbildung 2.19: Solarzelle auf Kühlkörpereiner (SCA) mit einer Fläche von $0,74 \text{ mm}^2$ (a) und 100 mm^2 (b).....	33
Abbildung 2.20: Spannung am MaximumPowerPoint (a) und Effizienz (b).....	34
Abbildung 2.21: IV-Kurven der Solarzelle unter homogenem Licht in einem Sonnensimulator	35
Abbildung 2.22: REM-Aufnahmen der Schnittkante.....	37
Abbildung 2.23: Drei verschiedene Messelektroden.....	37
Abbildung 2.24: Einfluss der Verpressung aus den Widerstand und Dicke.....	38
Abbildung 2.25: Reproduzierbarkeit der Widerstandsmessung.....	39
Abbildung 2.26: Widerstandsmessung mit verschiedenen Setups.....	40
Abbildung 2.27: Vereinfachtes Rohr- und Instrumentendiagramm (R&I).....	42
Abbildung 2.28: Polarisationskurven mit verschiedenen PTLs	43
Abbildung 2.29: Polarisationskurven mit zwei verschiedenen PTLs der Elektrolysezelle Gen III	44
Abbildung 2.30: Druckabfall über die Elektrolysezelle auf der Anodenseite	45
Abbildung 2.31: Spannung, Stromdichte und Temperaturen.....	46
Abbildung 2.32: Polarisationskurven im Vergleich	47
Abbildung 2.33: Faraday Effizienz einer Elektrolysezelle.....	48

Abbildung 2.34: Vereinfachtes Fließbild des Outdoor-Teststandes mit Aktorik und Sensorik	49
Abbildung 2.35: Darstellung der elektrischen Verschaltung einer HyCon-Zelle.....	50
Abbildung 2.36: Darstellung der gemittelten Polarisationskurven aus 4 Zellen in einer Parallel und Reihenschaltung.....	51
Abbildung 2.37: Darstellung des Druckabfalls bei verschiedenen Volumenströmen	51
Abbildung 2.38: Erste HyCon-Monomodul-Messung auf dem Dach des Fraunhofer ISE in Freiburg	52
Abbildung 2.39: Darstellung der montierten HyCon-Zelle.....	53
Abbildung 2.40: Foto des HyCon-Demonstratormoduls mit 8 HyCon-Zellen.....	54
Abbildung 2.41: Übersicht über die 2-monatige Messperiode.....	55
Abbildung 2.42: Temperaturverhalten der HyCon-Zellen	57
Abbildung 2.43: Polarisationskurven	58
Abbildung 2.44: Wirkungsgrad des HyCon-Moduls	59
Abbildung 2.45: Vergleich der HER verschiedener Pt/Kohlenstoff Katalysatoren in 0,1 M HClO ₄	60
Abbildung 2.46: Gesamtladung verschiedener Katalysatoren während RDE Messungen	62
Abbildung 2.47: Aktivität verschiedener Katalysatoren bei Raumtemperatur	63
Abbildung 2.48: Partikelgrößenverteilung von Ir _{0,5} Ru _{0,5} O ₂	64
Abbildung 2.49: TEM Aufnahmen von 10 Gew.-% (nominell) Ir _{0,5} Ru _{0,5} O ₂ /WO ₃	65
Abbildung 2.50: TEM Aufnahme von 10 Gew.-% (nominell) Ir _{0,5} Ru _{0,5} O ₂ /WO ₃	66
Abbildung 2.51: TEM Aufnahmen von 10 Gew.-% Ir _{0,5} Ru _{0,5} O ₂ /WO ₃	66
Abbildung 2.52: RDE Messungen des ungeträgerten Ir _{0,5} Ru _{0,5} O ₂ Katalysators	67
Abbildung 2.53: Schematische Darstellung des Heißsprühverfahrens zur Herstellung von MEAs.....	68
Abbildung 2.54: REM Aufnahmen der Membran 151	69
Abbildung 2.55: REM Aufnahme der Membran 169 wie erhalten.	69
Abbildung 2.56: REM Aufnahmen der Membran 150	69
Abbildung 2.57: Porendurchmesserverteilung des geschliffenen und des zweilagigen Ni-Schaums	71
Abbildung 2.58: Mikroskopbilder eines geschliffenen Ni-Schaums.....	72
Abbildung 2.59: Schematische Darstellung der Durchflusszelle zur Goldabscheidung.....	72
Abbildung 2.60: Mikroskopbilder eines geschliffenen Ni-Schaums.....	73
Abbildung 2.61: REM Aufnahme eines Querschnitts eines Gold besputterten.....	74
Abbildung 2.62: EDX Elementverteilung des PTE Querschnitts.	74
Abbildung 2.63: EDX Elementverteilung des PTE Querschnitts.....	75
Abbildung 2.64: Baltic FC Einzelzellteststand.	76
Abbildung 2.65: RDE Messungen verschiedener Träger in 0,5 M H ₂ SO ₄	77
Abbildung 2.66: Messungen des 50 Gew.-% Ir _{0,5} Ru _{0,5} O ₂ Katalysators auf WC.....	77
Abbildung 2.67: Zyklovoltammogramme eines geschliffenen und stromlos mit Au beschichteten Ni-Schaums.	79
Abbildung 2.68: Mechanismus des Radikalangriffes auf die Polymermembran. Bild nach [76]	79
Abbildung 2.69: Schema der RRDE Messungen zur Entwicklung von H ₂ O ₂	80
Abbildung 2.70: Vergleich der Wasserstoffentwicklung an 20 Gew.-% Pt/C Katalysatoren ...	81
Abbildung 2.71: H ₂ O ₂ Entwicklung an 20 Gew.-% Pt/C Katalysator	82
Abbildung 2.72: Polarisationskurven einer Einzelzelle mit individuellem IrO ₂ und RuO ₂	83
Abbildung 2.73: Elementverteilung von Ir und Ru nach Einzelzellmessung.....	83
Abbildung 2.74: Messungen bei 2 V und 25 °C einer MEA mit 5,9 mg cm ⁻² IrO ₂	84

Abbildung 2.75: Impedanzspektren der in Abbildung 2.74 gezeigten Zelle	85
Abbildung 2.76: Potentiostatische Messung (2 V, 25 °C) einer Zelle.....	86
Abbildung 2.77: Maximale Massenaktivität (2 V, 25 °C) vs. Gesamtkatalysatorbeladung.....	87
Abbildung 2.78: Potentiostatische Messungen (2 V, 25 °C) von IrO ₂ auf Ni + Au, Ti und Au. .	87
Abbildung 2.79: Hochfrequenzwiderstand (10 – 40 kHz) von MEAs mit IrO ₂	88
Abbildung 2.80: Maximale Stromdichte (A) und Massenaktivität (B) von IrO ₂ auf verschiedenen PTL.....	88
Abbildung 2.81: Massenaktivität (2 V, 25 °C) vs. Katalysatorbeladung für IrO ₂ auf verschiedenen PTL.....	89
Abbildung 2.82: Potentiostatische Messungen (2 V, 25 °C) von IrO ₂	90
Abbildung 2.83: (A) Maximale Stromdichte von Einzelzellen	91
Abbildung 2.84: (A) Stromdichte und (B) Massenaktivität von Ir _{0,5} Ru _{0,5} O ₂ /WO ₃ in verschiedenen Zellen.	92
Abbildung 2.85: Stromdichte von 50 Gew.-% Ir _{0,5} Ru _{0,5} O ₂ /3:2	92
Abbildung 2.86: Zellmessungen bei 2 V und 25 °C für 50 Gew.-% Ir _{0,5} Ru _{0,5} O ₂ /Träger A bzw. Träger B	93
Abbildung 2.87: Zellmessungen des 50 Gew.-% Ir _{0,5} Ru _{0,5} O ₂ /Träger B und ungeträgert	94
Abbildung 2.88: Massenaktivität gegen Beladung verschiedener Katalysatoren	94

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Übersicht der in der Kostenmodellierung berücksichtigten Komponenten	14
Tabelle 2.2: Randbedingungen für die Kostenrechnung.....	15
Tabelle 2.3: Maximal erreichbarer Strom bzw. Stromdichte in Abhängigkeit der verwendeten Linsenfläche.....	18
Tabelle 2.4: Versuchsübersicht der Z-Scan-Experimente.	33
Tabelle 2.5: Liste aller PTLs die in dem Projekt verwendet wurden.....	36

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AFM	atomares Kraftmikroskop (englisch: atomic force microscope)
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
CCM	katalysatorbeschichtete Membran (englisch: catalyst coated membrane)
CPV	Konzentratorphotovoltaik (englisch: concentrator photovoltaic)
CPVC	Chloriertes Polyvinylchlorid
CV	zyklische Voltammetrie (englisch: cyclic voltammetry)
CV	Kapazitäts-Spannungsmessung (englisch: capacitance voltage measurement)
DEMS	Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie
DNI	Direkte Sonneneinstrahlung (englisch: direct normal irradiance)
EQE	Externe Quanteneffizienz
ESEM	Rasterelektronenmikroskop bei geringerem Vakuum (englisch: environmental scanning electron microscope)
EU	Europäische Union
Fraunhofer ISE	Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme
Fraunhofer ICT	Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie
Fraunhofer ICT-IMM	Fraunhofer-Institut für Mikrosystemtechnik
Fraunhofer IWM	Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik
GD	Gasdiffusionsschicht (englisch: gas diffusion layer)
HER	Wasserstoffentstehungsreaktion (englisch: hydrogen evolution reaction)
HyCon	Hydrogen Concentrator
ICVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik
IMTEK	Institut für Mikrosystemtechnik
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (englisch: membrane electrode assembly)
NASA	Nationale Aeronautik- und Raumfahrtbehörde (englisch: National Aeronautics and Space Administration)
NHE	Normalwasserstoffelektrode (englisch: normal hydrogen electrode)
OER	Sauerstoffentstehungsreaktion (englisch: oxygen evolution reaction)
PEEK	Polyetheretherketon
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PFSA	perfluorsulfatische Säure (englisch: perfluorosulfonic acid)
PPS	Polyphenylensulfid
PTE	poröse Transportelektrode (englisch: porous transport electrode)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PV	Photovoltaik
PTL	poröse Transportschicht (englisch: porous transport layer)
RDE	rotierende Scheibenelektrode (englisch: rotating disk electrode)
RRDE	rotierende Scheibenringelektrode (englisch: rotating ring-disk-electrode)

RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (englisch: reversible hydrogen electrode)
SCA	Solarzellenaufbau (englisch: solar cell assembly)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (englisch: scanning electron microscope)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (englisch: transmission electron microscopy)
V_{oc}	Offene Klemmspannung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: x-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (englisch: X-ray diffraction)

Symbole

Symbole	Einheit	Bedeutung
a_m		unverspannte Gitterkonstante
A_{Lens}	cm^2	Linsenfläche
DNI	W/m^2	Direkt Einstrahlstärke (englisch: direct normal irradiance)
EQE		Externe Quanteneffizienz (englisch: external quantum efficiency)
F	N	Kraft
F	C/mol	Faradaykonstante
FF		Füllfaktor
I	A	Strom
i, J	A/cm^2	Stromdichte
J_{SC}	A/cm^2	Kurzschlussstromdichte
J_{AP}	A/cm^2	Kurzschlussstromdichte am Arbeitspunkt
Q	ml/min	Volumenstrom
R	Ω	Widerstand
p	Pa, bar	Druck
P_{DNI}	W/m^2	Direkt Einstrahlstärke (englisch: direct normal irradiance)
V	V	Spannung
V_{AP}	V	Spannung am Arbeitspunkt
V_{OC}	V	Leerlaufspannung
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
n_{H_2}	mol	Stoffmenge
Δl	mm	Längenänderung
Δp	Pa	Druckabfall
ε		Wirkungsgrad
ε_0		verbleibende Verspannung
ε_{abs}		gemessene Verspannung
ε_{eff}		effektive Verspannung
ε_{EC}		Wirkungsgrad der Elektrolysezelle
ε_{F}		Faradaywirkungsgrad
ε_{CPV}		Wirkungsgrad der Konzentratorsolarzelle
η		Solarzelleneffizienz

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

In dem „Hydrogen Concentrator“ (HyCon) Projekt sollen III-V Mehrfachsolarzellen mit zwei bzw. drei seriell verschalteten pn -Übergängen eingesetzt werden. Dies ist notwendig, um eine ausreichend hohe Spannung für die Elektrolyse bereitzustellen. Eine Solarzelle aus Silicium erreicht nur Spannungen von etwa 800 mV, was für die Wasseraufspaltung nicht ausreichend ist. Die III-V Mehrfachsolarzellen bestehen aus mehreren pn -Übergängen, welche übereinander gestapelt werden. Hierdurch entsteht eine Serienschaltung und die Spannungen der Teilzellen addieren sich. So kann die Spannung je nach Wahl der Materialien zwischen 1,4 - 3 V liegen und optimal an die Charakteristik des Elektrolyseurs angepasst werden. Es ist das wesentliche Ziel der Solarzellenentwicklung in diesem Projekt, eine Mehrfachsolarzelle herzustellen, welche eine ausreichende Spannung und einen maximalen Strom für die Elektrolyse bereitstellt. Das Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) hat langjährige Erfahrung, um diese Aufgabe zu erfüllen. Dabei eignen sich die am Institut entwickelten Solarzellenstrukturen aus gitter-fehlangepassten Materialien (metamorphe Schichten) wie $Ga_{1-y}In_yP/Ga_{1-x}In_xAs$ oder $Ga_{1-y}In_yP/Ga_{1-x}In_xAs/Ge$ besonders gut, um die Strom-Spannungscharakteristik der Solarzellen zu optimieren. Die Komposition der Materialien muss für einen maximalen Wirkungsgrad der Elektrolysezelle angepasst werden. Hierzu werden theoretische Rechnungen durchgeführt, Testschichten gewachsen und die Solarzellenstruktur eingefahren. Nur so können Spitzenwirkungsgrade größer 20 % für das HyCon-Modul erzielt werden. Solche Solarzellen sind heute nicht verfügbar und müssen für die spezielle Anwendung der Elektrolyse neu entwickelt werden. Dabei nutzt das Fraunhofer ISE seine langjährige Erfahrung, welche in 2009 erstmals zu einer $Ga_{0,35}In_{0,65}P/Ga_{0,83}In_{0,17}As/Ge$ Dreifachsolarzelle mit 41,1 % Rekordwirkungsgrad geführt hat. Ziel der Arbeiten ist es eine optimierte III-V Mehrfachsolarzelle für das HyCon-Prinzip zu entwickeln und eine ausreichende Anzahl dieser Bauelemente für die Entwicklung der Module bereitzustellen. Im Einzelnen sollen folgende Teilziele erreicht werden:

- Theoretische Optimierung der Materialien in III-V Mehrfachsolarzellen zur Erzielung maximaler Effizienzen für die Elektrolyse von Wasser. Hierbei sollen Teilzellen mit 2 oder 3 gestapelten pn -Übergängen untersucht werden.
- Erzielen einer hohen Materialqualität für die Herstellung metamorpher $Ga_{1-y}In_yP$ und $Ga_{1-x}In_xAs$ Epitaxieschichten auf GaAs und/oder Ge Substrat.
- Herstellung von Tandem- bzw. Dreifachsolarzellen mit einem elektrischen Wirkungsgrad größer 25 % gemessen unter konzentriertem Sonnenlicht bei einer Spannung, welche dem optimalen Arbeitspunkt des Elektrolyseurs entspricht.

Die unmittelbare Kopplung der Elektrolysezelle an die Photovoltaik (PV) Zelle führt zu speziellen Anforderungen an die Elektrolysezelle, die durch die Entwicklung angepasster Materialien erfüllt werden müssen. Eine wesentliche Anforderung ist eine sehr hohe Lebensdauer der Elektrolysezelle. Dies ergibt sich aus den hohen Investitionskosten für den PV-Teil der HyCon-Zelle und dessen eigener hohen Lebensdauer. Da ein Tausch der Elektrolysezelle nach dem Verbau im Modul sehr aufwendig wäre, sollte die Elektrolysezelle

eine vergleichbare Lebensdauer wie der PV-Teil erreichen. Hierzu ist es wichtig die Korrosion des Katalysators wie auch der Membran zu limitieren. Im Hinblick auf die Membranbeständigkeit ist es dabei von besonderer Wichtigkeit, dass bei der Reaktion am Katalysator keine Radikale wie Hydroxylradikale $\text{OH}\cdot$ freigesetzt werden, da diese ein hohes Schadpotenzial für die Membran wie auch den in der Elektrode enthaltenen Polymerelektrolyten-Binder aufweisen. Ferner muss sichergestellt werden, dass der Katalysator eine möglichst geringe Aktivität für die Oxidation der polymeren organischen Membran- und Bindermaterialien aufweist. Schließlich muss der Katalysator selbst bei den erwarteten Potenzialen bis ca. 1,8 V vs. Normalwasserstoffelektrode (NHE, englisch: normal hydrogen electrode) in wässriger Umgebung stabil sein, d.h. keine strukturellen Änderungen, z.B. aufgrund der Oxidation eines verwendeten Trägermaterials aufweisen und keine Verluste an aktiven Material durch Auslaugung von Metallionen. Um geeignete Katalysatoren zu entwickeln sind anhand einer ausführlichen Literaturstudie geeignete Ausgangsmaterialien für die katalytische aktive Komponenten und ggf. das Trägermaterial zu bestimmen, wobei insbesondere Metalloxide von Interesse sein dürften, für beide Funktionen. Diese sind dann im Hinblick auf ihre Aktivität für und auf die Freisetzung von Radikalen bei der Sauerstoffentstehungsreaktion (OER, englisch: oxygen evolution reaction) zu untersuchen. Für letzteres ist eine geeignete Testmethode zu entwickeln. Weiterhin ist die Stabilität der Materialien zu untersuchen. Zudem ist beispielsweise durch differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS, englisch: differential electro-chemical mass spectrometry) Messungen die Freisetzung von Abbauprodukten von Bindermaterialien in Elektrodenschichten zu betrachten.

Eine weitere Anforderung ist die Anpassung der elektrochemischen Eigenschaften der Elektrolysezelle an die der PV Zelle. Die Stromspannungscharakteristik der PV Zelle sieht so aus, dass ausgehend von der Leerlaufspannung V_{OC} der Strom bei einer kleinen Senkung der Spannung rasch ansteigt, dann aber ab einem bestimmten Niveau kaum noch weiter ansteigt, selbst bei größeren Änderungen der Zellspannung. Im Übergangsbereich ist der Punkt der größten Leistung zu finden, der in der Regel zum Betrieb reiner PV Zellen genutzt wird. In einer HyCon-Zelle ist das energetische Produkt jedoch nicht Strom sondern Wasserstoff. Die gelieferte Energiemenge korreliert dadurch ausschließlich mit der Stoffmenge an Wasserstoff, die wiederum gemäß dem Faradaygesetz ausschließlich vom umgesetzten Strom nicht jedoch der Spannung bestimmt wird. Die Stoffmenge n_{H_2} ist dabei

$$n_{\text{H}_2} = \int \frac{I_{\text{PV}}(t)}{2F} dt \quad (1.1)$$

wobei $I_{\text{PV}}(t)$ der von der PV-Zelle gelieferte Strom und F die Faradaykonstante ($F = 96485 \text{ C/mol}$) ist. Dieser Zusammenhang gilt theoretisch solange die von der PV-Zelle gelieferte Spannung größer als die reversible Zellspannung der Elektrolysezelle von 1,23 V ist. Weiterhin ist zu beachten, dass I_{PV} mit zunehmender Beleuchtungsstärke bei etwa gleichbleibender Spannung zunimmt. Hierdurch ergeben sich die Zielvorgaben für die Elektrolyseelektroden. Um eine möglichst hohe Effizienz der HyCon-Zelle zu erzielen, sollte der maximal von der PV Zelle gelieferte Strom bei einer Spannung im Bereich von 1,5 - 1,7 V in der Elektrolysezelle umsetzbar sein [1]. Als weitere Zielgröße sollte der Materialeinsatz minimiert werden um die Kosten gering zu halten. Um diese Ziele zu erreichen, sind insbesondere die Parameter Zellfläche und Katalysatorbeladung zu betrachten. Da die Katalysatorbeladung durch die Readsorption auch Einfluss auf die Freisetzung von unerwünschten reaktiven Zwischenprodukten wie Hydroxylradikalen hat, welche gleichfalls

berücksichtigt werden muss, ist über die reine Optimierung hinaus noch erheblicher Forschungsaufwand zur Erreichung des Ziels einer stabilen, effizienten und potentiell kostengünstigen Elektrode erforderlich. Hierzu sind insbesondere weitergehende Untersuchungen zum Einfluss der geometrischen Elektrodenfläche, der Elektrodendicke und der Wasserströmung auf das Zellverhalten und die Freisetzung von Zwischenprodukten durchzuführen.

Schließlich sollen Untersuchungen zum Degradationsverhalten und Degradationsmechanismen der Elektrolyseurelektroden durchgeführt werden. Ein wichtiges Ziel ist hierbei die Entwicklung geeigneter elektrochemischer Analysemethoden, die eine Vorhersage der Alterung der Elektroden im Sinne eines beschleunigten Tests ermöglichen. Hierzu sind unterschiedliche Stressfaktoren für die Elektrode, wie sehr hohe Zellspannungen, häufige Lastwechsel, Belastung durch niedrige oder hohe Umgebungstemperaturen oder eine mögliche Unterversorgung mit Wasser bei passiver Versorgung des Moduls zu untersuchen und ihr Einfluss auf die Zellegradation zu bestimmen. Anhand der Ergebnisse ist dann ein Testprotokoll für einen beschleunigten Alterungstest zu entwickeln.

Zu Beginn der Arbeiten soll auf Einzelzellebene die PEM-Elektrolysezelle für HyCon materialtechnisch optimiert werden. Hierzu muss eine geeignete Teststandumgebung geschaffen werden, die Charakterisierungen auf Zellebene und später auch Modulebene ohne Kopplung mit PV zulässt. Dies kann durch Modifikation eines bestehenden Teststandes erreicht werden. Da die Wahl einer geeigneten porösen Transportschicht (PTL, englisch: porous transport layer), früher als Stromverteiler bezeichnet, sich in der Zellperformance und in der Kostenanalyse widerspiegelt, sollen zu Beginn verschiedene Materialien (z.B. Vliese, Streckgitter) eingesetzt, charakterisiert und bewertet werden. Die aktive Zellfläche der PEM-Elektrolysezelle soll vorab bei der Konstruktion mit den III-V-Solarzellen abgestimmt und berücksichtigt werden. Um das Verhalten der entstehenden Gasblasen an der Schnittstelle Elektrode-PTL und Flowfield, sowie dessen Abtransport aus der Zelle, besser verstehen zu können, sollen transparente Werkstoffe als Zellkörper dienen. Als Membran-Elektroden-Einheit (MEA, englisch: membrane electrode assembly) oder katalysatorbeschichtete Membran (CCM, englisch: catalyst coated membrane) werden die neuen Materialien auf Einzelzellebene eingesetzt und mit herkömmlichen kommerziell verfügbaren MEAs verglichen. Das Langzeitverhalten der unterschiedlichen MEAs wird auf Einzelzellebene untersucht. All die Arbeiten auf Einzelzellebene sind von essentieller Bedeutung und sollen einen späteren Transfer auf Modulebene ermöglichen sowie dessen Erfolg garantieren. Analog zur Einzelzelle sind die ersten Schritte auf Modulebene vorzunehmen. Die fluidische Verschaltung von mehreren Elektrolysezellen soll evaluiert werden unter Abgleich der Simulationsergebnisse vom Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK). In dem Mehrfachmodul kann jede einzelne PEM-Elektrolysezelle für sich autark arbeiten.

Anschließend wird mit der Fertigung eines Mehrfachmoduls unter Berücksichtigung der Kopplung mit Solarzellen begonnen. Dieses wetterfeste Modul wird über einen längeren Zeitraum am Standort Freiburg unter Feldbedingungen vermessen und bewertet.

Die Zielsetzungen hierbei sind folgende:

- Gesamtwirkungsgrad des HyCon-Systems von mehr als 20 %. Dieser Wert bezieht sich auf das Verhältnis der im Wasserstoff gespeicherten Energie zur solaren Einstrahlungsenergie.
- Verwendung von möglichst kostengünstigen porösen Transportschichten und

stromleitende Komponenten innerhalb der PEM-Elektrolysezellen,

- Abstimmung des Arbeitspunktes von Solarzelle mit PEM-Elektrolysezelle zwischen 1,8 - 2,0 V bei einer Stromdichte von $> 0,2 \text{ A/cm}^2$.
- Für die Feldtestmessungen sollen die Module wetterfest ausgelegt sein, damit über einen längeren Zeitraum von Wochen bis Monate Daten aufgenommen werden können.

1.2 Voraussetzungen

1.2.1 Fraunhofer ISE

Das Fraunhofer-Institut für Solare Energiesystem ISE besitzt, wie in der Gesamtvorhabensbeschreibung erwähnt, langjährige Erfahrungen in den zwei Gebieten, welche für dieses Projekt von zentraler Bedeutung sind:

- Entwicklung im Bereich der Wasserstofftechnologie, speziell im Bereich der PEM-Elektrolyse,
- Entwicklung von photovoltaischen Konzentratorsystemen und Mehrfachsolarzellen aus III-V Halbleitermaterialien.

Im Bereich der PEM-Elektrolyse haben wir 1992 im Auftrag des damaligen Bundesministeriums für Forschung einen Druckelektrolyseur in Kombination mit einem Solargenerator, einem Wasserstoff- und einem Sauerstoffspeicher sowie einer Brennstoffzelle für das Freiburger "Energieautarke Solarhaus" in Betrieb genommen. Im Auftrag der Interpane Glasindustrie AG realisierten wir einen Miniaturelektrolyseur in einem komplett geschlossenen System inklusive Gastrocknung. Das System wurde in mehreren tausend Zyklen jahrelang erfolgreich erprobt. 2005 entwickelten wir einen 30 bar Druckelektrolyseur für die Energieversorgung einer Repeaterstation in der Telekommunikation mit einer Leistung von 1 kW_{el} . Im Jahr 2006 haben wir zusammen mit einem mittelständischen Industriekonsortium einen portablen Elektrolyseur zur Befüllung von Metallhydridspeichern entwickelt. Seit 2011 arbeiten wir an der Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Quellen im Erdgasnetz durch H_2O -Elektrolyse und betreiben eine solar betriebene und öffentlich zugängliche Wasserstoff-Tankstelle. Über ein von E.ON finanziertes Projekt arbeiteten wir in Zusammenarbeit mit der Universität South Carolina an neuartigen nanostrukturierten Elektroden und verbessern im Rahmen des EU-Projektes NEXPEL Materialien, Komponenten, Stackdesign und Betriebsweise unserer PEM-Druckelektrolyseure. Die Gruppe Chemische Energiespeicherung verfügt für die PEM-Elektrolyse über Teststände, an denen auf Einzelzellebene Überspannungsverluste in-situ an Anode und Kathode bei Drücken bis zu 50 bar gemessen werden können. Um das elektrochemische Verhalten von Einzelzellen zu studieren, werden stationäre und instationäre Ströme der Zelle aufgeprägt. Neben den produzierten Gasdurchflüssen kann die Gasqualität am Zellausgang simultan und online überwacht werden. Die aktiven Flächen reichen bei den am Fraunhofer ISE gefertigten Elektrolysezellen von $1,0 \text{ cm}^2$ bis zu 150 cm^2 auf Stackebene. Lebensdauermessungen auf Stackebene bis zu 50 bar und $80 \text{ }^\circ\text{C}$ können an einem weiteren Teststand umgesetzt werden. Für elektrochemische Zellimpedanzmessungen verfügt das Fraunhofer ISE über eine Kleinanlage (max. 8 Kanäle) und eine Großanlage, an der 50 Kanäle simultan und unabhängig vermessen werden können. Optischen Degradationsuntersuchungen der Elektrodenoberfläche kann am Institut mittels

eines Rasterelektronenmikroskop bei geringerem Vakuum (ESEM, englisch: environmental scanning electron microscope) untersucht werden.

Neben der Elektrolyse arbeitet das Fraunhofer ISE seit mehr als 20 Jahren an der Entwicklung von höchsteffizienten Konzentratorsolarzellen und Modulen. In der Abteilung „III-V Epitaxie und Solarzellen“ wurden III-V Mehrfachsolarzellen mit einem Wirkungsgrad von bis zu 41.1 % bei 454-facher Sonnenkonzentration entwickelt. Diese Arbeiten wurden in der Vergangenheit in verschiedenen Forschungsprojekten durch das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) und das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert. Heute verfügt das Institut über eine einzigartige Infrastruktur und ein breites Know-how in allen Bereichen der Herstellungskette von der theoretischen Modellierung über die Epitaxie- und Prozesstechnologie bis hin zur Charakterisierung der III-V Mehrfachsolarzellen. In all diesen Bereichen wurden Prozesse und Geräte entwickelt, welche mit einer industriellen Fertigung kompatibel sind. So betreibt das Institut den momentan größten AIX2600-G4 MOVPE Reaktor zur Epitaxie der Solarzellen und verfügt über die komplette Fertigungstechnologie für 6-Zoll Substrate. Auch im Bereich der Analytik ist das Institut exzellent ausgestattet mit allen notwendigen Charakterisierungsgeräten wie hochauflösender Röntgendiffraktometrie, Photolumineszenz, Hall- und Kapazitäts-Spannungsmessung (CV, englisch: capacitance voltage profiling) Messungen, EpiCurve, Kapazitätstransientenmessung (DLTS, englisch: deep-level transient spectroscopy), Rasterelektronenmikroskopie oder atomares Kraftmikroskop (AFM, englisch atomic force microscope). Weitere Methoden werden durch nationale und internationale Kooperationen mit zahlreichen Forschungsgruppen abgedeckt.

Das Institut arbeitet eng mit den führenden Herstellern für III-V Solarzellen in Europa beispielsweise der Firma AZUR Space Solar Power GmbH in Heilbronn. Gemeinsam mit AZUR Space wurden modernste Fertigungsverfahren für III-V Mehrfachsolarzellen entwickelt, welche heute im Weltraum und in terrestrischen Konzentratorsystemen zum Einsatz kommen. AZUR Space gehört zu den weltweit anerkanntesten Herstellern in diesem Bereich von III-V Spezialsolarzellen und beschäftigt heute mehr als 110 Mitarbeiter.

Im Bereich der Konzentratormodule wurde am Fraunhofer ISE die sogenannte FLATCON[®] Technologie entwickelt. Es handelt sich hierbei um punktfokussierende Module mit einer Konzentration von 350-500 Sonnen und einem Wirkungsgrad von bis zu 32 %, welche zeitweise von der Ausgründung SOITEC Solar GmbH (vormals Concentrix Solar GmbH) in Freiburg produziert wurden. Der Fokus der Arbeiten am Fraunhofer ISE lag in der Vergangenheit auf der Optimierung des Wirkungsgrads der Module sowie in der Entwicklung von industriellen Produktionstechnologien. Hierzu betreibt das Fraunhofer ISE eine vollautomatische Produktionslinie im sogenannten ConTec Labor – dem Concentrator Technology Evaluation Center. Die Module werden durch den Einbau von neuen Konzentratoroptiken laufend weiter verbessert. Das HyCon Projekt wird von diesen Entwicklungen profitieren und auf der vorhandenen Modultechnologie aufbauen können.

1.2.2 Fraunhofer ICT

Das Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT besitzt starke Kompetenzen in der Brennstoffzellenforschung, sowohl was die Materialentwicklung, –synthese und -charakterisierung angeht, als auch Messungen auf Einzelzellebene. Das HyCon Projekt war das erste Vorhaben am Fraunhofer ICT, das sich speziell an die Entwicklung von Elektroden für die Wasserelektrolyse richtete. Daher wurde gerade zu Beginn des Vorhabens viel Literaturrecherche betrieben. Zusätzlich musste ein neuer Teststand aufgebaut werden und entsprechende Komponenten beschafft werden.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben war ursprünglich für eine Laufzeit von 36 Monaten von 01.12.2012 bis 30.11.2015 geplant. Im Laufe des Projektes kam es am Fraunhofer ISE und Fraunhofer ICT aus verschiedenen Gründen zu Verzögerungen. Im 1. Projektjahr hat Ende Juni der hauptverantwortliche wissenschaftliche Mitarbeiter (Doktorand) das Fraunhofer ISE verlassen. Zudem wurde die Projektleitung an einen neuen wissenschaftlichen Mitarbeiter übergeben. Dies führte zu einem Verzug in allen Arbeitspaketen. Das Projekt wurde aufgrund der Verzögerungen um 10 Monate kostenneutral verlängert.

Die Kostenanfragen an diverse Hersteller von Einzelkomponenten im AP1 erwiesen sich darüber hinaus als sehr zeitintensiv. Daher konnten die Arbeiten im AP1 nicht wie ursprünglich geplant vollständig umgesetzt werden. Der Fokus in dem Projekt wurde auf die Entwicklung eines lauffähigen HyCon-Demonstratormoduls gelegt. Der tatsächliche zeitliche Ablauf der einzelnen Arbeitsschritte ist für das Fraunhofer ISE in Abbildung 1.1 und für das Fraunhofer ICT in Abbildung 1.2 dargestellt. Die für das Fraunhofer relevanten Meilensteine waren die folgenden:

- M1 Systemanalyse erstellt und erste Zielkosten für die Hauptkomponenten des HyCon-Systems definiert
- M2 GaInP/GaInAs Tandemkonzentratorzellen für 1. Prototyp im Labor hergestellt und charakterisiert. Beginn der Entwicklung einer optimierten Multi-junction Solarzellenstruktur für das finale HyCon-Design
- M5 Aus Degradationsuntersuchungen wurde verbesserte Lebensdauer an optimierten Materialien nachgewiesen
- M6 Finales HyCon-System fertiggestellt und in Erprobung und Charakterisierung (Feldtest)
- M7 Detaillierte Kostenanalyse für HyCon-System abgeschlossen, inklusive Bewertung des zukünftigen Potenzials dieser Technologie

Der Meilenstein 1 und 7 wurde aufgrund der reduzierten Bearbeitung des Arbeitspaketes 1 nicht erreicht. Die Meilensteine 2, 5 und 6 wurden erreicht.

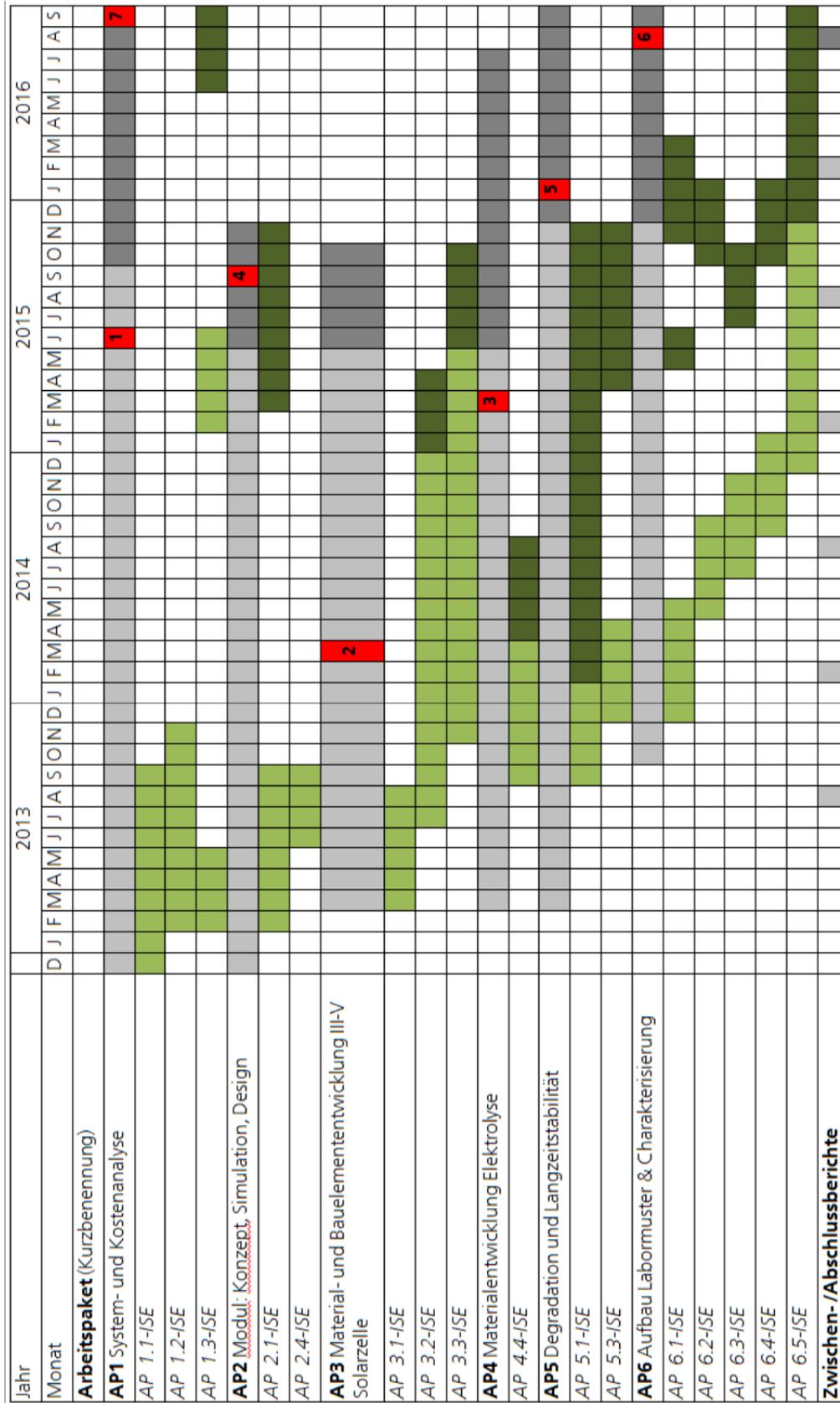


Abbildung 1.1: Zeitplan der Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete am Fraunhofer ISE

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in Wasserstoff ist seit Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung und Entwicklung. Im Folgenden wird der Stand der Wissenschaft und Technik für die Teilgebiete, welche von den beiden Fraunhofer-Instituten bearbeitet werden, wiedergegeben.

III-V-Mehrfachsolarzellen werden heute vor allem im Weltraum und in terrestrischen Konzentratorsystemen eingesetzt. Hierbei besteht die gängigste Struktur aus drei gitterangepassten pn-Übergängen in $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$, GaAs und Ge , welche über Tunneln miteinander verschaltet werden. Hierdurch entsteht eine Serienschaltung der Teilzellen, welche dazu führt, dass sich die Spannungen addieren. Die Materialien werden so gewählt, dass sie das breitbandige Sonnenspektrum optimal abdecken und etwa gleich große Stromdichten erzeugen. Am Fraunhofer ISE wurde in 2009 ein neuer Weltrekord für die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrischen Strom mit 41,1 % (353-fache Konzentration des AM1,5d Spektrums) erzielt [2] – siehe Abbildung 1.3. Hierbei wurde eine sogenannte metamorphe Struktur aus $\text{Ga}_{0,35}\text{In}_{0,65}\text{P}/\text{Ga}_{0,83}\text{In}_{0,17}\text{As}/\text{Ge}$ eingesetzt, bei der die Materialien nicht wie üblich gitterangepasst zueinander sind. Spezielle Pufferstrukturen erlauben die Gitterkonstante zwischen den Materialien zu verändern, ohne dadurch die Materialeigenschaften zu degradieren.

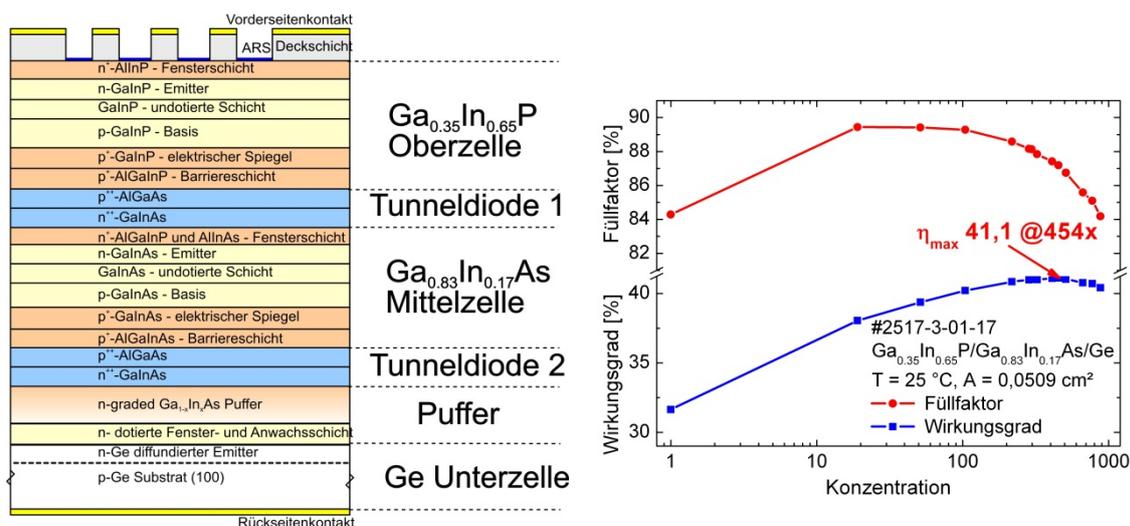


Abbildung 1.3: Konzentratorsolarzelle, welche am Fraunhofer ISE in 2009 entwickelt wurde und zu diesem Zeitpunkt den höchsten publizierten Zellwirkungsgrad von 41,1 % erreichte.

Dieses metamorphe Zellkonzept soll auch im HyCon-Projekt für die Herstellung von Mehrfachsolarzellen eingesetzt werden, da sich durch die Variationsmöglichkeit der Bandlückenenergien auch die Spannung optimal für die Elektrolyse einstellen lässt. Hierbei können sowohl $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{P}/\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ Tandemsolarzellen, als auch $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{P}/\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{Ge}$ Dreifachsolarzellen zum Einsatz kommen. Es wurden für einen ersten Prototypen bereits erste Tandemsolarzellen aus $\text{Ga}_{0,35}\text{In}_{0,65}\text{P}/\text{Ga}_{0,83}\text{In}_{0,17}\text{As}$ hergestellt. Diese Solarzellen erreichen im Labor einen elektrischen Wirkungsgrad von 30 % bei einer Konzentration des Sonnenlichts um 500. In zukünftigen Arbeiten kann der Strom der Zellen und damit die Effizienz für die Wasserstoffherzeugung durch höhere Konzentrationen an Indium noch weiter gesteigert werden.

Die internationale Forschung im Bereich der III-V Mehrfachsolarzellen zielt primär auf das Erreichen höherer Wirkungsgrade für die Umwandlung des Sonnenlichts in elektrischen Strom. Hierbei ist die Spannung der Solarzellen unerheblich. In den letzten Jahren wurden die Wirkungsgrade der Solarzellen kontinuierlich auf bis zu 46,0 % erhöht [3]. Dabei kommen verschiedene Zellarchitekturen zum Einsatz: Mehrfachsolarzellen auf Ge [4–6], invertierte Solarzellen auf GaAs [7, 8], neue Materialsysteme wie die verdünnten Nitride [9] und Solarzellen, welche auf beiden Seiten eines GaAs Substrats gewachsen werden [10]. Eine gute Zusammenfassung aktueller Entwicklungen in diesem Bereich findet sich in [11]. Die Konzepte eignen sich meist nicht optimal für die Erzeugung von solarem Wasserstoff, da die Solarzellen zu hohe Spannungen > 2,5 Volt und dafür zu kleine Ströme erzeugen.

Wie alle elektrochemischen Reaktionen läuft auch die Wasserspaltung in zwei Teilreaktionen, einer kathodischen und einer anodischen Teilreaktion ab. In saurer Umgebung lassen sich diese wie folgt angeben.



Für jede dieser Reaktionen wird ein Katalysator benötigt, der eine hohe Aktivität und eine hohen Stabilität aufweist. Die letztere Anforderung wird in der stark sauren Zellumgebung praktisch nur von Edelmetallen erfüllt. Für die kathodische Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER, engl. hydrogen evolution reaction) wird in der Regel Platin auf einem Kohlenstoffträgermaterial eingesetzt, ähnlich den Materialien die auch in der Wasserstoffbrennstoffzelle verwendet werden. Es sind jedoch höhere Beladungen im Bereich von ca. 1 mg cm⁻² auf der Kathode und ca. 2 mg cm⁻² auf der Anode üblich [12], wie sie auch für Direktalkoholbrennstoffzellen benutzt werden.

Für die anodische Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER, engl oxygen evolution reaction) wird vorzugsweise kein Platin eingesetzt, da dieses eine hohe Überspannung für die OER aufweist. Stattdessen werden in der Regel Iridiumoxid IrO₂ oder Rutheniumoxid RuO₂ als Katalysatoren eingesetzt, gelegentlich auch Manganoxid MnO₂. Dabei zeigt Rutheniumoxid eine etwas höhere Aktivität für die OER insbesondere in der Nähe der thermoreversiblen Spannung von 1.48 V. Jedoch ist es weniger stabil da es lösliches RuO₄ bildet und so aus der Elektrodenschicht entfernt wird [13]. Eine solche Oxidation erfolgt beim Iridiumoxid nicht, so dass es stabil bleibt. Die Oxide werden in den meisten Fällen ohne Trägermaterial als Nanopartikel verwendet. Grund ist, dass die meisten leitfähigen Trägermaterialien und insbesondere kohlenstoffbasierte Trägermaterialien oxidationsempfindlich sind. Da die Dispersion der Katalysatoren jedoch in geträgerter Form höher ist und dadurch der Einsatz an Edelmetallen gesenkt werden könnte, werden aktuell verschiedenen Trägermaterialien untersucht. Hierzu zählen unter anderem Tantalverbindungen, Titanoxide und Carbon-Nanotubes. Die ersten beiden werden insbesondere für photoelektrochemische Elektrolyseure eingesetzt. Higashi et al. haben beispielsweise gezeigt dass TaON und Ta₃N₅ selbst für die OER katalytisch aktiv sind, dass das Beladen mit IrO₂ die Aktivität des Katalysators nochmals deutlich steigert [14]. Polonsý et al. haben die Stabilität verschiedener Trägermaterialien für die OER mit einen von ihnen entwickelten Testverfahren untersucht. Bei diesen Tests, in welchen das Trägermaterial mit einer heißen Ätzlösung auf H₂O₂ Basis behandelt wird und der Ionenaustrag durch Analyse der Ätzlösung nach dem Versuch mit einer empfindlichen Methode bestimmt wird, konnte keinerlei Korrosion von Tantalcarbide unter den Testbedingungen nachgewiesen werden [15]. Ein anderes mögliches

Trägermaterial für OER Katalysatoren ist Zinnoxid (SnO_2). Hier konnten Xu et al. zeigen, dass SnO_2 in Kombination mit IrO_2 als katalytisch aktiver Komponente nicht nur als Trägermaterial fungiert sondern auch eine kokatalytische Wirkung aufweist [16]. Dabei wurde ein Optimum für Mischoxiddkatalysatoren mit einem Zinnanteil von etwas mehr als 30 Gew.-% bestimmt. Andere Ansätze von Mischoxide behandeln meist Mischungen von Iridium- und Rutheniumoxiden, zum Teil unter Einbindung von Platin, wie bei Xu et al. [17].

Ein alternativer, auch in der Brennstoffzelle verwendeter Ansatz zur Reduktion der Edelmetallbeladung in den Elektroden ist das Aufbringen der Katalysatoren in dünnen Schichten durch PVD-Verfahren wie Sputtern z.B. vorgestellt im Paper von Slavcheva et al. [18].

Zu den im Rahmen des Projektes zu betrachtenden Fragestellungen zu Langlebigkeit und Degradationsmechanismen wurde vor dem Vorhaben wenig veröffentlicht. Degradationsbetrachtungen wurden dabei vereinzelt für die Seewasserelektrolyse durchgeführt, z.B. von Kato et al. [19]. Aus den wenigen Veröffentlichungen zur Degradation von PEM-Elektrolyseuren ergibt sich kein klares Bild. So wurde 1998 vom Paul Scherrer Institut berichtet, dass bei Feldtests mit PEM-Elektrolyseuren sehr häufig Fehler durch Lochbildung in der eingesetzten Nafion 117 Membran beobachtet wurden [20] obwohl in Einzelzellentests Betriebsdauern > 20.000 h ohne nachweisliche Degradation erzielt wurden [21]. Ähnlich wird von der National Aeronautics and Space Administration (NASA) berichtet, dass sie ein PEM basiertes regeneratives Brennstoffzellensystem im Rahmen eines solaren Speichersystems für fünf aufeinander folgende Tage getestet und dabei keine Degradation festgestellt hat [22] während Bergen et al. beim Tests von Elektrolyseuren für die Speicherung von Solarenergie eine rasche Degeneration durch Lastwechsel festgestellt haben, die simuliert wurden um den Effekt wechselnder solarer Einstrahlung zu testen [23]. Dies zeigt, dass im Hinblick auf die Degradationsmechanismen in PEM-Elektrolyseuren noch viele Fragen offen sind und zum Erreichen des Projektziels einer langlebigen Elektrolysezelle für das HyCon-Modul weitere Forschungen geboten sind.

Zur Erzeugung von solarem Wasserstoff wurden in der Vergangenheit ganz unterschiedlichste Ansätze verfolgt. So kann er z.B. mit Hilfe von biologischer Wasseraufspaltung durch Bakterien und Algen [24–26], photoelektrochemischen Zellen [27–29] oder durch die solarthermische Aufspaltung von Wasser bei hohen Temperaturen [30, 31] gewonnen werden. Ein Verfahren, bei dem direkt Solarzellen zur Elektrolyse von Wasser oder wässriger Lösung eingesetzt werden, wurde erstmals von Fujishima und Honda beschrieben [32]. Zum Erreichen der notwendigen Zersetzungsspannung des Wassers wurde TiO_2 eingesetzt. Wegen der hohen Bandlückenenergie von TiO_2 wird jedoch nur ein sehr geringer Teil des Sonnenspektrums eingefangen und zur Elektrolyse genutzt, was zu sehr geringen Umwandlungswirkungsgraden führt. Der Wirkungsgrad der Wasserstoffherzeugung ist für dieses Systeme relativ gering ($< 10\%$) und das Verfahren insgesamt teuer [33–35]. Bei diesem Verfahren reicht die Spannung der meisten Solarzellen im Arbeitspunkt nicht aus, um die Elektrolyse durchzuführen [36]. Deshalb wurde der Einsatz von Mehrfachsolarzellen erstmals im Jahre 1998 am National Renewable Energy Laboratory NREL für die direkte Aufspaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff verfolgt [37]. Hierbei wurde eine Mehrfachsolarzelle aus III-V Halbleitern als eine der Photoelektroden verwendet. Die Gegenelektrode bestand aus Platin. Außerdem wurde erstmals der Einsatz von konzentriertem Sonnenlicht erwähnt. Die Halbleiterschichten in diesen Anordnungen befinden sich jedoch in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten und stellen selbst eine der Elektroden für die Wasseraufspaltung dar. Die photovoltaische Energieerzeugung und die

Elektrolyse von Wasser sind somit nicht räumlich getrennt. Dies führt zu großen Problemen hinsichtlich der Stabilität der Halbleitermaterialien aufgrund aggressiver Sauerstoffradikale im Elektrolyten. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verfahren besteht zusätzlich die Möglichkeit Solarzelle und Elektrolyseur räumlich zu trennen und den Solarstrom mittels eines DC-DC-Wandler an den Elektrolyseur anzupassen [38–41]. Um die Gesamteffizienz zu steigern, kann darüber hinaus dies auch ohne einen DC-DC-Wandler erfolgen [42–44]. In besonders hohem Maße eignet sich für die Verschaltung von Solarzellen mit Elektrolysesystemen das Verfahren der Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse (kurz: PEM-Elektrolyse), dessen Kernkomponente die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) ist. Nur dieses Verfahren weist eine sehr hohe Modulationsbreite sowie Reaktionszeiten im ms-Bereich auf und kann somit auf fluktuierende Leistungsprofiländerungen sehr schnell reagieren [45, 46]. Die direkte Kopplung von III-V Mehrfachsolarzellen mit PEM-Elektrolysezellen zur hocheffizienten Wasserstofferzeugung ist grundsätzlich ein neuer innovativer Technologieansatz, dessen Machbarkeit durch interne Forschungsarbeiten am Fraunhofer ISE nachgewiesen werden konnte. Dabei wurden bereits Rekordwerte von > 18 % [47] für die Umwandlungseffizienz des Sonnenlichts in Wasserstoff nachgewiesen. Das Konzept hierfür bestand aus sechs elektrisch parallel verschalteten Solarzellen, die mit einer PEM-Elektrolysezelle zentral verschaltet wurden. Darauf aufbauend wurden weitere Ideen und Konzepte am Fraunhofer ISE entwickelt und sollen in diesem Projekt auf ihre Machbarkeit hin geprüft und umgesetzt werden. In Abbildung 1.4 ist der Aufbau eines Demonstrators zur solaren Wasserstoffproduktion mittels direkter Verschaltung von sechs konzentrierenden Solarzellen mit einer PEM-Elektrolysezelle dargestellt.

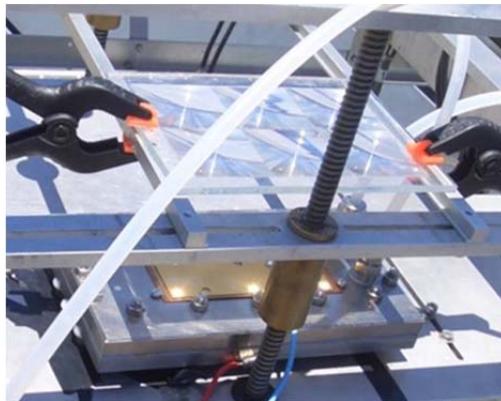


Abbildung 1.4: Aufbau eines HyCon-Sechsermoduls, bestehend aus sechs elektrisch parallel verschalteten Solarzellen mit einer PEM-Elektrolysezelle.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Zur Erreichung der Projektziele wurde ein rein deutsches Forschungskonsortium ohne Beteiligung der Industrie aufgestellt. Dennoch werden von Seiten des Fraunhofer ISE Benchmark-MEAs benötigt, um eine Einordnung der im Projekt neu angefertigten MEAs mit einem kommerziellen Produkt vornehmen zu können. Zusätzlich wurden poröse Transportschichten in verschiedenen Stärken und Porositäten von diversen Herstellern beschafft. Die Herstellung der Kunststoffteile wurde bei einem externer Lohnfertiger in Auftrag gegeben.

Im Rahmen des Projekts wurden auch Seitens des Fraunhofer ICT bevorzugt Materialien von deutschen Herstellern eingesetzt. Jedoch wurden in der Anfangsphase der MEA Entwicklung sowie als Benchmark perfluorsulfatische Säure (PFSA, englisch: perfluorosulfonic acid)-Membranen und Ionomere sowie Polytetrafluorethylen (PTFE) Dispersionen der Firma DuPont™ deNemours verwendet (Nafion® und Teflon®), da es sich hierbei quasi um einen Literaturstandard handelt. Hierbei handelt es sich jedoch um einen reinen Warenbezug. Für die Katalysatorträgermaterialien wurden auch Materialien der Firma H.C. Starck GmbH zu verwendet. H.C. Starck ist bereits im Bereich der Materialien für SOFC und SOEC aktiv. Bei der Solarzellenentwicklung wurde im Bereich der quantitativen Strukturanalytik mittels Sekundärionenmassenspektroskopie und bei TEM Messungen von Defekten auf externe Dienstleister zurückgegriffen. Hier arbeitet das Fraunhofer ISE seit vielen Jahren erfolgreich mit der RTG Mikroanalyse GmbH in Berlin und mit den Universitäten in Kiel und Erlangen zusammen.

Neben der Kooperation mit den am Vorhaben beteiligten Partnern hat das Fraunhofer ICT auch die Dienste verschiedener anderer Stellen in Anspruch genommen. Dies bezog sich auf einige Charakterisierungsaufgaben, bei denen die entsprechenden Geräte nicht am Fraunhofer ICT vorhanden sind. Im Einzelnen waren dies: die Untersuchungen der synthetisierten Katalysatoren mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), welches am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM (Standort Pfinztal) durchgeführt wurde; die Abbildung der geträgerten Katalysatoren im Transmissions-elektronenmikroskop (TEM) am Fraunhofer-Institut für Mikrosystemtechnik Mainz ICT-IMM; sowie die Messung der elektrischen Leitfähigkeiten von verschiedenen Trägermaterialien am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

Ferner wurde die im Rahmen des Projekts angefertigte Dissertation von Herr Nils Baumann von Herrn Prof. Michael Stelter an der TU Bergakademie Freiberg betreut.

2 Eingehende Darstellung der Ergebnisse

2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

2.1.1 Fraunhofer ISE

AP 1 System- und Kostenmodell

Ziel dieses Arbeitspaketes war es, eine detaillierte Kostenanalyse für ein HyCon-System zu erhalten. Zusätzlich sollte das zukünftige Potenzial dieser Technologie im Vergleich zu einem klassisch konventionellen System, bestehend aus einem zentralen PV-Feld und einem zentralen Elektrolyseur, abgeschätzt werden. Dies war aus zeitlichen Gründen leider nicht möglich, da andere Arbeitspakete in diesem Projekt mit einem höheren Aufwand bearbeitet wurden.

AP 1.1 Erstellung eines Kostenmodells

In diesem Arbeitspaket wurden aufgrund von den in AP 2.2 benötigten Komponenten für ein Gesamtsystem Anfragen an diverse Hersteller gestellt. Die meisten Komponenten für das Elektrolysesystem sind mit realen Angeboten hinterlegt. Teilweise wurden die Kosten für größere Stückzahlen von dem jeweiligen Komponentenherstellern abgeschätzt. Der Fokus bei der Kostenrecherche lag hier auf der Elektrolysezelle.

Tabelle 2.1: Übersicht der in der Kostenmodellierung berücksichtigten Komponenten

Komponente	Zugehörigkeit	Quelle	Skalierung
Membranen	Elektrolysezelle	Herstellerangaben	Mengenabhängig
Katalysatoren	Elektrolysezelle	Herstellerangaben	Mengenabhängig
Herstellung CCM	Elektrolysezelle	Herstellerangaben	Mengenabhängig
Poröse Transportschichten	Elektrolysezelle	Herstellerangaben	Mengenabhängig
Endplatten	Elektrolysezelle	Herstellerangaben	Mengenabhängig
Stromabnehmer	Elektrolysezelle	Herstellerangaben	Mengenabhängig
Verrohrung	HyCon Modul	Herstellerangaben	Linear
Modulzusammenbau Elektrolyse	HyCon Modul	Kostenschätzung Arbeitsaufwand	Linear
Solarzellen	HyCon Modul	Veröffentlichung	Linear
Solarzellenaufbau	HyCon Modul	Veröffentlichung	Linear
Linien	HyCon Modul	Veröffentlichung	Linear
Modulzusammenbau Solarzelle	HyCon Modul	Veröffentlichung	Linear
Tracker	HyCon System	Veröffentlichung	Linear
Deionisation	HyCon System	Herstellerangaben	Linear
Pumpen	HyCon System	Herstellerangaben	Linear
Gas-Wasser- Separatoren	HyCon System	Herstellerangaben	Linear
Temperaturwechsel- Adsorption/Kühlung	HyCon System	Herstellerangaben	Linear
Kompressor	HyCon System	Herstellerangaben	Linear
Speicher	HyCon System	Herstellerangaben	Linear

Die für das gesamte HyCon-System angefragten Kosten sind in Tabelle 2.1 hinterlegt. Die Kosten für die Solarzellen konnten nicht in Erfahrung gebracht werden. Daher wird für diese Kosten die Veröffentlichung von Lerchenmüller et al. [48] herangezogen.

AP 1.2 Analyse der Kostenstruktur

In diesem Arbeitspaket wurden mit Hilfe des Kostenmodells aus AP 1.1 drei Szenarien für ein HyCon-System betrachtet. Das erste Szenario betrachtet ein 10 kW großes HyCon-System inklusive aller benötigten Peripherien. Im zweiten Szenario wird ein 1 MW und im dritten Szenario ein 100 MW großes HyCon-System betrachtet. Für die PEM Elektrolysezelle wurde ein spezielles, möglichst kostengünstiges Design entwickelt, welches in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Das Design besteht aus zwei Kunststoffplatten, die im Spritzguss gefertigt werden können. Die elektrische Verbindung wird über Ti Endplatte (rechts) realisiert. Die beiden Platten können mittels Ultraschall zusammengeschweißt werden. Die Abmaße wurden auf das reale HyCon-Modul abgestimmt. Dieses Design wird in den Kostenszenarien berücksichtigt.

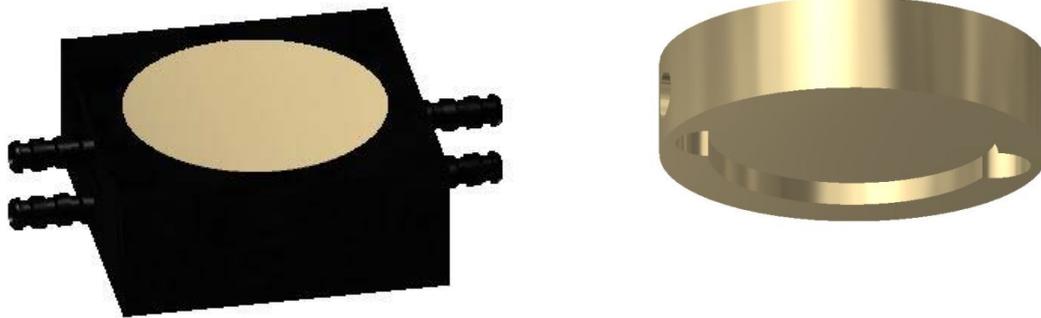


Abbildung 2.1: HyCon-Elektrolysezelle zur kostengünstigen Fertigung mittels Spritzguss.

In der Kostenbetrachtung wurde das gesamte HyCon-System betrachtet. Als möglicher Standort für das HyCon-System wurde Cádiz in Spanien betrachtet [49]. Die Randbedingungen für die Kostenrechnung sind in der folgenden Tabelle zu finden.

Tabelle 2.2: Randbedingungen für die Kostenrechnung

Parameter	Wert
Standort	Cádiz
Sonneneinstrahlung	1943 kWh/(am ²)
Sonnenscheinstunden	3075 h/a
Mittlere eingestrahlte Leistung	631,9 W/m ²
Arbeitspunkt (Strom/Spannung)	0,72 A / 1,7 V
Aktive Zellfläche der Elektrolyse	1,13 cm ²
Faraday Effizienz	98.5%
HyCon-Zellen pro Modul	8
Linsenfläche	90,7 cm ²
Trackerfläche	70,6 m ²

Zunächst werden nur die Komponenten einer Elektrolysezelle im Vergleich betrachtet. Diese sind in Abbildung 2.2 a) dargestellt. Die Elektrolysezelle setzt sich aus Endplatten, dem Gehäuse, Anoden und Kathoden PTL, sowie einer CCM zusammen. Es zeigt sich, dass das Gehäuse aus PPS mit 4,6 €/Zelle für ein 10 kW System mehr als 60% der Gesamtkosten ausmachen. Auch die Titan Endplatten machen mit mehr als 1,8 €/Zelle einen großen Teil von fast 25% der Kosten aus. Die anteiligen Kosten für die MEA und PTL Materialien hingegen sind relativ gering. Bei den PTLs wurden die Bearbeitungskosten nicht berücksichtigt bzw. kostengünstige Methoden wie Stanzen angenommen.

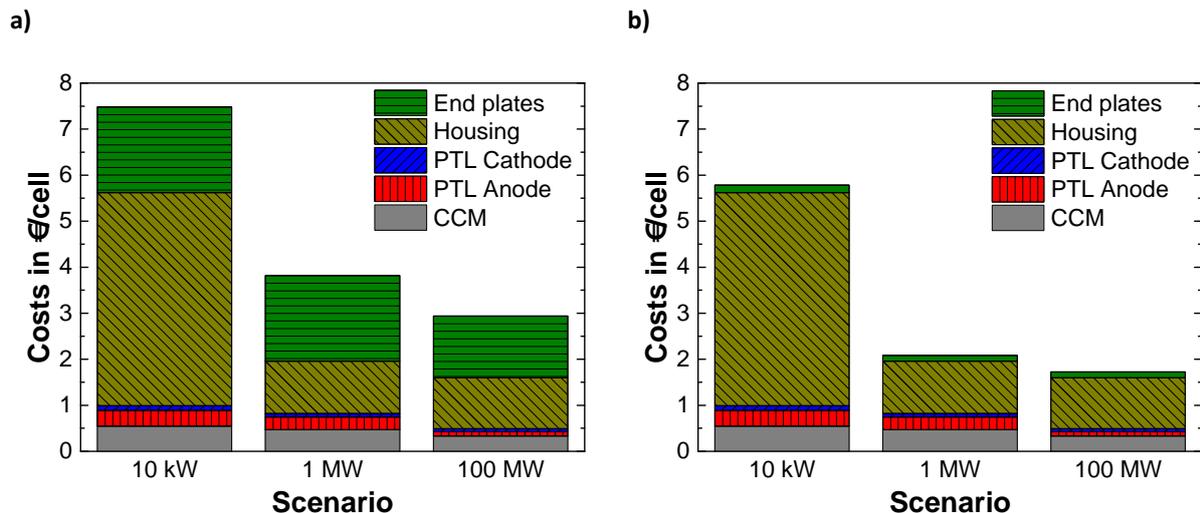


Abbildung 2.2: HyCon-Elektrolysezellkosten pro Zelle für a) vorgegebenes Design und b) optimiertes Design

Wenn die Systemgröße auf 1 MW erweitert wird, sinken die Gesamtkosten von ca. 7,5 €/Zelle auf ca. 3,8 €/Zelle. Insbesondere der Anteil des Gehäuses aus PPS wird aufgrund der erhöhten Stückzahl stark reduziert. Bei den Rahmenteilern fallen die für den Spritzguss benötigten Werkzeuge nicht mehr so stark ins Gewicht. Eine weitere Erhöhung der Systemgröße auf 100 MW reduziert die Kosten auf ca. 2,9 €/Zelle. Jedoch liegt der Kostenanteil des Rahmens und der Endplatten in allen drei Fällen bei über 80%. Diese Kosten müssen weiter reduziert werden. Die Bearbeitung der Titan Endplatten macht mehr als 90% aus, was ein Preisvergleich mit runden 12 mm Titanstiften zeigt. Durch die Verwendung von unbearbeiteten Titan Endplatten könnten die Kosten pro Zelle auf 2,1 €/Zelle für das 1 MW und 1,7 € für das 100 MW System reduziert werden (siehe in Abbildung 2.2 b). Für die weitere Kostenbetrachtung werden runde Titanstifte angenommen.

Im Folgenden werden die HyCon-Modulkosten näher betrachtet. In Abbildung 2.3 sind die aufgegliederten Modulkosten nach den Einzelkomponenten und Fertigungskosten pro Modul dargestellt. Die Kosten für die Elektrolysezellen innerhalb der Module macht für ein 10 kW System ca. 80 % der Gesamtkosten aus. Dieser Anteil kann durch eine Vergrößerung der Systemgröße auf 1 bzw. 100 MW deutlich reduziert werden. Hier liegen die Kosten bei etwa 34,8 bzw. 31,1 €/Modul. Dies entspricht in etwa 2200 bzw. 1900 €/kW.

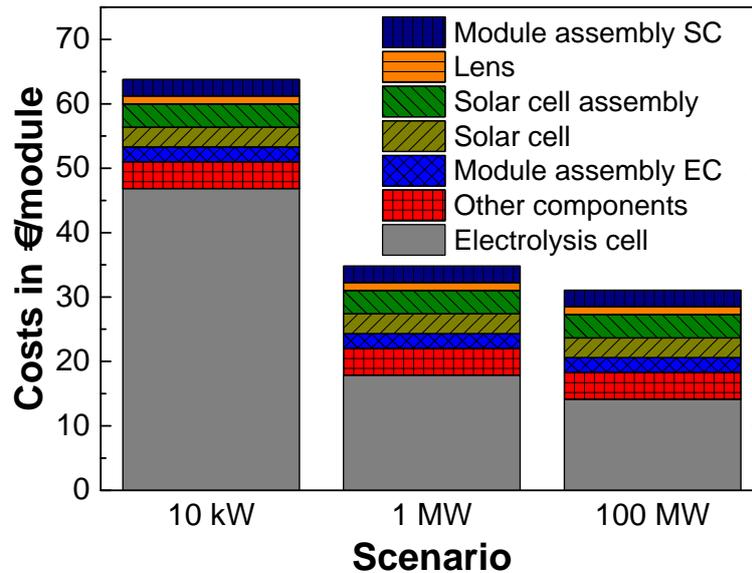


Abbildung 2.3: HyCon-Module Kosten pro Modul

Als letztes werden die Systemkosten betrachtet. Diese beinhalten alle Systemkomponenten, die in AP 2.2 definiert wurden. In Abbildung 2.4 ist die Kostenverteilung für ein 1 MW System dargestellt. Es zeigt sich, dass die HyCon-Modulkosten über 66% der Gesamtkosten ausmachen. Um die Kosten für die Modulfertigung zu reduzieren, müssen daher zwingend die Gehäusekosten reduziert werden. Die Gesamtinvestitionskosten belaufen sich für ein 1 MW System auf ca. 3000 €/kW.

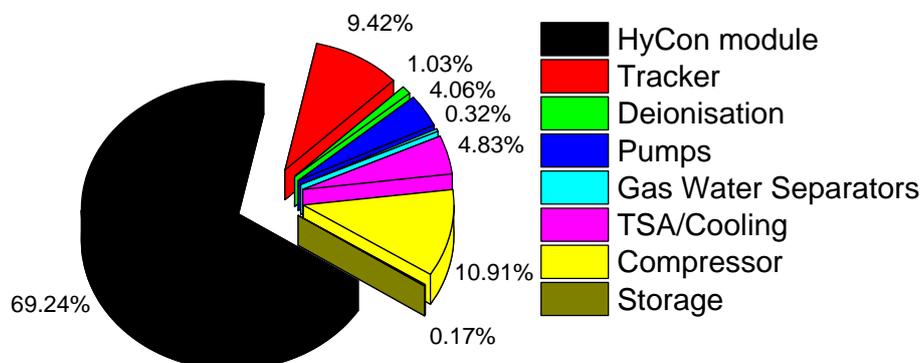


Abbildung 2.4: Aufteilung der Kosten auf die Systemkomponenten

AP 1.3 Vergleich des HyCon-Systems mit konventionellen Systemen

Ein Vergleich des HyCon-Systems mit konventionellen Systemen wurde im Projekt nicht mehr durchgeführt.

AP 2 Modulentwicklung: Konzeption, Simulation, Design

In diesem Arbeitspaket wurde das grundlegende Konzept für ein HyCon-Modul auf Modul- und Systemebene umgesetzt. Es wurde zunächst ein Konzept für eine einzelne HyCon-Zelle bestehend aus Solarzelle und Elektrolysezelle entwickelt und dieses danach genutzt, um ein Demonstratormodul mit 8 Zellen zu entwickeln. Der Fokus lag hier auf einer optimalen Performance und nicht auf einem kostengünstigen Ansatz.

AP 2.1 Konzeptentwicklung Basismodul

Es wurden verschiedene Konzepte zur Erhöhung des Stroms evaluiert. Eine Parallelverschaltung von mehreren Solarzellen erweist sich als nicht sinnvoll, da die Wärmelast der Solarzelle abgeführt werden muss (z.B. mit Kupferleiter) und mehrere Solarzellen elektrisch parallel verschaltet werden müssen. Dies erhöht den Materialverbrauch und führt bei Ausfall einer Elektrolysezelle zu dem Ausfall mehrerer Solarzellen.

Das HyCon-Konzept wurde daher auf eine Vergrößerung der konzentrierenden Linse angepasst. Dadurch wird aufgrund der erhöhten Konzentration ein höherer Strom erreicht wie in Tabelle 2.3 zu sehen ist. Bei einer $10 \times 10 \text{ cm}^2$ Linse sind Ströme von 1 A möglich, die Stromdichten von 1 A/cm^2 für eine industriell herstellbare Elektrolysezelle erlauben. Die Tandemsolarzelle muss jedoch hinsichtlich ihrer Größe angepasst werden (siehe AP 3). In dem Basismodul werden die Tandemsolarzellen 1:1 mit den Elektrolysezellen elektrisch verschaltet. Im Folgenden wird der Aufbau der Elektrolysezelle, der Aufbau der HyCon-Zelle und des HyCon-Moduls näher beschrieben.

Tabelle 2.3: Maximal erreichbarer Strom bzw. Stromdichte in Abhängigkeit der verwendeten Linsenfläche

Linsenfläche [mm ²]	Max. Strom [mA]	Stromdichte i bei $A=1\text{cm}^2$ [A/cm ²]	MEA-Kantenlänge [mm] bei $i=$	
			1A/cm ²	0.6 A/cm ²
40x40	158	< 0.16	4	5.1
50x50	248	< 0.25	5	6.5
60x60	360	< 0.36	6	7.7
100x100	1000	< 1	10	13

HYCON-ELEKTROLYSEZELLE

Die Elektrolysezelle hat verschiedene Designstufen durchlaufen. Die Generationen II, III und IV (Gen II, Gen III und Gen IV) sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

Die Hauptfunktion der Elektrolysezelle Gen II (siehe Abbildung 2.5 links) ist eine justierbare Ti-Schraube, um die Kompression der porösen Transportschichten (PTL, englisch: porous transport layer) und der katalysatorbeschichteten Membran (CCM, englisch: catalyst coated membrane) einzustellen. Die Ti-Schraube wird in eine chlorinierte Polyvinylchloride (CPVC) Platte eingeschraubt, um die PTL zu kontaktieren. Beide CPVC Platten haben Einschrauber für den Anschluss an das DI-Wasser und den Austritt der Gase. Im ersten HyCon-Monomodul wurden die Solarzellen auf der Ti-Schraube befestigt. Mit dieser Generation wurde ein Evaluation von diversen PTLs im AP 5 durchgeführt.

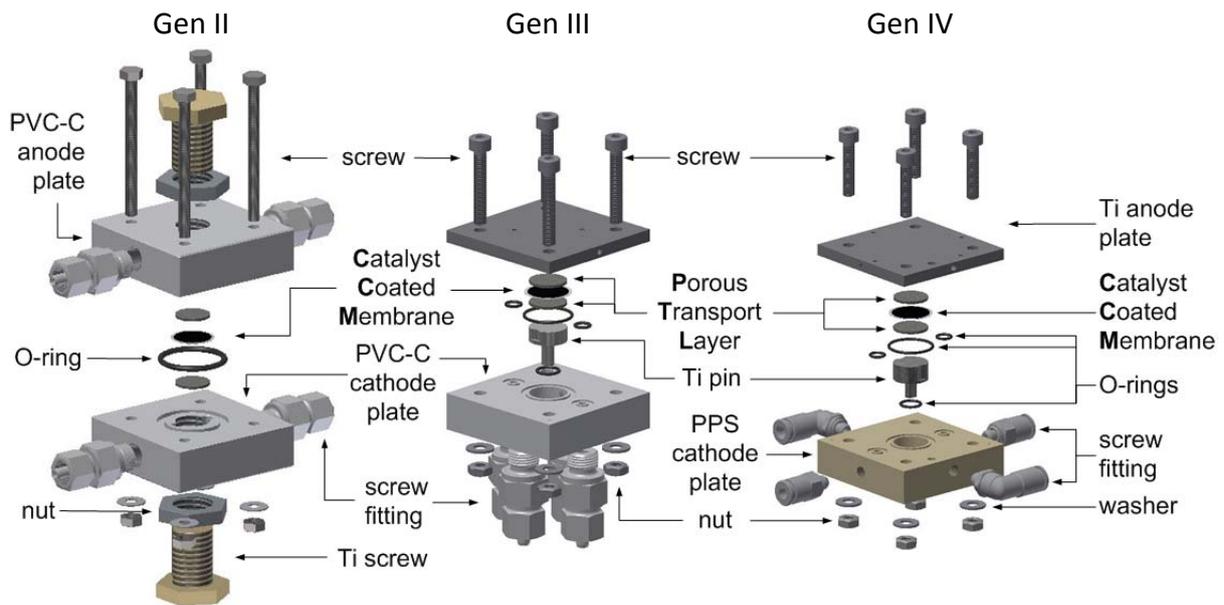


Abbildung 2.5 Explosionszeichnung der verschiedenen Elektrolysezellgenerationen. Auf der linken Seite ist die Generation II dargestellt, in der Mitte die Generation III und auf der rechten Seite die Generation IV.

In der Elektrolysezelle Gen III wurden einige Nachteile der Gen II beseitigt, wie beispielsweise die geringe thermische Kopplung zwischen Solarzelle und Elektrolysezelle. In der Gen III wurde die Ti-Schraube auf der Anodenseite durch eine 4 mm Ti Anodenplatte ersetzt (siehe Abbildung 2.5 Mitte). Der Vorteil hier ist, dass die Solarzelle direkt auf die Anodenplatte montiert werden kann, was die thermische Kopplung verbessert. Die PTL wird hier in eine gefräste Tasche innerhalb der Anodenplatte eingesetzt. Auf der Kathodenseite wird ein Ti-Stift in eine aus CPVC gefertigte Platte gesetzt. Alle fluidischen Anschlüsse werden durch Einschrauber in die PPS-Platte realisiert. Bei der Gen IV wurden die fluidischen Anschlüsse an die Seite verlegt. Außerdem wurde die Kathodenplatte aus Polyphenylensulfid (PPS) gefertigt, da dieses Material mechanisch, chemisch und thermisch beständiger als CPVC ist.

Alle Elektrolysezellen werden auf der Kathodenseite mit einem O-Ring abgedichtet und mit 4 Schrauben und Muttern zusammengeschraubt.

HYCON-MODUL

Jede HyCon-Zelle besteht aus einer Solarzelle und einer Elektrolysezelle. Dies hat den Vorteil, dass beim Ausfall einer HyCon-Zelle lediglich die Gesamtmenge an Wasserstoff reduziert wird. Die einzelnen HyCon-Zellen sind in der Höhe verstellbar, um die Zellen auf einen optimalen Fokuspunkt der Linse anzupassen. Des Weiteren kann der „Solar Cell Assembly“ (SCA), auf dem die Solarzellen montiert sind, über Schrauben in x-y-Position verschoben werden.

Das Aluminiumgehäuse des HyCon-Demonstrators wird mit Schrauben auf dem Tracker befestigt und mit Federn wird eine gleichmäßige Kraftverteilung realisiert. Der Aufbau und die Verstellung der X-, Y- und Z-Position sind ohne Probleme möglich. An allen Seiten sind Sichtfenster eingebaut. Über ILME-Stecker werden alle elektrischen Anschlüsse nach außen geführt. Diese sind ebenso wie das gesamte Gehäuse wasserdicht ausgeführt.

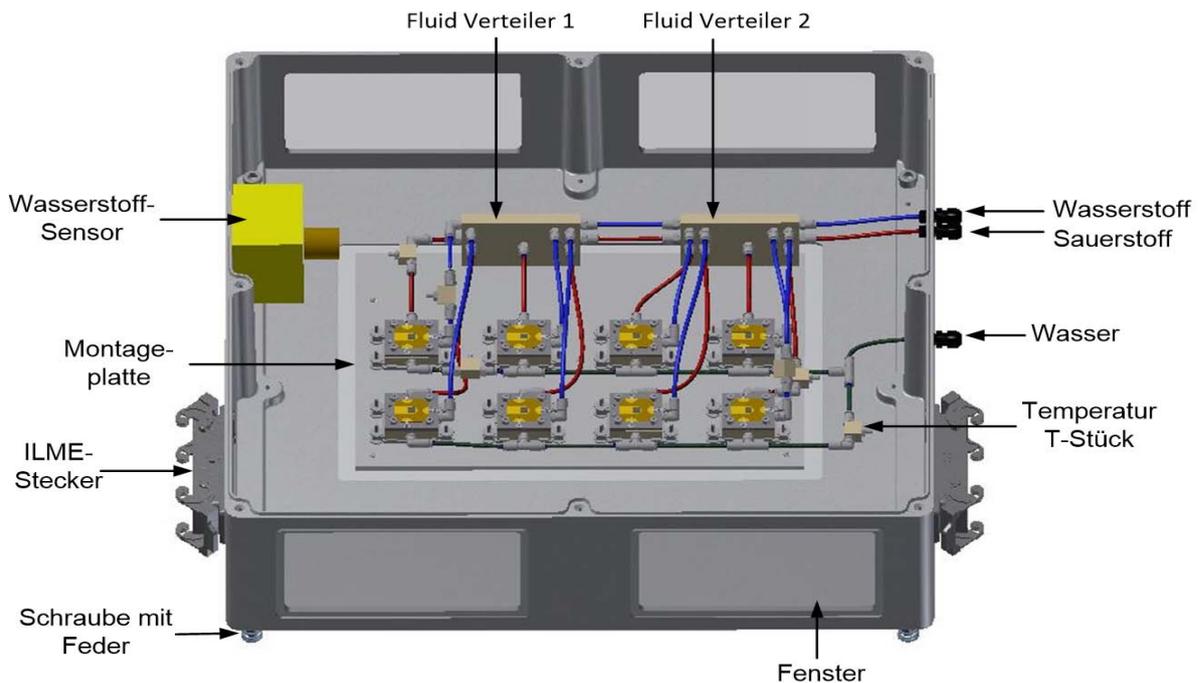


Abbildung 2.6: Konzept des HyCon-8-Zell-Demonstrators

AP 2.4 Konzeption HyCon-Gesamtsystem

Der Arbeitspunkt für die III-V Tandemsolarzellen wurde auf 1 A und 2 V festgelegt. Damit ergibt sich für das Gesamtsystem von 10 kW eine benötigte Zellanzahl von 5000 Einzelzellen. Diese können auf einem einzelnen Tracker montiert werden. Die aktive Elektrolysezellfläche wurde auf 1.13 cm^2 festgelegt, um ein ausreichend hohe Stromdichte zu erreichen und die sehr teuren Katalysatormaterialien hinreichend zu nutzen. Die fluidische Verschaltung muss aufgrund des Druckverlusts parallel ausgeführt werden.

Ein mögliches HyCon-Gesamtsystem mit allen Systemkomponenten ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Es wird hier davon ausgegangen, dass sowohl ein Anschluss an das öffentliche Wassernetz auch als an das elektrische Netz vorhanden ist. Das Wasser wird über eine Umkehrosmose aufbereitet und danach in einen zentralen Vorratstank zwischengespeichert. Von dort aus wird das Wasser weiterverteilt. Jeder Tracker auf dem die eigentlichen HyCon-Module befestigt werden, besitzt eine eigene Zirkulationspumpe und zwei Gas-Wasser-Separatoren. Das Wasser muss also, je nach Systemgröße, vom Vorratstank auf die einzelnen Tracker über Rohrleitungen verteilt werden. Die Gastrocknung, anschließende Kompression auf 300 bar und Speicherung erfolgt ebenfalls zentral. Die zentralen Komponenten für ein 1 MW System passen in einen Container. Damit ist der zusätzliche Platzbedarf gegenüber einer reinen Solaranlage relativ gering.

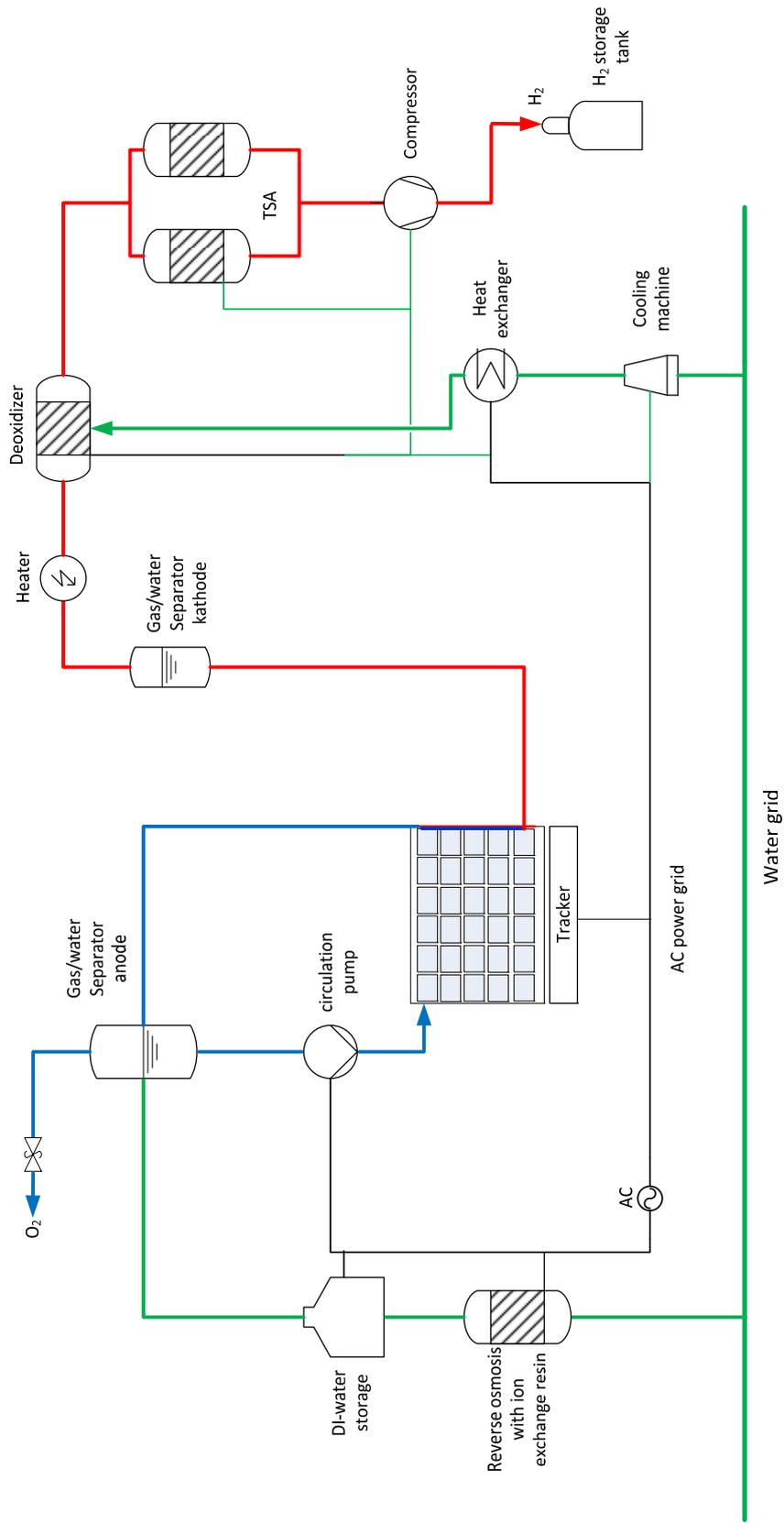


Abbildung 2.7: Vereinfachtes Fließschema des HyCon-Gesamtsystems von 10 kW

AP 3 Material- und Bauelemententwicklung: III-V Solarzelle

In diesem Arbeitspunkt wurden Mehrfachsolarzellen aus III-V Halbleitern für den Einsatz im HyCon-Modul hergestellt. Hierzu wurden die Strom-Spannungscharakteristika der Solarzellen an die Elektrolyseeinheit aus AP 4 angepasst und optimiert.

AP 3.1 Theoretische Solarzellenoptimierung

Es gibt zwei elementare Anforderungen des HyCon-Ansatz an die Solarzelle: auf der einen Seite muss die Solarzelle eine ausreichende Spannung ($> 1,48 \text{ V}$) für die Wasserspaltung zur Verfügung stellen. Andererseits sollte sie dabei einen hohen Strom produzieren, wodurch viel H_2 produziert und eine hohe Solar-to-Hydrogen-Effizienz (STH) gewährleistet wird. Der eigentliche Arbeitspunkt des HyCon-Moduls wird durch den Schnittpunkt der IV-Kurven des Elektrolyseurs und der Solarzelle bestimmt. Wie die Abbildung 2.8 exemplarisch zeigt erfüllt eine hoch-effiziente Einfach-Solarzelle die erste Bedingung nicht, da ihre Spannung nicht ausreicht, um Wasser zu spalten. Eine Zweifach-Solarzelle, bei der das Sonnenspektrum in zwei Subzellen aufgeteilt wird, welche in Serie geschaltet sind, erreicht eine höhere Spannung wodurch die Wasserspaltung möglich ist. Der Strom dieser Zelle fällt geringer aus als der der Einfach-Solarzellen da der Photonenstrom jetzt auf zwei Teilzellen aufgeteilt wird. Die Verwendung von Dreifachsolarzellen bietet keinen Vorteil, da der mögliche erzeugbare Strom dieser Zelle nochmals geringer ausfällt. Die höhere Spannung kann jedoch nicht genutzt werden, wodurch die HyCon STH-Effizienz geringer ist.

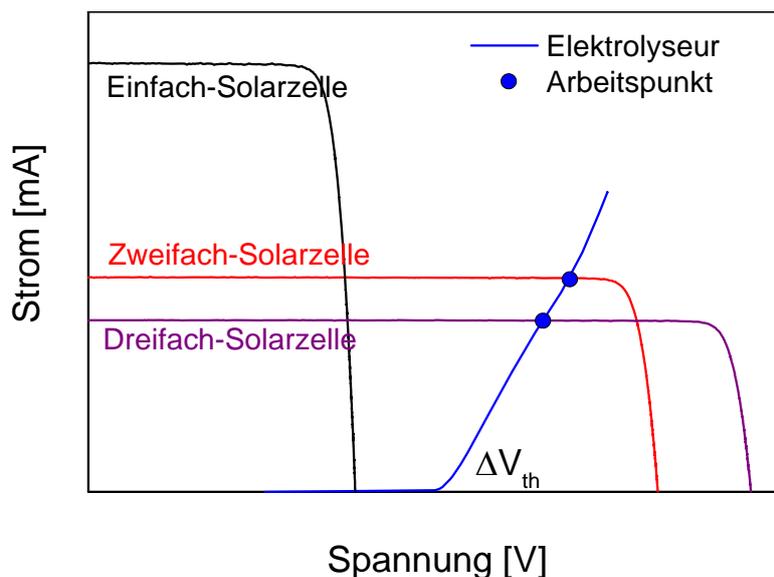


Abbildung 2.8: Schematischer Verlauf der IV-Kurven verschiedener Solarzellen im Vergleich zu einer IV-Kurve eines Elektrolyseurs.

Dies wird bei der Betrachtung der kombinierten Effizienz $\varepsilon_{\text{HyCon}}$ des HyCon-Moduls deutlich (Gleichung (2.3)):

$$\varepsilon_{EC} = \frac{1.48 \text{ V}}{V_{AP}} \cdot \varepsilon_F \quad , \quad (2.1)$$

$$\varepsilon_{CPV} = \frac{V_{AP} \cdot I_{AP}}{A_{\text{Lens}} \cdot DNI} \quad , \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_{HyCon} = \frac{1.48 \text{ V} \cdot I_{AP}}{A_{Lens} \cdot DNI} \cdot \varepsilon_F \quad , \quad (2.3)$$

wobei ε_{EC} und ε_{CPV} für die Effizienzen der Elektrolyse- und der Solarzelle, ε_F für die Faraday-Effizienz, V_{AP} und I_{AP} für die Spannung und den Strom am Arbeitspunkt, A_{Lens} für die Linsenfläche und DNI für die direkte Sonneneinstrahlung stehen. Für eine hohe Effizienz zählt im HyCon-Modul nur ein hoher Strom am Arbeitspunkt. Die höhere Spannung der Dreifach-Solarzelle hat hier keinen Einfluss.

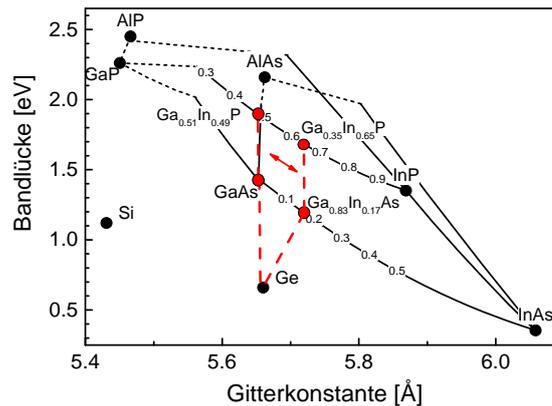


Abbildung 2.9: Bandlücke als Funktion der Gitterkonstante verschiedener binärer und ternärer Halbleiter. Die roten Punkte markieren jeweils mögliche Kombinationen von GaInP und GaInAs für den Einsatz in einer metamorphen Zweifach-Solarzelle. Der rote Pfeil zeigt den Bereich in dem die Bandlücke sinnvoll verändert werden kann.

Basierend auf diesen Vorüberlegungen fiel die Wahl auf eine Zweifach-Solarzelle aus den III-V-Halbleitern $Ga_{1-x}In_xP$ und $Ga_{1-x}In_xAs$. Die Kombination dieser beiden Materialien erlaubt nochmals eine flexiblere Anpassung der IV-Kurve der Solarzelle an die Anforderungen des Elektrolyseurs. Durch die Variation der Komposition kann die Bandlücke der beiden Halbleiter verändert werden (siehe Abbildung 2.9). Ein höherer In-Anteil führt in beiden Fällen zu einer geringeren Bandlücke. Durch ein Absenken der Bandlücken fällt die Spannung der Solarzelle und der Strom steigt (siehe Abbildung 2.10). Ein höherer In-Anteil in den Zellen führt allerdings auch zu größeren Gitterkonstanten, wodurch die Solarzellen nicht mehr unverspannt auf den typischen Substraten GaAs und Ge abgeschieden werden können (Abbildung 2.10). Es wird notwendig eine sogenannte metamorphe Pufferschicht einzubauen, in der die Gitterkonstante schrittweise von GaAs zu dem gewünschten Wert verändert wird. Die Pufferschicht wurde im Rahmen dieses Projekts eingehend optimiert, um Kristalldefekt innerhalb der Solarzellen zu minimieren. Auf den Puffer werden dann die beiden Zellen aus den Materialien $Ga_{1-x}In_xP$ und $Ga_{1-x}In_xAs$ abgeschieden. Die Gitterkonstante wird in diesem Bereich konstant gehalten.

Die Entwicklungsarbeit für die Zweifach-Solarzelle kann in drei Bereiche unterteilt werden. Zunächst wurden die optimalen Bandlücken für die HyCon-Solarzelle aus Simulationen ermittelt. Im zweiten Schritt wurden die metamorphen Puffer untersucht. Im dritten Teil wurde die eigentliche Solarzelle optimiert und schließlich eine Optimierung der Einheit aus Linse und Solarzelle durchgeführt.

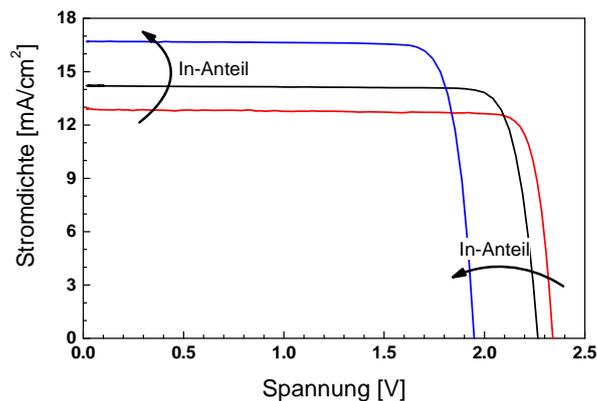


Abbildung 2.10: IV-Kennlinien von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ / $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ Zweifach-Solarzellen für verschiedene In-Konzentrationen in den ternären Materialien.

Um die optimale Solarzelle für das HyCon-Modul herzustellen, muss der ideale In-Anteil der Teilzellen ermittelt werden bei dem die Spannung noch ausreicht, um Wasser zu spalten. Gleichzeitig soll ein möglichst hoher Strom erreicht werden. Da die Teil-Solarzellen elektrisch in Serie geschaltet sind, sollten sie ungefähr den gleichen Strom produzieren (sonst begrenzt die Zelle mit dem kleinsten Strom das gesamte Bauelement). Zuletzt können nur Materialkombinationen aus $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ und $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ verwendet werden, welche die gleiche Gitterkonstante aufweisen. Um alle drei Bedingungen zu erfüllen, wurde die hier beschriebene Solarzelle mit dem am Fraunhofer ISE entwickelten Programm ETA-OPT [50] simuliert. Es handelt sich dabei um eine idealisierte Rechnung, welche Verluste, wie die nicht-strahlende Rekombination von Ladungsträgern, vernachlässigt. Zusätzlich wurden die Schichtdicken der Teilzellen so gewählt, dass der gleiche Strom generiert wird. Die Ergebnisse dieser Rechnung definieren die Obergrenze für die zu erwartende Effizienz und können in der Praxis nicht ganz erreicht werden. Die Ergebnisse erlauben aber durch die Kalibration mit Messdaten eine Vorhersage für die optimalen Kompositionen der Teilzellen. Abbildung 2.11 zeigt die Effizienz einer Zweifach-Solarzelle als Funktion der Bandlücken der beiden Teilzellen bei Raumtemperatur unter einer 500-fachen Konzentration im strahlenden Limit. Die schwarze Linie zeigt die möglichen Kompositionen der hier untersuchten Tandemsolarzelle. Diese Materialkombination erreicht fast das Maximum aller möglichen Bandlückenkombinationen und ist daher besonders geeignet für Verwendung im HyCon-System.

Die Simulation mit ETA-OPT erlaubt neben der Vorhersage der Effizienz auch die Vorhersage der elektrischen Parameter der Solarzelle. In Abbildung 2.12 sind Spannung (schwarz) und Strom (rot) am Maximum Power Point (MPP) der Solarzelle als Funktion der Bandlücke der unteren Solarzelle dargestellt. Die Rechnung wurde für 25°C und 60°C durchgeführt für eine 500-fache Konzentration des AM1.5d Spektrums. Die horizontale Linie zeigt den anvisierten Arbeitspunkt des HyCon-Systems. Die Rechnung zeigt, dass eine Reduzierung der Spannung um 0.1 V zu einem ungefähr 10% höheren Strom führt, was einer 10% (relativ) höheren STH Effizienz entspricht. Die Rechnung würde eine optimale Bandlücke der unteren Teilzelle von etwas unter 1.0 eV vorhersagen, jedoch sind auch hier noch keine Verlustmechanismen berücksichtigt. Der Einfluss der Temperatur kann gut abgebildet werden. Es zeigt sich eine Reduzierung der Spannung während der Strom nur minimal ansteigt. Dies muss

berücksichtigt werden, da Solarzellen in einem Konzentrator-Modul Temperaturen von über 60°C erreichen können.

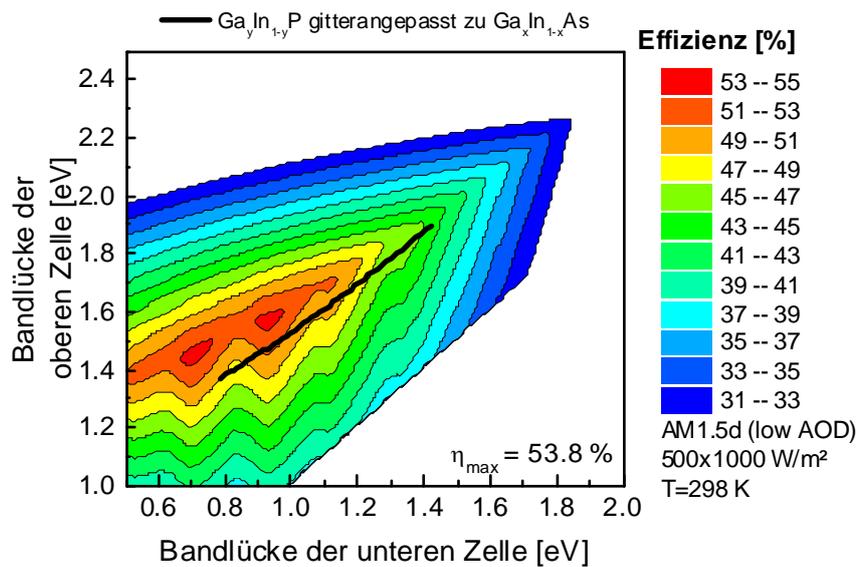


Abbildung 2.11: Effizienz im strahlenden Limit einer Zweifach-Solarzelle als Funktion der Bandlücken der beiden Teil-Solarzellen berechnet mit dem Programm ETA-OPT [50]. Die schwarze Linie zeigt die Kombination einer metamorphen $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ / $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ Tandemsolarzelle [51].

Zum Vergleich der Simulation mit realen Messwerten wurden die IV-Kenndaten einer in diesem Projekt hergestellten Solarzelle in die Abbildung 2.12 integriert. Diese Zelle wurde im Labor vermessen und weitere Verluste, zum Beispiel durch inhomogene Beleuchtung oder die Modulintegration, sind damit noch nicht berücksichtigt. Mit Hilfe der Messung einer realen Solarzelle, welche hier ca. 325 mV weniger Spannung aufweist, kann die Kurve kalibriert werden und somit die optimale Bandlückenkombination ermittelt werden. Ohne die Verluste durch das Modul ergibt sich eine minimale Bandlücke von ca. 1.14 eV, was einem In-Anteil von 19.5% in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ entspricht.

Um ein vollständiges Bild zu erlangen, wurde die oben beschriebene Zelle nochmals in einem Testaufbau unter einer Linse auf einem Outdoor-Messstand elektrisch vermessen. Dabei erreichte die Zelle eine Spannung von 2 V und einen Strom von 1110 mA am MPP. Diese Werte entsprechen exakt den im Projekt gesetzten Zielen für Spannung und Strom am Arbeitspunkt. Die beobachtete Differenz der Spannung am MPP beim Einsatz der Zelle im Modul im Vergleich zu Labormessungen hat verschiedene Gründe. Die verwendete Linse-Zellen-Kombination weist eine geringere geometrische Konzentration auf, was einen Teil der Verluste von bis zu 70 mV erklärt. Weitere Verluste entstehen durch die inhomogene Beleuchtung, erhöhte Zelltemperatur, optische Verluste der Linse und Ähnliches. Dies sind aber auch Verluste, wie sie im HyCon Modul zu erwarten sind. Daher passen die erreichten Zellcharakteristika sehr gut zu den Betriebsbedingungen im Modul.

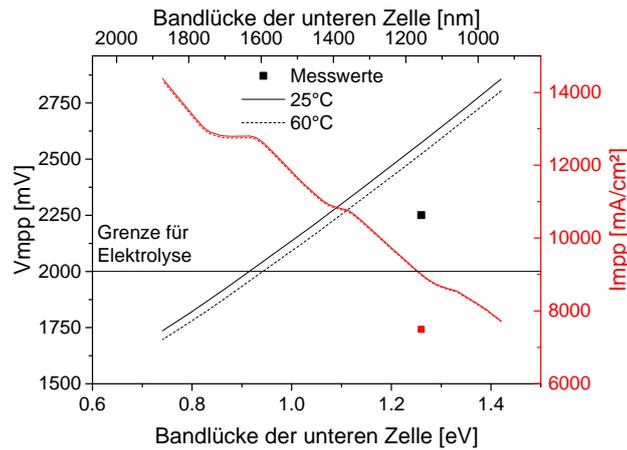


Abbildung 2.12: Spannung und Strom am Maximum Power Point (MPP) im strahlenden Limit einer $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}/\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ Zweifach-Solarzelle als Funktion der Bandlücke der unteren Teilzelle. Die Bandlücke der oberen Zelle ist immer so gewählt, dass beide Zellen die gleiche Gitterkonstante aufweisen. Die Schichtdicken sind so gewählt, dass beide Zellen den gleichen Strom generieren. Die Berechnung wurde mit ETA-OPT für eine 500-fache Konzentration des AM1.5d Spektrums bei 25 und 60°C Zelltemperatur durchgeführt. Die Messpunkte zeigen die Daten der Solarzellen der 2. Generation.

AP 3.2 Entwicklung angepasste Solarzellenstruktur

Wie zuvor bereits erwähnt benötigt die metamorphe Zweifach-Solarzelle eine Pufferschicht, in der die Gitterkonstante von dem Wert des verwendeten Substrats, in diesem Fall Ge, zu der gewünschten Gitterkonstante verändert wird. Das Fraunhofer ISE hat bereits langjährige Erfahrungen mit diesen Strukturen um hocheffiziente Solarzellen herzustellen [2]. Um die Gitterkonstante zu verändern werden mehrere $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ -Schichten abgeschieden in denen stufenweise die In-Konzentration (Abbildung 2.13) und damit die Gitterkonstante (Abbildung 2.9) erhöht wird. Dabei entstehen Gitterdefekte, sogenannte Gitterfehlpassungsversetzungen, die benötigt werden um den Abstand der Atome im Kristall zu verändern. Wenn sich diese Defekte als Fadenversetzungen in die Solarzellen fortsetzen, erhöhen sie die nicht-strahlende Rekombination und reduzieren die Effizienz der Zelle. Dies muss durch eine Optimierung der Wachstumsbedingungen vermieden werden. Neben einer geringen Fadenversetzungsdichte ist eine genaue Kontrolle der finalen Gitterkonstante am Ende des Puffers wichtig. Andernfalls relaxiert das Kristallgitter während des Zellwachstums weiter und erzeugt Gitterfehlpassungsversetzungen mitten in der Solarzellenstruktur. Für die HyCon-Solarzelle wurde ein empirisches Modell entwickelt, welches ein einfaches Design der Pufferstruktur für unterschiedliche Zielgitterkonstanten erlaubt. Dieses Modell erlaubt eine schnelle Variation der Zusammensetzung der Zweifach-Solarzelle um sie optimal auf die Anforderungen des Elektrolyseurs anzupassen.

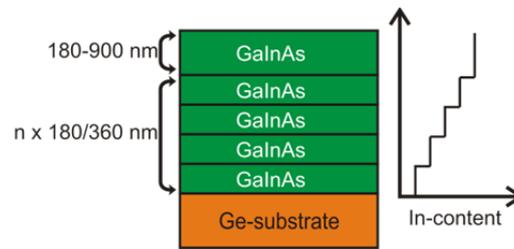


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau der Pufferstrukturen. Die Puffer bestehen aus n -Ga_{1-x}In_xAs Schichten mit Schichtdicken von 180 oder 360 nm. Die Dicke der letzten Schicht wurde von 180 bis 900 nm variiert. Das rechte Diagramm zeigt den Verlauf der In-Komposition über die Struktur.

Um den Grad der Relaxation und damit die Gitterkonstante innerhalb der Wachstumsebene in der letzten Pufferschicht zu beurteilen, betrachten wir im Folgenden die Verspannung innerhalb der Wachstumsebene:

$$\varepsilon = \frac{a_m - a_l}{a_l}, \quad (2.4)$$

wobei a_m die gemessene und a_l die unverspannte Gitterkonstante der Schicht ist. Werden kompressiv verspannte Schichten, wie in diesem Fall, abgeschieden nimmt die Verspannung zunächst negative Werte an. Die Atome haben in der Wachstumsebene zunächst den gleichen Abstand, wie die Atome im Substrat. Überschreitet die Schicht eine kritische Schichtdicke, so bilden sich Versetzungen und der Kristall beginnt zu relaxieren. Dabei nähert sich die Gitterkonstante innerhalb der Wachstumsebene langsam als Funktion ihrer Schichtdicke dem relaxierten Wert an und die Verspannung reduziert sich entsprechend.

a)

b)

Abbildung 2.14: a) zeigt die Verspannung innerhalb der Wachstumsebene der einzelnen Schichten bei Wachstumstemperatur. Die Punkte zeigen die Verspannung der einzelnen Schichten während die Linien Schichten einer Probe miteinander verbinden. Durchgezogene und gestrichelte Linien zeigen unterschiedliche Gradienten der Gitterkonstante in der Pufferschicht an. ε_0 ist ein Fit aller Datenpunkte (exklusive der letzten ein bis zwei Schichten jeder Probe). Abbildung b) zeigt die *in-situ* Waferkrümmung für die drei Proben aus a) mit einem Gradienten von 0.78% / μm . Die Startwerte wurden auf null normiert [52].

Um die Relaxation der Ga_{1-x}In_xAs-Puffer zu untersuchen wurden Pufferstrukturen mit unterschiedlicher Anzahl an Pufferschichten und Schichtdicken auf Ge-Substraten (siehe Abbildung 2.13) bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden. Diese Strukturen wurden

mit hochauflösender Röntgenbeugung untersucht. Mit Hilfe von reziproken Gitterkarten der (004)- und (224)-Reflexe in den beiden $\langle 110 \rangle$ -Richtungen wurden die Gitterkonstanten in allen drei Raumrichtungen und die Komposition der einzelnen Schichten ermittelt. Die daraus bestimmte gemittelte Verspannung innerhalb der Wachstumsebene ist in Abbildung 2.14 a) für zwei Sets von Puffern mit unterschiedlichem Gradienten der Gitterkonstanten und unterschiedlicher Anzahl an Schichten dargestellt. Es sind zwei Trends erkennbar: Die Verspannung der letzten ein bis zwei Pufferschichten einer Probe weicht signifikant von den Werten der anderen Schichten dieser Probe ab. Zum anderen lässt sich die Verspannung der anderen Schichten durch eine lineare Funktion der \ln -Kombination beschreiben. Diese verbleibende Verspannung ε_0 ist unabhängig von dem verwendeten Gradienten oder der Wachstumstemperatur (hier nicht gezeigt).

Der qualitative Verlauf der Verspannung für die verschiedenen Schichten lässt sich durch den Relaxationsprozess erklären. Wird eine Schicht größerer Gitterkonstanten abgeschieden, ist sie zunächst stark verspannt. Überschreitet die Schichtdicke einen kritischen Wert beginnen sich Versetzungen zu bilden und der Kristall baut seine Verspannung langsam als Funktion der Schichtdicke ab. Wird jetzt eine weitere noch stärker verspannte Schicht abgeschieden, erhöht sich die Verspannung der direkt darunter liegenden Schicht deutlich. Daher relaxiert zunächst nur die untere Schicht während die obere Schicht verspannt bleibt, da so die Verspannungsenergie im gesamten Kristall minimiert wird [53]. Beachtenswert ist, dass die Verspannung der überwachsenen Schichten nicht komplett abgebaut wird. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der spezifischen Pufferstruktur und den Wachstumsbedingungen. Es stellt sich scheinbar ein Gleichgewicht zwischen Verspannungsenergie des Kristalls und Defektenergie der Versetzungen ein. Diese verbleibende Verspannung von $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ wurde in der Literatur noch nicht beobachtet und muss berücksichtigt werden.

Um Fehler in der Röntgenanalyse auszuschließen ist in Abbildung 2.14 b) die Wafer-Krümmung von drei Pufferstrukturen während des Wachstums gezeigt. Die Krümmung nimmt zu für Proben mit mehr Schichten. Dies ist ein direkter Hinweis für die verbleibende Verspannung in den Schichten.

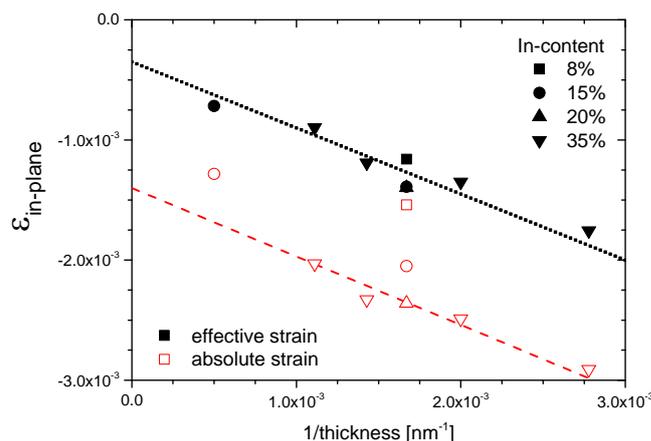


Abbildung 2.15: Absolute und effektive Verspannung der letzten Schichten verschiedener Pufferstrukturen als Funktion der Schichtdicke der letzten Schicht. Die Symbole repräsentieren die In-Konzentration der letzten Schicht. Lineare Fits an die Proben mit 35% In-Anteil sind für beide Verspannungen dargestellt [52].

Um ein empirisches Modell der Verspannung als Funktion der Schichtdicke zu entwickeln, wurde eine effektive Verspannung eingeführt:

$$\varepsilon_{eff}(x) = \varepsilon_{abs} - \varepsilon_0(x) \quad (2.5)$$

wobei ε_{abs} die gemessene Verspannung und ε_0 die verbleibende Verspannung als Funktion der In-Komposition ist. Die effektive Verspannung kann empirisch als lineare Funktion der Schichtdicke h beschrieben werden:

$$\varepsilon_{eff} = A'/h + B' \quad (2.6)$$

wobei A' und B' experimentell bestimmte Materialkonstanten sind. Diese Formel basiert auf dem Ansatz von Dunstan, der jedoch für die absolute Verspannung einen linearen Zusammenhang mit $B' = 0$ beobachtet hat. Abbildung 2.15 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen effektiver Verspannung und der inversen Schichtdicke. Zusätzlich wurde die absolute Verspannung (rot) eingezeichnet. Abbildung 2.15 hebt deutlich hervor, dass sich nur ε_{eff} unabhängig von der Komposition durch eine lineare Funktion beschreiben lässt. Die absolute Verspannung (rot) zeigt nur ein lineares Verhalten für gleiche Kompositionen. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass auch für unendlich dicke Schichten die effektive Verspannung nicht auf null sinkt. Dies deckt sich mit der Erwartung, dass sich bei zunehmender Relaxation die Versetzungen gegenseitig blockieren und keine neuen Versetzungen mehr gebildet werden.

Mit Hilfe von Formel 3.6 lässt sich über die Kontrolle von der Schichtdicke und Komposition die Gitterkonstante innerhalb der Wachstumsebene einstellen. Somit können die Puffer schnell und effektiv für neue Bandlücken der Solarzellen angepasst werden.

AP 3.3 Herstellung und Charakterisierung von III-V Tandemsolarzellen

Für das HyCon-Modul wurde zu Beginn des Projekts ein Arbeitspunkt von 2 V und 1 A festgelegt, damit die Arbeiten in der Entwicklung der Solarzelle und des Elektrolyseurs parallel verlaufen können. Die Solarzelle muss dabei ihren Punkt maximaler Leistung bei einer leicht höheren Spannung erreichen (siehe Abbildung 2.8), da es ansonsten zu Betriebsbedingungen kommen kann, in denen die Wasserspaltung nicht möglich ist. Diese Anforderung gilt es zudem im HyCon Modul unter einer Linse bei Betriebstemperatur zu erreichen. Es war daher wichtig, ausreichende Toleranzen für die Spannung der Solarzelle einzuplanen. Der folgende Abschnitt behandelt zunächst die epitaktische Entwicklung der III-V Tandemsolarzelle. Im zweiten Abschnitt wird die Entwicklung des Moduls beschrieben.

Basierend auf vorherigen Arbeiten [2] wurde die erste Generation Solarzellen mit einer Bandlücke von 1.26 eV für $\text{Ga}_{0.89}\text{In}_{0.11}\text{As}$ und 1.78 eV für $\text{Ga}_{0.41}\text{In}_{0.59}\text{P}$ auf Ge-Substrat hergestellt. Diese Tandemsolarzelle sollten nach den Simulationen in Abbildung 2.12 2.575 V liefern, wodurch eine Wasserstoffproduktion auch unter ungünstigsten Bedingungen gewährleistet ist. Diese erste Solarzellengeneration wurde zu Testzwecken unter einer Linse vermessen und in das erste HyCon-Modul verbaut. Die elektrischen Tests unter der Linse, welche im zweiten Teil dieses Abschnitts gezeigt werden, offenbarten zunächst hohe Verluste in der Spannung, welche im Arbeitspunkt unter 2 V sank. Es wurde daher entschieden die Bandlückenkombination der Tandemzelle im weiteren Verlauf der Arbeiten konstant zu halten und sich darauf zu konzentrieren die Solarzellenstruktur insgesamt zu optimieren und an die Bestrahlungsbedingungen unter der Linse anzupassen.

In Abbildung 2.16 a) ist die externe Quanteneffizienz (EQE) (Wahrscheinlichkeit mit der ein Photon zum Strom beiträgt) dargestellt, für drei im Projekt realisierte

Solarzellengenerationen. Man kann gut erkennen, dass die EQE von der 1. zur 2. Generation deutlich angestiegen ist. Die Verbesserung der oberen GaInP Teilzelle konnte durch eine Optimierung der Fensterschicht aus AlInP erreicht werden. Diese Schicht befindet sich an der Oberfläche der Solarzelle und sie hat zwei Aufgaben: alle Photonen in die Solarzelle hindurchzulassen und gleichzeitig generierte Ladungsträger aus der Zelle von freien Bindungen der Kristalloberfläche fern zu halten. In der zweiten Generation wurde diese Schicht aus $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ mit einem höheren Aluminium-Anteil gewachsen, was zu einer höheren Transparenz der Schicht führt. Gleichzeitig führt dies aber auch dazu, dass die AlInP Schicht nicht mehr gitterangepasst ist zu dem darunter liegenden GaInP Emitter. Um trotzdem ein Relaxieren der AlInP Fensterschicht zu verhindern, wurde die Schicht pseudomorph verspannt und die Spannung mit einem gegengespannten GaAs Cap kompensiert. Es handelt sich hierbei um eine sehr feine Abstimmung zwischen der Komposition und Schichtdicke jeder einzelnen Schicht. Nur so konnte die hohe Transparenz erreicht werden und gleichzeitig verhindert werden, dass neue Defekte entstehen.

Die EQE der unteren Teilzelle wurde verbessert indem die Tunnelodiode, welche die beiden Teilzellen elektrisch miteinander verschaltet, durch eine transparente Tunnelodiode ersetzt wurde. Da die dazugehörigen Schichten oberhalb der unteren Zelle liegen, sind Photonen, welche hier absorbiert werden, für die untere Zelle verloren. Die zum Einsatz kommende, transparente Tunnelodiode wurde in einem anderen Projekt entwickelt und wird daher hier nicht weiter beschrieben.

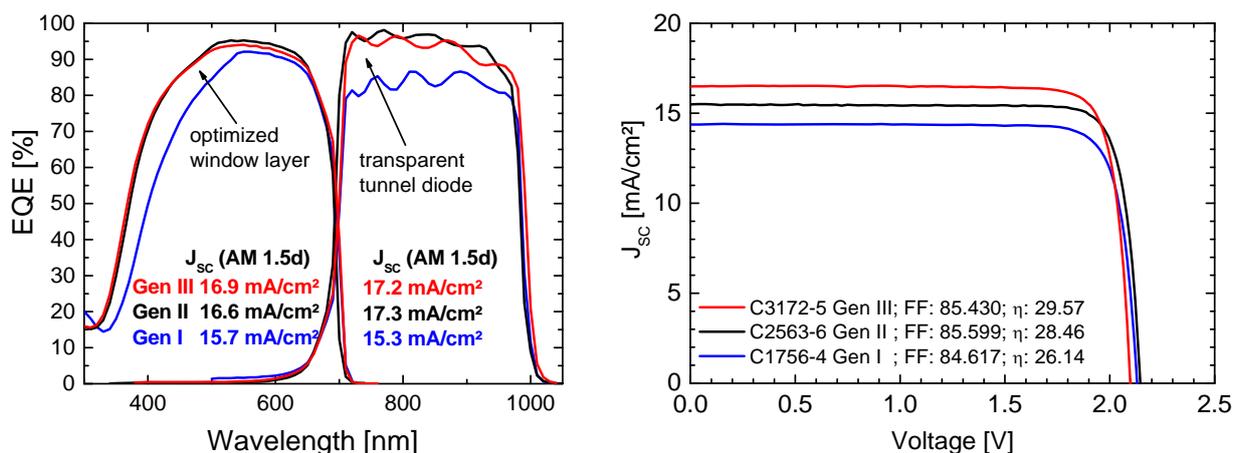


Abbildung 2.16: a) Externe Quanteneffizienz als Funktion der Wellenlänge für die Teilzellen der verschiedenen Generationen. Die Stromdichten der Teilzellen wurden für ein AM1.5d Spektrum mit 1000 W/m² berechnet. b) zeigt die IV-Kurven der verschiedenen Generationen unter einem AM 1.5d Spektrum mit 1000 W/m².

Die Verbesserung der EQE führt zu einer höheren Stromdichte für beide Teilzellen (siehe Abbildung 2.16 a) Tabelle). Da in einer Tandemzelle der geringste Strom den Gesamtstrom begrenzt, konnte hier die Stromdichte insgesamt um 1 mA/cm² erhöht werden.

Beim Vergleich zwischen Generation zwei und drei ist eine leicht veränderte Bandlücke zu beobachten. Dies beruht auf der Tatsache, dass die 3. Generation auf GaAs-Substraten abgeschieden wurde, im Gegensatz zu Generation eins und zwei, welche auf Ge realisiert wurde. Hierfür wurde der Puffer und die Komposition minimal angepasst. Neben einem anderen Substrat wurde in der letzten Iteration die Stromanpassung optimiert. Durch Anpassung der Schichtdicken der Teilzellen kann ihr produzierter Strom angeglichen werden

und somit der Gesamtstrom erhöht werden, wie ein Vergleich der Stromdichten in Abbildung 2.16 a) zeigt.

Die Strom-Spannungskurven unter einem AM1.5d Spektrum in Abbildung 2.16 b) zeigen das zuvor beschriebene Verhalten. Von Generation eins zu Generation zwei steigt die Kurzschlussstromdichte an, während sich die offene Klemmspannung V_{OC} kaum ändert. Die Stromdichten sind insgesamt etwas geringer als in der Tabelle in Abbildung 2.16 a), da es sich hier um Messungen an Konzentratorzellen handelt, welche eine höhere Abschattung durch das Metallgrid auf der Vorderseite aufweisen. Durch den verbesserten Strom und Füllfaktor steigt die Effizienz zwischen der 1. und 2. Generation von Solarzellen um 2% an. Beim Vergleich zwischen der 2. und 3. Generation fällt ein etwas niedrigerer V_{OC} auf, welcher auf etwas geringere Bandlücken zurückzuführen ist. Der Grund hierfür ist der Wechsel von einem Ge zu einem GaAs Substrat. Weiterhin wurde ein höherer Strom erreicht, was zum einen auf die reduzierte Bandlücke zurückzuführen ist (siehe Abbildung 2.10), aber auch auf eine verbesserte Stromanpassung der beiden Teilzellen. Die Effizienz der letzten Generation ist damit bei unkonzentriertem Licht nochmals 1% absolut besser im Vergleich zur 2. Generation.

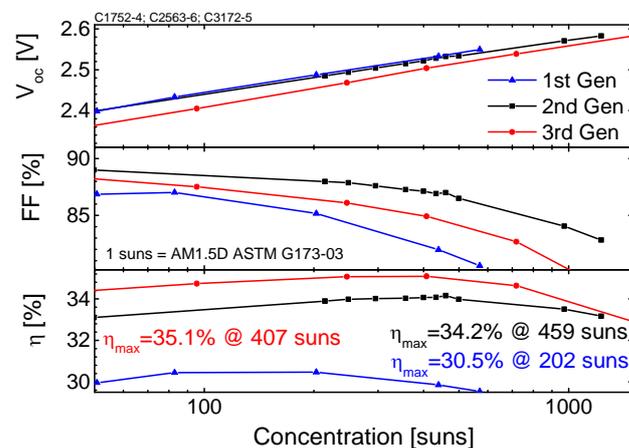


Abbildung 2.17: Offene Klemmspannung, Füllfaktor und Effizienz als Funktion der Konzentration des Lichts (AM 1.5d Spektrum: 1 sun = 1000 W/m²).

Für die HyCon-Anwendung sind besonders die Eigenschaften unter konzentriertem Licht wichtig. Daher sind in Abbildung 2.17 der V_{OC} , der Füllfaktor und die Effizienz der Zellen als Funktion der Konzentration dargestellt. Die offene Klemmspannung zeigt für alle Zellgenerationen den erwarteten linearen Anstieg in der halblogarithmischen Darstellung. Der etwas niedrigere V_{OC} der 3. Generation ist, wie zuvor beschrieben, auf die niedrigere Bandlücke zurückzuführen. Der Vergleich der Füllfaktoren der drei Zellgenerationen zeigt zunächst einen Anstieg von Generation ein zu zwei. Die Ursache hierfür liegt zum einen in einer schlechteren Stromanpassung der Teilzellen und im Wechsel der Strombegrenzung von der GaInAs Teilzelle zur GaInP Teilzelle, welche einen höheren Füllfaktor besitzt. Die dritte Zellgeneration ist im Vergleich zur zweiten Generation wieder besser stromangepasst und die Strombegrenzung wechselt zurück zur GaInAs Teilzelle. Dies führt insgesamt zu einem geringeren Füllfaktor. Die Abhängigkeiten sind komplex und wurden durchgehend durch theoretische Simulationsrechnungen unterstützt. Insgesamt ist die Effizienz der dritten Solarzellengeneration wesentlich höher als diejenige aller vorhergehenden.

Im unteren Teil des Diagramms ist die Effizienz der Zellen dargestellt. Hier bestätigt sich der Trend welcher bereits in den Messungen unter nicht konzentriertem Licht beobachtet wurde

(Abbildung 2.16 b). Die dritte Generation erreicht eine maximale Effizienz von über 35% bei einer Konzentration von 407 Sonnen. Die Werte der zweiten und dritten Generation sind die höchsten bisher jemals erreichten Werte für eine Tandemzelle und die Ergebnisse wurden, bzw. werden gerade daher auch in die Tabellen der besten Solarzellen weltweit in Progress in Photovoltaics aufgenommen [3]. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass die Effizienzsteigerung von Generation zwei zu drei über einen höheren Strom erreicht wurde. Wie Gleichung 3.3 ist dies für das HyCon-Modul besonders wichtig, da die Höhe des Stroms am Arbeitspunkt für die Effizienz der Wasserstoffherzeugung entscheidend ist.

Neben der Solarzellenentwicklung wurde die Kombination aus Solarzelle und Linse untersucht und entwickelt. Da im HyCon-Modul Ströme im Bereich von 1 A fließen sollen, muss die Linse entsprechend groß gewählt werden. Bisherige Konzentratormodule, welche die am ISE entwickelte Flatcon-Technologie verwenden, haben überwiegend eine Linsenfläche von $4 \times 4 \text{ cm}^2$ bzw. $6 \times 6 \text{ cm}^2$. Um mit einer Tandemzelle einen Strom von 1 A zu erreichen benötigt man eine größere Linsenfläche (Tabelle 2.3). Der Einfluss zwischen einer großen Linse und der Solarzelle wurde mit sogenannte Z-scans untersucht. Dabei wird der Abstand zwischen Linse und Solarzelle schrittweise variiert und dabei I/V -Kurven in einer Outdoor-Messung aufgezeichnet (siehe Abbildung 2.18).

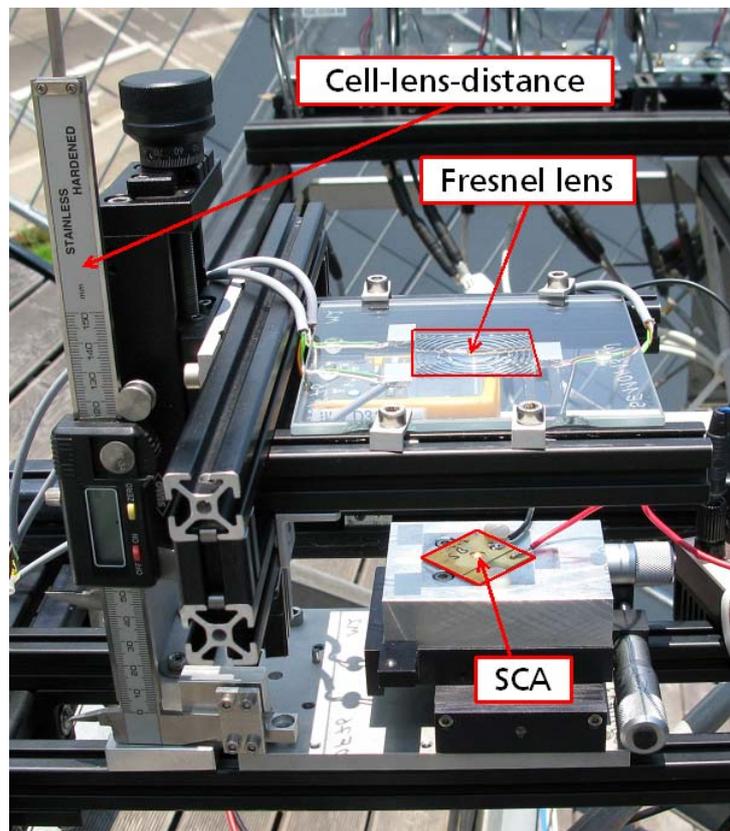


Abbildung 2.18: Aufbau des Z-Scan-Messtisch.

Für die Tests wurden zwei Linsen mit einer Fläche von $90,7 \text{ cm}^2$ und 100 cm^2 mit verschiedenen Solarzellen (Solarzellen Generationen und Flächen) kombiniert. Die kleinere Linse wurde von der Firma Soitec Solar zu Testzwecken zu Verfügung gestellt. Das Besondere an dieser Linse ist eine spezielle Prägung, welche den Effekt der chromatischen Aberration (unterschiedliche Brechung des Lichts verschiedener Wellenlängen) reduzieren soll. Eine Übersicht ist in Tabelle 2.4 dargestellt.

Tabelle 2.4: Versuchsübersicht der Z-Scan-Experimente.

#	Linsengröße [cm ²]	Solarzellegröße [mm ²]	Geom. Konzentration	Solarzellen-generation	Maximale Effizienz [%]
1	100	100	100	Gen I	19,3
2	100	0,74	~ 1400	Gen I	17,2
3	100	35	~ 286	Gen II	24,2
4	90,7	35	~ 259	Gen II	25,4

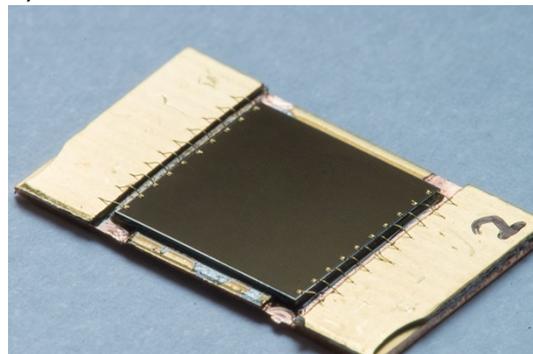
Die Experimente #1 und #2 wurden noch mit der ersten Generation Solarzellen durchgeführt. Bei hohen Konzentrationen von ~1400 Sonnen und damit hohen Strömen kommt es in Messung #2 zu einem Einbruch der Tunneldiode. Hierdurch steigt der Widerstand signifikant an. Dies wirkt sich negativ auf die gemessene Effizienz aus (siehe Tabelle 2.4). Hier sinkt der gemessene elektrische Wirkungsgrad auf 17,2%. Bei allen anderen Kombinationen aus Linse und Solarzelle war dies nicht der Fall, da die geometrische Konzentration deutlich geringer war und die Tunneldioden ordnungsgemäß arbeiteten.

Abbildung 2.19 zeigt beispielhaft jeweils eine Zelle aus der Messung #1 und #2. Die Solarzellen sind auf Kühlkörpern montiert, um die Wärme abzuführen und eine gute Kontaktierung zu ermöglichen. Diese Form von Solarzellenbaugruppe (SCA) wurde auch für das HyCon-Modul verwendet, um eine einfache Kombination von Solarzelle und Elektrolyseur zu ermöglichen.

a)



b)

**Abbildung 2.19:** Solarzelle auf Kühlkörper einer (SCA) mit einer Fläche von 0,74 mm² (a) und 100 mm² (b).

In Abbildung 2.20 wurde die Spannung am Punkt maximaler Leistung V_{MPP} und die Effizienz der Kombinationen #1, #3 und #4 als Funktion des Abstands zwischen Solarzelle und Linse vermessen. Die Spannung von Kombination #3 und #4 ist im Vergleich zu #1 insgesamt höher, da hier das Licht stärker konzentriert wird. Das inhomogene Lichtprofil der großen Linse führt bei Kombination #1 und #3 zu einem Einbruch der Spannung, sobald die Solarzelle in den Fokus der Linse kommt. Abbildung 2.21 a) zeigt die IV-Kurven der Solarzelle unter homogenem Licht in einem Sonnensimulator vermessen im Vergleich zur Outdoor-IV-Kurve. Hier wird der Einbruch der Spannung am Punkt maximaler Leistung besonders deutlich. In der Outdoor-Messung erzeugt das inhomogene Beleuchtungsprofil Querströme innerhalb der Solarzellenschichten und damit einen verteilten Serienwiderstand. Zusätzlich wird die Spannung durch Dunkelströme in den weniger beleuchteten Randbereichen der Zelle reduziert. Letzterer Effekt erklärt den großen Einbruch für die Kombination #1 im Bereich von 165 bis 172 mm Abstand zwischen Linse und Zelle im Vergleich zu Kombination

#3. Die in Kombination #4 verwendete Linse erzeugt ein homogeneres Beleuchtungsprofil und reduziert die chromatische Aberration, wodurch die Verluste der Spannung am MPP im Fokus signifikant reduziert werden.

Die Abbildung 2.20 b) zeigt die Effizienz der Zell-Linsen-Kombinationen als Funktion des Abstands der Linse von der Solarzelle. Die Effizienz der Kombination #1 ist fast unabhängig vom Abstand der Linse zur Zelle. Die maximale elektrische Effizienz liegt bei 19,3%. Hierfür sind verschiedene Effekte ursächlich. Zunächst ist die absolute Effizienz der 1. Solarzellen Generation niedriger (siehe Abbildung 2.17) im Vergleich zur 2. Generation. Weiterhin bricht die Spannung ein, wenn sich die Solarzelle im Fokus der Linse befindet (siehe Abbildung 2.20 a). Wird die Linse aus dem Fokus gefahren, so steigt zwar die Spannung aber das Licht wird nicht mehr komplett auf die Zelle geworfen und damit sinkt der Strom und die Effizienz.

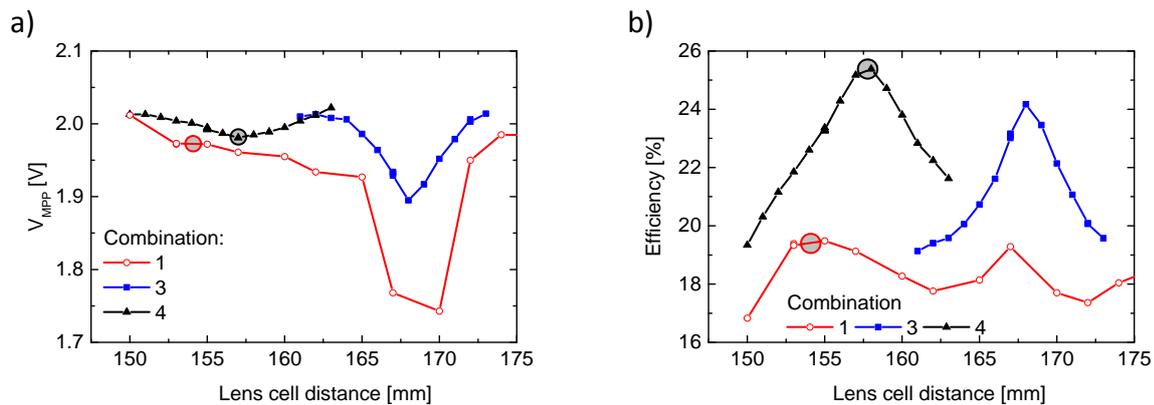
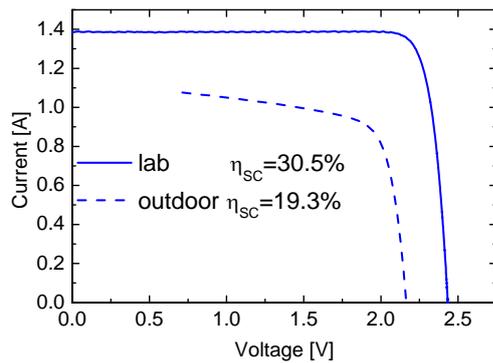


Abbildung 2.20: Spannung am MaximumPowerPoint (a) und Effizienz (b) als Funktion des Abstandes zwischen Linse und Solarzelle bei einer Outdoor-Messung für unterschiedliche Kombinationen aus Solarzelle und Linse.

Für die Kombination #3 und #4 wurde eine deutlich höhere elektrische Effizienz erreicht wenn die Zelle in die jeweilige Fokusebene der Linse gefahren wird. Hier fällt das gesamte Licht auf die Zelle und kann somit zur Stromgeneration beitragen. Dieser Effekt überwiegt die Verluste durch den Abfall in der Spannung. Besonders bei der Kombination #4 kann der Effekt der inhomogenen Beleuchtung reduziert werden. Abbildung 2.21 zeigt deutlich, dass die Verluste von Indoor- zu Outdoormessung von Kombination #1 zu #4 reduziert werden konnten. Dies ist primär auf einen verbesserten Füllfaktor zurückzuführen. Neben der inhomogenen Beleuchtung reduzieren aber auch eine erhöhte Zelltemperatur und optische Verluste der Linse die Effizienz der Solarzelle im Vergleich zur Indoor-Messung unter Standardmessbedingungen. Der Vergleich ergibt, dass die elektrische Effizienz auf der Solarzellenseite (ohne Elektrolyseur) innerhalb des Projekts um 6% absolute verbessert werden konnte. Mit der neusten Generation 3 an Tandemsolarzellen wäre sogar eine noch weitere Verbesserung möglich gewesen und zukünftige Entwicklungen können hier ansetzen.

a) Kombination #1



b) Kombination #4

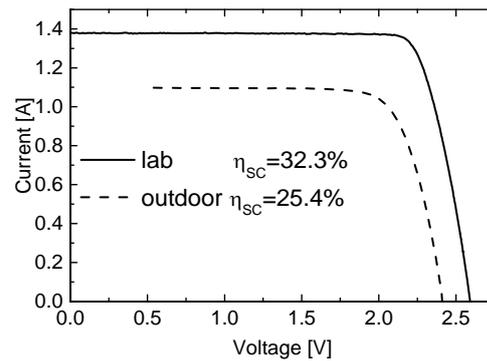


Abbildung 2.21: IV-Kurven der Solarzelle unter homogenem Licht in einem Sonnensimulator vermessen im Vergleich zur Outdoor-IV-Kurve unter einer Linse bei gleicher Lichtstärke für die Kombination #1 (a) und #4 (b).

Die Kombination #1 wurde zum Bau eines ersten HyCon-Moduls verwendet, später wurde nur noch die Kombination #4 eingesetzt. Die dritte Generation von Solarzellen wurde leider aus zeitlichen Gründen nicht mehr in den Outdoor-Messungen getestet. Die in diesem Projekt erzielte Solarzelleneffizienz von über 35% für eine Tandemzelle stellt den aktuellen Weltrekord für diese Solarzellekategorie dar. Das Projekt hat signifikant zur Verbesserung der Zellen und dem Verständnis der Kombination aus Solarzelle und Linse beigetragen. Diese Entwicklungsergebnisse werden auch in zukünftigen Projekten zur Solaren Wasserstofferzeugung Anwendung finden. Eine Weiterentwicklung ist möglich durch eine noch genauere Anpassung zwischen Linse und Solarzellenfläche, aber die dadurch erreichbaren Verbesserungen liegen sicherlich im einstelligen Prozentbereich.

AP 4 Material- und Komponentenentwicklung: Elektrolysezelle

In diesem Arbeitspaket wurden Zellkomponenten für die Elektrolysezelle evaluiert, mit einem Schwerpunkt auf poröse Transportschichten.

AP 4.1 Bipolarplatten und Stromverteiler

Zu Beginn des Projektes wurden verschiedene Zellkomponenten recherchiert und Angebote eingeholt. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die porösen Transportschichten, zuvor auch Stromverteiler genannt, gelegt. Hier wurden acht verschiedene Ti-Materialien näher untersucht. Die verschiedenen PTLs unterscheiden sich in der Dicke, Porosität, dem Produktionsprozess und den Kosten. Die Dicke der PTLs variiert zwischen 0,3 und 1,5 mm und die Porosität reicht von 40 % bis 74 %. Die meisten Materialien sind gesinterte Ti-Vliese. Unter den Vliesmaterialien befindet sich auch ein Hybridvlies, das aus einem 0.8 mm dicken Streckgitter und einem 0.2 mm dicken Vlies besteht. Außerdem wurde auch ein Ti-Pulversinter PTL verwendet. Alle verwendeten Materialien sind in Tabelle 2.5 dargestellt. Die Morphologie und die Transportparameter wurden von dem Projektpartner Institut für Mikrosystemtechnik IMTEK innerhalb eine Röntgentomographiestudie näher untersucht [54].

Tabelle 2.5: Liste aller PTLs die in dem Projekt verwendet wurden.

Nummer	Name	PTL Material	Dicke	Porosität	Kosten
1	Ti-FS - 1.5-50	Ti Vlies gesintert	1.50 mm	51 %	Hoch
2	Ti-FS - 1-50	Ti Vlies gesintert	1.00 mm	50 %	Mittel
3	TiPt-FS - 1-57	Ti Pt Vlies gesintert	1.00 mm	57 %	Sehr hoch
4	Ti-PS - 1-50	Ti Pulver gesintert	1.00 mm	40 %	Sehr hoch
5	Ti-FS - 0.95-74	Ti Vlies gesintert	0.95 mm	74 %	Niedrig
6	Ti-FS - 0.5-73	Ti Vlies gesintert	0.50 mm	73 %	Sehr niedrig
7	Ti-FS - 0.3-56	Ti Vlies gesintert	0.30 mm	56 %	Sehr niedrig
8	Ti-HFS - 1-50	Ti Hybridvlies gesintert (Streckgitter und Vlies)	1.00 mm	50 % (nur Vlies)	Sehr niedrig

Alle PTL wurden in großen Bögen geliefert. Damit die PTLs in der Elektrolysezelle verwendet werden können mussten Zylinder mit 12 mm Durchmesser ausgeschnitten werden. Im Zuge der Bearbeitung der Titan-PTLs wurde festgestellt, dass ein Ausschneiden mittels Laser zu einem Verschmelzen der Kanten führt wie in Abbildung 2.22 a) zu sehen ist. Da in der HyCon-Elektrolysezelle kein Strömungsfeld zur Wasserverteilung genutzt wird und das Wasser in der Gen II direkt über die Kanten einströmt, wurde nach alternativen Methoden gesucht die entsprechenden PTL-Geometrien für die HyCon-Elektrolysezellen zu fertigen. Stanzen eignet sich insbesondere bei dicken stabilen Ti-Materialien nicht für die Bearbeitung, da es wie in Abbildung 2.22 b) zu sehen zu einer starken Verbiegung der Kanten kommt. Wasserstrahlschneiden hingegen zeigt ein optimales Ergebnis. Wie in Abbildung 2.22 c) zu sehen ist, kommt es weder zu einem Verschmelzen noch zu einer starken Verbiegung der Kanten.

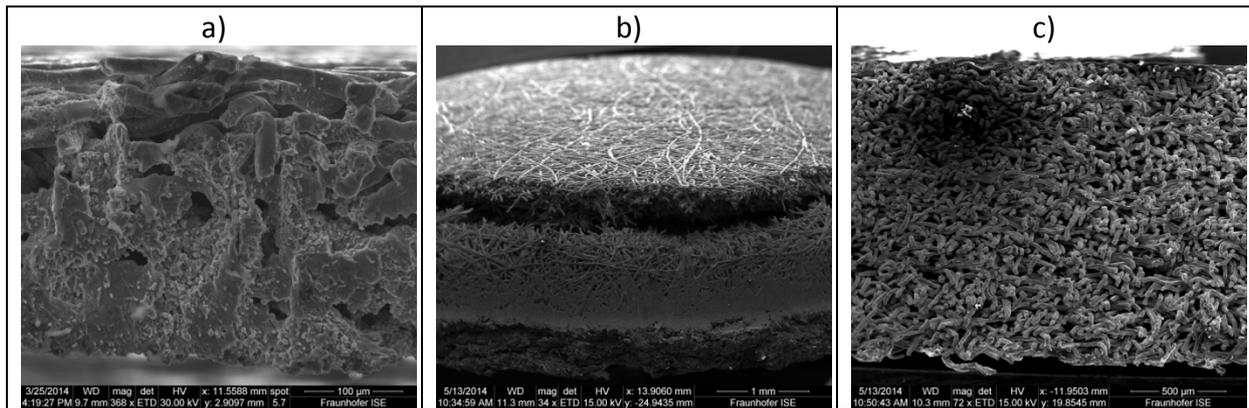


Abbildung 2.22: REM-Aufnahmen der Schnittkante a) Lasern des Ti-Vlieses führt zum Verschmelzen der Kanten. b) Stanzen des Ti-Vlieses führt zur Verbiegung der Kanten. c) Wasserstrahlschneiden liefert optimale Ergebnisse ohne Verschmelzen oder Verpressung der einzelnen Ti-Fasern.

LEITFÄHIGKEITSMESSUNG VON PTLs

Für die Vermessung der PTLs, in diesem Fall Ti-Vliesmaterialien, standen drei verschiedene Messelektroden zur Verfügung. Diese sind in Abbildung 2.23 dargestellt. Das Messprinzip entspricht dem einer Vier-Spitzen-Messung. Der Strom wird dabei über die Elektrode aufgebracht. Die Spannungsmessung erfolgt bei dem 1. Aufbau über einen Pin, der über eine Feder auf die Probe gedrückt wird. Bei dem 2. Aufbau wird ein Golddraht verwendet, der einmal quer über die gesamte Breite der Elektrode verläuft und elektrisch von den Elektroden isoliert ist. Bei dem 3. Aufbau wird eine Goldfolie zur Messung der Spannung verwendet, die ebenfalls quer über die gesamte Breite der Elektrode verläuft und elektrisch isoliert von der Elektrode ist.

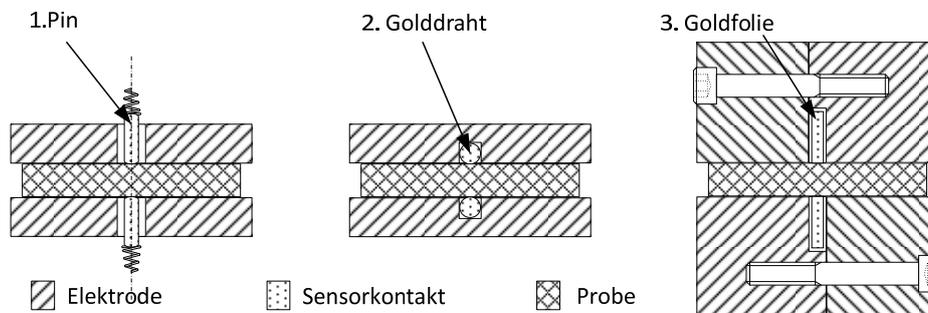


Abbildung 2.23: Drei verschiedene Messelektroden sind dargestellt, die für die Widerstandsmessung von Ti-Vliesen verwendet wurden.

Mit dem 1. Aufbau (Pin) wurden 0,3 mm dicke Ti-Vliese hinsichtlich ihres „through-plane“ Widerstandes charakterisiert. In Abbildung 2.24 ist oben der Widerstand R gegenüber der auf die Probe ausgeübten Kraft F aufgetragen. Der Widerstand sinkt dabei mit zunehmender Kraft ab und ändert sich ab. Wird das Ti-Vlies wieder entlastet steigt der Widerstand erst bei geringeren Drücken wieder an. Es wurden fünf verschiedene Proben des gleichen Typs vermessen. Es ist eine starke Streuung der Werte zwischen 25 und 350 $\mu\Omega$ zu sehen.

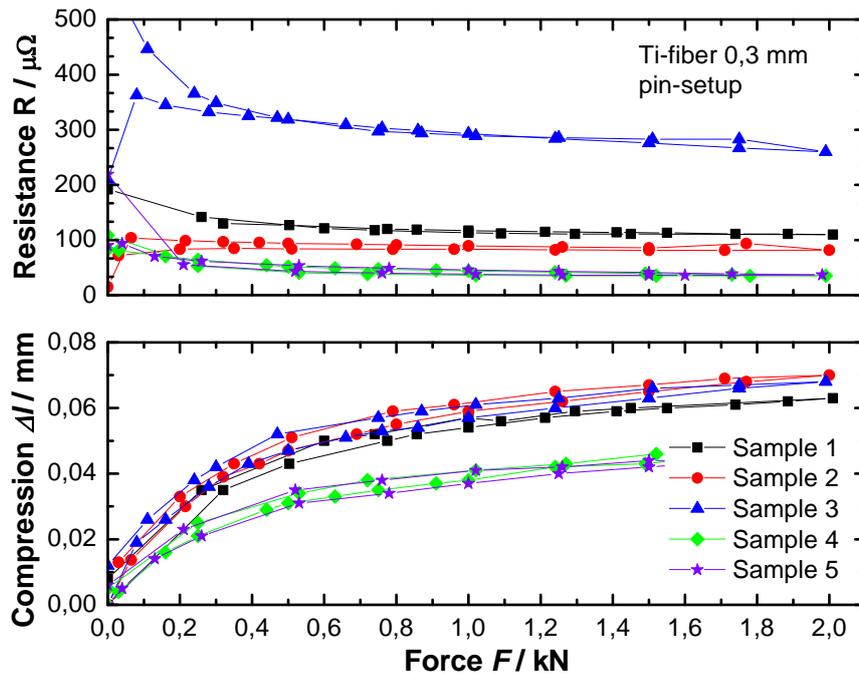


Abbildung 2.24: Einfluss der Verpressung auf den Widerstand und die Dickenänderung. Oben ist der ohmsche Widerstand R in Abhängigkeit der auf die Probe ausgeübten Kraft F aufgetragen. Mit steigender Kraft sinkt der Serienwiderstand bei den meisten Proben ab. Unten ist die Verpressung als Dickenänderung Δl der verschiedenen Proben dargestellt. Mit zunehmender Kraft verringert sich die Probendicke und damit steigt die Längenänderung.

Unten in Abbildung 2.24 ist die Verpressung als Dickenänderung der Proben Δl gegenüber der Kraft aufgetragen. Mit zunehmender Kraft wird die Probe weiter komprimiert, was einen Anstieg in der Dickenänderung zur Folge hat. Ab einer Kraft von über 1 kN ändert sich die Dicke nur noch geringfügig.

Um zu überprüfen, ob die Streuung der Messwerte auf die Probe oder die Messmethodik zurückzuführen ist, wurden weitere Versuche zur Wiederholbarkeit durchgeführt. Dazu wurde ein Ti-Vlies mit einer Dicke von 1,5 mm zunächst mehrmals hintereinander vermessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.25 zu sehen. Oben ist wieder der Widerstand gegenüber der auf die Probe ausgeübte Kraft aufgetragen. Die rechteckigen Symbole zeigen, dass, nachdem die Probe einmal komprimiert wurde, die Messwerte nach mehrmaligen Messen eine geringe Streuung besitzen. Die Probe wurde danach aus dem Messaufbau herausgenommen und neu eingelegt (runde Symbole) und erneut vermessen. Das Ganze wurde danach noch einmal wiederholt (dreieckige Symbole). Nach dem Neueinlegen weichen die gemessenen Werte stark von den zuerst gemessenen Werten ab. Dies ist vermutlich auf die Geometrie der Messprobe bzw. des Messsetups zurückzuführen, da der Pin für die Spannungsmessung an einer anderen Stelle liegt.

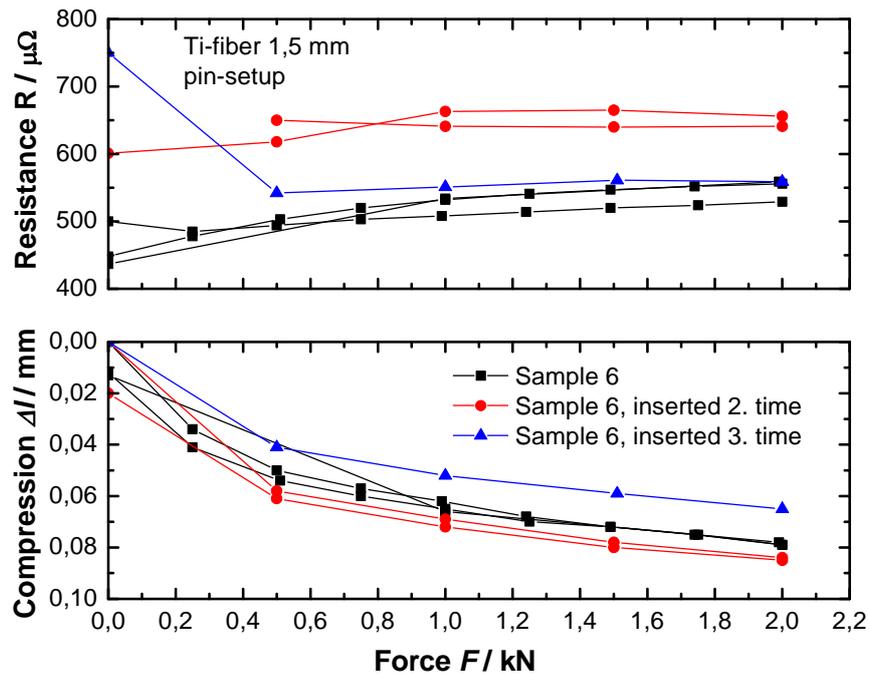


Abbildung 2.25: Reproduzierbarkeit der Widerstandsmessung. Oben ist der ohmsche Widerstand R in Abhängigkeit der auf die Probe ausgeübten Kraft F aufgetragen. Die Probe wurde nach der ersten Messung aus dem Messsetup entfernt und erneut eingelegt und nochmals vermessen. Nach dem Neueinlegen ergeben sich andere Widerstandswerte aufgrund der Probengeometrie und des Messaufbaus. Unten ist die Verpressung als Dickenänderung Δl der verschiedenen Proben dargestellt. Mit zunehmender Kraft verringert sich die Probendicke und damit steigt die Längenänderung.

Ein Vergleich von Messungen an einem Ti-Vlies mit den verschiedenen Messelektroden aus Abbildung 2.23 ist in Abbildung 2.26 dargestellt. Hier ist zu sehen, dass die Messungen sich je nach Verwendung der Elektrode stark unterscheiden. Tendenziell werden mit dem 1. Aufbau (Pin) die geringsten Widerstände gemessen und mit der 3. Aufbau (Folie) die höchsten.

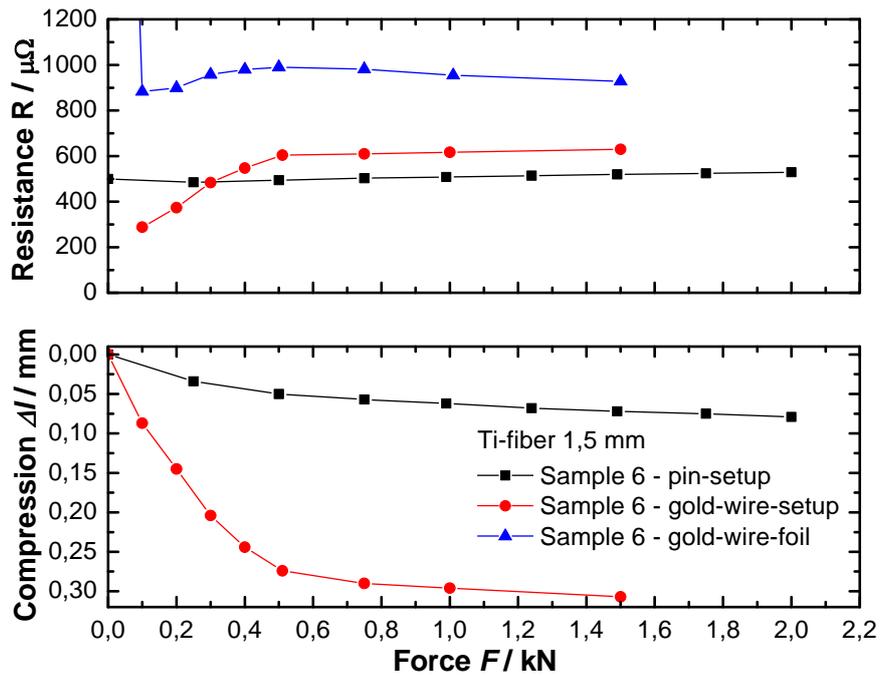


Abbildung 2.26: Widerstandsmessung mit verschiedenen Setups Oben ist der ohmsche Widerstand R in Abhängigkeit der auf die Probe ausgeübten Kraft F aufgetragen. Zur Vermessung der Probe wurde drei verschiedene Messelektroden verwendet. Der Messaufbau mit dem Pin zur Spannungsmessung zeigt dabei die kleinsten gemessenen Widerstände, der Messaufbau mit Goldfolie zeigt die größten Widerstände. Unten ist die Verpressung als Dickenänderung Δl der verschiedenen Proben dargestellt. Mit zunehmender Kraft verringert sich die Probendicke und damit steigt die Längenänderung.

AP 5 Degradationsmechanismen und Langzeitstabilität

Für die Charakterisierung der PEM-Elektrolysezellen wurde ein Teststand benötigt, an dem Polarisationskurven, auch Strom-Spannungskennlinien genannt, Volumenströme, Temperaturen und Gasdurchflüsse bei verschiedenen Zellparametern gemessen werden können. Dafür wurde ein bestehender Teststand modifiziert. Die ursprünglich geplanten Langzeitmessungen konnten aufgrund des Zeitaufwandes nicht durchgeführt werden. In diesem Arbeitspaket wurden nur Kurzzeitmessungen zur Charakterisierung der verschiedenen Elektrolysezellen mit verschiedenen Komponenten durchgeführt.

AP 5.1 Modifizierung Testaufbauten

Alle Experimente innerhalb des Projektes, die nur die PEM Elektrolysezelle betreffen, wurden mit einem selbst entwickelten Teststand unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Ein Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema (R&I, englisch: piping and instrumentation diagram P&ID) ist in Abbildung 2.27 dargestellt. Das DI-Wasser kann sowohl auf Anoden-, als auch Kathodenseite zirkuliert werden. Dazu wird eine Schlauchpumpe mit einem 4 Kanal Pumpenkopf von Typ *MCP Process* von *Ismatec* genutzt. Die Pumpe kann überbrückt werden, so dass das System unter natürliche Konvektion betrieben wird. Die DI-Wasservolumenströme werden durch zwei *Bronckhorst* Coriolis Massendurchflussmesser vom Typ *M14-ABD-33-O-S* erfasst. Um eine hohe DI-Wasserqualität zu gewährleisten werden Ionenaustauscher verwendet. Der Doppelrohrwärmetauscher, welcher am Fraunhofer ISE entwickelt und gefertigt wurde, wurde so nah wie möglich an der Elektrolysezelle platziert um die maximale Temperatur von 80°C an den Eingängen zu erreichen zu können. Auf der Sekundärseite sind die Doppelrohrwärmetauscher mit einem Kryostat vom Typ *CF31* der Firma *Julabo* verbunden. Die Temperatur wird an allen Ein- und Ausgängen der Elektrolysezelle mit PT100 Sensoren gemessen. Ein weiterer PT100 Sensor kann verwendet werden um die weiteren Temperaturen zu messen. Die Temperaturregelung kann auf einen beliebigen Temperatursensor in der Software konfiguriert werden. Es können Temperaturen zwischen 10 und 80 °C eingestellt werden, sofern der Teststand im Pumpenbetrieb läuft. An der Elektrolysezelle wird außerdem der Differenzdruck auf der Anodenseite zwischen Ein- und Ausgang mittels eines Drucksensors vom Typ *PD-23* von *Keller* gemessen. In den Gassträngen werden nach den Gas-Wasserseparatoren, die auch das Wasserreservoir darstellen, die Drücke mittels Drucksensoren von *Huba Control* gemessen. Die beiden Gas-Wasserseparatoren sind durch ein Rohr miteinander verbunden. Mittels eines Kugelventils in der Mitte kann die Verbindung unterbrochen werden. Dies wird für die Messung der Gasmenge benötigt. Nach den Gassensoren wird die Gastemperatur mittels PT100 Sensoren gemessen. Vor dem Auslass der Gase in den Abzug werden die Gasmenge mittels Gaszähler vom Typ *MGC-1* der Firma *Ritter* erfasst. Zusätzlich werden die Umgebungstemperatur und der Umgebungsdruck gemessen. Der Tisch, auf dem die Elektrolysezelle befestigt wird, kann gekippt werden, um verschiedene Positionen der Sonnennachführungseinheit zu simulieren.

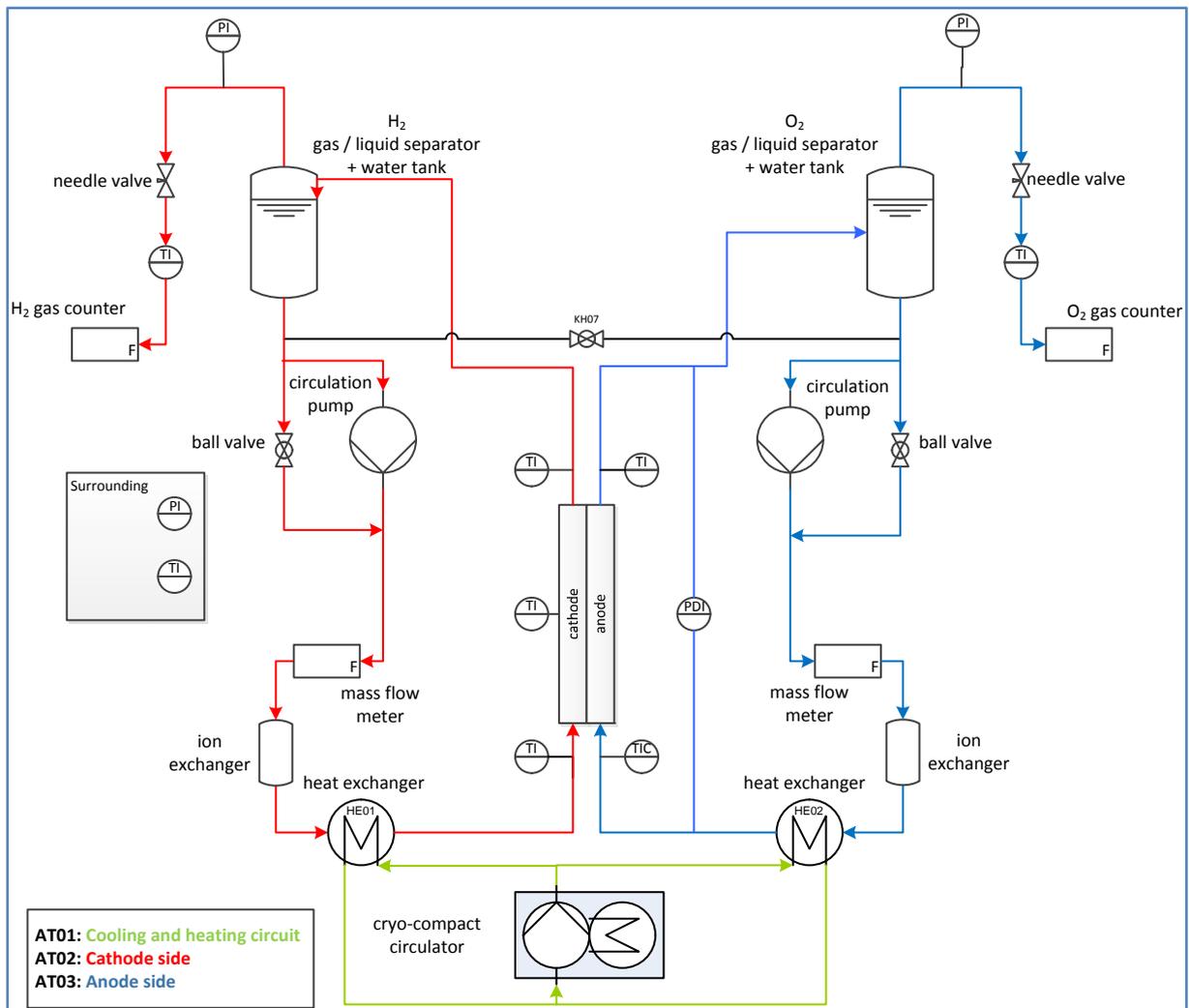


Abbildung 2.27: Vereinfachtes Rohr- und Instrumentendiagramm (R&I).

Um den Strom, der von der Solarzelle generiert wird, zu simulieren, wurde eine *Delta Elektronika* Stromversorgung der *ES 150* Serie verwendet. Die Stromversorgung kann in einem Spannungsbereich zwischen 0 - 30 V und einem Strombereich von 0 - 5 A betrieben werden. Der Strom wird durch 3 parallel geschaltete Messwiderstände mit einem Widerstand von 0.1Ω gemessen. Die Spannung wird direkt an der Elektrolysezelle gemessen. Alle Messdaten werden mittels eines *Agilent* Datenlogger vom Typ *34790A* erfasst. Der Datenlogger, sowie alle anderen aktiven Komponenten sind mit einem PC verbunden, der mittels einer vom Fraunhofer ISE programmierten *LabView* Software alle Daten in 3 s Schritten auszeichnet. Mittels der Software können voll automatisierte Messungen, wie beispielsweise Polarisationskurven bei verschiedenen Temperaturen, gemessen werden.

AP 5.3 Degradationsmechanismen auf Zellebene

CHARAKTERISIERUNG VERSCHIEDENER PORÖSER TRANSPORTSCHICHTEN (PTL)

Alle acht Materialien aus Tabelle 2.5 wurden in der Elektrolysezelle Gen II charakterisiert. Die Ti-Schrauben wurden so eingestellt, dass die verbleibende Taschentiefe 0.05 mm betrug. Damit wurde eine geeignete Verpressung erreicht, wie eine Messung des Innenwiderstands von $300 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ zeigt. Die Elektrolysezelle wurde immer auf beiden Seiten mit der gleichen PTL bestückt. Als CCM wurde ein kommerzielles Produkt auf Basis einer Nafion 117 Membran verwendet.

Die Polarisationskurven wurden in Galvanischen Betriebsmodus vermessen. Die Stromdichte wurde von 8 mA/cm^2 schrittweise auf 3 A/cm^2 erhöht. Der DI-Wasservolumenstrom wurde konstant bei 15 ml/min gehalten. Die Polarisationskurven wurden bei $10, 20, 30, 40$ und 60°C aufgezeichnet.

In Abbildung 2.28 sind die Polarisationskurven bei 30°C für alle 8 verschiedenen PTL aufgetragen. Die Performance hängt von der verwendeten PTL ab. Die Elektrolysezelle mit PTL Ti-HFS - 1-50 zeigt die geringste Spannung unabhängig von der Stromdichte. Die Elektrolysezellen mit den PTLs Ti-FS - 0.5-73 und TiPt-FS - 1-57 liegen nur leicht darüber. Da die PTLs Ti-HFS - 1-50 und PTLs Ti-FS - 0.5-73 auch die günstigen Materialien sind, wurden diese für weitere Experimente verwendet.

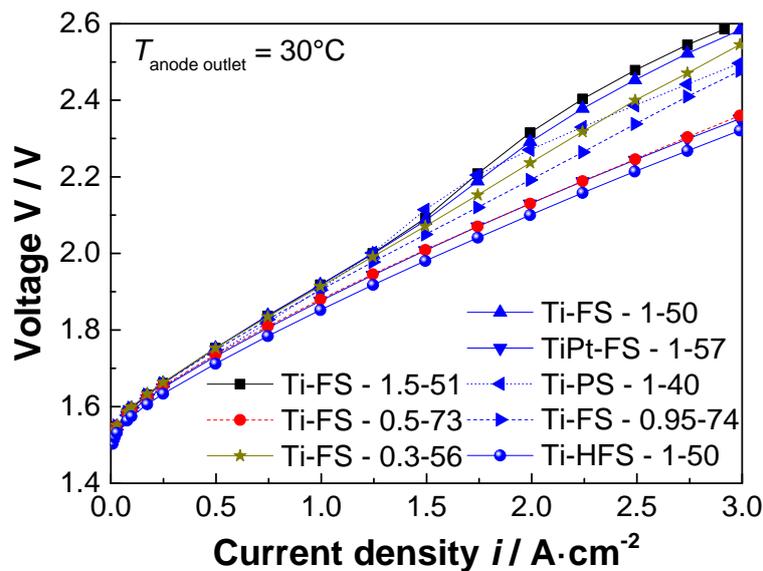


Abbildung 2.28: Polarisationskurven mit verschiedenen PTLs gemessen von 0.008 bis 3 A/cm^2 bei 30°C . Die PTL Ti-HFS - 1-50 zeigt die geringste Spannung von allen PTLs. Ti-FS - 0.5-73 und TiPt-FS - 1-57 zeigen nur ein geringfügig höhere Spannung.

In einem weiteren Experiment wurde die Elektrolysezelle Gen III mit den PTLs Ti-HFS - 1-50 und Ti-FS - 0.5-73 aufgebaut. Auch in diesem Elektrolysezellendesign war die Taschentiefe 0.05 mm geringer als die Dicke der jeweils verwendeten PTL. Die Messung des Innenwiderstands bei Raumtemperatur zeigt hier einen Hochfrequenzwiderstand von 258 m Ω cm² für das Ti-HFS - 1-50 und 266 m Ω cm² für das Ti-FS - 0.5-73. Der Volumenstrom wurde konstant bei 10 ml/min gehalten. In Abbildung 2.29 sind die Polarisationskurven beider Elektrolysezellen aufgebaut. Die typische Temperaturabhängigkeit ist für beide Aufbauten zu sehen. Die Performance beider Aufbauten ist vergleichbar. Beim geplanten Betriebspunkt von $i = 1$ A/cm² ist die Spannung unter 2 V für Temperaturen über 20 °C. Um eine Auswahl zu treffen welche PTL im HyCon-Modul verwendet werden soll, wurde im Folgenden der Druckabfall über die Elektrolysezelle betrachtet.

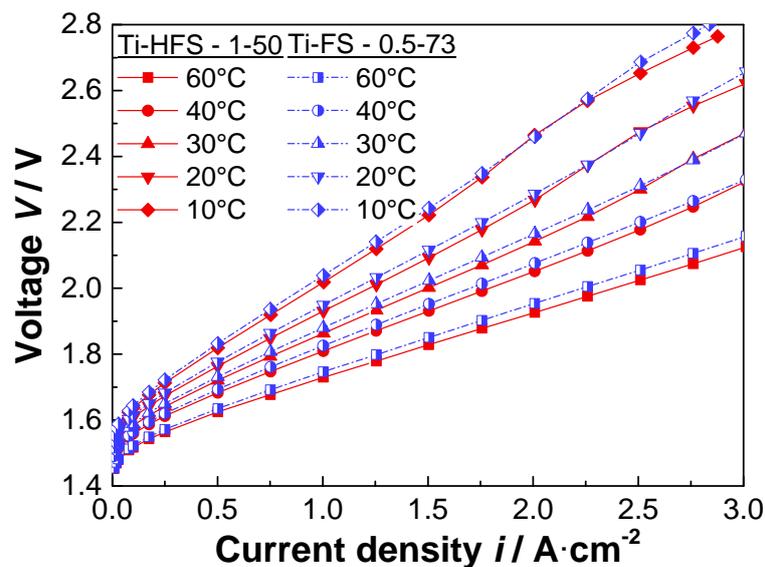


Abbildung 2.29: Polarisationskurven mit zwei verschiedenen PTLs der Elektrolysezelle Gen III vermessen. Die Temperatur wurden zwischen 10 und 60 °C variiert. Am geplanten Betriebspunkt von $i = 1$ A/cm² ist die Spannung unter 2 V für Temperaturen über 20 °C.

Um den Druckabfall über die Elektrolysezelle zu bestimmen, wurde der Volumenstrom variiert. Dabei wurde kein Wasserstoff generiert. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 2.30 dargestellt. Zum Vergleich ist hier auch der Druckabfall über die gleichen PTLs in der Elektrolysezelle Gen II dargestellt. Darüber hinaus wurde der fluidische Widerstand für verschiedene Fasermaterialien auch vom IMTEK Freiburg simuliert. Der Anstieg des Druckabfalls ist für alle Elektrolysezellen konstant über den Anstieg des Volumenstroms (aufgrund der logarithmischen Skala nicht direkt ersichtlich). In der Elektrolysezelle Gen II ist aufgrund des Herstellungsprozesses ein fluidischer Bypass parallel zu den PTLs existent. Dies ist auch in Abbildung 2.30 ersichtlich. Die Werte für den Druckabfall sind um den Faktor 100 kleiner als bei der Gen III bei der kein Bypass mehr existiert. Dies bestätigt auch die Simulation vom IMTEK. Bei einem angenommenen Bypass von 0.6 mm Breite zeigen die Simulationswerte eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Das Ti-HFS - 1-50 zeigt für beide Generation einen etwas geringeren Druckabfall. Daher wurde diese PTL für das HyCon-Modul gewählt.

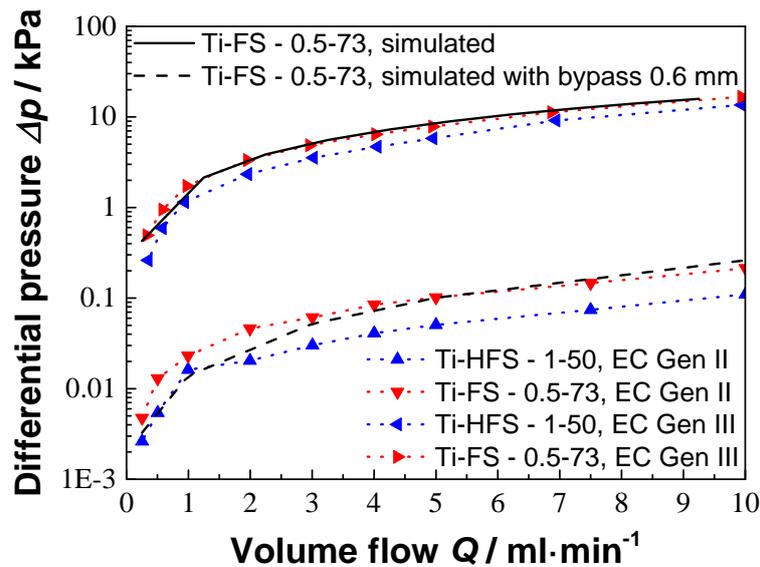


Abbildung 2.30: Druckabfall über die Elektrolysezelle auf der Anodenseite für die Gen II und III mit verschiedenen PTLs in Abhängigkeit des Volumenstroms ist aufgezeigt. Die Elektrolysezellgeneration II besaß einen Bypass parallel zur PTL der zu einem 100 mal höheren geringeren Druckabfall geführt hat.

EINFLUSS DER NATÜRLICHEN KONVEKTION

Um den Einfluss der natürlichen Konvektion auf die Elektrolysezelle näher zu untersuchen, wurde diese ausgeschaltet und überbrückt. Der Tisch, auf dem die Elektrolysezelle angebracht ist, wurde gekippt, um die Stellung der solaren Nachführungseinheit zu simulieren. Auf der Kathodenseite wurde die DI-Wasserzuleitung geschlossen. Die Polarisationskurven wurden von 1 A/cm^2 bis zu 0.1 A/cm^2 bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Jeder Betriebspunkt wurde 30 Minuten lang gehalten. Für die Untersuchung wurde eine MEA mit Nafion 115 Membran verwendet.

Abbildung 2.31 zeigt das Verhalten der Temperatur (oben), Strom und Spannung (unten). Die Eingangstemperatur der Anodenseite stimmt mit der Raumtemperatur überein. Die Wassertemperaturen am Anoden- und Kathodenausgang sind geringfügig höher. Die in der Anodenplatte gemessene Temperatur ist vor allem für hohe Stromdichten aufgrund der jouleschen Wärme sehr viel höher. Der Volumenstrom variiert dabei zwischen 0.1 und 0.6 ml/min . Dieser Volumenstrom ist nicht ausreichend, um die Temperatur an der aktiven Zellfläche konstant zu halten. Im unteren Teil der Abbildung 2.31 ist zu erkennen, dass die natürliche Konvektion und der damit einhergehende geringe Volumenstrom sich nicht negativ auf die Spannung auswirken.

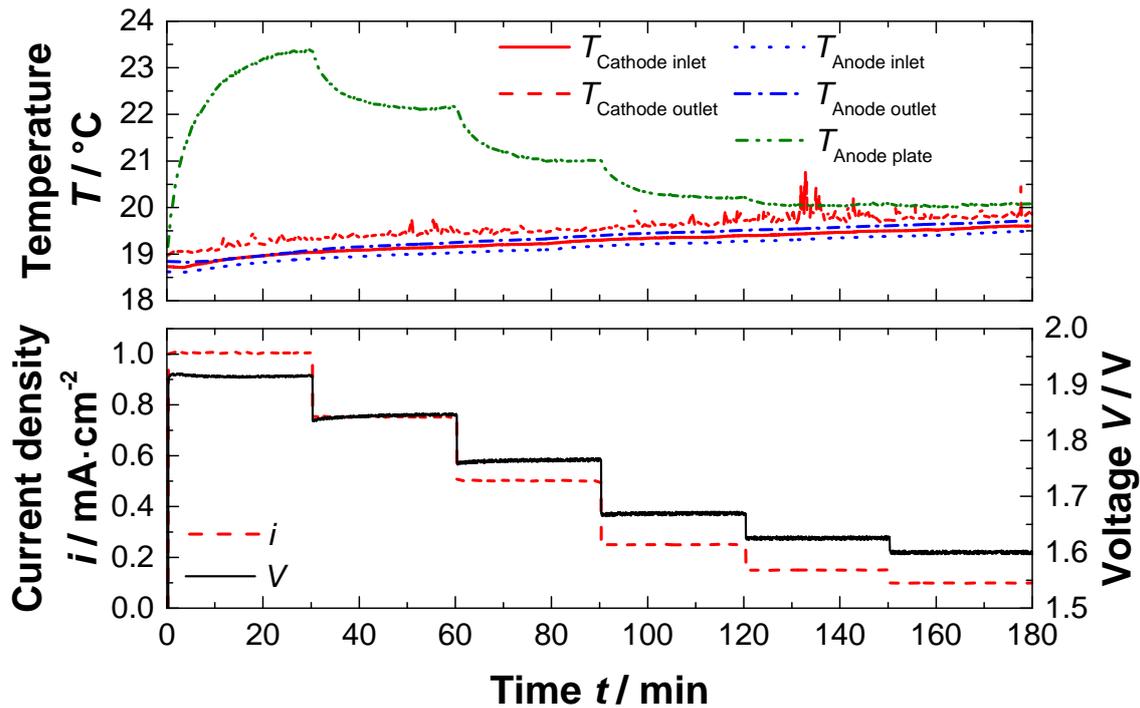


Abbildung 2.31: Spannung, Stromdichte und Temperaturen sind dargestellt über die Zeit unter natürlicher Konvektion. Die Stromdichte wurde von 1 A/cm^2 schrittweise bis auf 0.1 A/cm^2 abgesenkt.

Wenn die unter natürlicher Konvektion aufgezeichneten Polarisationskurven den Polarisationskurven mit einem festem Volumenstrom gegenübergestellt werden, ist eine leicht geringere Zellspannung bei hohen Stromdichten zu beobachten. Dieser Vergleich ist in Abbildung 2.32 dargestellt. Hier wurde eine auf Nafion 115 basierte Membran verwendet. Die leicht geringeren Spannungen kommen durch die höhere Temperatur von ca. 24°C an der Anodenplatte zu Stande. Die Temperatur wurde bei der Untersuchung mit fest eingestelltem Volumenstrom auf 20°C geregelt. Bei kleineren Stromdichten ist hier ein abfallen der Temperatur in der Anodenplatte auf 15°C zu beobachten. Dies liegt an der Trägheit der Temperaturregelung.

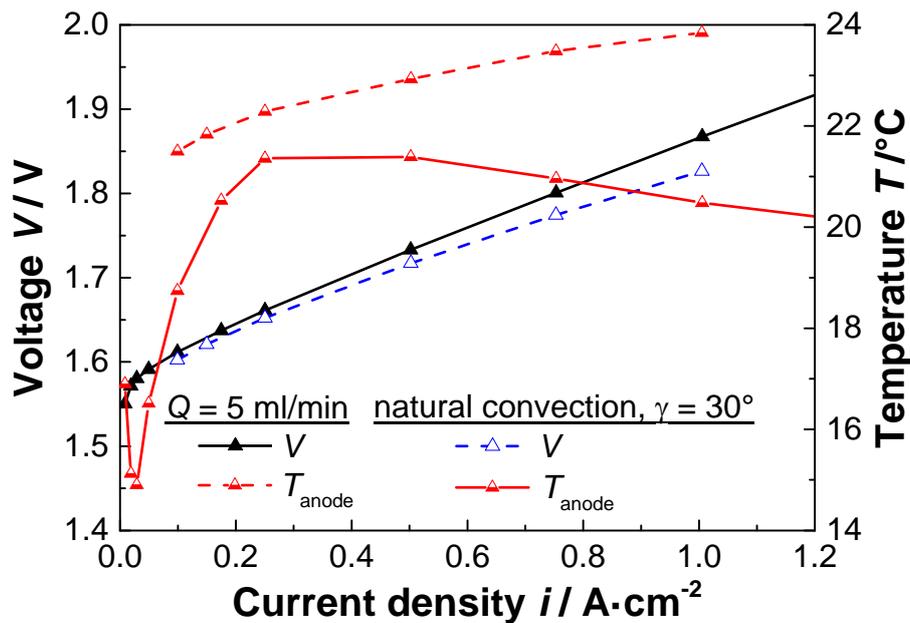


Abbildung 2.32: Polarisationskurven im Vergleich sind dargestellt unter natürliche Konvektion und bei einem Volumenstrom von ca. 5 ml/min. Die Temperatur der Ti-Anodenplatte wurde auf 20 °C reguliert. Die Elektrolysezelle unter natürliche Konvektion zeigt ab einer Stromdichte von 0.7 A/cm² geringere Spannungswerte.

BESTIMMUNG DER FARADAY EFFIZIENZ

In einer Elektrolysezelle gibt es mehrere Verlustmechanismen, die den Wirkungsgrad von Sonne zu in Wasserstoff gespeicherter Energie verringern. Die in der Zellspannung enthaltenen Überpotentiale, die durch ohmsche und Aktivierungsverluste zustande kommen, können einfach erfasst werden. Wieviel Elektronen jedoch in Wasserstoff umgesetzt werden können, kann nur durch eine Gasmengen- und eine Gasqualitätsmessung bestimmt werden. Die Gasmenge wurde mit einem Gaszähler von Ritter bestimmt. Der Gaszähler hat laut Hersteller einen Fehler von weniger als 1%. Das gemessene Volumen wurde dabei auf das Normvolumen korrigiert. Dafür wurde ein mit 100% Feuchte gesättigtes Gas angenommen. Der Partialdruck des Wasserdampfes wurde in der Berechnung mit berücksichtigt [55].

Es wurde eine kommerzielle CCM mit Nafion 115 als Membran verwendet. Die Stromdichte wurde zwischen 0.1 und 1 A/cm² variiert. Jede Stromdichte wurde solange gehalten, bis theoretisch 0.5 l H₂ produziert wurden. Der Volumenstrom wurde dabei fest auf 5 ml/min bei Raumtemperatur eingestellt. Der Sauerstoffanteil ist laut [56] im Bereich von wenigen ppm und wird daher vernachlässigt.

In Abbildung 2.33 ist die Faraday Effizienz in Abhängigkeit der Stromdichte aufgetragen. Die Faraday Effizienz steigt mit steigender Stromdichte. Aufgrund der Komplexität und der Messunsicherheit, ist der Trend nicht immer ganz eindeutig. Für hohe Stromdichten größer als 0.8 A/cm² liegt die Faraday Effizienz bei über 98%. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Werten von Grigoriev bei 2 bar überein [56]. Für geringere Stromdichten ist die Faraday Effizienz immer über 94%.

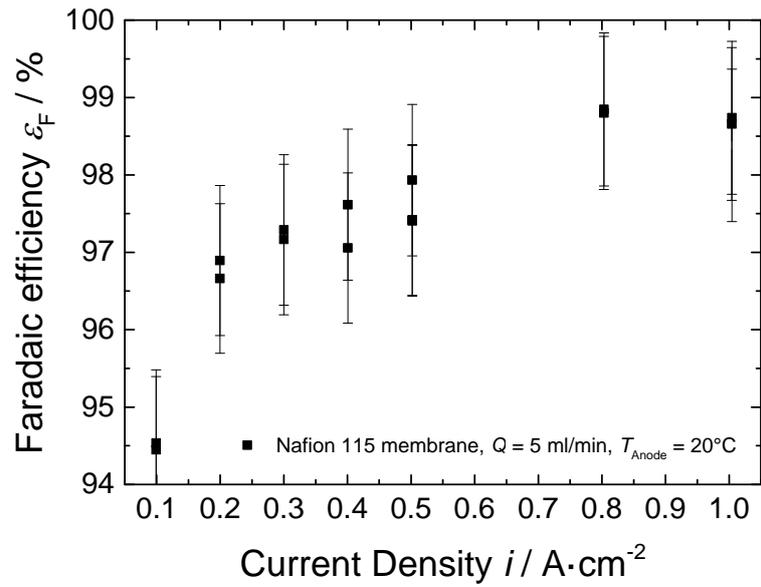


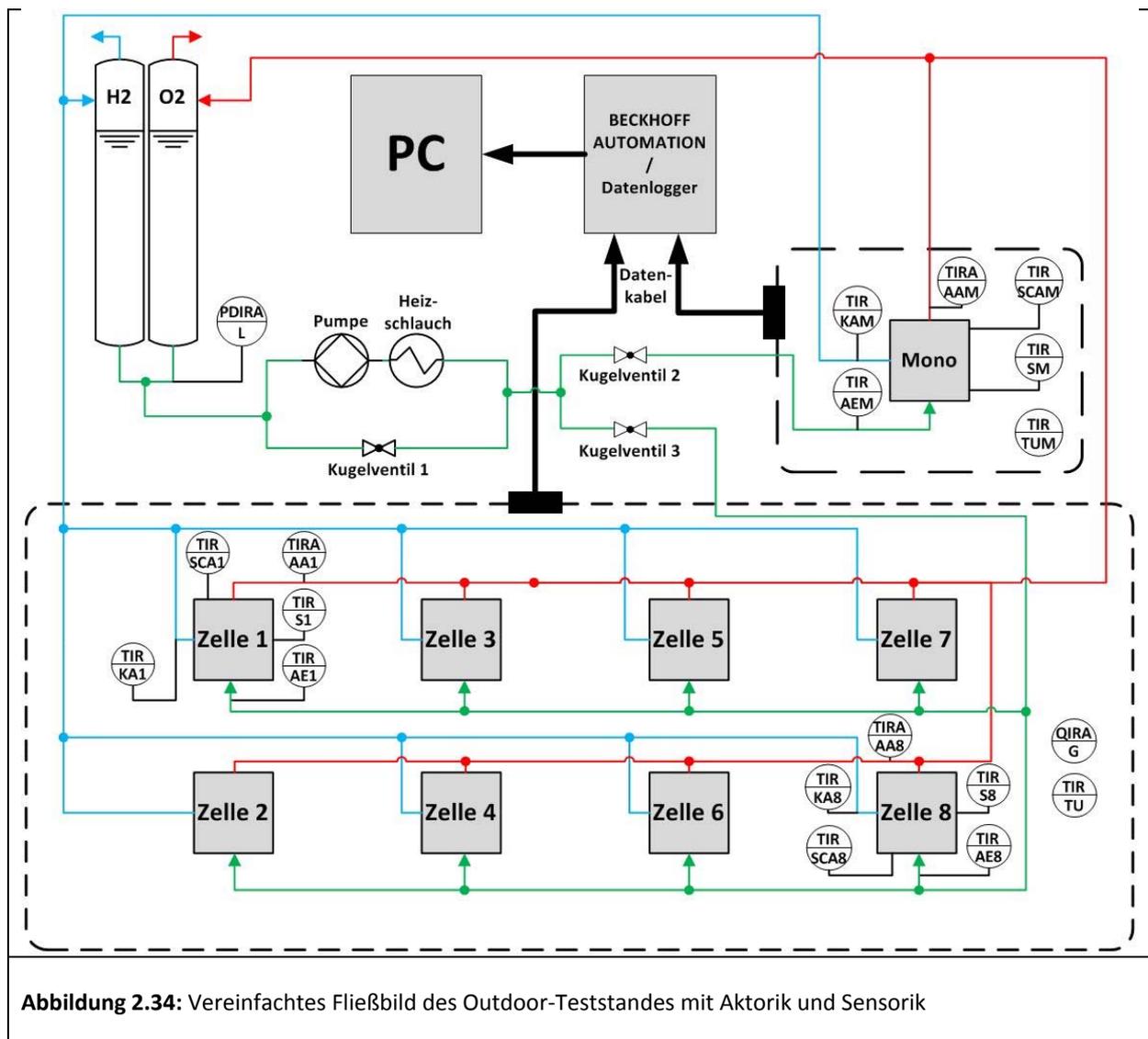
Abbildung 2.33: Faraday Effizienz einer Elektrolysezelle mit einer kommerziellen CCM mit Nafion 115 Membran. Der Volumenstrom wurde fest auf 5 ml/min bei Raumtemperatur eingestellt.

AP 6 Aufbau Demonstrator und Charakterisierung

In diesem Arbeitspaket wurde speziell der Aufbau und die Verschaltung von mehreren HyCon-Einzelzellen zu einem Modul betrachtet. Bis zum Ende des Projektes wurde ein Demonstratormodul mit 8 HyCon-Zellen realisiert und unter realen Feldbedingungen charakterisiert.

AP 6.1 Modifizierung Testaufbauten

Für die Vermessung des Monomodul und des 8-Zell-Demonstrators wurden die bisherigen Testaufbauten nochmals modifiziert. Eine schematische Zeichnung des Teststandes ist in Abbildung 2.34 zu sehen.



Am Ausgang der Gas-Wasser-Separatoren findet eine Druckmessung statt, um über den Druck der Wassersäule den Wasserverbrauch zu überwachen. Das System kann im Anschluss entweder über eine Pumpe mit fest eingestelltem Volumenstrom oder ohne Pumpe unter natürliche Konvektion vermessen werden. Zusätzlich gibt es die Möglichkeit über einen Heizschlauch das Wasser zu erhitzen. Es kann entweder ein HyCon-Monomodul oder der HyCon-8-Zell-Demonstrator betrieben werden. Sowohl bei der HyCon-Zelle im Monomodul

als auch bei 2 HyCon-Zellen im Demonstratormodul, werden jeweils 5 Temperaturen gemessen. Die 5 Temperaturen werden gemessen am

- Anodeneingang
- Anodenausgang
- Kathodenausgang
- In der Titananodenplatte, nahe der aktiven Elektrolysezellfläche
- Auf dem SCA nahe der Solarzelle

Zusätzlich wird noch die Umgebungstemperatur im Modul mitgemessen.

Bei jeder HyCon-Zelle wird der Strom über einen $0,01\ \Omega$ Messwiderstand bestimmt und die Spannung, die an der Elektrolysezelle anliegt gemessen (siehe Abbildung 2.35). In der Messstrecke für die Strommessung sind zusätzlich Relays eingebaut, die schalten, wenn der im Demonstratormodul eingebaute Wasserstoffsensor ein bestimmten Schwellwert erreicht. Dadurch werden die Elektrolysezellen stromlos geschaltet und die Solarzelle läuft unter Leerlaufspannung ohne Last.

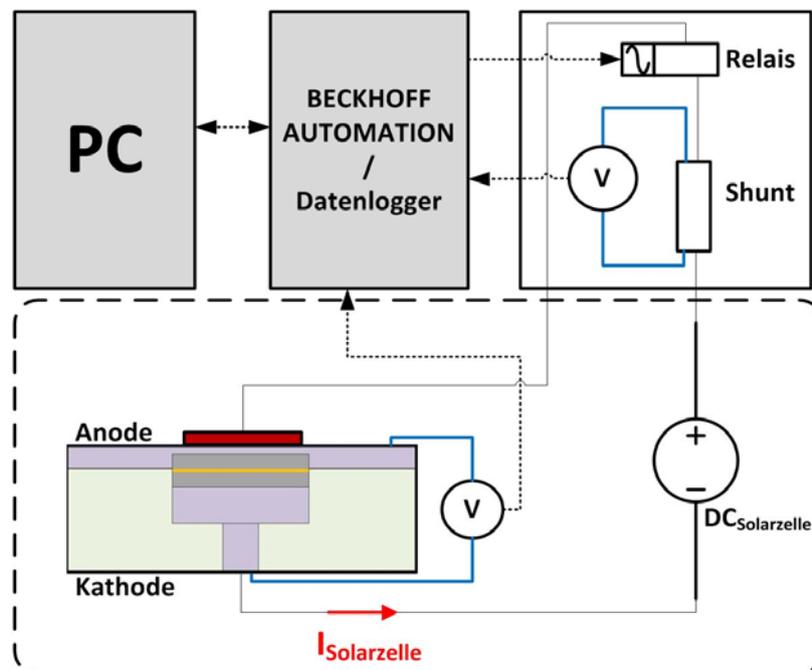


Abbildung 2.35: Darstellung der elektrischen Verschaltung einer HyCon-Zelle im Outdoor-Teststand

AP 6.2 Validierung fluidtechnische Verschaltung

In diesem Arbeitspaket wurde die fluidtechnische Verschaltung von mehreren Elektrolyseeinzelzellen am Indoor-Messstand vermessen. Insgesamt wurden dafür 4 Elektrolysezellen fluidisch einmal in Reihe und einem parallel geschaltet. Hierfür wurde die Elektrolysezelle Gen II verwendet mit einer Nafion 117 basierten Membranelektrodeneinheit und Ti-FS - 0.5-73 als PTL. Die unter natürliche Konvektion bei einem Neigungswinkel von 30° aufgenommenen, gemittelten Polarisationskurven sind in Abbildung 2.36 dargestellt. Zwischen den parallel und in Reihe geschalteten Polarisationskurven ist kein gravierender Unterschied zu erkennen.

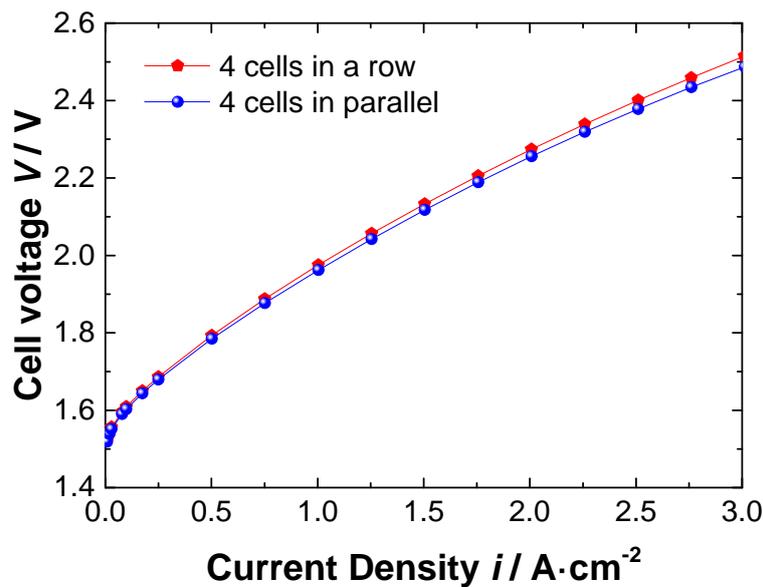


Abbildung 2.36: Darstellung der gemittelten Polarisationskurven aus 4 Zellen in einer Parallel und Reihenschaltung

Wird jedoch der Druckabfall für verschiedene Volumenströme betrachtet, wie in Abbildung 2.37 dargestellt, zeigt sich ein sehr viel höherer Druckabfall bei einer Reihenschaltung. Wie zu erwarten war, zeigt die Parallelverschaltung einen sehr viel geringeren Druckabfall. Hier gilt es zu beachten, dass in der Elektrolysezelle Gen II noch ein Bypass der PTL vorlag. Aufgrund des höheren Druckabfalls in späteren Elektrolysezellgeneration wurde entschieden, die Elektrolysezellen parallel zu verschalten.

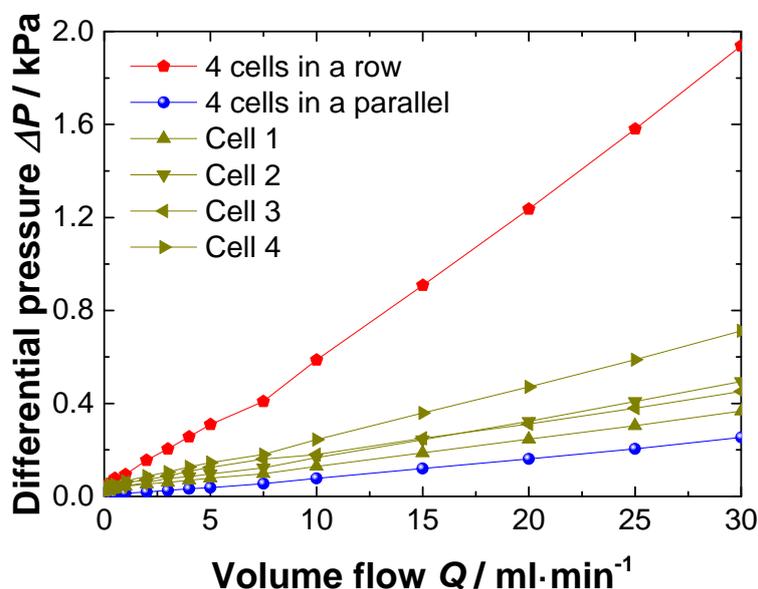


Abbildung 2.37: Darstellung des Druckabfalls bei verschiedenen Volumenströmen

AP 6.3 Outdoor-Charakterisierung HyCon-Zelle

In diesem Arbeitspaket wurde das erste HyCon-Monomodul vermessen. Die Messungen liefen über mehrere Tage. Exemplarisch werden hier nur einige ausgewählte Tage dargestellt.

In Abbildung 2.38 sind im oberen Diagramm die gemessenen Temperaturen aller Temperatursensoren angezeigt. Es zeigt sich, dass die nahe der Solarzelle in der Titanschraube gemessene Temperatur T_{sc} sehr viel höher liegt, als die gemessenen Wassertemperaturen $T_{anode-out}$. Die Differenz zwischen der Wassertemperatur und der Solarzellentemperatur erreicht dabei maximal $33,8^{\circ}\text{C}$, wenn das System mit natürlicher Konvektion betrieben wird. Wird die Pumpe zugeschaltet, trägt der höhere Durchfluss des Wassers zu Kühlung der Solarzelle bei. Die thermische Kopplung der Solarzelle mit dem Anodenwasserkreislauf ist jedoch sehr gering. Die Differenz zwischen $T_{anode-out}$ und T_{sc} erreicht hier immer noch Maximalwerte von $19,8^{\circ}\text{C}$. Die Wassereingangstemperaturen $T_{anode-in}$ und $T_{cathode-in}$ folgen der Umgebungstemperatur $T_{ambient}$ und liegen etwas niedriger als die Ausgangstemperatur $T_{anode-out}$ und $T_{cathode-out}$.

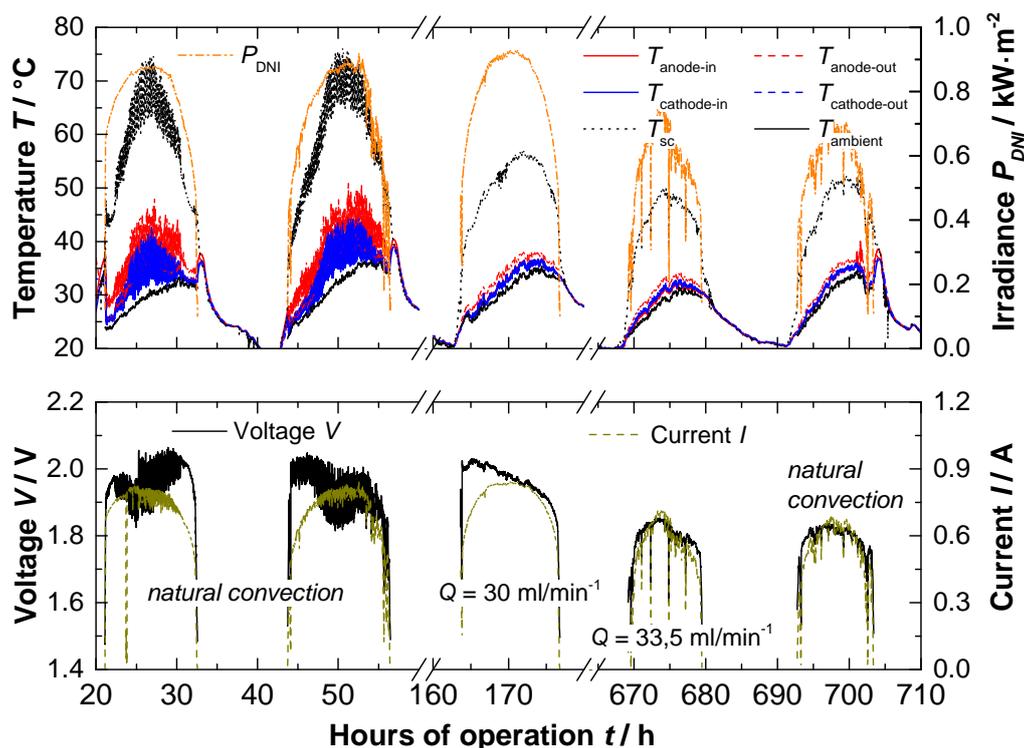


Abbildung 2.38: Erste HyCon-Monomodul-Messung auf dem Dach des Fraunhofer ISE in Freiburg

Die Strom- und Spannungsmessung, die in Abbildung 2.38 unten aufgetragen ist, zeigt, dass die anvisierte Spannung von 2 V bereits erreicht wurde. Bis zu 180 Betriebsstunden degradiert die Zellspannung etwas, was vermutlich an der hohen Leitfähigkeit des DI-Wasser liegt. Der Ionentauscher war zu diesem Zeitpunkt noch nicht eingebaut. Es wurde ein maximaler Zellstrom von 0,8 A erreicht. Damit liegt der maximal erzielte Wirkungsgrad des Gesamtsystems bei ca. 15%. Dies ist vor allem durch den Wirkungsgrad der Solarzelle begründet, der bei ca. 20% liegt. Die Elektrolysezelle erreicht einen Spannungswirkungsgrad von größer als 70%.

AP 6.4 Fertigung HyCon-Demonstrator

Die in AP 3.3 gefertigten Solarzellen wurden zunächst auf einer Wärmesenke befestigt. Die Wärmesenke besteht auf zwei Schichten Kupfer und einer isolierenden Zwischenschicht, um den Vorder- von dem Rückseitenkontakt zu trennen. Die Wärmesenke bildet zusammen mit der Solarzelle den sogenannten "Solar Cell Assembly" (SCA). Der SCA mit Solarzelle wurde dann auf der Anodenplatte der separat zusammengesetzten Elektrolysezelle Gen IV mit Hilfe

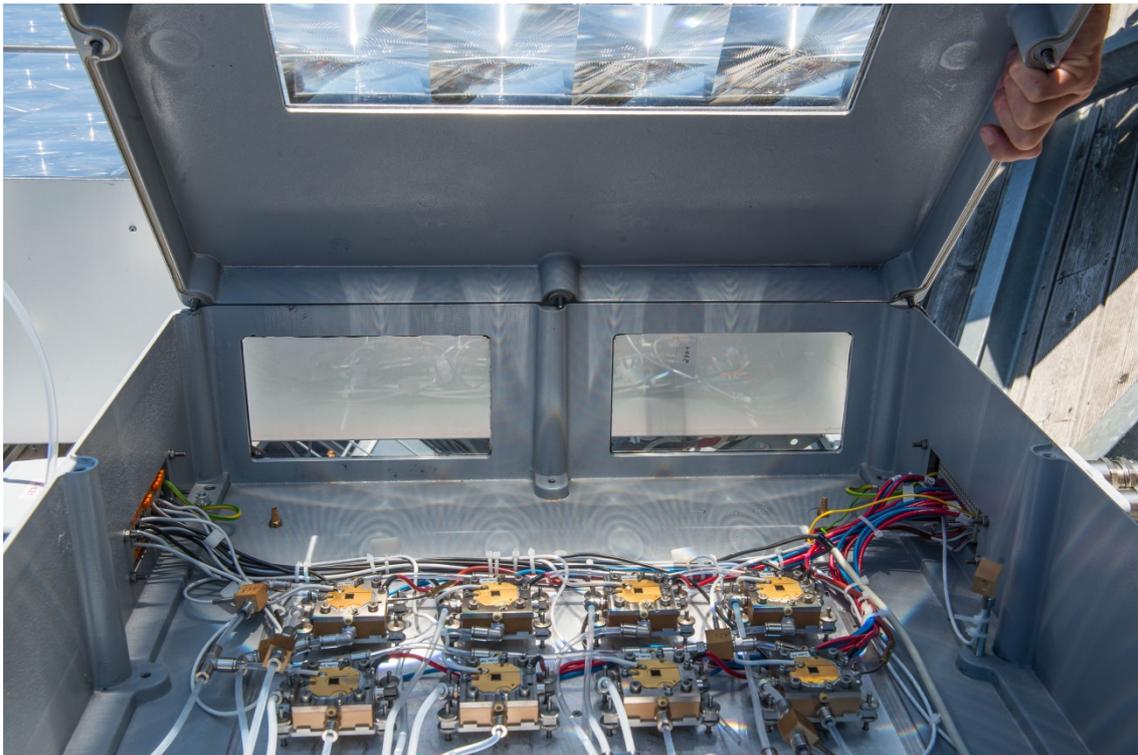


Abbildung 2.40: Foto des HyCon-Demonstratormoduls mit 8 HyCon-Zellen

AP 6.5 Feldtest HyCon-Demonstrator

Das HyCon-Demonstratormodul wurde Ende Juli 2016 auf dem Dach des Fraunhofer ISE in Freiburg installiert und in Betrieb genommen. Bis Ende September 2016 wurde das Modul permanent betrieben. Innerhalb dieser Messperiode wurde ca. $1 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ erzeugt. Eine Übersicht über einen Teil dieser Messperiode ist in Abbildung 2.41 zu sehen. Auf der y-Achse sind die direkte Einstrahlung (oben), die mittlere Stromdichte (Mitte) und die in der Anodenplatte gemessene Temperatur (unten) aufgetragen. Die direkte Einstrahlung in der Übersicht lässt, neben der maximalen eingestrahelten Leistung, Rückschlüsse über die Wetterbedingungen in Freiburg zu. An einem bewölkten Tag, schwankt die eingestrahelte Leistung stark. Aufgrund der Bildauflösung sind diese Schwankungen nur als graue Blöcke sichtbar. An sonnigen Tagen, ist ein klarer Verlauf mit schnell stark ansteigender Einstrahlung morgens und schnell stark absinkender Einstrahlung abends zu sehen. Über den gesamten Messzeitraum, blieb die Einstrahlstärke immer unter 1 kW/m^2 . Die Einstrahlstärke findet sich direkt in dem gemessenen Strom wieder. Dies ist in der Abbildung 2.41 in der Mitte sichtbar. Die Ströme lagen an sonnigen Tagen teilweise über 1 A. An bewölkten Tagen läuft der Tracker oft aus dem Fokus. Wenn der Fokuspunkt dabei auf dem SCA verweilt, steigt die Temperatur in der Anodenplatte stark an. Dies ist auch in der Messung der Temperatur innerhalb der Anodenplatte sichtbar. Am Ende der Messperiode steigt die Temperatur hier an einem Tag über 100°C .

Während der gesamten Messzeit wurde die Auswirkung einer Änderung des Volumenstroms genauer betrachtet. Zu Beginn war der Volumenstrom auf ein Maximum von 50 ml/min eingestellt. Innerhalb dieser Messperiode wurde die Pumpe kurzzeitig ausgestellt, um den Effekt auf die Temperatur, Strom und Spannung zu beobachten. Danach folgte eine weitere Messperiode mit einem Volumenstrom von 30 ml/min , 20 ml/min und abschließenden ein Betrieb unter natürlicher Konvektion. Im Folgenden wird die Auswirkung der Volumenstromänderung auf die Temperatur genauer betrachtet.

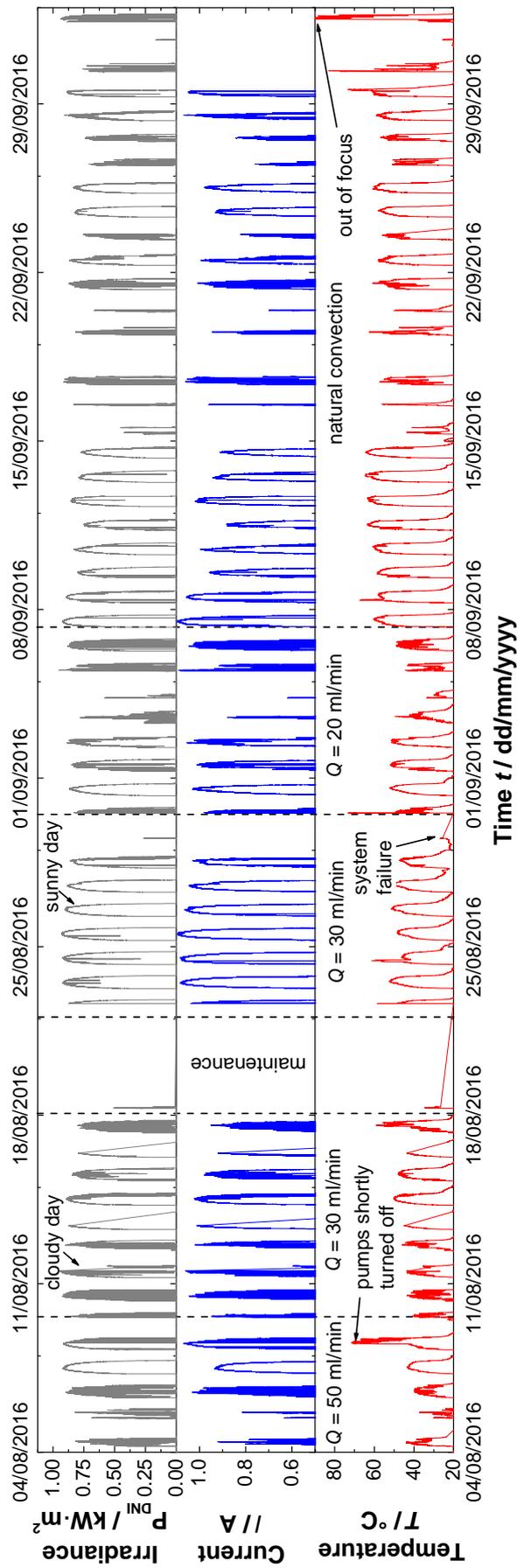


Abbildung 2.41: Übersicht über die 2-monatige Messperiode

TEMPERATURVERHALTEN DER HYCON-ZELLEN

Im Folgenden wird das Temperaturverhalten von zwei HyCon-Zellen aus dem HyCon-Modul näher betrachtet. Dazu wurde jeweils ein sonnenreicher Tag bei drei verschiedenen Volumenströmen genau analysiert. Der Volumenstrom liegt dabei am ersten ausgewählten Tag bei 30 ml/min, am zweiten bei 20 ml/min und am dritten Tag wird das HyCon-Modul unter natürlicher Konvektion betrieben. Die Einstrahlungsstärke variiert im Maximum über diese ausgewählten Tage zwischen 860 und 920 W/m². Die Temperaturdifferenzen zwischen den Ausgangstemperaturen der Zelle auf Kathoden und Anodenseite, der Temperatur in der Anodenplatte gegenüber der Eingangswassertemperatur auf Anodenseite der HyCon-Zelle 1 und 8 sind in Abbildung 2.42 dargestellt. Für einen Volumenstrom von 30 ml/min liegen die Temperaturdifferenzen nahe beieinander. Im Tagesverlauf liegen diese zwischen 3 und 8°C. Bei der HyCon-Zelle 1 ist die Temperaturdifferenz zwischen der Anodenplatte und dem Anodeneingang leicht höher als die Temperaturdifferenz zwischen dem Anodenausgang und dem Anodeneingang. Die Temperaturdifferenz zwischen Kathodenausgang und Anodeneingang liegt wiederum leicht darunter. Bei der HyCon-Zelle 8 liegen alle Temperaturen näher beieinander. Hier zeigt die Kathodentemperatur die höchste Temperatur. Die Unterschiede zwischen Zelle 1 und Zelle 8 sind vermutlich auf unterschiedliche Wasservolumenströme zurückzuführen. Dadurch, dass der Druckabfall vom Anodeneingang zum Anodenausgang nicht bei allen Zellen exakt gleich ist, ergeben sich leicht unterschiedliche Volumenströme. Der am Teststands in AP 5.3 gemessene Druckabfall über die parallel geschalteten Elektrolysezellen 1 und einer weiter Elektrolysezelle die nicht verwendet wurde ist höher als der Druckabfall über die Elektrolysezellen 8 & 6. Damit ergibt sich, bei einer angenommen Aufteilung des Volumenstroms auf die 2 parallel geschalteten Zellen von jeweils 50%, für einen Gesamtvolumenstrom im Modul von 30 ml/min für die Zelle 1 ein Volumenstrom von ca. 3,93 ml/min und für Zelle 8 ein Volumenstrom von 4,45 ml/min.

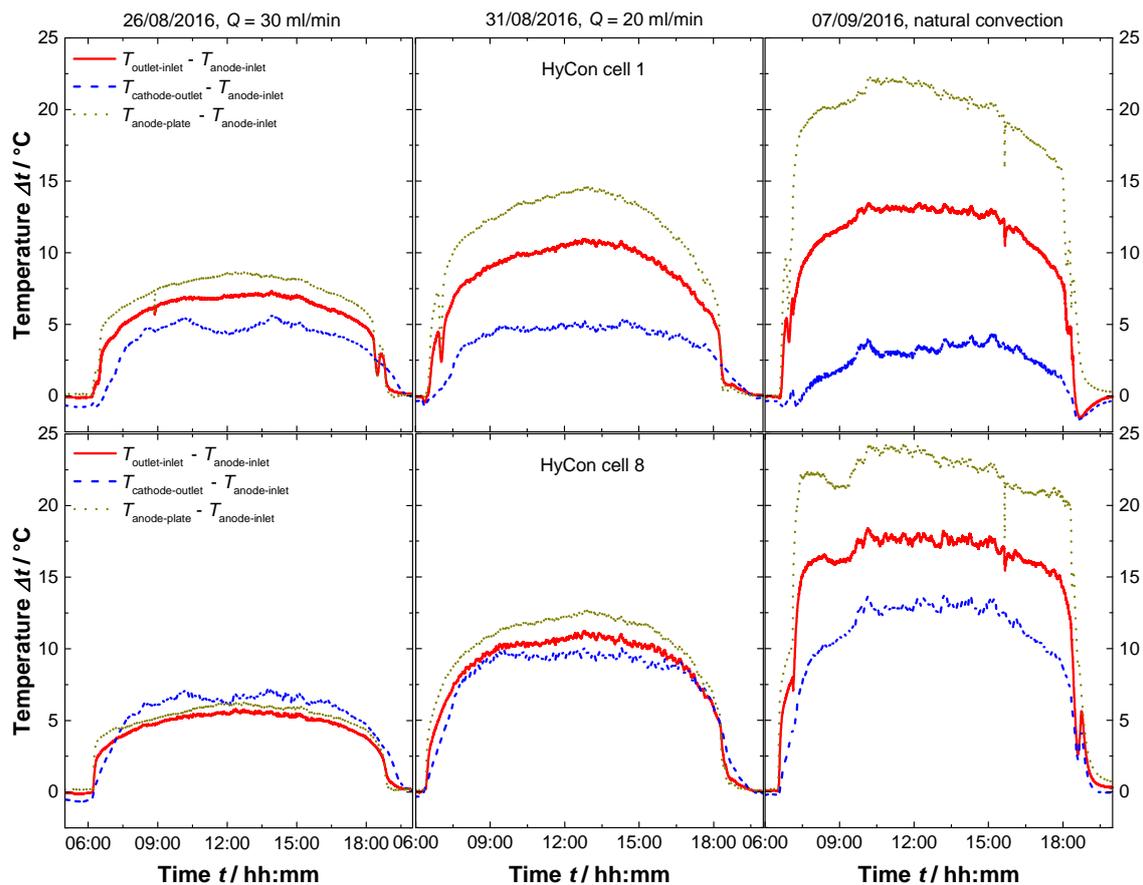


Abbildung 2.42: Temperaturverhalten der HyCon-Zellen

EINFLUSS DER NATÜRLICHEN KONVEKTION AUF DIE STROM-SPANNUNGSCHARAKTERISTIK DER HYCON-ZELLEN

Die in einem elektrischen Solarzellenmonomodul gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie bei einer Einstrahlungsstärke von 870 W/m^2 wurde auf Zellfläche der Elektrolysezelle umgerechnet und ist in Abbildung 2.43 dargestellt (gestrichelte Linie). Zusätzlich sind die im Labor gemessenen Polarisationskurven der Elektrolysezelle 1 bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Der Schnittpunkt zwischen der Solarzellen- und Elektrolysezellen Strom-Spannungskennlinien markiert den jeweiligen Arbeitspunkt, bei dem die HyCon-Zelle betrieben werden würde. Die realen Arbeitspunkte der HyCon-Zelle 1 sind als Quadrate in Abbildung 2.43 dargestellt. Die Farbe der Quadrate spiegelt die in der Anodenplatte gemessene Temperatur wieder. Zu Tagesbeginn steigt die Einstrahlungsstärke und damit auch die Stromdichte, sowie die Spannung. Etwa gegen die Mittagszeit wurde die Pumpe ausgeschaltet ($Q = 30 \text{ ml/min}$) und auf natürliche Konvektion umgestellt (vergleiche auch Abbildung 2.41). Dies führt zu einer Erhöhung der Temperatur von 42 auf über 70 °C . Durch die Erhöhung der Temperatur sinkt die Spannung in der Elektrolysezelle ab. Das im Modul ersichtliche temperaturabhängige Strom-Spannungsverhalten stimmt dabei sehr gut mit dem im Labor gemessenen temperaturabhängigen Polarisationskurven überein. Die Stromdichte wird aufgrund der Solarzellencharakteristik nur leicht erhöht. Der Betriebspunkt der Solarzelle befindet sich nicht nahe dem Punkt maximaler Leistung. Dies bedeutet, dass das volle Potential der HyCon-Zelle noch nicht erschöpft ist. Durch eine weitere Anpassung der Komposition der Solarzelle könnte die Kennlinie zu höheren Stromdichten hin verschoben werden.

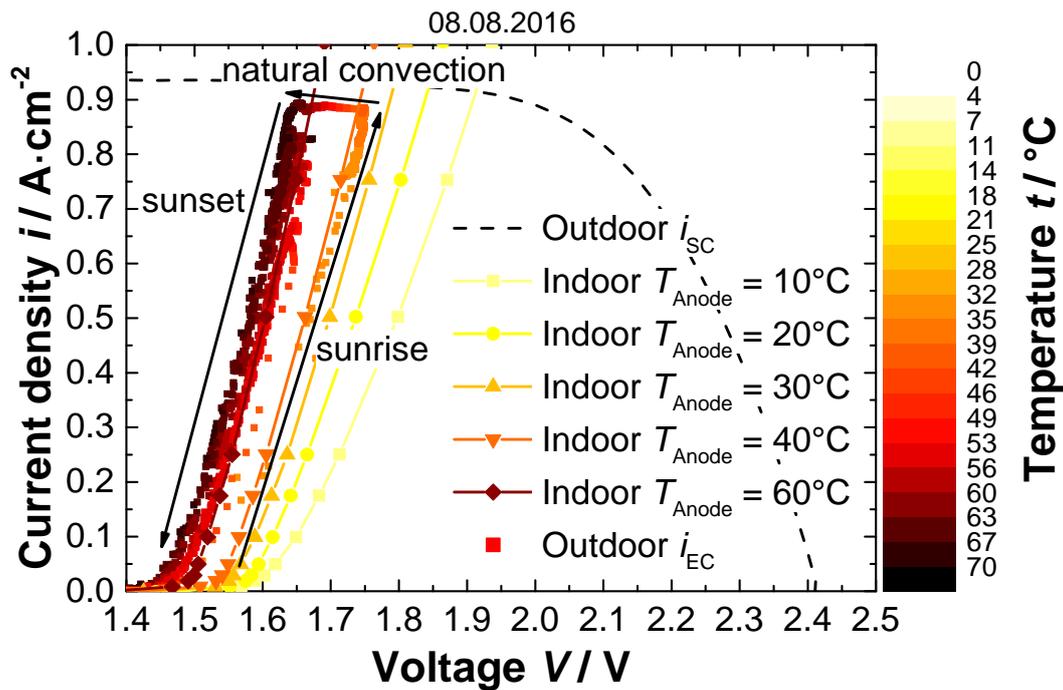


Abbildung 2.43: Polarisationskurven

TEMPERATURVERHALTEN DER HYCON-ZELLEN

Die Effizienz von der eingestrahlten Sonnenenergie gegenüber der in Wasserstoff gespeicherten Energie ist abhängig von dem umgesetzten Strom, der Faraday Effizienz der Elektrolysezelle und der eingestrahlten Leistung. Die Effizienz einer HyCon-Zelle nach dem Brennwert (HHV, englisch: higher heating value) wird berechnet durch

$$\varepsilon_{\text{solar to hydrogen}} = \varepsilon_F \frac{IV_{\text{th}}}{P_{\text{DNI}}}$$

wobei ε_F die Faradayeffizienz ist, I der umgesetzte Strom, V_{th} die thermoneutrale Spannung und P_{DNI} die eingestrahlte Leistung. Für die Faradayeffizienz wurde ein fixer Wert von 98.5% angenommen, der für Stromdichten über 0.8 A/cm² gilt (vergleiche Abbildung 2.33). Da die Effizienz für geringe Stromdichten auch geringer ist, spielt die zu hoch gewählte Faradayeffizienz eine untergeordnete Rolle für die maximale Effizienz. In Abbildung 2.44 ist der Tagesverlauf des Wirkungsgrades von Sonne zu Wasserstoff dargestellt. Der Wirkungsgrad steigt mit dem Aufgehen der Sonne stark bis er zwischen 9 und 10 Uhr ein erstes Maximum erreicht. Dieses liegt je nach Zelle zwischen 19,2 und 19,9%. Danach sinkt der Wirkungsgrad bis etwas 13 Uhr wieder ab und teilweise unter 19% ab und steigt danach bis zu einem zweiten Maximum zwischen 17 und 18 Uhr wieder an. Beim zweiten Maximum liegt der maximale HyCon-Zellwirkungsgrad bei ca. 20% und der Gesamtmodulwirkungsgrad bei 19.8%. Damit wurde eines der Projektziele, einen Wirkungsgrad von 20% zu erreichen, erfüllt. Die Maxima zu Tagesbeginn und Tagesende sind auf das solare Spektrum zurückzuführen. Das Spektrum ist für die eingesetzte Zweifachsolarzelle in diesem Zeitraum optimal. Über den gesamten Tagesverlauf gesehen, war die Effizienz des Gesamtmoduls für mehr als 6 h über 19%. Dies stellt auch einen neuen Rekord im Vergleich zu vorherigen am Fraunhofer ISE erzielten Ergebnissen dar [47, 57, 58].

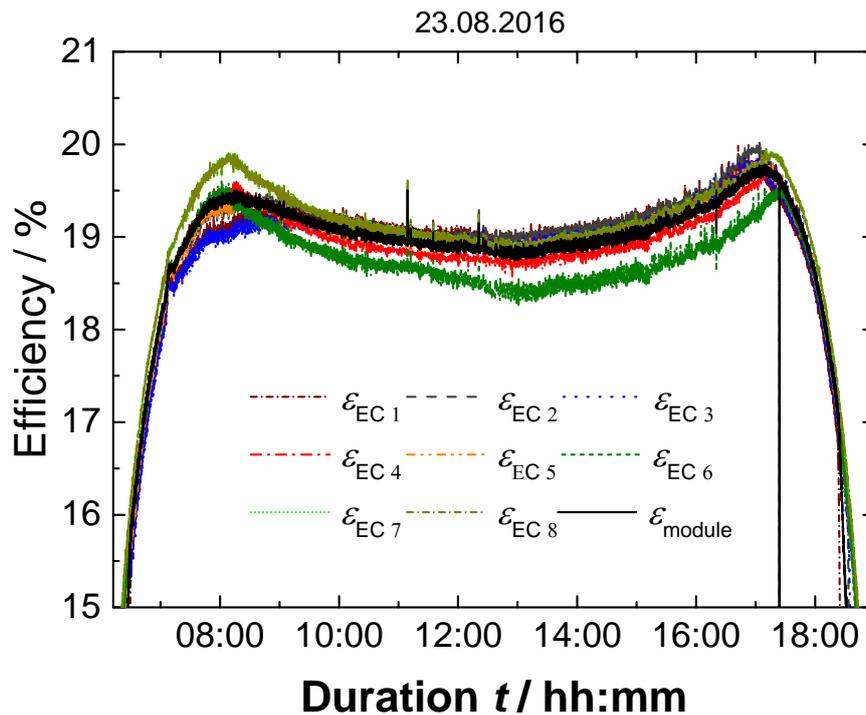


Abbildung 2.44: Wirkungsgrad des HyCon-Moduls

Wenn Tabelle 3 aus [59] herangezogen wird, haben Licht et al. bisher die höchste Effizienz von 22,4 % mit einer 2-fach Solarzelle erzielt [27]. Die zweithöchste Effizienz von bisher 19,7% wurde von Khaselev et al. [60] erzielt. Es gilt jedoch zu beachten, dass diese Ergebnisse bei Stromdichten $< 15 \text{ mA/cm}^2$ erreicht wurden und eine Faradayeffizienz von 100% angenommen wurde. In heutigen Elektrolysesystemen sind Stromdichten $> 1 \text{ A/cm}^2$ üblich. Die Messungen in AP 5.3 haben gezeigt, dass die Faradayeffizienz für Membranen aus Nafion 115 schon bei Stromdichten von 100 mA/cm^2 unter 95 % absinkt. Wenn dies beachtet wird, ist dieses Ergebnis einzigartig.

2.1.2 Fraunhofer ICT

AP 4 Material- und Komponentenentwicklung: Elektrolysezelle

AP 4.2 Katalysatorentwicklung und –synthese

AP 4.2.1 Kathodenkatalysatoren

Die Wasserstoffentwicklung an Pt Katalysatoren ist sehr gut bekannt und zeigt sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten. Sie ist damit nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wasserelektrolyse und folglich auch nicht der Hauptfokus dieser Arbeit. Daher wurden in diesem AP lediglich verschiedene kommerzielle Pt Katalysatoren genutzt und mittels rotierender Scheibenelektrode (RDE, englisch: rotating disk electrode) in einem einfachen elektrochemischen Drei-Elektrodenaufbau verglichen, um ein geeignetes Material für die Herstellung der Elektrolysezelle zu finden. Abbildung 2.45 zeigt den Vergleich von verschiedenen Pt/Kohlenstoff Katalysatoren während Messungen der Wasserstoffentstehungsreaktion (HER, englisch: hydrogen evolution reaction,) an der rotierenden Scheibenelektrode. Aufgetragen ist der maximale Strom bei Zyklovoltametrischen (CV, englisch: cyclic voltammetry) Messungen zwischen 0,2 V und -0,35 V gegen reversible Wasserstoffelektrode (RHE, englisch: reversible hydrogen electrode) in 0,1 M HClO₄ bei 10 mVs⁻¹. Der Pt/C-Black Katalysator von Johnson-Matthey zeigt dabei das stabilste Verhalten. Die Aktivität lässt sich zum Teil durch die sehr homogene Katalysatorschicht erklären. Die beiden anderen Materialien zeigen eine sehr inhomogene Verteilung des Materials, vor allem der Pt/CNT Katalysator, welcher sich sehr schlecht in einer Alkohol/Wasser Tinte mit Binder dispergieren lässt. Bei allen Katalysatoren ist eine Erhöhung der Ströme bei steigender Temperatur wie erwartet zu beobachten. Allerdings verläuft bei erhöhter Temperatur auch die Degradation der Katalysatorschicht schneller.

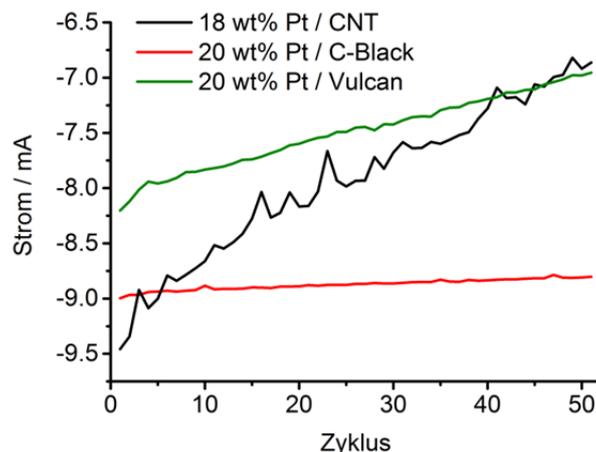


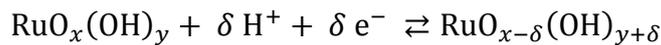
Abbildung 2.45: Vergleich der HER verschiedener Pt/Kohlenstoff Katalysatoren in 0,1 M HClO₄.

Aufgrund der Untersuchungen wurde 20 Gew.-% Pt/C-Black von Johnson-Matthey als Kathodenkatalysator für die Elektrolysezelle ausgewählt.

AP 4.2.2 Anodenkatalysatoren

Ausgehend vom Ansatz ein Ir-Ru Mischoxid zu verwenden sollte eine optimierte Zusammensetzung für den Sauerstoffentwicklungskatalysator gefunden werden. IrO₂ und

RuO₂ zählen dabei zu den aktivsten Materialien. Für die Synthese wurde die bekannte Adams Fusion Reaktion verwendet, bei der die Precursorchloride bei hohen Temperaturen mit NaNO₃ kalziniert werden und dadurch ein Mischoxid bilden. Der benötigte Hochtemperaturofen wurde aus Projektmitteln beschafft. Die Ausbildung eines Mischoxids wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, englisch: X-ray diffraction) nachgewiesen. Weiterhin wurde Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, englisch: X-ray photoelectron spectroscopy) durchgeführt, um die vollständige Bildung des Mischoxids nachzuweisen. Dabei stimmten alle Peaks mit den jeweiligen Literaturwerten für die Oxide überein, was zeigte, dass kein elementares Metall entstanden ist und dass die Chloride vollständig umgesetzt wurden. Dabei ist zu beachten, dass XPS eine sehr oberflächensensitive Messmethode ist und unter Umständen stark von dem gemessenen Punkt der Probe abhängen kann. Hier wurden mehrere Messungen durchgeführt, um dieses Problem zu umgehen. Für die Optimierung der Katalysatorzusammensetzung wurden verschiedene ternäre Mischoxide synthetisiert und mittels einer aus Projektmitteln beschafften rotierender Scheibenelektrode (RDE) deren Aktivität für die OER bestimmt. Um die verschiedenen Katalysatoren noch besser vergleichen zu können, wurde deren Oberfläche mit einem Verfahren bestimmt, welches von Ardizzone et al. [61] publiziert wurde. Dabei wird eine Oberflächenoxidierung des Oxidkatalysators gemäß folgender Reaktion angenommen:



Da es sich bei den hier verwendeten Katalysatoren um Mischoxide handelt, ist es wichtig zu erwähnen, dass diese Reaktion sowohl für RuO₂, [62] als auch für IrO₂ [63] gilt. Für die Auswertung wird der Katalysator einer Zyklovoltammetrischen Messung zwischen 0,4 V und 1,4 V (vs. RHE) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten ausgesetzt. Aus dem Integral der Kurve wird durch Division durch die Vorschubgeschwindigkeit eine Ladung erhalten. Das Inverse dieser Ladung wird gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen, was einen linearen Zusammenhang ergibt. Durch Extrapolation zum y-Achsenabschnitt (0 mV s⁻¹) wird die Gesamtladung erhalten, dessen Wert proportional zur Oberfläche ist. Abbildung 2.46 zeigt die erhaltenen Werte für die Oberfläche für verschiedene synthetisierte Katalysatoren, sowie für kommerzielles IrO₂, was in der gesamten Arbeit als Referenz verwendet wurde. Außerdem zeigt das Ergebnis der reinen Gold-Elektrode, dass diese keinen Einfluss auf die Ergebnisse hat, was wichtig ist, da der Katalysator nicht die gesamte Elektrode bedeckt. Alle Katalysatoren wurden bei Raumtemperatur, sowie bei 35 °C und 50 °C gemessen (in dieser Reihenfolge). Nach der jeweiligen Messung der Ladung wurde die OER Aktivität durch Zyklisieren zwischen 1,4 V und 1,7 V (vs. RHE) gemessen.

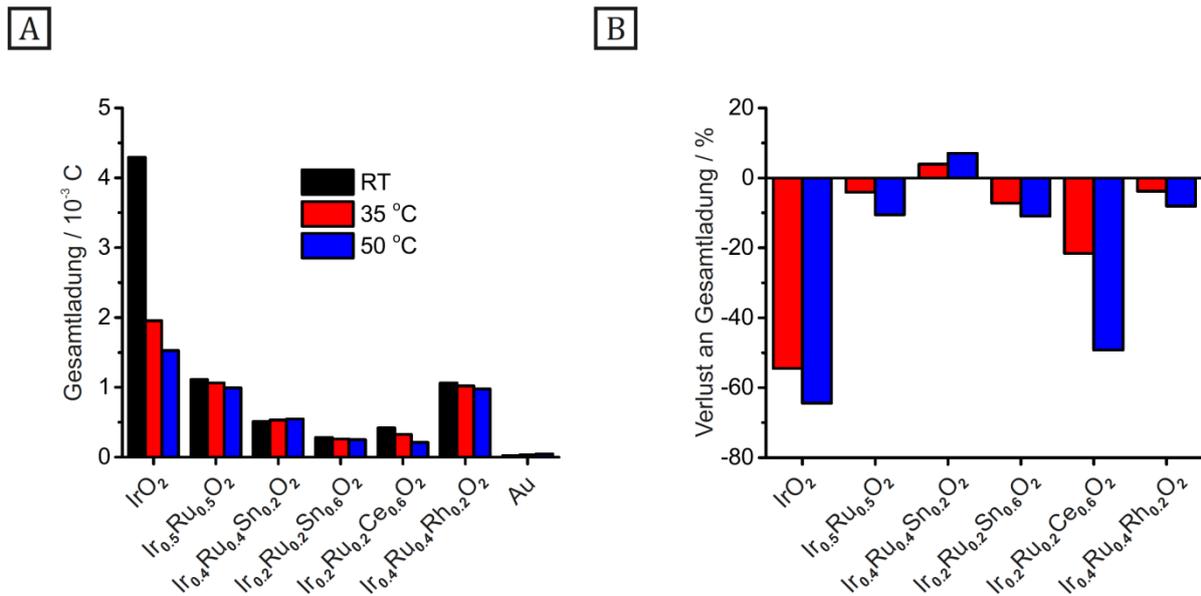


Abbildung 2.46: Gesamtladung verschiedener Katalysatoren während RDE Messungen (A). Änderung der Ladung in % nach Messungen zur OER Aktivität (B).

Da der kommerzielle Katalysator die größte Ladung zeigt, ist davon auszugehen, dass er die kleinsten Partikel vorweist. Allerdings zeigt der $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$ Katalysator eine Ladung, die nicht zu viel kleiner ist. Zudem scheint der Katalysator stabiler auf die Messungen zu reagieren, da nur sehr wenig Ladung (= Oberfläche) verloren geht, in Kontrast zum kommerziellen Katalysator, der mehr als 50 % nach den ersten Messungen verliert. Anhand der Polarisationskurven in Abbildung 2.47 (bei Raumtemperatur) kann man sehen, dass der kommerzielle Katalysator, sowie der Katalysator mit Zusammensetzung $\text{Ir}_{0,4}\text{Ru}_{0,4}\text{Rh}_{0,2}\text{O}_2$ die höchsten Ströme haben, gefolgt vom Katalysator mit der Zusammensetzung $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$. Die Aktivitäten aller anderen Katalysatoren sind deutlich geringer. Bezogen auf die Ladung zeigt ebenfalls der $\text{Ir}_{0,4}\text{Ru}_{0,4}\text{Rh}_{0,2}\text{O}_2$ Katalysator den höchsten Strom, gefolgt vom $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$. Der $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$ Katalysator zeigt außerdem einen stabileren Verlauf über 50 Zyklen als der $\text{Ir}_{0,4}\text{Ru}_{0,4}\text{Rh}_{0,2}\text{O}_2$ Katalysator und wurde deshalb für die weitere Entwicklung ausgewählt. Es muss beachtet werden, dass diese Ergebnisse nur für die relativ einfachen RDE Messungen gelten und nicht unbedingt eins zu eins auf das Verhalten in Einzelzelltests übertragen werden können. Zum einen ist das Gesamtsystem in der Einzelzelle deutlich komplexer, mit anderem Elektrolyt (Wasser statt Säure) und einer zusätzlichen Membran sowie porösen Transportschichten. Außerdem können der Binderanteil und dessen Verteilung anders sein. Anhand des sehr viel größeren Aufwands der Einzelzellmessungen (Zeit und Material) wurde die Auswahl anhand der oben dargestellten Ergebnisse vorgenommen.

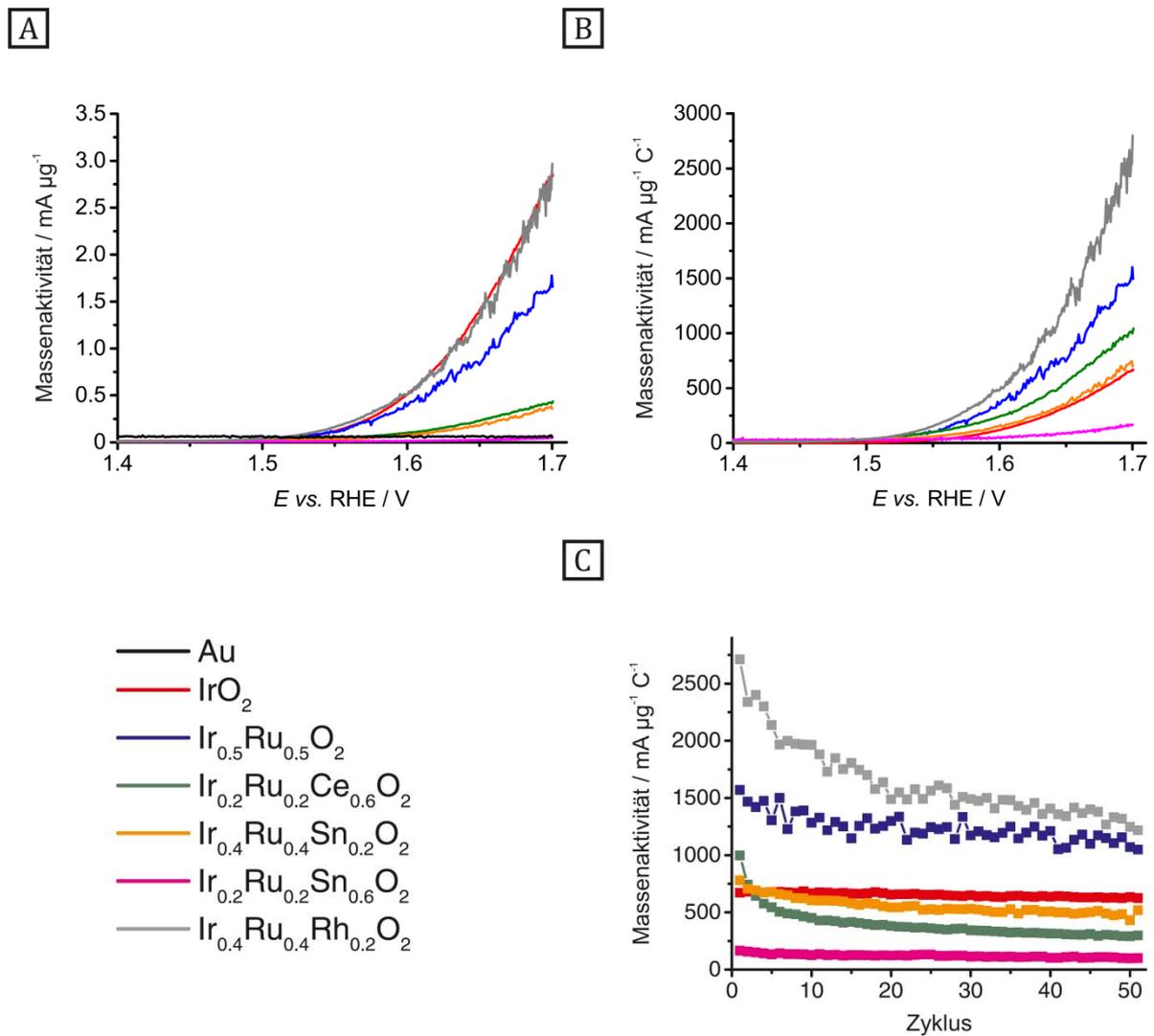


Abbildung 2.47: Aktivität verschiedener Katalysatoren bei Raumtemperatur: Erster Zyklus (10 mV s^{-1}) (A), Erster Scan auf die Ladung normalisiert (B), Strom bei 1,7 V vs. Zyklus.

Für eine gute Aktivität sind die Partikelgrößen (und damit deren Oberfläche) von entscheidender Bedeutung. Diese wurde für das ausgewählte Ir_{0,5}Ru_{0,5}O₂ mittels Lichtbeugung beziehungsweise BET-Absorption bestimmt. Abbildung 2.48 zeigt die Partikelgrößenverteilung nach 2 minütiger Ultraschallbehandlung. Die Partikel sind dabei sehr groß, mit einem $d(0,5)$ Wert von $14,8 \mu\text{m}$. Wahrscheinlich ist dies auf Agglomeration zurückzuführen und zeigt, dass der Katalysator besser dispergiert werden muss, z.B. durch Einsatz eines Trägers und längere Ultraschallbehandlung vor Herstellung der Membran-Elektrodeneinheiten (MEAs). Die BET Analyse hingegen zeigt eine sehr große Oberfläche von $104 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

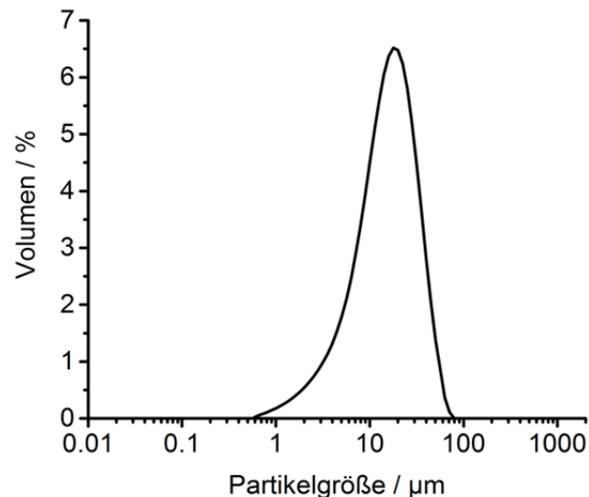


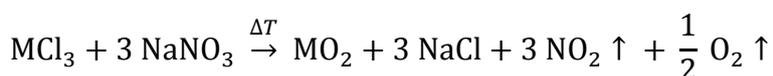
Abbildung 2.48: Partikelgrößenverteilung von Ir_{0,5}Ru_{0,5}O₂.

AP 4.2.3 Anodenkatalysatorträgermaterialauswahl

Aufgrund der hohen Potentiale und der korrosiven Atmosphäre an der Sauerstoffentwicklungselektrode sind kohlenstoffhaltige Trägermaterialien dort eher ungeeignet. Durch die Erfahrung der sehr schlechten Dispergierbarkeit der Kohlenstoffnanotubes (CNTs) wurden diese als Träger ausgeschlossen. Stattdessen wurden WC (von H.C. Starck) und daraus hergestelltes WO₃ verwendet. Der Nachweis der vollständigen Oxidation erfolgte über XRD. Eine wichtige Eigenschaft des Trägers ist dessen elektronische Leitfähigkeit und aufgrund sehr weit voneinander abweichender Literaturwerte wurde beschlossen die Leitfähigkeit der eingesetzten Materialien am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. untersuchen zu lassen. Für den WO₃ Träger ergab sich ein Wert von $2,9 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$, was deutlich unter einigen anderen Werten aus der Literatur liegt (ca. $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ [64, 64, 65]). Für WC dagegen wurde eine Leitfähigkeit von 62 Scm^{-1} gemessen. Auch dies liegt deutlich unter manchen Werten, die in der Literatur berichtet werden (etwas 10^5 Scm^{-1} [66, 67]). Dabei ist der erhaltene Wert sehr stark von der jeweiligen Präparationsmethode abhängig und eine kleine Partikelgröße und entsprechend große Ohmsche Verluste durch die Korngrenzen sind wahrscheinlich der Grund für die hier gemessenen Werte. Weiterhin wurden zwei nichtoxidische Trägermaterialien getestet, im Folgenden als Träger A und Träger B bezeichnet. Dabei bestehen beide Träger aus dem selben Grundmaterial, wobei Träger B modifiziert ist, um dessen elektronische Leitfähigkeit zu erhöhen.

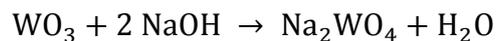
AP 4.2.4 Geträgerte Anodenkatalysatoren

Die erste Aufgabe in diesem AP bestand darin, eine geeignete Methode zu finden, geträgerte Ir_{0,5}Ru_{0,5}O₂ Katalysatoren herzustellen. Als erste offensichtliche Vorgehensweise wurde WC oder WO₃ Träger zusammen mit den Metallchlorid-precursoren kalzinieren. Dabei wurde gefunden, dass das WO₃ wahrscheinlich Komplexe mit dem freiwerdenden NO₂ oder dem Cl⁻ bildet, welche beim abschließenden Reinigen ausgewaschen werden. Dies ist für viele Übergangsmetalle bekannt [68–70]. Das Kalzinieren läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab, wobei M für das Metall steht:



Der Verlust an Träger wurde ebenfalls mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie nachgewiesen, wo ein Anteil von nur 2 Gew.-% W an einer Probe mit ursprünglich 90 Gew.-% WC erhalten wurde.

Um dies zu vermeiden wurde die Katalysatorsynthese angepasst, um die Verwendung von NaNO_3 zu vermeiden. Dazu wurden die Metallchloride zunächst in NaOH hydrolysiert und anschließend bei hoher Temperatur kalziniert. Für WC zeigte sich dabei, dass die Temperaturen, die für die Ausbildung eines Mischoxids nötig sind (etwa $400\text{ }^\circ\text{C}$) bereits so hoch sind, dass das WC komplett zu WO_3 oxidiert. Im Falle des WO_3 muss der Träger nach dem Ansäuern der Lösung (welches nach dem Hydrolysieren geschieht) erfolgen. Ansonsten wird WO_3 zu wasserlöslichem Na_2WO_4 oxidiert, entsprechend der folgenden Reaktion:



Wenn das WO_3 nach dem Ansäuern beigegeben wird und anschließend kalziniert wird, wurde mittels XPS ein deutlicher Verlust an Ru-Komponente gefunden. Außerdem zeigten Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Aufnahmen, dass sowohl der Träger, als auch der Katalysator große Agglomerate bilden, und keine gute Anbindung zustande kommt, wie in Abbildung 2.49 zu sehen ist.

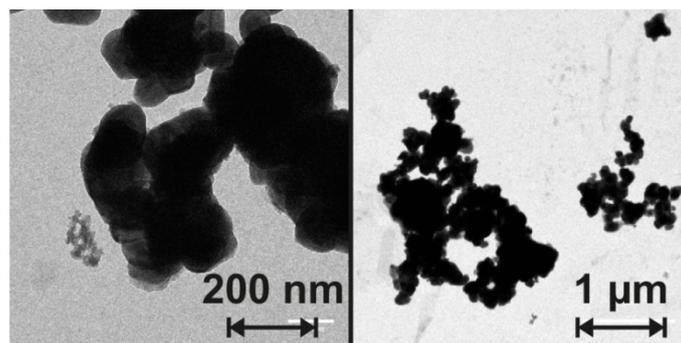


Abbildung 2.49: TEM Aufnahmen von 10 Gew.-% (nominell) $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2/\text{WO}_3$ nach Hydrolysemethode und WO_3 Beigabe nach Ansäuern. Linkes Bild nach [71] Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Abgebildet mit ausdrücklicher Genehmigung.

Weiterhin wurde überprüft ob die in situ Synthese von WO_3 ausgehend von Ammoniumparatungstat (APT) zur erwünschten Anbindung und Dispersion führen würde. Allerdings wurde auch bei dieser Methode ein stärkerer Verlust des Ru (im Vergleich zu Ir) beobachtet. Es kam außerdem zu keiner bis geringer Anbindung des Katalysators an den Träger. Dieser bildete zusätzlich ausgeprägte Nadelstrukturen (Abbildung 2.50), was zu einer mechanischen Beschädigung der Membran führen kann. Aus diesen Gründen wurde die Methode verworfen.

Im nächsten Versuch wurde der fertige $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$ Katalysator direkt mit Trägermaterial vermischt. Anschließend wurde die Mischung bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Nach Überprüfung der Zusammensetzung mittels XPS wurde festgestellt, dass das Tempern unter Schutzgas bevorzugt ist, da an Luft erneut Ru bevorzugt oxidiert und ausgetragen wurde.

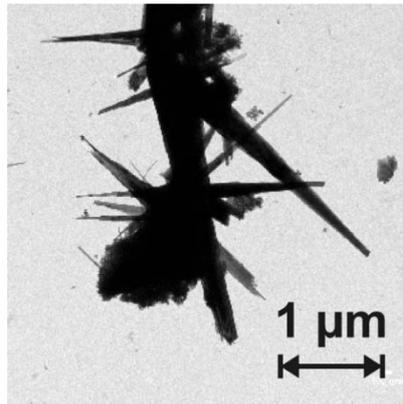


Abbildung 2.50: TEM Aufnahme von 10 Gew.-% (nominell) $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2/\text{WO}_3$ nach APT Methode. Bild nach [71] Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Abgebildet mit ausdrücklicher Genehmigung.

TEM Aufnahmen in Abbildung 2.51 zeigen, dass der Katalysator kleine Partikel aufweist und gut an den Träger angebunden ist.

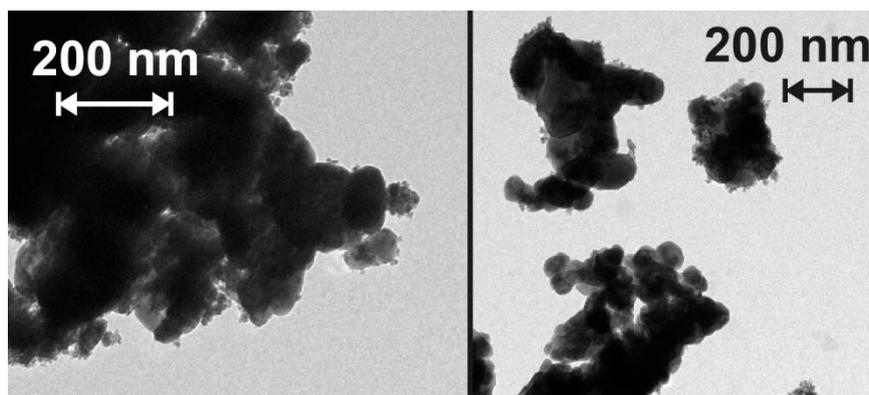


Abbildung 2.51: TEM Aufnahmen von 10 Gew.-% $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2/\text{WO}_3$ (mechanisch gemischt und in Luft getempert).

Die Homogenität wurde zusätzlich erhöht, indem der Träger und der Katalysator gemeinsam in 2-Propanol dispergiert und einer Ultraschallbehandlung ausgesetzt wurden. Dies führt nicht nur zu einer guten Durchmischung der Komponenten, sondern hilft auch dabei Agglomerate aufzubrechen. Anhand der gewonnenen Ergebnisse wurde beschlossen die geträgerten Katalysatoren durch Mischen und Tempern wie oben beschrieben herzustellen. Die elektrochemische Aktivität der geträgerten Katalysatoren wurde mit den ungeträgerten Katalysatoren anhand von RDE Messungen verglichen. Dabei wurde der Katalysator in 1:1 H_2O :Ethanol im Ultraschallbad dispergiert, auf eine Gold-RDE aufgebracht und unter Rotation getrocknet. Anschließend wurde Nafion als Binder aufgebracht. Messungen wurden in 0,5 M H_2SO_4 durchgeführt, wobei diese mit Ar gespült wurde um O_2 aus der Lösung zu entfernen. Die Sauerstoffentwicklungsaktivität wurde ermittelt, indem der Katalysator zwischen 1,3 V und 1,7 V (vs. RHE) zyklisiert wurde. Um einen Einfluss der Katalysatorsynthese auszuschließen wurden alle geträgerten Katalysatoren aus derselben Charge, wie der getestete ungeträgerte Katalysator hergestellt. In Abbildung 2.52 ist der Vergleich zwischen ungeträgertem und 50 Gew. % $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2/\text{WO}_3$ gezeigt. Dabei ist der Strom auf die jeweilige Masse aktiver Komponente bezogen.

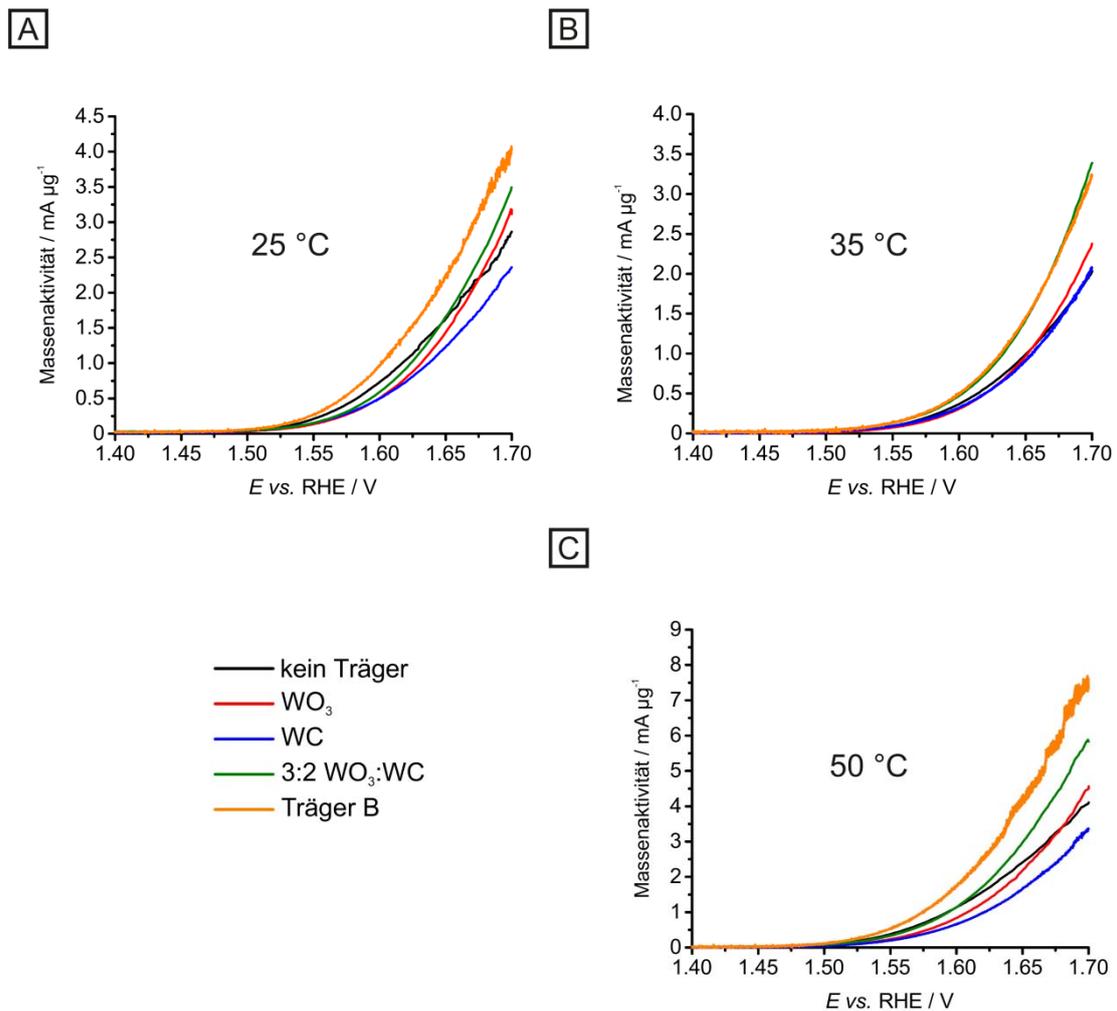


Abbildung 2.52: RDE Messungen des ungeträgerten $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$ Katalysators in Vergleich zum geträgerten Katalysator mit verschiedenen Trägermaterialien.

Die Messungen wurden dabei in der Reihenfolge 25 °C, 50 °C, 35 °C durchgeführt. Dies erklärt auch, warum die Aktivität bei 35 °C nicht größer als bei 25 °C war, was zu erwarten gewesen wäre. Während den Messungen, vor allem bei hohen Temperaturen, kommt es nämlich zur Degradation des Katalysators, was sich einerseits durch Partikelagglomeration und andererseits durch teilweise Ablösung des Katalysators von der Elektrode ausdrücken kann. Durch beide Mechanismen wird elektrochemisch aktive Fläche eingebüßt und es kommt zu einer Verringerung des Stroms.

Bis auf den WC Träger zeigen alle geträgerten Katalysatoren eine höhere Massenaktivität bei 1,7 V als der ungeträgerte Katalysator. Die größte Verbesserung bei allen Temperaturen zeigt der Katalysator auf Träger B. Die Ursache für die Verbesserung ist nicht eindeutig klar. Es könnte sich um eine Erhöhung der aktiven Oberfläche durch eine feine Dispersion des Katalysators auf dem Träger handeln, also kleinere Partikel durch weniger Agglomeration. Die Ladung nach Ardizzone (siehe oben, Seite 9) zeigt zwar leicht höhere Werte für den Träger B geträgerten Katalysator, aber erstens ist es nur ein sehr leichter Anstieg und zweitens entspricht die ermittelte Ladung keinem Trend in Beziehung zur Aktivität. Dabei muss beachtet werden, dass die ermittelte Ladung nicht unbedingt der aktiven Oberfläche entsprechen muss. Diese direkt für Oxidkatalysatoren zu bestimmen ist allerdings nicht ohne weiteres möglich. Die elektronische Leitfähigkeit des Trägers muss natürlich auch mit einbezogen werden.

AP 4.3 MEA-Herstellung

Um aussagekräftige Langzeit- und Degradationsmessungen durchführen zu können, ist es unerlässlich Membran-Elektrodeneinheiten herzustellen. Dabei wird unterschieden zwischen Methoden, welche die Katalysatorschicht (Katalysator, eventueller Träger und Binder) direkt auf die Membrane aufbringen, und solche, welche die poröse Transportschicht beschichten. Da die katalysatorbeschichteten Membranen typischerweise eine höhere Leistung haben als Transportschichtelektroden (PTE, porous transport electrode) wurde zunächst dieser Weg gewählt. Am Fraunhofer ICT besteht eine große Erfahrung mit dem Heißsprühverfahren zur Herstellung von MEAs. Dies ist schematisch in Abbildung 2.53 dargestellt. Dabei wird das zu beschichtende Substrat unter einer Maske eingespannt und erhitzt, während eine Tinte bestehend aus Katalysator (und Träger) sowie Binder in einem Alkohol:Wasser Gemisch mit einer kommerziellen Airbrush-Sprühpistole aufgetragen wird. Argon wird dabei als Trägergas verwendet um Verunreinigungen zu vermeiden.

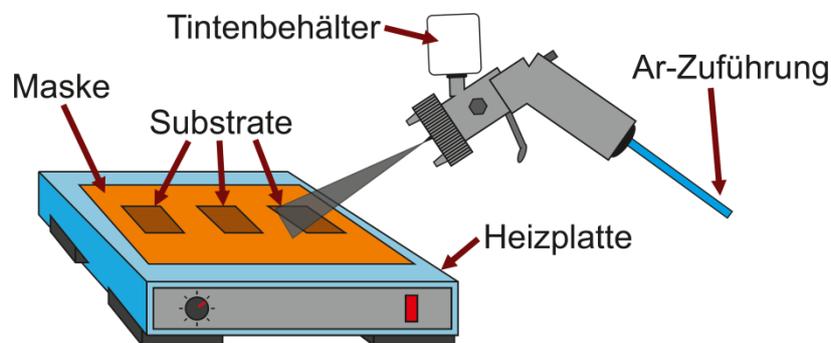


Abbildung 2.53: Schematische Darstellung des Heißsprühverfahrens zur Herstellung von MEAs.

In einem ersten Schritt wurden erste Membranproben vom ICVT einem Test-Sprühverfahren unterzogen, bei dem eine Tinte ohne Katalysator eingesetzt wurde, um die Auswirkungen per Rasterelektronenmikroskop (REM) zu untersuchen. Wie in Abbildung 2.54 zu sehen ist, zeigte eine mit Polyetheretherketon (PEEK) gewebeverstärkte Blendmembran (Probenbezeichnung 151, Dicke 90 μm) bereits vor dem Sprühen einige Risse an den Knotenpunkten des Gewebes, welche sich nach dem Sprühen deutlich vergrößerten. Diese Risse können maßgeblich zur Zelldegradation beitragen, wenn durch sie hindurch Gas zwischen den beiden Elektroden ausgetauscht werden kann, was zur Rekombination von H_2 und O_2 führt und damit große Mengen Wärme freigesetzt werden, die die Membran weiter schädigen. Zusätzlich besteht durch die herausstehenden Fasern ein Problem der Kontaktierung des Katalysators mit der eigentlichen protonenleitenden Membran, was zu einer Verringerung der Katalysatornutzung führt.

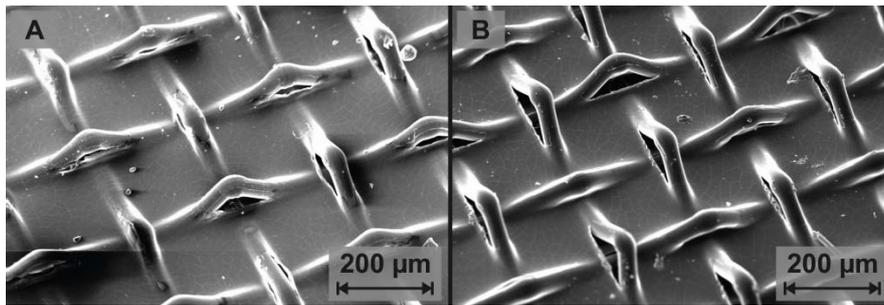


Abbildung 2.54: REM Aufnahmen der Membran 151 vor (A) und nach (B) Heißsprüh-verfahren.

Eine Modifizierung der Membran (Probenbezeichnung 169, Dicke 50 µm) mit flacheren sulfonierten PEEK-Fasern zeigte ebenfalls bereits vor dem Sprühen deutliche Risse an den Knotenpunkten, wie in Abbildung 2.55 zu sehen ist.

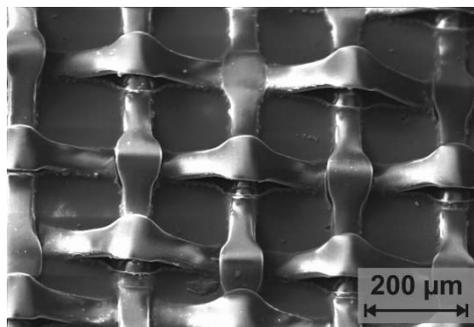


Abbildung 2.55: REM Aufnahme der Membran 169 wie erhalten.

Das ICVT ist schließlich dazu übergegangen Membranen ohne Gewebeverstärkung herzustellen. Wie in Abbildung 2.56 (Probenbezeichnung 150, Dicke 70 µm) zu sehen ist, besteht damit kein Problem beim Sprühen.

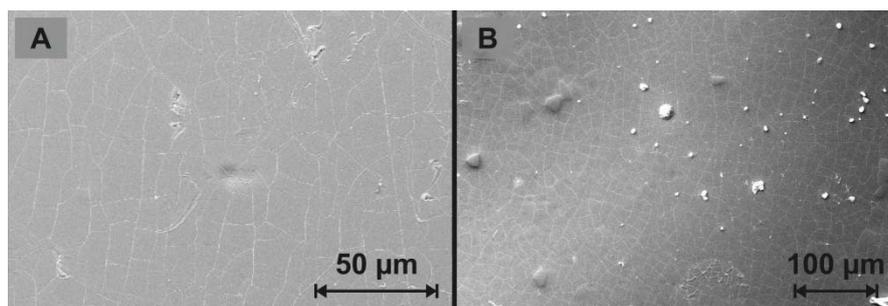


Abbildung 2.56: REM Aufnahmen der Membran 150 vor (A) und nach (B) dem Heißsprühverfahren.

Wie später vom ICVT bekannt gegeben wurden in der weiteren Entwicklung nur noch solche Membranen entwickelt, welche nicht austrocknen durften. Damit kam es nicht in Frage die Katalysatorschicht auf die Membran aufzubringen, da diese während der Besprühung hoch erhitzt werden muss. Im weiteren Verlauf des Vorhabens wurde daher am Fraunhofer ICT daran gearbeitet die Katalysatorschicht auf die PTLs aufzubringen und diese entsprechend optimal dafür zu modifizieren. Dies ist näher im nächsten Abschnitt beschrieben.

AP 4.4 Stromverteiler

Der Stromverteiler oder poröse Transportschicht dient zum einen dem elektronischen Kontakt zwischen Bipolarplatte und Katalysator. Zum anderen muss er den Massentransport von flüssigem H_2O zur Katalysatorschicht sowie den Abtransport von gebildetem Gas gewährleisten. Neben dem Material der PTL ist deren Porosität von entscheidender Bedeutung. Allerdings hängen die wichtigen Eigenschaften der Leitfähigkeit und des Massentransports entgegengesetzt von der Porosität ab, was bedeutet, dass ein optimaler Kompromiss gefunden werden muss.

Auf der Kathodenseite (H_2 -Entwicklung) wird dabei typischerweise ein Kohlenstoffvlies verwendet, welches eine sehr hohe elektronische Leitfähigkeit und gute Massentransporteigenschaften aufweist. Obwohl zu Beginn des Vorhabens einige Versuche mit der Herstellung eigener PTEs durchgeführt wurden, unter anderem mit verschiedenen Kohlenstoffvliesen, sowie Ni-Schäumen blieben einige Probleme wie eine Katalysatorablösung während der Messung offen. Aus dem zusätzlichen Grund, dass wie bereits erwähnt die Kathodenseite nicht der Hauptfokus dieser Arbeit war wurde beschlossen in späteren Versuchen nur noch kommerzielle Kathoden PTEs auf Kohlenstoffbasis mit Pt/C Katalysator einzusetzen. Dies hatte den zusätzlichen Vorteil, dass verschiedene Anoden PTEs besser verglichen werden konnten, da es auf der Kathodenseite zu keiner zusätzlichen Variation der Parameter kam.

Auf der Anodenseite (O_2 -Entwicklung) kann wegen der herrschenden Sauerstoffatmosphäre und den hohen Potentialen kein Kohlenstoff eingesetzt werden, da dieser korrodieren würde. In den meisten Fällen wird daher eine PTL aus Titan verwendet, typischerweise als Vlies oder Sinter [72–74]. In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ISE wurden mehrere Ti-Vliese am Fraunhofer ICT untersucht und zur Herstellung von PTEs und MEAs verwendet. Für den finalen Demonstrator hatte man sich am Fraunhofer ISE für ein Ti-Hybridvlies aus einem mikroporösen Vlies sowie einem Streckmetall entschieden. Dabei ist der mikroporöse Teil mit der Katalysatorschicht in Kontakt und gewährleistet einen guten Kontakt zur Membran. Auf der anderen Seite dient das Streckmetall zur mechanischen Stabilisierung und als Ableiter zur Bipolarplatte. Am Fraunhofer ICT wurde auch diese PTL untersucht. Für weitere Untersuchungen, die im Abschnitt AP 5 (Degradations- und Langzeitmessungen) näher beschrieben sind, wurde eine PTL aus reinem Gold mit Katalysator beschichtet und untersucht. Diese bestand aus einem Goldnetz, welches mehrfach so übereinander gelegt und gepresst wurde, dass eine PTL mit etwa 200 μm Dicke entstand.

Ni-Schaum Stromverteiler

Am Fraunhofer ICT wurden außerdem poröse Nickelschäume als alternatives PTL Material untersucht. Im Laufe des Vorhabens wurden Proben mit verschiedener Porosität hergestellt. Dabei wurden zwei oder drei Lagen poröser Ni-Schaum (110 pores per inch ppi, je ca. 1,2 mm Dicke) zusammen auf eine Gesamtdicke von ca. 200 μm beziehungsweise 300 μm gepresst. Die resultierende Porosität wurde durch Bestimmung der äußeren Abmessungen und des Gewichts im Vergleich zum berechneten Gewicht eines Vollkörpers der gleichen Abmessungen erhalten. Dabei ergab sich eine Porosität von nur 50 % für beide PTL Sorten. Für eine größere Porosität wurde eine einzelne Lage 110 ppi Ni-Schaum zunächst beidseitig geschliffen. Damit sollte nicht nur die Oberfläche geglättet werden um den mechanischen Stress beim Zellbau zu verringern, sondern auch die Kontaktfläche zur Membran erhöht werden. Anschließend wurden auch diese PTLs auf ca. 250 μm gepresst. Mittels der gleichen Abschätzung der Porosität wie oben beschrieben, wurden hiermit etwa 80 % erhalten. Die Porosität des Ausgangsmaterials war dabei 96 %. Am Fraunhofer ISE wurde mittels

Röntgentomographie eine Aufnahme der 3D-Struktur erstellt. Die Bilddaten wurden dann am IMTEK analysiert, um beispielsweise die Porosität des zweilagigen und des geschliffenen Ni-Schaums zu bestimmen. Es ergaben sich Abweichungen von 14 % beziehungsweise 5 % zu den am Fraunhofer ICT gemessenen Werten. Zusätzlich wurden aus den Tomographien die Porengrößenverteilungen der beiden PTLs bestimmt, was in Abbildung 2.57 zu sehen ist.

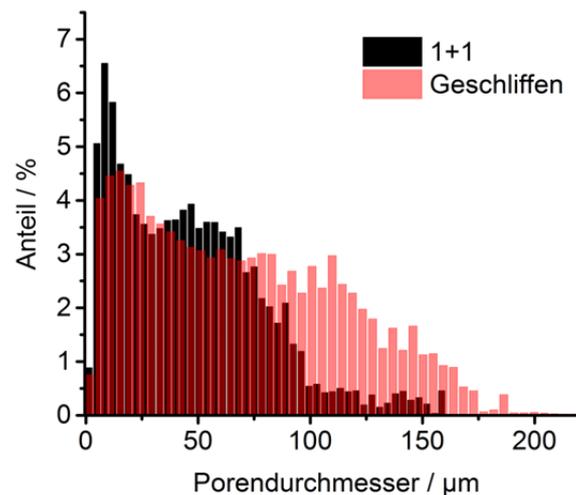


Abbildung 2.57: Porendurchmesserverteilung des geschliffenen und des zweilagigen Ni-Schaums bestimmt durch Röntgentomographie.

Der größere Anteil an großen Poren für die geschliffene Probe ist gut zu sehen. In Abbildung 2.57 sind die Anteile auf das Gesamtporenvolumen normiert. In den Rohdaten zeigt sich außerdem, dass die geschliffene Proben eine Gesamtporenanzahl hat, die zwei Größenordnungen höher ist, als für den zweilagigen Schaum.

Die Kontaktfläche wurde für die geschliffenen Schäume optisch anhand von mehreren Mikroskopbildern für jede Probe erhalten und betrug im Mittel 13 %. Dabei gab es Abweichungen von bis zu 13 % abs. innerhalb einer Probe mit einem Durchschnitt von 7,5 % abs. zwischen höchstem und niedrigstem Wert. Die Gesamtdurchschnittsabweichung einer Probe zum jeweiligen Durchschnittswert dieser Probe betrug aber nur 1,9 %. Die große Inhomogenität kam durch die manuelle Schleifprozedur zustande und könnte prinzipiell durch Automation verringert werden. In Abbildung 2.58 ist eine mikroskopische Aufnahme eines geschliffenen und gepressten Ni-Schaums gezeigt, bei der die geschliffenen Flächen deutlich als helle Bereiche zu sehen sind.

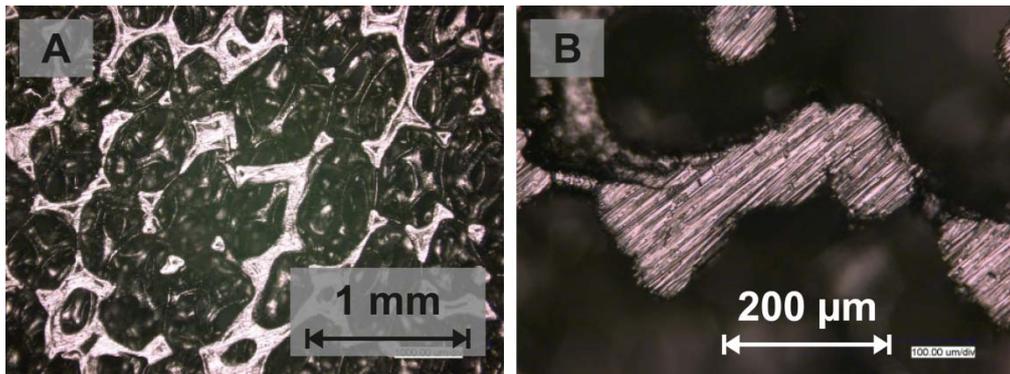


Abbildung 2.58: Mikroskopbilder eines geschliffenen Ni-Schaums. (A) Aufnahme welche zur Bestimmung der Kontaktfläche verwendet wurde. (B) Nahaufnahme eines geschliffenen Stegs.

Um die Eigenschaften der Ni-Schaum PTEs besser zu verstehen und im Versuch deren Leistung zu optimieren wurden sie vor der Beschichtung mit Katalysator mit einer ca. 70 nm dicken Goldschicht beidseitig besputtert. Dies sollte die Ausbildung einer Ni-Oxidschicht verhindern, damit die Kontaktwiderstände zwischen der PTL und der Katalysatorschicht sowie der Bipolarplatte verringern und folglich die Stromdichte erhöhen. In einem späteren Versuch wurde außerdem angestrebt die komplette Ni-Oberfläche (auch diese in den Poren) mit Gold zu beschichten. Da dies mit Sputtern nicht möglich war, wurde eine kleine Durchflusszelle konstruiert, welche schematisch in Abbildung 2.59 gezeigt ist.

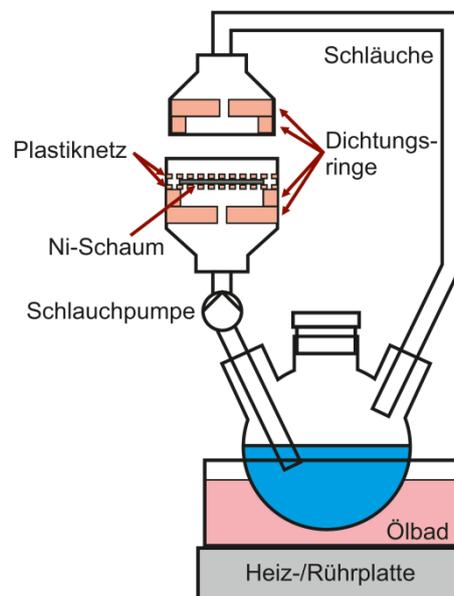


Abbildung 2.59: Schematische Darstellung der Durchflusszelle zur Goldabscheidung.

Um eine gute Abscheidung zu gewährleisten wurde der Ni-Schaum vorher elektrochemisch gereinigt/aktiviert. Dabei wurde die Probe in einem Pt/Rh-Netz eingespannt und in 1 M HClO_4 kathodisch polarisiert, so dass es zu einer guten H_2 -Gasbildung für mindestens 40 s kam (ca. 30 mAcm^{-2}). Dies sorgt nicht nur für eine Reinigung, sondern hilft auch, die Oberfläche zu reduzieren. In der Durchflusszelle wurde der Schaum dann mit ca. 70°C heißer kommerzieller Goldplating Lösung von beiden Seiten durchspült um eine gleichmäßige Abscheidung zu erreichen. Die Lösung bestand aus $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ($3,7 \text{ gL}^{-1}$ Goldgehalt) sowie

NH_4OH als Reduktionsmittel. Abbildung 2.60 zeigt, dass die erhaltene Goldschicht sehr homogen ist und auch die Oberfläche innerhalb der Poren bedeckt (siehe Abbildung 2.60 B).

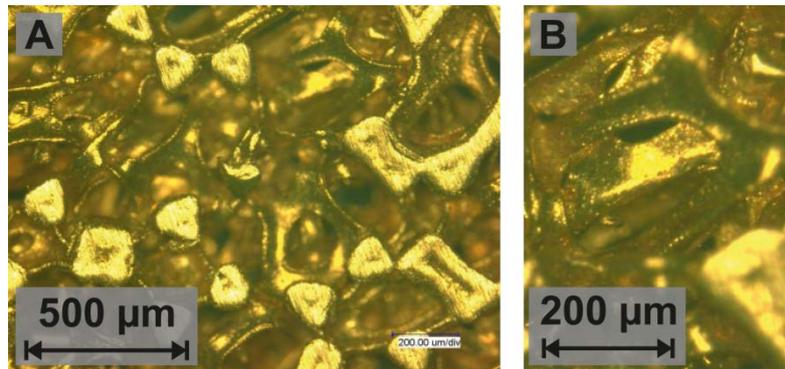


Abbildung 2.60: Mikroskopbilder eines geschliffenen Ni-Schaums, anschließend in Durchflusszelle mit Gold beschichtet.

Katalysatorabscheidung auf porösen Ni-Schäumen

Da für die PTE Herstellung der Katalysator auf die PTL aufgesprüht wurde, war es wichtig zu untersuchen, wie dessen genaue Verteilung aussah; vor allem wie tief dieser in die Poren eindringt und damit verbunden, wie viel Katalysator verloren geht. Aktive Stellen sind nämlich nur solche, die eine Dreiphasengrenze zwischen Katalysator, Wasser und Protonenleiter (Binder) vorweisen. Dabei muss der Katalysator auch mit der PTL in elektronischem Kontakt stehen, um die freiwerdenden Elektronen über den externen Stromkreislauf an die Kathode zu leiten. Wenn Katalysator nun tief in den Poren abgeschieden wird, besteht die Möglichkeit, dass dort isolierte Stellen sind und es keine durchgängige Protonenleitung zur Membran gibt, womit der Katalysator inaktiv wird. Um dies zu untersuchen wurde ein Querschnitt eines besprühten Ni-Schaums im SEM untersucht und gleichzeitig mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie die Verteilung der verschiedenen Elemente bestimmt. Zunächst wurde die PTE in einem Epoxidharz eingebettet, wobei darauf geachtet wurde, dass Harz und Härter einzeln entgast wurden und auch während dem Einbetten die Mischung kontinuierlich im Vakuum entgast wurde, um sicherzustellen, dass die komplette Probe eingebettet ist und sich keine Luftblasen darin befinden. Die Probe wurde mit verschiedenen Schleifpapieren und abschließendem Feinpolieren mit Diamantsuspension abgeschliffen. Abbildung 2.61 zeigt ein REM Bild des Querschnitts. Die hohe Porosität der Probe ist gut zu erkennen. Die Elementverteilung von Au, Ir und Ru für den Bereich, der in der REM Aufnahme zu sehen ist, ist in Abbildung 2.62 dargestellt.

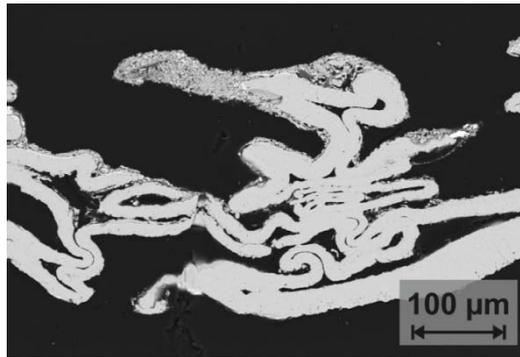


Abbildung 2.61: REM Aufnahme eines Querschnitts eines Gold besputterten und mit 50 Gew.-% $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2/\text{SiC}$ (dotiert) beschichtetem geschliffenen Ni-Schaums.

Es ist gut zu sehen, dass die dünne Goldschicht nur die Oberfläche bedeckt (markiert mit weißen Pfeilen). Weiterhin ist offensichtlich, dass die beiden Komponenten des Katalysators (Iridium und Ruthenium) homogen in der Katalysatorschicht verteilt sind. Da die Synthese so gewählt wurde, dass ein Mischoxid entstanden ist, war das zwar auch nicht zu erwarten, allerdings kann es gerade bei hohen Temperaturen (dem die PTEs ausgesetzt waren) zur Segregation einzelner Bestandteile kommen. Dies wurde zum Beispiel von Owe et al. [75] für Ir-Ru-Mischoxide gezeigt, welcher eine Anreicherung von Ir an der Oberfläche beobachtete.

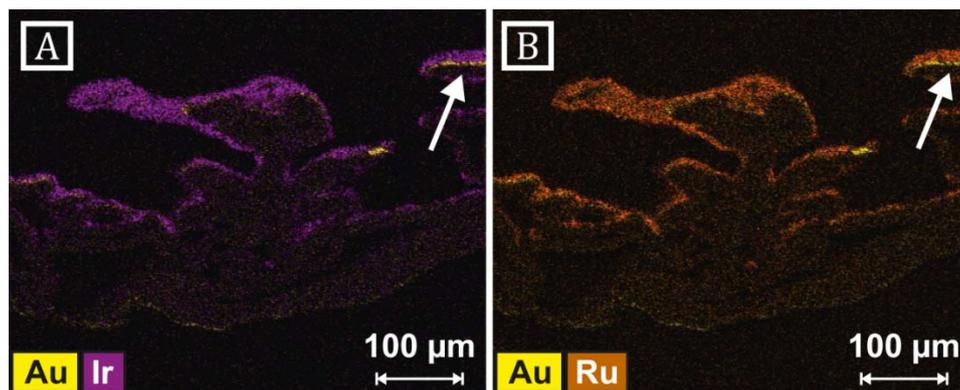


Abbildung 2.62: EDX Elementverteilung des PTE Querschnitts. Gold (gelb), Iridium (lila), Ruthenium (orange).

An der Elementverteilung ist auch sehr gut zu sehen, dass der Katalysator an manchen Stellen sehr tief in den Poren abgeschieden wird. Auf der linken Seite der Bilder sind dies zum Beispiel etwa $100\ \mu\text{m}$, was der Hälfte der Dicke der PTL entspricht. Dennoch scheint der größte Teil des in den Poren abgeschiedenen Katalysators in elektronischem Kontakt zur Katalysatorschicht auf der Oberfläche zu stehen. Es scheint also zu einem deutlich geringeren Verlust zu kommen, als angenommen wurde. Dies ist allerdings nur der Fall, wenn auch die ionische Leitfähigkeit der Katalysatorschicht durchgehend bis in die Poren reicht. Um dies zu bestätigen wurde die Elementverteilung des Fluors untersucht. Da der Nafionbinder aus einem perfluorierten Polymer besteht sollte dies die Verteilung gut abbilden können. Wie in Abbildung 2.63 zu sehen ist, besteht allerdings das Problem, dass das Fluor und das Nickel teilweise überlappende Emissionsbanden haben und daher das F Signal auch an Stellen auftaucht, an denen kein F, sondern nur Ni vorhanden ist.

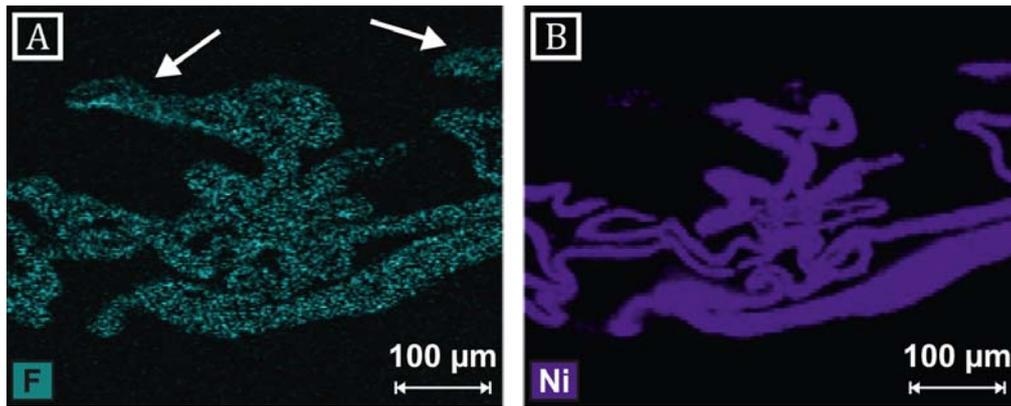


Abbildung 2.63: EDX Elementverteilung des PTE Querschnitts. Fluor (türkis), Nickel (lila).

Die weißen Pfeile zeigen allerdings Stellen an, an denen F, aber kein Ni vorhanden ist. Diese stimmen zudem mit der Verteilung des Katalysators überein. Damit wird die Annahme gestärkt, dass ein Großteil des in den Poren abgeschiedenen Katalysators aktiv ist.

AP 5 Degradationsmechanismen und Langzeitstabilität

AP 5.1 Modifizierung Testaufbauten

Aus den Projektmitteln wurde ein Einzelzellteststand von Baltic FuelCell beschafft, der in Abbildung 2.64 gezeigt ist. Dieser wurde mit ebenfalls aus Projektmitteln beschafften peristaltischen Schlauchpumpen ausgestattet, um hochreines Wasser durch die Zelle zu pumpen.

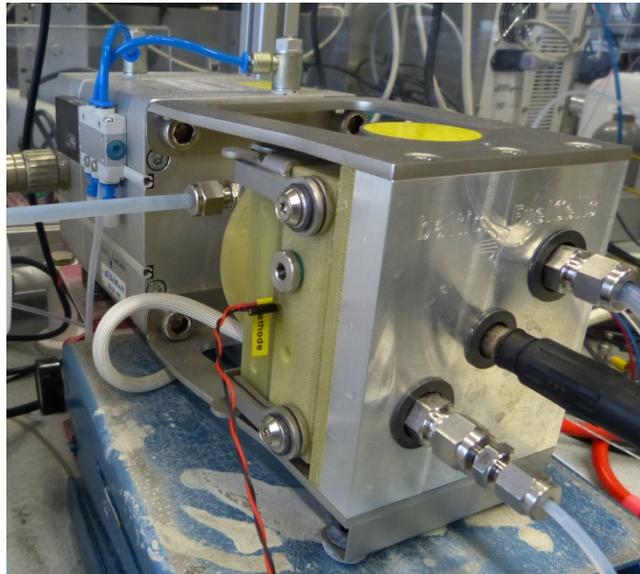


Abbildung 2.64: Baltic FC Einzelzellteststand.

Der Potentiostat inklusive Booster (für bis zu 80 A) wurde ebenfalls für das Vorhaben beschafft. Obwohl Anfangs Einzelzellmessungen mit $5 \times 5 \text{ cm}^2$ aktiver Elektrodenfläche (geometrisch) geplant waren und auch durchgeführt wurden, ist das Fraunhofer ICT relativ schnell dazu übergegangen PTLs mit $2 \times 2 \text{ cm}^2$ aktiver Elektrodenfläche herzustellen und zu messen. Dazu wurden entsprechende Flowfields aus Titan aus den Projektmitteln beschafft. Der Wechsel zu kleineren MEAs hatte den Vorteil, dass einerseits mehr Proben gleichzeitig während des Sprühens hergestellt werden konnten und andererseits deutlich weniger Material eingesetzt werden musste. Bei den verwendeten Membranen und PTLs war dies nicht so wichtig, aber für den teuren Anodenkatalysator ($\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$) waren die Einsparungen umso wichtiger.

AP 5.2 Degradationsmechanismen auf Materialebene

Trägermaterial

Um die Vorgänge während den Zellmessungen besser zu verstehen (siehe auch AP 5.3, Seite 32) wurden Degradationsmessungen auf Materialebene durchgeführt. Zunächst wurde das Trägermaterial alleine auf Au-Elektroden in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ mittels RDE Messungen untersucht. Dabei wurde die Elektrode zwischen $0,5 \text{ V}$ und $2,0 \text{ V}$ (vs. RHE) polarisiert, um die elektrochemische Stabilität des Trägers bei den in der Zelle auftretenden Spannungen zu überprüfen. Die Ergebnisse für WC, sowie Träger A und Träger B sind in Abbildung 2.65 zusammengefasst. WO_3 wurde aufgrund der fehlenden Oxidierbarkeit nicht untersucht. In Abbildung 2.65 sind drei Oxidationspeaks zu sehen. Der Oxidationsstrom beginnend bei ca.

1,7 V ist die Sauerstoffentwicklung durch Wasseroxidation. Der Peak bei 1,5 V kann der Oberflächenoxidation der Goldelektrode zugeordnet werden, wie durch Messungen der blanken Elektrode bestätigt wurde. Der Peak bei 1,0 V ist demnach die Oxidation des WC. Da es sich lediglich um einen kleinen Peak handelt ist es wahrscheinlich, dass lediglich die äußerste Schicht des WC oxidiert wird. Da WO_3 eine deutlich geringere elektronische Leitfähigkeit besitzt als WC, kann dies zum Verlust der Katalysatoraktivität führen.

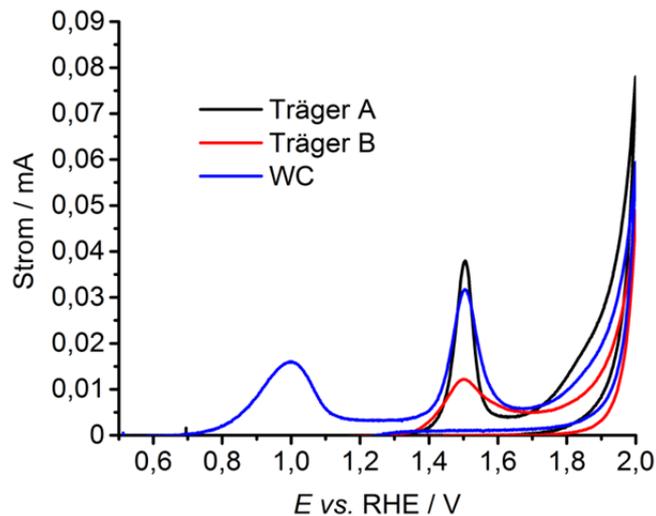


Abbildung 2.65: RDE Messungen verschiedener Träger in 0,5 M H_2SO_4 .

Um die Untersuchungen zu vertiefen und die oxidativen Bedingungen in der Zelle zu simulieren, wurde geträgerter Katalysator (entweder WC oder Träger B) auf ein Au-Blech gesprüht und dieses mehrere Stunden in 0,5 M H_2SO_4 bei 2 V vs. RHE polarisiert. Dabei ist der oxidative Stress auf den Träger durch die kontinuierliche Sauerstoffentwicklung am Katalysator noch stärker ausgeprägt. Wie Abbildung 2.66 zu sehen ist, zeigt der Katalysator auf WC eine deutliche Abnahme des Stroms, während der Katalysator auf Träger B nicht nur einen deutlich höheren Strom (bei gleicher Beladung) aufweist, sondern dieser auch wesentlich stabiler ist. Der plötzliche Abfall des Stroms bei 3 Stunden für WC kam durch einen Kontaktverlust des Au-Blechs mit dem Potentiostat zustande.

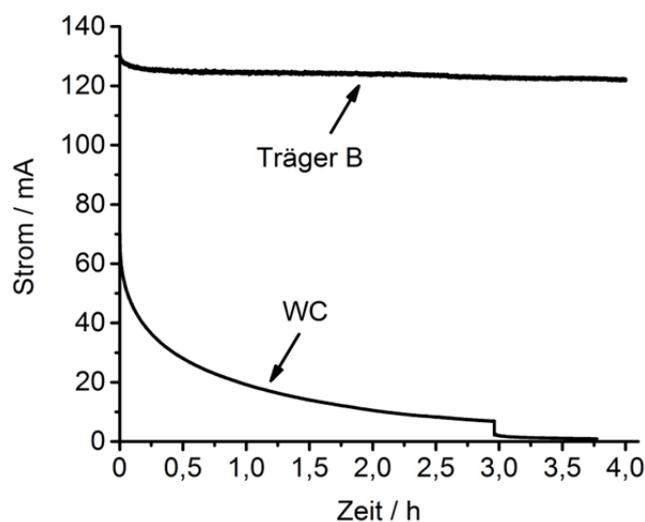


Abbildung 2.66: Messungen des 50 Gew.-% $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$ Katalysators auf WC oder Träger B auf einem Au-Blech in

0,5 M H₂SO₄.

Der geträgerte Katalysator wurde nicht nur für eine stabile Messung auf ein Au-Blech aufgesprüht, sondern auch, um ihn anschließend im XRD untersuchen zu können. Eine komplette Oxidation des Trägers sollte somit durch eindeutige Reflexe nachgewiesen werden können. In den Diffraktogrammen vor und nach elektrochemischer Alterung (nicht gezeigt) ist gut zu sehen, dass keine Änderungen auftreten und alle Reflexe eindeutig dem Katalysator, dem Träger oder dem Goldblech zugeordnet werden können und keine Reflexe der jeweiligen Oxide auftreten. Dabei wurden die Diffraktogramme, welche den Ausgangspunkt darstellen an einer identisch hergestellten Probe durchgeführt und nicht an genau derjenigen, welche polarisiert wurde. Dies bestätigt die Annahme, dass es nur zu einer Oxidation der äußersten Schicht kommt. Diese ist so dünn, dass sie im Vergleich zum Katalysator und dem nicht oxidierten Träger keine erkennbaren Reflexe erzeugt.

Au-beschichtete Ni-Schäume

Die geschliffenen Ni-Schäume, welche in der Durchflusszelle mit Au beschichtet wurden, wurden elektrochemisch auf eine vollständige Beschichtung geprüft. Dabei wurde der beschichtete Ni-Schaum in ein Pt/Rh Netz eingespannt, so dass ein guter flächendeckender Kontakt entstand. Anschließend wurde ein Zyklovoltammogramm in 0,5 M H₂SO₄ aufgenommen. Dabei wurde die Probe bis 0,2 V oder 0,4 V vs. RHE polarisiert. Da das Oxidationspotential von Ni/Ni²⁺ bei -0,25 V vs. NHE liegt sollten freie Ni-Oberflächen als deutlicher Oxidationspeak zu sehen sein. In Abbildung 2.67 sind Zyklovoltammogramme eines geschliffenen und in der Durchflusszelle stromlos mit Au beschichteten Ni-Schaums zu sehen. Zusätzlich ist als Grundlinie der Verlauf eines reinen Au-Drahts gezeigt. Es ist gut zu sehen, dass nach 20 Minuten Au-Abscheidung (rote Kurve) ein deutlicher Oxidationsstrom zu beobachten ist, der auf eine unvollständige Bedeckung mit Au zurückzuführen ist. Nach weiteren 20 Minuten Abscheidung besteht immer noch ein deutlicher Oxidationsstrom, auch wenn dieser leicht abgenommen hat. (blaue Kurve) Erst nach dem Tempern bei 250 °C für 1 h unter Ar-Fluss ist dieser fast vollständig verschwunden (grüne Kurve). Dies kann man dahingehend deuten, dass die hohe Temperatur zu einer Glättung der Au-Schicht geführt hat, welche etwaige Poren geschlossen und freie Ni-Oberfläche überdeckt hat. Nachdem die Probe mit Katalysator besprüht und im Einzelzellsetup untersucht worden war, wurde erneut ein CV aufgenommen (orange Kurve) und der Oxidationspeak ist wieder deutlich angewachsen. Das könnte bedeuten, dass es während der Einzelzellmessung zu einer Degradation der Au-Schicht gekommen ist, wodurch wieder mehr Ni-Oberfläche freigesetzt wurde.

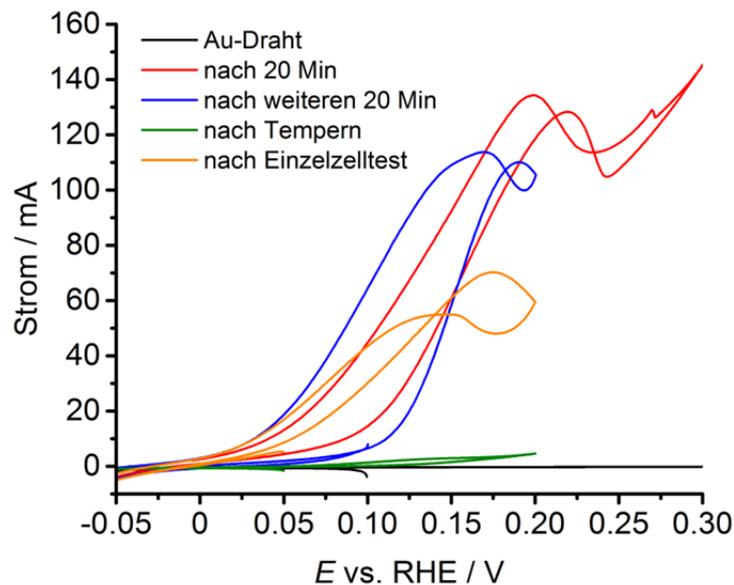


Abbildung 2.67: Zyklovoltammogramme eines geschliffenen und stromlos mit Au beschichteten Ni-Schaums.

Kathodenkatalysator

Eine der Hauptdegradationsmechanismen in der PEM-Elektrolysezelle ist der Angriff von Sauerstoffradikalen auf die Membran [76]. Wie in Abbildung 2.68 zu sehen ist, können die Polymerendgruppen (A), sowie die Sulfonsäuregruppen (B) betroffen sein. Beides führt zu einem Abbau der Polymerketten und letztendlich zur Zersetzung der Membran.

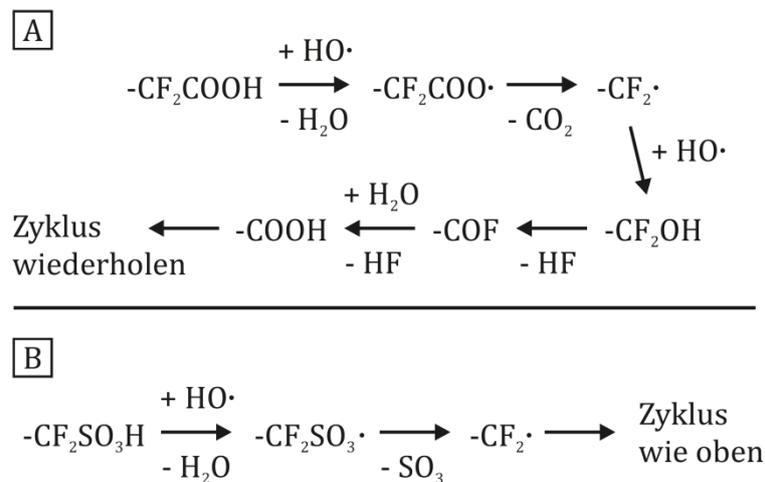


Abbildung 2.68: Mechanismus des Radikalangriffes auf die Polymermembran. Bild nach [76]

Sauerstoffradikale werden an der Kathode (H_2 -Entwicklung) durch Reaktion mit O_2 gebildet wenn O_2 -Crossover auftritt. O_2 Gas kann durch feinste Risse und Poren in der Membran direkt auf die andere Seite gelangen. Außerdem, was den größten Teil des Sauerstofftransports ausmacht, kann es per elektroosmotischem Fluss zur Kathode gelangen. Während der Elektrolyse wandern Protonen von der Anode zur Kathode durch die Membran, getrieben vom elektrischen Feld. Dabei ziehen sie Wassermoleküle, welche per Wasserstoffbrückenbindungen an das Proton (beziehungsweise Hydroniumion H_3O^+) assoziiert sind mit sich. In diesem Wasser gelöster O_2 kann so mit dem an der Kathode gebildeten H_2 in Verbindung kommen und reagieren.

Um diesem Degradationsmechanismus entgegenzuwirken wurde untersucht, ob dies durch einen Zusatz von Radikalfängern zum Kathodenkatalysator erreichen lässt. Dazu wurde Ag ausgewählt, da zum Beispiel Morales et al. dessen Radikalfängereigenschaften publiziert haben [77]. Die Untersuchungen am Fraunhofer ICT wurden an einer rotierenden Ring-Scheibenelektrode (RRDE, englisch: rotating ring-disk electrode) durchgeführt. Der ausgewählte kommerzielle Pt/C Katalysator (20 Gew.-% Pt) wurde auf eine Glassy Carbon Elektrode mit Nafionbinder aufgebracht und in 0,1 M HClO₄ untersucht. Zuerst wurde die Wasserstoffentwicklungsaktivität durch Zyklisieren zwischen 0,2 V und -0,35 V (vs. RHE) ermittelt. Anschließend wurde die Entstehung von H₂O₂ anhand des in Abbildung 2.69 dargestellten Schemas untersucht.

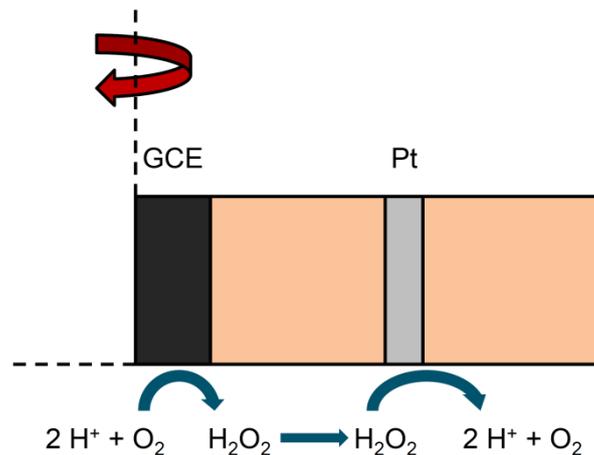


Abbildung 2.69: Schema der RRDE Messungen zur Entwicklung von H₂O₂.

Während der Untersuchung wird H₂O₂ durch Reduktion des in der Lösung befindlichen O₂ mit Protonen am Kathodenkatalysator (an der GCE Scheibenelektrode) entwickelt. Dabei wurde das Potential ausgehend von 0,9 V bis 0,2 V (vs. RHE) verringert. Durch die Rotation der Elektrode wird H₂O₂ zum die Scheibe umgebenden Pt-Ring transportiert. Dieser befindet sich auf einem konstanten Potential (1,2 V vs. RHE) und oxidiert das Wasserstoffperoxid zurück zu Sauerstoff. An diesem Strom lässt sich ablesen, wieviel H₂O₂ entstanden ist. Nach der Bestimmung der Aktivität des reinen Katalysators wurde darauf elektrochemisch Ag abgeschieden. Dazu wurde die Elektrode in einer 10 mM KNO₃, 1 mM HNO₃, 2 mM AgNO₃ Lösung polarisiert. Eine größere Menge wurde bei -0,2 V für 5 s abgeschieden, etwas weniger bei -0,1 V für 1 s und die kleinste Menge bei -0,05 V für 1 s. Nach der Abscheidung wurden die Untersuchungen zur HER Aktivität und zur H₂O₂ Bildung wie oben beschrieben wiederholt.

Abbildung 2.70 zeigt für die verschiedenen Ag-Mengen den Einfluss auf die Wasserstoffentwicklung (ohne O₂ in der Lösung). Dabei sind die Messungen vor Abscheidung in schwarz und nach der Ag Abscheidung in rot gezeichnet.

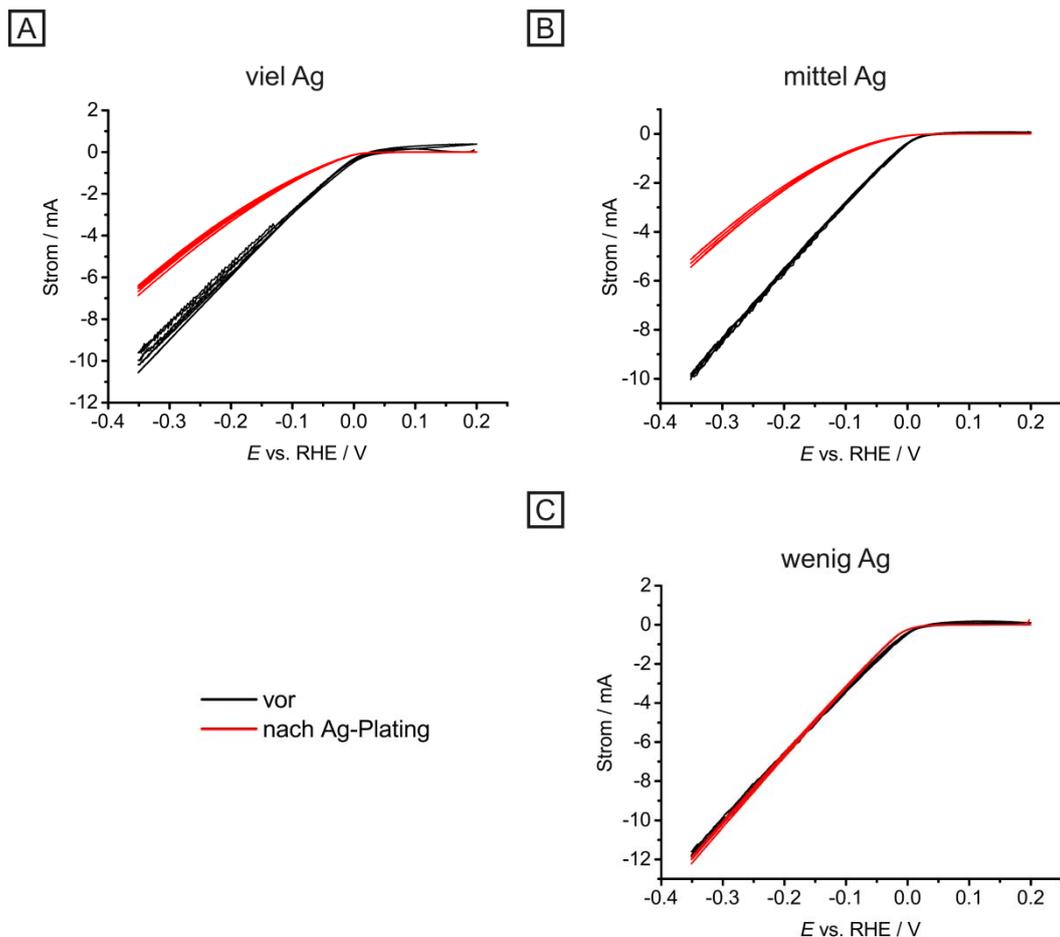


Abbildung 2.70: Vergleich der Wasserstoffentwicklung an 20 Gew.-% Pt/C Katalysatoren mit verschiedenen Anteilen Ag.

Eine größere Menge Ag auf der Elektrode führt zu einem Verlust der Wasserstoffentwicklungsaktivität. Wahrscheinlich liegt dies an der Verdeckung aktiver Katalysator-Stellen und damit einer Verringerung der Oberfläche. Bei der Abscheidung mit geringster Ag Menge ist keine Beeinträchtigung zu sehen. In Abbildung 2.71 sind die Ergebnisse der H_2O_2 -Entwicklung dargestellt. Zu sehen sind die Sauerstoff-reduktionsströme am Katalysator (auf der Scheibe, durchgezogene Linie) sowie die H_2O_2 Oxidation am Ring (gestrichelte Linie). Während der Messung befand sich der Ring auf einem konstanten Potential, in Abbildung 2.71 ist der Ringstrom daher gegen das Potential an der Scheibe aufgetragen, woran sich erkennen lässt, bei welchen Potentialen bevorzugt H_2O_2 gebildet wird. Wie gut zu sehen ist, verringert eine Ag-Dotierung den Sauerstoffreduktionsstrom und die Menge des gebildeten H_2O_2 , was der Degradation durch Sauerstoffcrossover entgegenwirkt. Mit abnehmender Menge Ag verringert sich der Effekt, und bei der Messung mit der geringsten Menge Ag ist keine Veränderung zum reinen Katalysator zu sehen. Da diese Menge auch keinen Unterschied in der Wasserstoffentwicklungsaktivität gezeigt hat, wird vermutet, dass gar kein Ag abgeschieden worden sein könnte, da das entsprechende Potential und die Abscheidezeit zu gering waren.

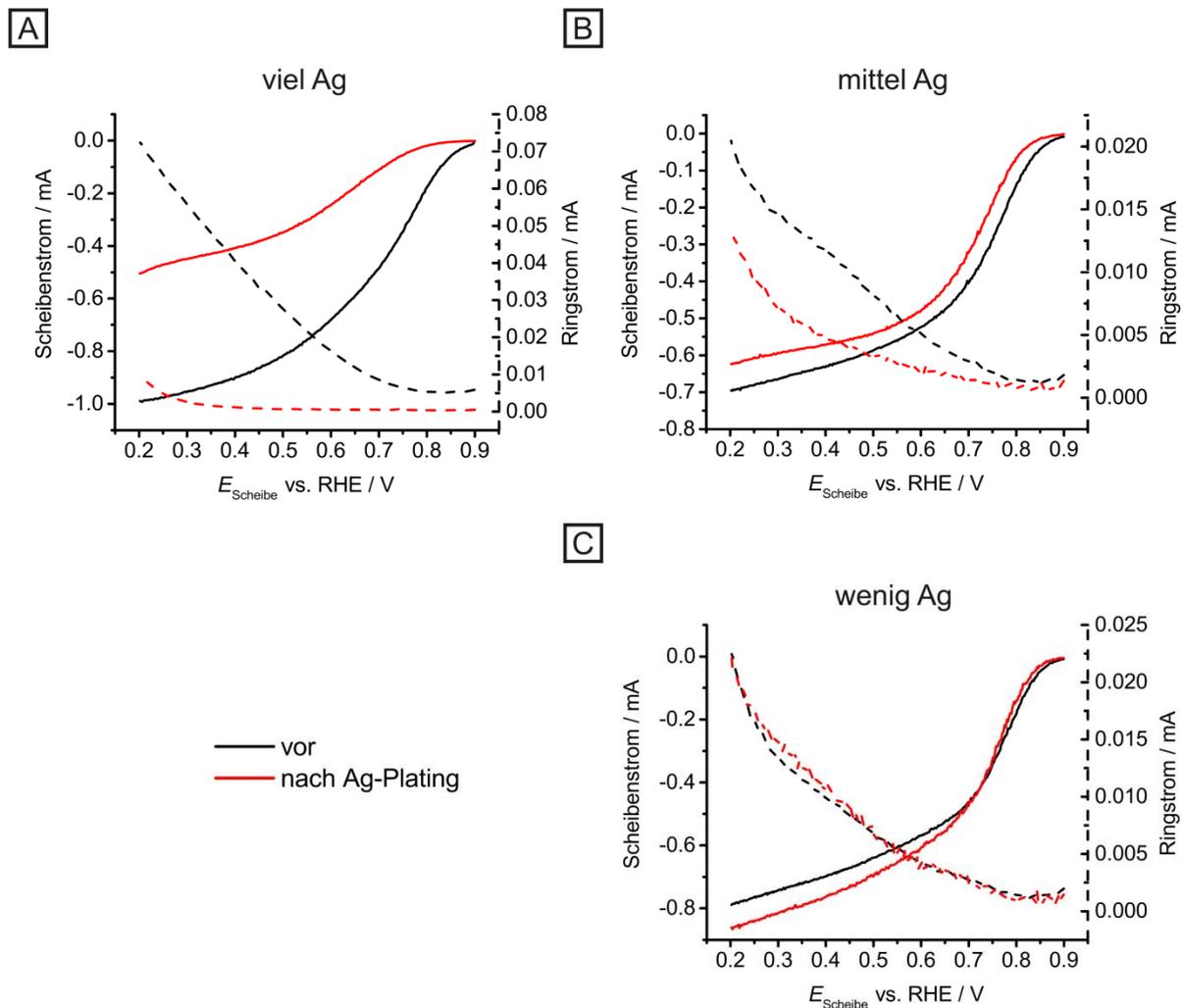


Abbildung 2.71: H₂O₂ Entwicklung an 20 Gew.-% Pt/C Katalysator (Scheibe) (durchgehende Linien und linke y-Achse) sowie anschließende H₂O₂ Oxidation am Pt Ring (gestrichelte Linie und rechte y-Achse).

Aufgrund der gegenläufigen Effekte des Silbers auf die Elektrodenaktivitäten: zum einen Verringerung der H₂O₂ Entwicklung, zum anderen aber auch Verringerung der Wasserstoffentwicklung, muss ein Kompromiss gefunden werden. Wie bereits erwähnt, stellt die Wasserstoffentwicklung nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Wasserelektrolyse und bereits eine sehr geringe Menge ist ausreichend für eine gute Zellaktivität. Daher wäre eine kleine bis moderate Einbuße in der HER-Aktivität nicht zu schwer zu verkraften, wenn dadurch die Degradation durch Sauerstoffradikale deutlich verringert und die Gesamtzellstabilität erhöht würde.

AP 5.3 Degradationsmechanismen auf Zellebene

Stabilität des Mischoxids

IrO₂ und RuO₂ wurden als Mischoxid Katalysator synthetisiert, um RuO₂, welches eine hohe Aktivität für die Sauerstoffentwicklung aufweist zu stabilisieren. Dies ist notwendig, da RuO₂ sehr leicht zu RuO₄ oxidiert wird, welches leichtflüchtig ist und daher schnell aus der Katalysatorschicht ausgetragen wird. IrO₂ hat dabei eine etwas kleinere, aber immer noch sehr gute Aktivität für die Sauerstoffentwicklung. Die Bildung eines Mischoxids stabilisiert RuO₂, wobei der genaue Mechanismus debattiert wird. Unter anderem wird eine

Anreicherung von IrO_2 an der Oberfläche und damit weniger zur Verfügung stehendes RuO_2 angegeben [75]. Die Ausbildung eines gemeinsamen Leitungsbandes und damit eines Mischpotentials, was das Oxidationspotential des einzelnen RuO_2 herabsenkt, ist eine andere Theorie [78].

Wenn die einzelnen Oxide gemischt wurden ohne ein Mischoxid zu bilden, wurde die RuO_2 Komponente selektiv oxidiert und aus der Zelle ausgetragen. Abbildung 2.72 zeigt Polarisationskurven einer Zelle mit einzeitigem IrO_2 und RuO_2 (aufgesprüht auf einer Membran vom ICVT) vor und nach einer chronoamperometrischen (CA) Messung bei 1,9 V.

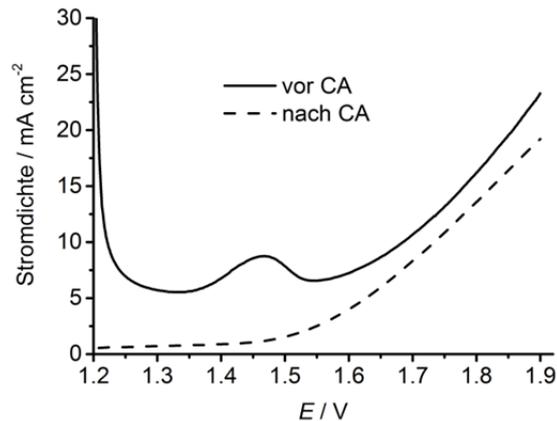


Abbildung 2.72: Polarisationskurven einer Einzelzelle mit einzeitigem IrO_2 und RuO_2 vor und nach chronoamperometrischer Messung bei 1,9 V.

Der Oxidationspeak in der ersten Messung ist der Oxidation von Ru^{IV} zu Ru^{VIII} zuzuordnen. Die Bildung von RuO_4 wurde außerdem durch die Schwarzverfärbung der Plastikschläuche bestätigt, welche das Abwasser aus dem Anodenraum befördern. Außerdem wurde die Elementverteilung mittels REM/EDX nach der Messung aufgenommen (Abbildung 2.73), wo eindeutig der selektive Verlust von Ru an den Stellen des Ti-Netz-Stromableiters zu sehen ist.

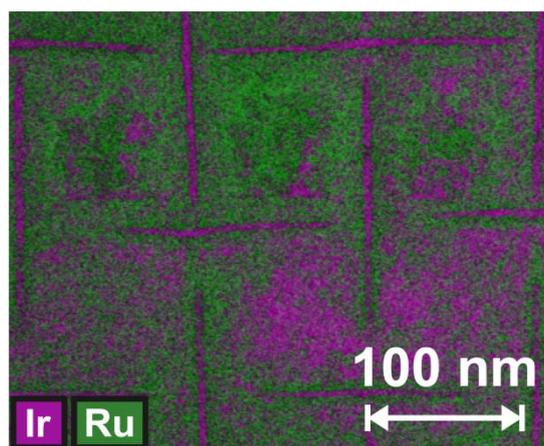


Abbildung 2.73: Elementverteilung von Ir und Ru nach Einzelzellmessung.

Für MEAs mit Mischoxidkatalysator wurden stabile Messungen erhalten.

Messungen mit Ni-Schaum PTL

Um zu testen, ob die geschliffenen Ni-Schäume als Anoden PTL geeignet sind wurden Einzelzellen mit kommerziellen Materialien gemessen. Dies umfasste die Membran (FuMA-Tech F-950), die Kathoden PTL (PaxiTech, 70 Gew.-% Pt/C, $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ Pt auf Kohlenstoffvlies) und den Anodenkatalysator (IrO_2 , Alfa Aesar). Der Katalysator wurde dabei mit Nafion Binder auf die PTL aufgesprüht. In der Einzelzelle wurden alle hier präsentierten Messungen mit ultrapurem H_2O an beiden Elektroden, bei 2 V Betriebspotential (potentiostatisch) und bei Raumtemperatur durchgeführt, soweit nicht anders angegeben.

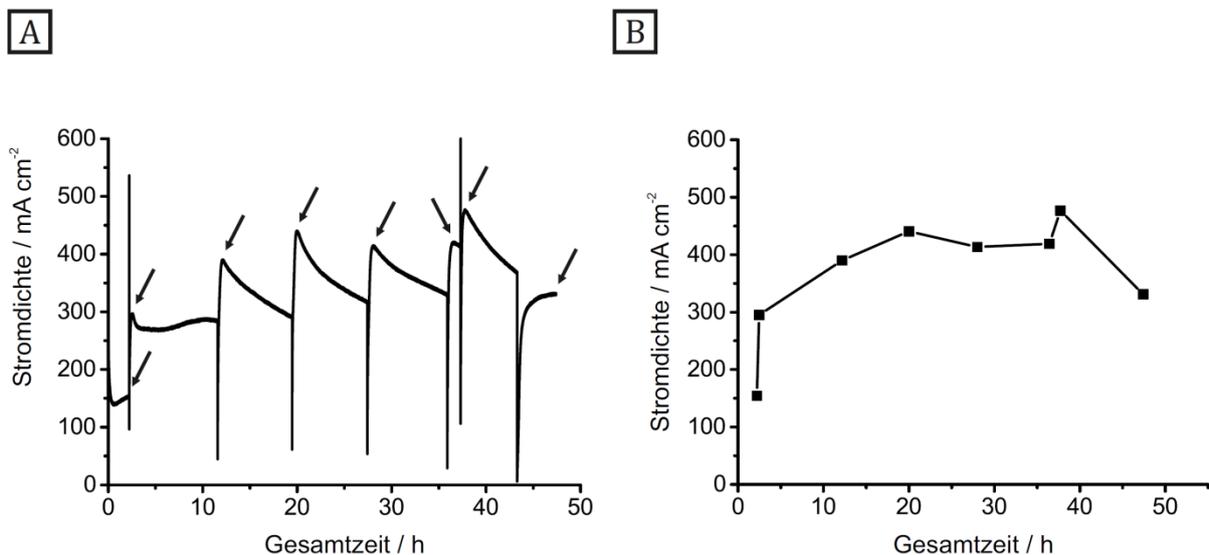


Abbildung 2.74: Messungen bei 2 V und 25 °C einer MEA mit $5,9 \text{ mg cm}^{-2}$ IrO_2 auf poliertem Ni-Schaum (A). Maximale Stromdichte einzelner Messungen (markiert mit Pfeilen); Linien sind nur zur optischen Führung gezeichnet (B).

Abbildung 2.74 zeigt mehrere Messungen (je tagsüber) des kommerziellen Katalysators auf der neu entwickelten Ni-Schaum PTL. Die Zelle wurde dabei über Nacht heruntergefahren, aber nicht ausgebaut. Der Stromverlauf jeder Messung ähnelt sich stark, wobei der Strom zunächst stark steigt, was mit der Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht, sowie der Bildung von Oberflächenoxiden beziehungsweise -hydriden auf dem Anodenkatalysator beziehungsweise dem Kathodenkatalysator erklärt werden kann. Nachdem ein Maximalwert erreicht wurde sinkt die Stromdichte langsam ab und wird durch die Abschaltung der Zelle über Nacht regeneriert. In der Zusammenstellung der Maximalwerte ist eine Gesamtaktivierung der Zelle zu beobachten, welche für PEM Systeme auch in dieser Länge (ca. 10 – 20 h) typisch ist.

Mehrere Hypothesen wurden betrachtet, welche diese reversible Degradation erklären könnten. (1) Eine erste Idee war die Bildung von Ni^{2+} Ionen durch die Oxidation der PTL, welche am Katalysator adsorbieren und diesen vergiften. Allerdings bestehen mehrere Probleme mit dieser. Zum einen ist es unwahrscheinlich, dass Metallionen bei stark positiven Potentialen am Katalysator adsorbieren und ebenso, dass sie spontan desorbieren, wenn das Potential zurückgeht. Zusätzlich ist die Polymermembran sehr anfällig für Metallionen, welche leicht an den Sulfonsäuregruppen adsorbieren und damit die Protonenleitfähigkeit stark verringern. Wie in Abbildung 2.75 zu sehen ist, ist dies nicht der Fall; im Gegenteil die Leitfähigkeit durch die Zelle (Hochfrequenzwiderstand, ca. 10 - 40 kHz) sinkt sogar nach der Messung. Weiterhin wurde während RDE Messungen (nicht gezeigt) gefunden, dass eine

Verunreinigung mit Ni^{2+} keine reversible Degradation erklären kann und die Katalysatoraktivität bei Raumtemperatur nicht beeinflusst.

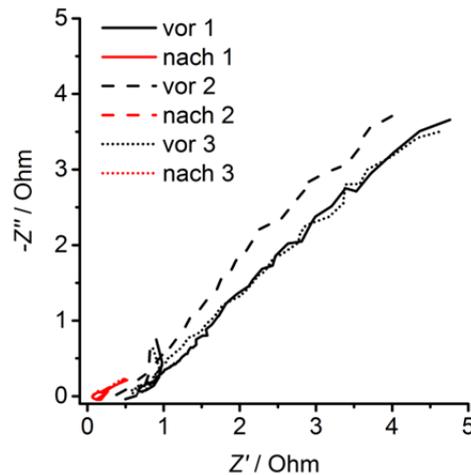


Abbildung 2.75: Impedanzspektren der in Abbildung 2.74 gezeigten Zelle vor und nach jeweils einer Tagesmessung.

(2) Verunreinigungen im Wasser, das an der Anode zersetzt wird, können ebenfalls am Katalysator adsorbieren und diesen vergiften. Neben den Problemen mit der Adsorption, die oben für Ni^{2+} angesprochen wurden ist ein weiterer Faktor, der gegen diese Hypothese spricht, die Tatsache, dass lediglich ultrapures H_2O mit einer Leitfähigkeit von $0,056 \mu\text{S cm}^{-2}$ eingesetzt wurde und dies nach Durchfluss durch die Zelle entsorgt wurde und nicht in Schleife erneut durch die Zelle gepumpt wurde. Es ist also sehr unwahrscheinlich, dass sich Verunreinigungen im Wasser in einer Konzentration befinden, die diese Erklärung rechtfertigen würden.

(3) Eine Abnahme der Degradation kann auch durch eine Morphologieänderung der Katalysatorschicht bedingt werden, welche zum Beispiel durch eine Änderung der Kristallorientierung oder Segregation einer Komponente hervorgerufen werden. Diese Änderungen sind allerdings fast immer irreversibel und kommen damit als Erklärung nicht in Frage.

(4) Der OER Katalysator (IrO_2) weist Sauerstoffleerstellen auf, welche nicht nur die elektronische Leitfähigkeit mitbestimmen, sondern auch aktive Oberflächenstellen für die OER darstellen. Durch die Bedingungen an der Anode während den Messungen können diese Leerstellen „oxidiert“ werden was zu einem Verlust an elektronischer Leitfähigkeit und aktiven Oberflächenstellen führt. Bei Abschalten der Zelle kehrt der Oxidkatalysator durch Bildung von neuen Sauerstoffleerstellen wieder in seinen thermodynamisch stabilen Zustand zurück. Wie in den Impedanzspektren bereits gesehen spielt die Leitfähigkeit bei der Degradation keine Rolle. Der Verlust an Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche könnte die Ergebnisse allerdings erklären.

(5) Ein weiterer Mechanismus bezieht sich auf die Eigenaktivität des Nickels für die OER, vor allem bei hohen pH Werten. Bei fortdauernder Messung geht diese durch den sich ausbildenden Ni-Oxidfilm oder Oberflächen-Hydroxide zurück. Außerdem verringert sich durch die Hydroxidbildung der lokale pH Wert am Nickel, was ebenfalls zu einer Verringerung der OER Aktivität führen kann. Abbildung 2.76 zeigt eine Zellmessung mit einer Ni-Schaum PTL ohne Katalysator- oder Binderbeschichtung.

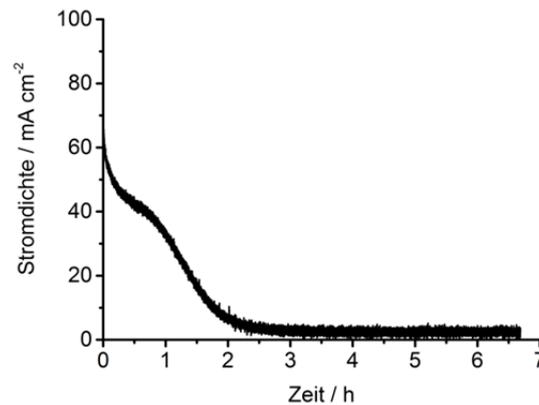


Abbildung 2.76: Potentiostatische Messung (2 V, 25 °C) einer Zelle mit einer unbeschichteten Anoden Ni-Schaum PTL.

Es ist gut zu sehen, dass die Aktivität sehr gering ist und zudem sehr viel schneller abfällt, als in den vorherigen Messungen beobachtet. Der Effekt der Ni-Aktivität kann also nur eine kleine Rolle haben, wenn überhaupt.

(6) Zuletzt kann die Adsorption von Hydroxidgruppen und eine Veränderung des pH Wertes an der Elektrode auch die Aktivität des Katalysators beeinflussen. Da die OER ebenfalls mit der Adsorption von Sauerstoffgruppen einhergeht und sich das Wasser in der Zelle bei einem pH Wert nahe neutral befindet, scheint es wahrscheinlich, dass bereits eine kleine Änderung die Aktivität beeinflussen kann. Eine erhöhte Protonenkonzentration könnte zusätzlich den gesunkenen Zellwiderstand erklären, da eine erhöhte Ionenleitfähigkeit in der Katalysatorschicht (Binder) und/oder in der Membran zu erwarten ist.

Gold besputterte Ni-Schaum PTL

Die Beschichtung der Ni-Schaum PTL mit einer dünnen (~ 70 nm) Goldschicht bevor die Katalysatorschicht aufgebracht wird, führt zu keiner Änderung des allgemeinen Strom vs. Zeit Verhaltens der Zelle. Der direkte Kontakt des Katalysators mit der Nickel PTL ist also nicht die Ursache der reversiblen Degradation. Allerdings führt die Beschichtung zu einem Anstieg der Massenaktivität des Katalysators von 81 mA mg^{-1} (bei $5,9 \text{ mgcm}^{-2}$ Beladung) bei der reinen Ni PTL auf 180 mA mg^{-1} (bei $3,79 \text{ mgcm}^{-2}$ Beladung). Dieser starke Anstieg könnte auf einen verringerten Kontaktwiderstand zwischen PTL und Katalysator sowie Bipolarplatte zurückzuführen sein. Außerdem kann es bei der sehr hohen Beladung bei der reinen Ni-PTL zu einer verringerten Katalysatorausnutzung kommen, welche die Massenaktivität verfälscht. Die Katalysatorausnutzung kann zum Beispiel durch eine ungenügende elektronische Leitfähigkeit des Katalysators beschränkt sein. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass der Transport von Wasser beziehungsweise Abtransport von Gas zur und von der Dreiphasengrenze durch die dicke Katalysatorschicht und eine damit einhergehende ungenügende Porosität behindert wird. Wenn die Massenaktivität des IrO_2 Katalysators auf Au-besputterten Ni-PTLs gegen die Beladung aufgetragen wird (siehe Abbildung 2.77) wird deutlich, dass bei höherer Beladung die Katalysatorausnutzung in der Tat ein Problem darstellt.

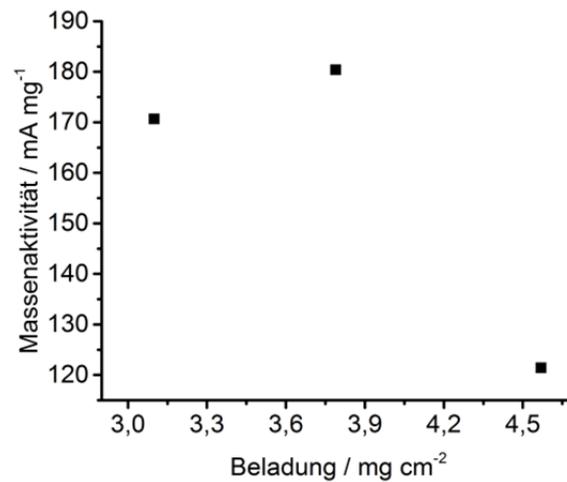


Abbildung 2.77: Maximale Massenaktivität (2 V, 25 °C) vs. Gesamtkatalysatorbeladung für IrO₂ auf Au besputtertem Ni-Schaum.

Andere PTL Materialien

Der gleiche IrO₂ Katalysator auf dem Ti-Hybridvlies, sowie auf einem mehrfach gefalteten reinen Au-Netz (bei 2 V und 25 °C) im Vergleich zur Ni + Au Sputter PTL ist in Abbildung 2.78 gezeigt (Massenaktivität).

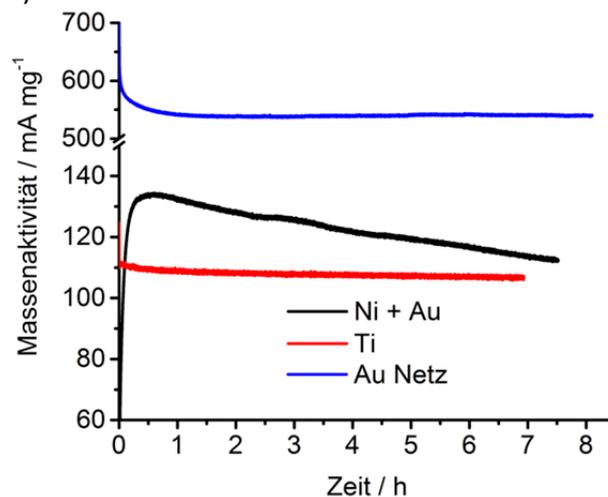


Abbildung 2.78: Potentiostatische Messungen (2 V, 25 °C) von IrO₂ auf Ni + Au, Ti und Au.

Im Gegensatz zum Nickel ist der Strom beim Ti-Hybridvlies, sowie beim Au konstant. Daraus lässt sich ableiten, dass die reversible Degradation mit dem Nickel zusammenhängt und nicht mit einem Verlust der Sauerstoffleerstellen an der Katalysatoroberfläche wie ebenfalls vermutet worden war. Außerdem passt das Verhalten zur Hypothese, dass sich Oberflächenhydroxide auf dem Nickel bilden und diese für die reversible Degradation verantwortlich sind. Diese bilden sich nämlich nicht oder nur sehr bedingt auf Ti und Au. Dazu passt auch, dass der entsprechende Hochfrequenzwiderstand bei Ti und Au fast konstant ist, während er bei Ni stark gesunken ist, siehe Abbildung 2.79.

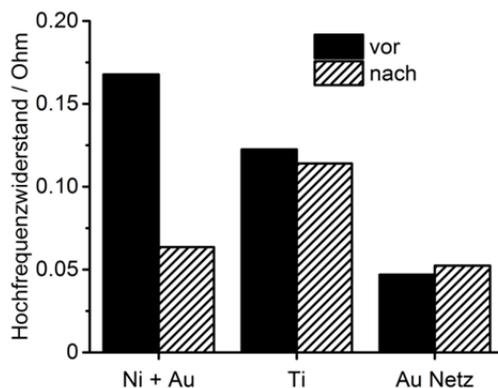


Abbildung 2.79: Hochfrequenzwiderstand (10 – 40 kHz) von MEAs mit IrO₂ auf verschiedenen PTL Materialien, jeweils vor und nach potentiostatischer Messung (2 V, 25 °C).

Die jeweiligen Maximalwerte der Stromdichte und der Massenaktivität aller drei Zellen ist in Abbildung 2.80 gegeben.

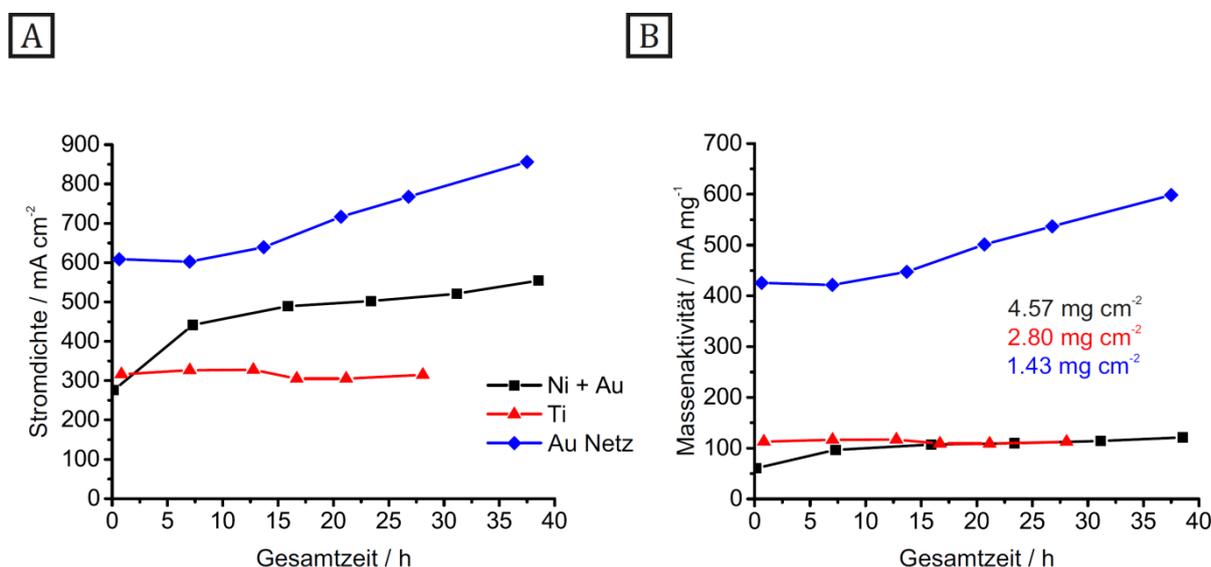


Abbildung 2.80: Maximale Stromdichte (A) und Massenaktivität (B) von IrO₂ auf verschiedenen PTL.

Es ist gut zu sehen, dass das Ti-Vlies keine Aktivierung zeigt und das Au Netz dafür eine umso stärkere. Bei den hohen Potentialen und der Sauerstoffatmosphäre an der Anode ist es wahrscheinlich, dass dies mit einem Säuberungseffekt des Goldes erklärt werden kann, das heißt dass vor allem organische Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt werden und damit der Kontaktwiderstand zur Bipolarplatte sowie zwischen den einzelnen Fasern sinkt. Da das Au Netz aus sehr vielen kleinen Fasern besteht ist es nachvollziehbar, dass dieser Prozess sehr lange dauern kann. Ein ähnlicher Effekt kann auch für den Au bespatterten Ni-Schaum zur Aktivierung beitragen. Weiterhin ist deutlich, dass die Massenaktivität des Katalysators auf dem Au-Netz deutlich größer ist, als auf den anderen beiden Materialien. Ein Teil davon kann sicher mit dem geringen Kontaktwiderstand zwischen Katalysator und PTL erklärt werden. Zusätzlich muss die Gesamtbeladung berücksichtigt werden. Diese ist für das Au-Netz deutlich geringer als für das Ti-Netz, welches nochmal eine deutlich geringere Beladung als der Ni-Schaum hat. Wie bereits in Abbildung 2.77 gesehen, weist der Katalysator eine zunehmende Massenaktivität mit abnehmender Beladung auf. Das gleiche gilt für das Ti-Vlies, wie in Abbildung 2.81 zu sehen ist. Obwohl diese Ergebnisse vorläufig

sind und daher mit Bedacht zu betrachten sind, scheint es, als wäre die Massenaktivität des Katalysators auf dem Ti-Vlies geringer als auf dem Ni (Gold besputtert) und würde auch weniger stark ansteigen.

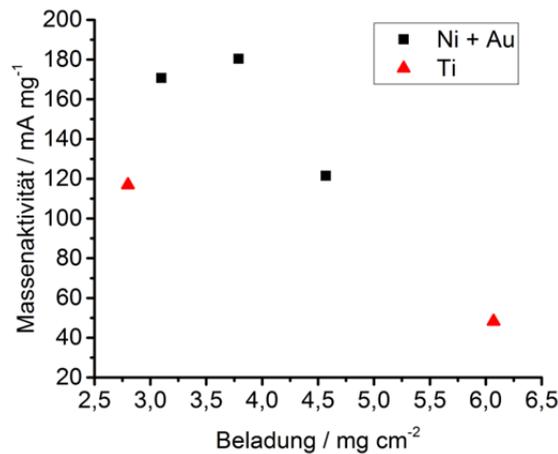


Abbildung 2.81: Massenaktivität (2 V, 25 °C) vs. Katalysatorbeladung für IrO₂ auf verschiedenen PTL.

Gold stromlos beschichtete Ni-Schaum PTL

Wenn die reversible Degradation von einem Effekt des Nickels ausgeht, sollte diese verschwinden, wenn die gesamte Ni-Oberfläche bedeckt ist. Dies wurde getestet, indem versucht wurde, den gesamten Ni-Schaum stromlos mit Gold zu beschichten. Dafür wurde eine kommerzielle Au-Abscheidungslösung bei 70 °C durch eine eigens angefertigte Durchflusszelle gepumpt, in der sich der poröse Ni-Schaum befand. Dieser wurde vor der Abscheidung elektrochemisch (reduktiv) in 1 M HClO₄ gereinigt. Auf mikroskopischen Aufnahmen (nicht gezeigt) lassen sich keine unbedeckten Stellen erkennen, auch nicht in tieferen Schichten. Messungen bei 2 V und 25 °C von IrO₂ (2,19 mgcm⁻²) auf einem in dieser Art beschichteten Ni-Schaum sind in Abbildung 2.82 zu sehen. Die Massenaktivität ist vergleichbar mit der Zelle mit Gold besputtertem Ni-Schaum. Der Strom ist relativ stabil und zeigt erst mit andauernder Belastung eine stärker werdende reversible Degradation.

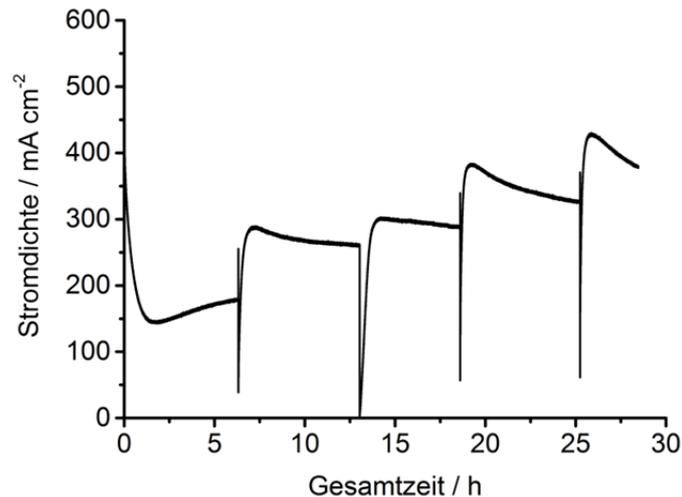


Abbildung 2.82: Potentiostatische Messungen (2 V, 25 °C) von IrO₂ auf stromlos mit Gold beschichtetem Ni-Schaum.

Dies könnte mit einer instabilen Goldschicht erklärt werden, welche bei den hohen Potentialen und vor allem der ständigen O₂-Gasentwicklung porös werden kann und dabei Nickel Oberfläche freilegt.

Ir_{0,5}Ru_{0,5}O₂ auf Au besputterten Ni-Schaum PTL

Der am ICT synthetisierte Ir_{0,5}Ru_{0,5}O₂ Katalysator zeigte das gleiche Verhalten während Einzelzellmessungen, wie der kommerzielle IrO₂ Katalysator, nämlich eine allgemeine Zellaktivierung in den ersten ca. 20 h und eine reversible Degradation der Stromdichte bei potentiostatischen Messungen bei 2 V und 25 °C. Es wurde zusätzlich überprüft, ob die verfügbare Oberfläche der geschliffenen Ni-Schäume helfen kann, verschiedene Zellen zu vergleichen, da die Aktivität von der Katalysatorausnutzung abhängt und diese mit steigender verfügbarer Oberfläche ebenfalls steigen müsste.

Zusätzlich muss die Gesamtbeladung des Katalysators aus den gleichen Gründen berücksichtigt werden. Abbildung 2.83 zeigt, dass alle Zellen etwa die gleiche Stromdichte haben. Wird der Strom auf die Beladung (Massenaktivität) beziehungsweise auf die Beladung und die verfügbare Oberfläche bezogen zeigen sich große Unterschiede und nicht wie erwartet eine Korrelation. Eine mögliche Erklärung könnte die schon oben besprochene sinkende Katalysatorausnutzung mit steigender Beladung sein, die auch für Ir_{0,5}Ru_{0,5}O₂ gilt. Das könnte erklären, warum die Stromdichte bei größerer Beladung nicht weiter ansteigt. Außerdem wurde bei den EDX Messungen des Querschnitts der PTE beobachtet, dass selbst in tieferen Poren abgeschiedener Katalysator sehr wahrscheinlich trotzdem aktiv ist und daher die verfügbare Oberfläche kein geeigneter Faktor ist, die Zellaktivität zu normalisieren.

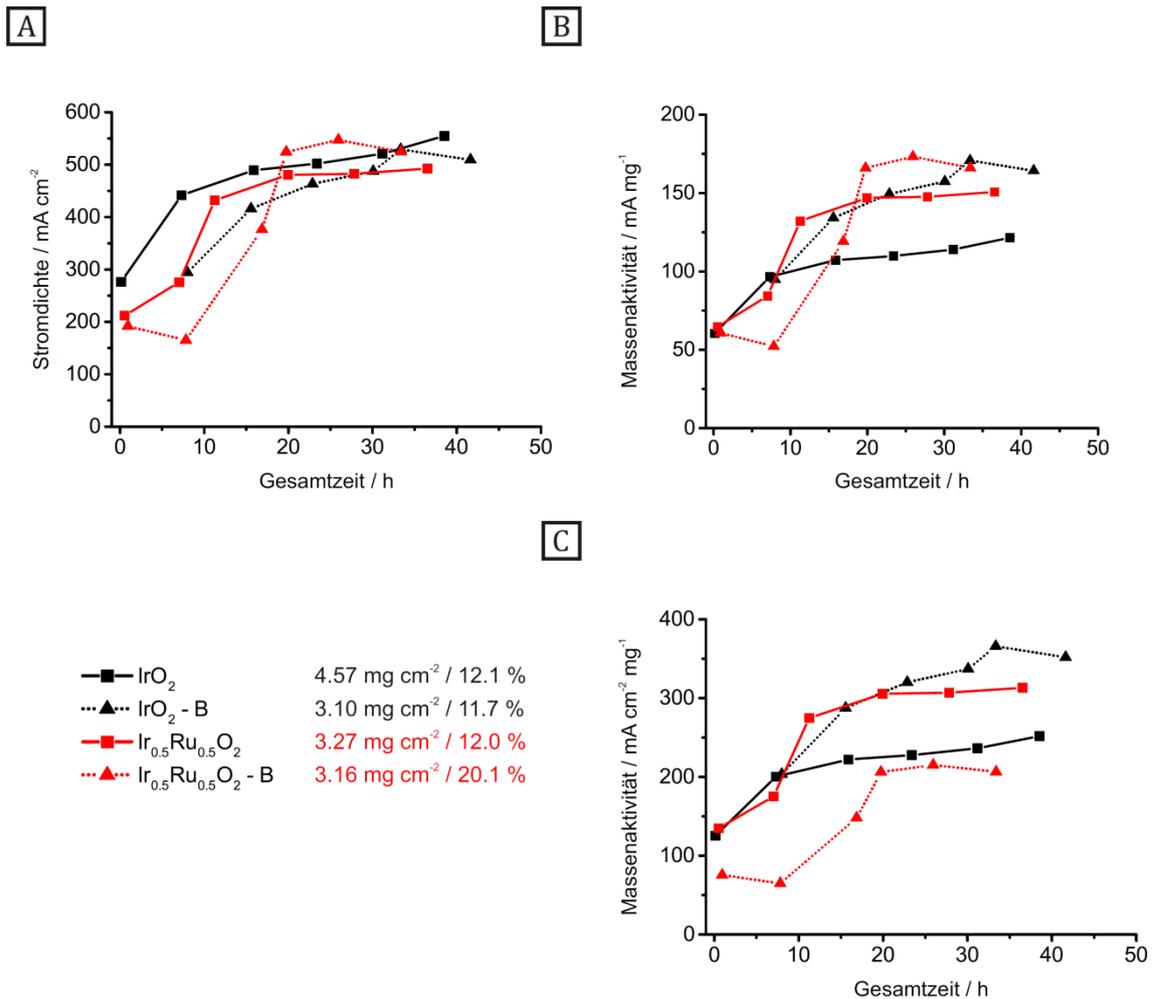


Abbildung 2.83: (A) Maximale Stromdichte von Einzelzellen mit Gold besputterten Ni-Schäumen gegen Gesamtzeit. (B) Massenaktivität gegen Gesamtzeit. (C) Massenaktivität bezogen auf verfügbare Oberfläche gegen Gesamtzeit.

Ir_{0.5}Ru_{0.5}O₂/WO₃

Der WO₃ geträgerte Katalysator wurde früh während des Projektverlaufs getestet, als noch nicht klar war, dass die Membranen nicht besprüht werden können. Daher wurden hier nur CCMs untersucht, was in Abbildung 2.84 zusammengefasst ist. Es ist deutlich zu sehen, dass die Aktivität sehr schnell nachlässt. Außerdem ist die Massenaktivität sehr gering. Vergleichbare Beladungen des ungeträgerten Katalysators (als PTE) lieferten ca. 170 mA mg⁻¹. Dies ist unabhängig von den verwendeten Membranen und PTLs. Einzig Probe NF2 zeigt einen anderen Verlauf, wobei die Aktivität nochmal deutlich geringer ist und deutlich schneller absinkt. Diese ist die einzige Probe, die mit 10 Gew.-% Katalysator hergestellt wurde, während alle anderen Proben 50 Gew.-% Katalysator aufwiesen.

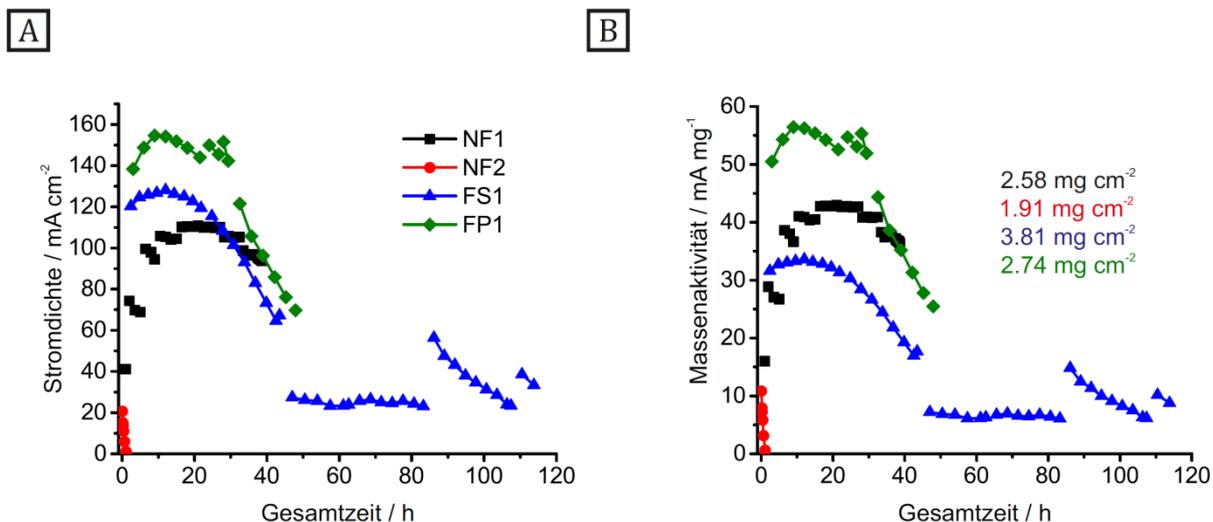


Abbildung 2.84: (A) Stromdichte und (B) Massenaktivität von $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2/\text{WO}_3$ in verschiedenen Zellen.

Ausschlaggebend ist dafür wahrscheinlich die sehr geringe elektronische Leitfähigkeit des WO_3 , die mit $2,92 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ am Leibniz Institut für Polymerforschung, Dresden gemessen wurde.

$\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2/3:2 \text{ WO}_3:\text{WC}$

Um den Einfluss der Leitfähigkeit zu untersuchen, wurde der $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$ Katalysator auf eine Mischung aus WO_3 und WC als Träger aufgebracht. Eine Zellmessung des 50 Gew.-% $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2/3:2 \text{ WO}_3:\text{WC}$ Katalysators auf einer polierten und Au besputterten Ni-Schaum PTL sind in Abbildung 2.85 zu sehen (2 V, 25 °C).

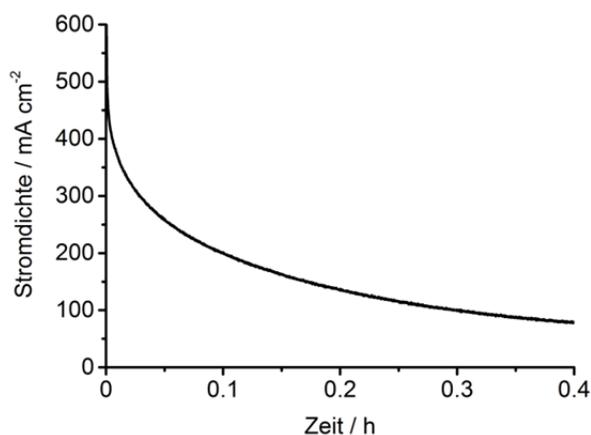


Abbildung 2.85: Stromdichte von 50 Gew.-% $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2/3:2 \text{ WO}_3:\text{WC}$ auf Ni+Au PTL (2 V, 25 °C).

Die schnelle Abnahme der Aktivität hängt sehr wahrscheinlich mit der Oxidation des WC und damit einhergehendem Verlust an Leitfähigkeit, sowie möglicherweise Katalysatorpartikeln zusammen.

$\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$ /Träger A oder Träger B

Während den RDE Messungen hat der Katalysator geträgert auf dem Material des Trägers A und B die höchste Aktivität gezeigt. Wie in Abbildung 2.86 dargestellt (Zellmessungen mit je 50 Gew.-% $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$ /Träger A und Träger B bei 2 V und 25 °C, gilt dies nur für den modifizierten Träger, welcher eine höhere elektronische Leitfähigkeit aufweist.

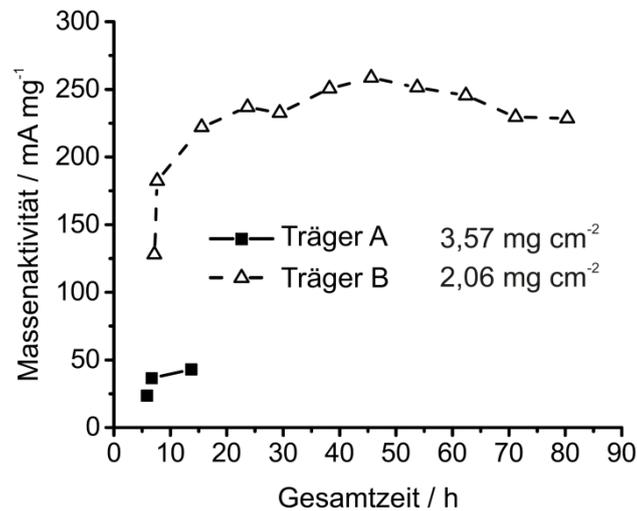


Abbildung 2.86: Zellmessungen bei 2 V und 25 °C für 50 Gew.-% $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$ /Träger A bzw. Träger B. Jeweils auf Ni+Au PTLs.

Wenn die Zellen mit 50 Gew.-% $\text{Ir}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{O}_2$ /Träger B mit ungeträgertem Katalysator verglichen werden (Abbildung 2.87) fällt sofort auf, dass die berechnete Massenaktivität durch den Träger nicht beeinflusst wird. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, im Hinblick auf die eindeutige Verbesserung der Aktivität des geträgerten Katalysators in RDE Messungen (siehe Abbildung 2.52, Seite 15). Ein möglicher Grund dafür ist eine ungenügende Leitfähigkeit des Trägermaterials. Obwohl dieses modifiziert ist, um dessen elektronische Leitfähigkeit zu erhöhen, kann es sein, dass dies dennoch nicht ausreichend ist. Die Diskrepanz zu den RDE Messungen kann nun dadurch zustande kommen, dass der Einfluss der Leitfähigkeit des Trägers bei den RDE Messungen durch die sehr geringe Beladung und damit einhergehende Schichtdicke praktisch vernachlässigbar ist. Auf der anderen Seite spielt diese bei den hohen Beladungen und großen Schichtdicken in der Zelle durchaus eine Rolle. Wie Mazúr et al. [79] gezeigt haben spielt die Trägerleitfähigkeit besonders bei niedrigen Katalysator zu Trägerverhältnissen eine Rolle, während bei hohen Katalysator zu Trägerverhältnissen der Katalysator eine leitfähige Schicht auf dem Träger bildet. Die 50 Gew.-% Katalysator, welche hier untersucht wurden liegen im Übergangsbereich, was bedeutet, dass der Träger durchaus einen Einfluss auf die Katalysatorschichtleitfähigkeit hat.

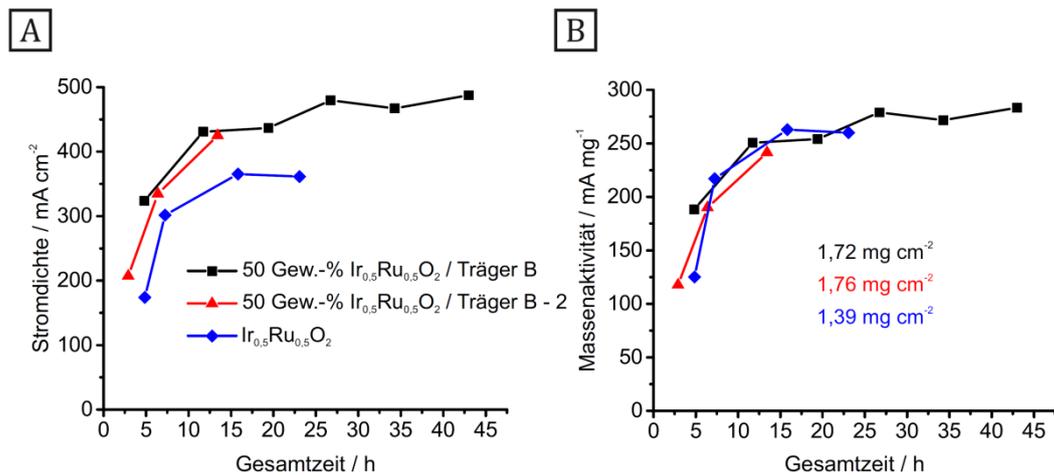


Abbildung 2.87: Zellmessungen des 50 Gew.-% Ir_{0,5}Ru_{0,5}O₂/Träger B und ungeträgert. Alle Messungen auf Ni+Au PTL und bei 2 V und 25 °C.

Wenn alle Daten der Massenaktivität gegen die Beladung für den Gold-besputterten Ni-Schaum aufgetragen werden (Abbildung 2.88) ist der Trend der Abnahme der Massenaktivität mit steigender Beladung deutlich.

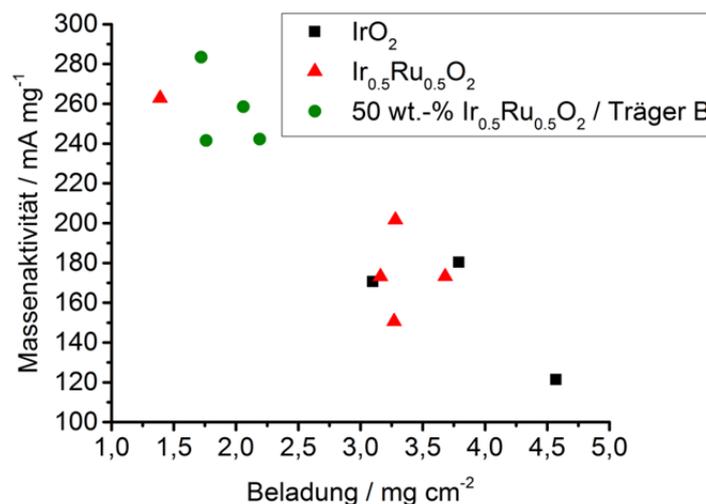


Abbildung 2.88: Massenaktivität gegen Beladung verschiedener Katalysatoren auf Gold-besputtertem Ni-Schaum. Alle bei 2 V und 25 °C.

Zumindest in dem betrachteten Bereich scheint es einen linearen Zusammenhang zu geben. Dieser wird weder bei sehr hohen, noch bei sehr niedrigen Beladungen weiterbestehen, da bei sehr niedrigen Beladungen die Gesamtkatalysatorfläche limitierend wirkt, sowie bei sehr hohen Beladungen die Porosität der Katalysatorschicht und damit der Zugang zur Dreiphasengrenze. Weiterhin ist zu beachten, dass dies vorläufige Ergebnisse sind und zum Beispiel der untersuchte Bereich der Beladung des geträgerten Katalysators und des ungeträgerten Katalysators nicht komplett übereinstimmen. Zusätzliche Messungen müssen zudem bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, da während den RDE Messungen der geträgerte Katalysator besonders hier eine deutlich höhere Aktivität aufwies. Weiterhin liegen die hier für die Zellstabilität untersuchten Zeiten von etwa 100 h weit unter den industriell relevanten Zeiten von 40.000 – 60.000 h.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Aufgrund der Projektverlängerung ergaben sich Verschiebungen zwischen den einzelnen Kostenpositionen. So waren die Personalkosten etwas höher als ursprünglich geplant. Dies wurde jedoch durch geringere Material-, Investitions- und Reisekosten ausgeglichen. Das Budget wurde aufgrund der Verlängerung um 2% überschritten.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Der Verlauf der Arbeit im Projekt folgte im Wesentlichen der formulierten Planung. Das Projekt wurde kostenneutral um 9 Monate verlängert. Dadurch wurde gewährleistet, dass fast alle Aufgaben erfolgreich bearbeitet wurden. Lediglich im AP 1 kam es unter anderem aufgrund des Mehraufwandes in den anderen Arbeitspaketen nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Es wurden keine zusätzlichen Ressourcen für das Projekt benötigt.

2.4 Voraussichtliche Nutzens im Sinne der Verwertbarkeit

Es wurde ein besseres Verständnis des Zusammenspiels zwischen Solarzelle und Elektrolysezelle aufgebaut. Durch die verbesserte thermische Kopplung kann die thermische Energie mitgenutzt werden, um die nötige elektrische Energie für die Wasserstoffherzeugung zu reduzieren. Die gewonnenen Erkenntnisse können in zukünftige Projekte einfließen, um die Systemeffizienz weiter zu erhöhen. Des Weiteren ist bekannt welche Komponenten zur Kostenreduktion in zukünftigen Projekten ausgetauscht werden müssen.

Die Firma Soitec war während des Projektes an HyCon interessiert, jedoch wurde die Solarsparte bei Soitec im Jahre 2015 geschlossen.

In diesem Projekt wurde ein besseres Verständnis für die verwendeten metamorphen Puffern erreicht. Gerade die Möglichkeit neue Puffer flexibel auf die Anforderungen an Komposition und damit Bandlücke einzustellen erlaubt eine Verbesserung für Space und Konzentratorsolarzellen wovon unter anderem Projekte mit der Firma AZUR SPACE profitieren. Auch Power-by-Light-Zellen, welche eine drahtlose Energieübertragung ermöglichen, können so besser an die spezifischen Anforderungen der verschiedenen Anwendungen angepasst werden. Die gewonnenen Erkenntnisse im Bereich der Konzentratormoduletechnik können für neue Module welche weniger Solarzellen pro Fläche verwenden genutzt werden, um so die Kosten der Konzentrierenden Photovoltaik weiter zu senken.

2.5 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhaben an anderer Stelle

Innerhalb des Projektzeitraums wurden auf dem Gebiet der solaren Wasserstoffgeneration einige Fortschritte erzielt. Die wichtigsten Errungenschaften werden im Folgenden erläutert. Im Bereich der Photoelektrischen Zelle (PEC), bei der die Solarzelle in direktem Kontakt zum Elektrolyten ist wurden einige wesentlichen Verbesserungen hinsichtlich der Stabilität und des Wirkungsgrades erreicht. Im Oktober 2016 erreichten May et al. [80] durch eine chemische Vorbehandlung der Oberfläche einer Tandemsolarzelle eine erhöhte chemische Stabilität, die keinerlei Degradation des Stroms nach 16 h des Betriebs zeigt. Hier wurde eine Effizienz von 14% unter Berücksichtigung des Heizwertes erreicht. Im Januar 2017 zeigten Gu et al. [81] ebenfalls eine verbesserte Stabilität über 20 h nach denen die Photokathode immer noch 80% ihres Anfangswert generierte. Ein gute Übersicht über alle Veröffentlichung zu PEC bis zum Jahre 2015 ist in [82] zu finden.

Im Bereich der solaren Wasserstofferzeugung in dem die Solarzelle nicht in direktem Kontakt zum Elektrolyt ist, wurden von Jia et al. [83] im Oktober 2016 ein Rekordwirkungsgrad von 30% bezogen auf den Heizwert erreicht. Hier wurde eine Vierfachsolarzelle mit einer PEM Elektrolysezelle gekoppelt und unter einem Sonnensimulator im Labor vermessen. Bereits im August 2015 erreichten Bonke et al. [84] einen Wirkungsgrad von 22,4% bezogen auf den Heizwert, ebenfalls in einer Labormessung. Hier wurde Tandem-Solarzelle mit einer alkalischen Elektrolyse gekoppelt. Die Stabilität wurde über 24 h nachgewiesen.

Im September 2015 erreichten Nakamura et al. [85] bei der Verschaltung von 3 PV-Monomodulen aus Tandem-Solarzellen mit 5 PEM Elektrolysezellen einen Wirkungsgrad von 24,4% bezogen auf den Heizwert. Eine gute Übersicht zu relevanten Veröffentlichungen im Bereich der solaren Wasserstofferzeugung mittels III-V Solarzellen bis Ende 2014 findet sich in [59].

Sauerstoffentwicklungskatalysatorträger

Aufgrund der hohen Materialanforderungen an den Sauerstoffentwicklungskatalysatorträger ist die Menge an publizierten Artikeln eher gering. Ein von mehreren Autoren eingesetztes Material ist Antimon dotiertes Zinnoxid, wie zum Beispiel von Liu et al. [86], Oh et al. [87] oder Puthiyapura et al. [88] berichtet. Die Autoren zeigen erhöhte Aktivität und Stabilität des geträgerten Katalysators (Ir bei Oh und IrO_2 bei den anderen Autoren) im Vergleich zu ungeträgertem Material im Drei-Elektroden-Aufbau, sowie in Zellmessungen. In allen Fällen handelte es sich um katalysatorbeschichtete Membranen (CCM), was einen Vergleich mit den hier untersuchten Zellen schwierig macht. Ein anderes wichtiges Ergebnis wurde zum Beispiel von Puthiyapura et al. [74] berichtet, die beschreiben, dass die elektronische Leitfähigkeit des Trägers bei einer hohen Katalysatorbeladung ab ca. 60 Gew.-% nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Die Fragestellung des Katalysator/Trägerverhältnisses ist auch für den in diesem Projekt entwickelten Katalysator interessant und könnte in einem Folgeprojekt untersucht werden.

Poröse Transportschicht (Porous Transport Layer PTL)

Durch gute mechanische und elektrochemische Eigenschaften wird in den meisten Fällen Titan als Material für die PTL hergenommen. Lettenmeier et al. [89] untersuchten dabei den Einfluss einer zusätzliche mikroporösen Schicht (MPL, englisch micro porous layer) auf einer gesinterten Ti-PTL, was ebenfalls in den Bereich des Porositätsgradienten in der PTL reicht. Vor allem die Kontaktwiderstände in der Zelle konnten damit verringert und die Massentransportverluste reduziert werden. Auch dieses Feld bietet interessante Ansätze für ein mögliches Folgeprojekt. Weiterhin untersuchten Li et al. [90] den Einfluss der Dicke, Porengröße und Hydrophobizität verschiedener Titannetze für die Wasserdampfelektrolyse. Dabei fanden sie, dass die Porengröße vor allem bei Dampfbetrieb eine entscheidende Rolle spielt, bei Betrieb mit flüssigem Wasser aber nur eine Untergeordnete.

Nickelschaum-Anoden PTLs wurden vorrangig für die alkalische Wasserelektrolyse untersucht, wie zum Beispiel von Sivanantham et al. [91] oder Mellsop [92] beschrieben.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 11

Die Ergebnisse bzw. Teilergebnisse wurden auf Konferenzen und Fachtagungen präsentiert innerhalb der Laufzeit des Projektes und darüber hinaus präsentiert. Des Weiteren wurden

Veröffentlichungen mit Kreuzgutachten (englisch peer-review) geschrieben. Eine Liste aller Publikationen findet sich im Folgenden:

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

Fraunhofer ISE

- Veröffentlichung in der Zeitschrift „Energy Technology“, 2014, Volume 2, Pages 43-53 (DOI: 10.1002/ente.201300116)

Highly Efficient Solar Hydrogen Generation—An Integrated Concept Joining III–V Solar Cells with PEM⁺ Electrolysis Cells

- Veröffentlichung in der Zeitschrift „RSC Advances“, 2014, Volume 4, Pages 58888-58894 (DOI: 10.1039/C4RA12402B, Fraunhofer hat Co-Autorenschaft)

Tomography based screening of flow field/current collector combinations for PEM water electrolysis

- Veröffentlichung in der Zeitschrift „AIP Conference Proceedings“, 2016, Pages 58888-080004-1-080004-6 (DOI: 10.1063/1.4962102)

Recent development in direct generation of hydrogen using multi-junction solar cells

- Veröffentlichung in Special Issue zur WHEC 2016 im International Journal of Hydrogen (eingereicht)

Investigation on PEM electrolysis cell design and components for a HyCon solar hydrogen generator

- Veröffentlichung in Special Issue zur IMPRES 2016 im International Journal of Hydrogen (eingereicht)

First Hydrogen Concentrator demonstrator module with 19.8% module efficiency

Fraunhofer ICT

- Veröffentlichung in der Zeitschrift „Energy Technology“, 2016, Volume 4, Pages 212-220 (DOI: 10.1002/ente.201500258)

Membrane Electrode Assemblies for Water Electrolysis using WO₃ Supported Ir_xRu_{1-x}O₂ Catalysts

- Veröffentlichung in der Zeitschrift „Fuel Cells“, 2016 (early view: DOI: 10.1002/fuce.201500212).

Supported Ir_xRu_{1-x}O₂ Anode Catalysts for PEM-Water Electrolysis

Veröffentlichungen auf Kongressen

Fraunhofer ISE

- Vortrag beim „2. Statusseminar Energiespeicher“, 22.-23.04.2015, Berlin

Verbundvorhaben HyCon: Hocheffiziente solare Wasserstofferzeugung mittels eines HyCon-Systems

- Vortrag bei „12th International Conference on Concentrator Photovoltaic Systems“, 25.-27.04.2016, Freiburg

Recent Development in Direct Generation of Hydrogen using Multi-junction Solar Cells

- Vortrag bei der „World Hydrogen Energy Conference“, 13.-16.06.2016, Saragossa, Spanien

Highly efficient solar hydrogen generation

- Vortrag bei der „World of Energy Solutions“, 10.-12.10.2016, Stuttgart

Solar hydrogen generation using an 8 cell demonstrator module

- Vortrag bei der „IVth International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems“, 10.-12.10.2016, Stuttgart

Highly Efficient Solar Hydrogen Generation – An Integrated Concept with III-V Solar Cells and PEM Electrolysis Cells

Fraunhofer ICT

- Vortrag bei der “6th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells”, 3.-5.02.2015, Toulouse, Frankreich

Supported $Ir_xRu_{1-x}O_2$ anode catalysts for PEM-water electrolysis

- Vortrag bei der „Energy, Science, Technology, International Conference & Exhibition“, 20.-22.05.2015, Karlsruhe

PEM water electrolysis MEAs with WO_3 supported $Ir_xRu_{1-x}O_2$

- Vortrag bei dem “18th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry”, 8.-11.03.2016, Gwangju, Südkorea

Ni-foam anode GDEs for PEM-Water electrolysis

Sonstige Veröffentlichungen**Fraunhofer ICT**

- Veröffentlichung der Dissertation von Nils Baumann im Fraunhofer Verlag, in Vorbereitung

Material Properties of Electrodes for Photovoltaic-Coupled Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis

3 References

- [1] R. García-Valverde, N. Espinosa, and A. Urbina, "Optimized Method for Photovoltaic-Water Electrolyser Direct Coupling," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 17, pp. 10574–10586, 2011.
- [2] W. Guter *et al.*, "Current-Matched Triple-Junction Solar Cell Reaching 41.1 % Conversion Efficiency Under Concentrated Sunlight," *Applied Physics Letters*, vol. 94, 2009.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 48)," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 24, no. 7, pp. 905–913, 2016.
- [4] M. Meusel *et al.*, Eds., *III-V Multijunction Solar Cells – From Current Space and Terrestrial Products to Modern Cell Architectures*, 2010.
- [5] W. Guter *et al.*, "Towards The Industrialization Of Concentrator Solar Cells With Efficiencies Above 40%," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1277, no. 1, pp. 3–6, <http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/10.1063/1.3509228>, 2010.
- [6] O. A. Taher *et al.*, Eds., *Qualification testing of 40% metamorphic CPV solar cells*. 2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2010.
- [7] A. B. Cornfeld *et al.*, Eds., *Development of a four sub-cell inverted metamorphic multi-junction (IMM) highly efficient AMO solar cell*. 2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2010.
- [8] M. Stan *et al.*, "High-efficiency quadruple junction solar cells using OMVPE with inverted metamorphic device structures," *The 17th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy/The 14th US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy/The 6th International Workshop on Modeling in Crystal Growth*, vol. 312, no. 8, pp. 1370–1374, 2010.
- [9] K. Volz *et al.*, Eds., *Development and optimization of a 1 eV (GaIn)(NAs) solar cell*. 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009.
- [10] S. Wojtczuk *et al.*, "42% 500X Bi-Facial Growth Concentrator Cells," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1407, no. 1, pp. 9–12, <http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/10.1063/1.3658283>, 2011.
- [11] S. P. Philipps *et al.*, "Present Status in the Development of III–V Multi-Junction Solar Cells," in *Next Generation of Photovoltaics: New Concepts*, A. B. Cristóbal López, A. Martí Vega, and A. Luque López, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, pp. 1–21.
- [12] S. A. Grigoriev, V. I. Poremsky, and V. N. Fateev, "Pure Hydrogen Production by PEM Electrolysis for Hydrogen Energy," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 2, pp. 171–175, 2006.
- [13] N. Mamaca *et al.*, "Electrochemical Activity of Ruthenium and Iridium based Catalysts for Oxygen Evolution Reaction," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 111-112, pp. 376–380, 2012.
- [14] M. Higashi, K. Domen, and R. Abe, "Fabrication of efficient TaON and Ta₃N₅ photoanodes for water splitting under visible light irradiation," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, pp. 4138–4147, 2011.
- [15] J. Polonský *et al.*, "Tantalum carbide as a novel support material for anode electrocatalysts in polymer electrolyte membrane water electrolyzers," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2173–2181, 2012.

- [16] J. Xu, G. Liu, J. Li, and X. Wang, "The electrocatalytic properties of an IrO₂/SnO₂ catalyst using SnO₂ as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 59, pp. 105–112, 2012.
- [17] C. Xu, L. Ma, J. Li, W. Zhao, and Z. Gan, "Synthesis and Characterization of Novel High-Performance Composite Electrocatalysts for the Oxygen Evolution in Solid Polymer Electrolyte (SPE) Water Electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 2985–2992, 2012.
- [18] E. Slavcheva, I. Radev, G. Topalov, and E. Budevski, "Sputtered electrocatalysts for PEM electrochemical energy converters," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 2, pp. 362–368, 2007.
- [19] Z. Kato, J. Bhattarai, N. Kumagai, K. Izumiya, and K. Hashimoto, "Durability enhancement and degradation of oxygen evolution anodes in seawater electrolysis for hydrogen production," *E-MRS2010 Fall Meeting Symposium F: "10th International Symposium on Electrochemical/Chemical Reactivity of Metastable Materials" 13–17 September 2010, Warsaw, Poland*, vol. 257, no. 19, pp. 8230–8236, 2011.
- [20] S. Stucki, G. G. Scherer, S. Schlagowski, and E. Fischer, "PEM Water Electrolysers: Evidence for Membrane Failure in 100kW Demonstration Plants," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 28, no. 10, pp. 1041–1049, 1998.
- [21] G. G. Scherer, "Temperaturabhängigkeit von Membran-Wasserelektrolysezellen zwischen 80 und 150 °C," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 56, no. 2, pp. 133–134, 1984.
- [22] B.-j. Chang *et al.*, "Continuous Operation of Polymer Electrolyte Membrane Regenerative Fuel Cell System for Energy Storage," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 4, no. 4, pp. 497–500, 2006.
- [23] A. Bergen, L. Pitt, A. Rowe, P. Wild, and N. Djilali, "Transient Electrolyser Response in a Renewable-Regenerative Energy System," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 1, pp. 64–70, 2009.
- [24] A. Melis, L. Zhang, M. Forestier, M. L. Ghirardi, and M. Seibert, *Sustained Photobiological Hydrogen Gas Production upon Reversible Inactivation of Oxygen Evolution in the Green Alga Chlamydomonas reinhardtii*.
- [25] E. Nakada, Y. Asada, T. Arai, and J. Miyake, "Light penetration into cell suspensions of photosynthetic bacteria and relation to hydrogen production," *Journal of Fermentation and Bioengineering*, vol. 80, no. 1, pp. 53–57, 1995.
- [26] O. Kruse *et al.*, "Improved photobiological H₂ production in engineered green algal cells," (ENG), *The Journal of biological chemistry*, vol. 280, no. 40, pp. 34170–34177, 2005.
- [27] S. Licht *et al.*, "Over 18% Solar Energy Conversion to Generation of Hydrogen Fuel: Theory and Experiment for Efficient Solar Water Splitting," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 7, pp. 653–659, 2001.
- [28] A. Heller, E. Aharon-Shalom, W. A. Bonner, and B. Miller, "Hydrogen-evolving semiconductor photocathodes: nature of the junction and function of the platinum group metal catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 25, pp. 6942–6948, 1982.
- [29] N. A. Kelly and T. L. Gibson, "Solar Energy Concentrating Reactors for Hydrogen Production by Photoelectrochemical Water Splitting," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 22, pp. 6420–6431, 2008.
- [30] A. Kogan, "Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products—II. Experimental feasibility study," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 2, pp. 89–98, 1998.

-
- [31] E. A. Fletcher and R. L. Moen, "Hydrogen- and Oxygen from Water," *Science*, vol. 197, no. 4308, pp. 1050–1056, 1977.
- [32] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, 1972.
- [33] M. A. K. Lodhi, "A Hybrid System of Solar Photovoltaic, Thermal and Hydrogen: A Future Trend," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 20, no. 6, pp. 471–484, 1995.
- [34] N. A. Kelly, T. L. Gibson, and D. B. Ouwkerk, "A Solar-Powered, High-Efficiency Hydrogen Fueling System using High-Pressure Electrolysis of Water: Design and Initial Results," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 11, pp. 2747–2764, 2008.
- [35] T. L. Gibson and N. A. Kelly, "Optimization of Solar Powered Hydrogen Production Using Photovoltaic Electrolysis Devices," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 21, pp. 5931–5940, 2008.
- [36] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (Version 38)," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 19, no. 5, pp. 565–572, 2011.
- [37] O. Khaselev and Turner A. J., "A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting," *Science*, vol. 280, pp. 425–427, 1998.
- [38] H. Steeb, A. Mehrmann, W. Seeger, and W. Schnurnberger, "Solar Hydrogen Production: Photovoltaic/Electrolyzer System with Active Power Conditioning," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 10, no. 6, pp. 353–358, 1985.
- [39] E. Bilgen, "Solar Hydrogen from Photovoltaic-Electrolyzer Systems," *Energy Conversion and Management*, vol. 42, no. 9, pp. 1047–1057, 2001.
- [40] R. García-Valverde, C. Miguel, R. Martínez-Béjar, and A. Urbina, "Optimized Photovoltaic Generator–Water Electrolyser Coupling through a Controlled DC–DC Converter," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 20, pp. 5352–5362, 2008.
- [41] A. Garrigós *et al.*, "5 kW DC/DC Converter for Hydrogen Generation from Photovoltaic Sources," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 12, pp. 6123–6130, 2010.
- [42] R. E. Clarke *et al.*, "Direct Coupling of an Electrolyser to a Solar PV System for Generating Hydrogen," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 6, pp. 2531–2542, 2009.
- [43] B. Paul and J. Andrews, "Optimal Coupling of PV Arrays to PEM Electrolysers in Solar-Hydrogen Systems for Remote Area Power Supply," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 2, pp. 490–498, 2008.
- [44] D. Shapiro, J. Duffy, M. Kimble, and M. Pien, "Solar-Powered Regenerative PEM Electrolyzer/Fuel Cell System," *Solar Energy*, vol. 79, no. 5, pp. 544–550, 2005.
- [45] K. E. Ayers *et al.*, "Research Advances towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis," in *218th ECS Meeting: ECS*, 2010, pp. 3–15.
- [46] R. J. Friedland and A. Speranza, Eds., *Hydrogen Production Through Electrolysis*, 2002.
- [47] G. Peharz, F. Dimroth, and U. Wittstadt, "Solar Hydrogen Production by Water Splitting With a Conversion Efficiency of 18%," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 15, pp. 3248–3252, 2007.
- [48] H. Lerchenmüller, A. W. Bett, J. Jaus, and G. Willeke, *Cost and Market Perspectives for FLATCON®-Systems*. Freiburg, Germany, 2005.
- [49] S. Rau, "Hocheffiziente solare Wasserstoffproduktion mittels direkter Verschaltung von III-V-Mehrfachsolarzellen mit PEM-Elektrolysezellen," Dissertation, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany, 2014.

- [50] Gergő Létay and Andreas W. Bett, "EtaOpt – a program for calculating limiting efficiency and optimum bandgap structure for multi-bandgap solar cells and TPV cells," *EC-PVSEC Munich*, no. VA1.25, pp. 1–4, 2001.
- [51] Frank Dimroth, *Metallorganische Gasphasenepitaxie zur Herstellung von hocheffizienten Solarzellen aus III-V Halbleitern: Inaugural-Dissertation*. Konstanz, 2000.
- [52] J. Ohlmann, M. Niemeyer, R. Lang, F. Dimroth, and D. Lackner, "Empirical strain-thickness-model for metamorphic Ga_{1-x}In_xAs-buffer structures," *16th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy (EWMOVPE XVI)*, Lund, Schweden, 2015.
- [53] D. J. Dunstan *et al.*, "Plastic relaxation of metamorphic single layer and multilayer InGaAs/GaAs structures," *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 7, pp. 839–841, 1994.
- [54] L. Zielke, A. Fallisch, N. Paust, R. Zengerle, and S. Thiele, "Tomography Based Screening of Flow Field / Current Collector Combinations for PEM Water Electrolysis," *RSC Advances*, vol. 4, no. 102, pp. 58888–58894, 2014.
- [55] A. L. Buck, "New Equations for Computing Vapor Pressure and Enhancement Factor," 1981.
- [56] S. A. Grigoriev *et al.*, "Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 5986–5991, 2009.
- [57] F. Dimroth, G. Peharz, U. Wittstadt, B. Hacker, and A. W. Bett, *Hydrogen Production in a PV Concentrator Using III-V Multi-Junction Solar Cells*. Fraunhofer ISE, 2006.
- [58] S. Rau *et al.*, "Highly Efficient Solar Hydrogen Generation - An Integrated Concept Joining III-V Solar Cells with PEM Electrolysis Cells," *Energy Technology*, vol. 2, no. 1, pp. 43–53, 2014.
- [59] J. W. Ager, M. R. Shaner, K. A. Walczak, I. D. Sharp, and S. Ardo, "Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 10, pp. 2811–2824, 2015.
- [60] O. Khaselev, A. Bansal, and J. A. Turner, "High-efficiency integrated multijunction photovoltaic/electrolysis systems for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 2, pp. 127–132, 2001.
- [61] S. Ardizzone, G. Fregonara, and S. Trasatti, "'Inner' and 'outer' active surface of RuO₂ electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 35, pp. 263–267, 1990.
- [62] D. Michell, D. A. J. Rand, and R. Woods, "A study of ruthenium electrodes by cyclic voltammetry and X-ray emission spectroscopy," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 89, pp. 11–27, 1978.
- [63] D. Michell, D. A. J. Rand, and R. Woods, "Analysis of the anodic oxygen layer on iridium by X-ray emission, electron diffraction and electron microscopy," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 84, pp. 117–126, 1977.
- [64] P. R. Patil and P. S. Patil, "Preparation of mixed oxide MoO₃-WO₃ thin films by spray pyrolysis technique and their characterisation," *Thin Solid Films*, vol. 382, pp. 13–22, 2001.
- [65] K. Aguir, C. Lemire, and D. B. B. Lollman, "Electrical properties of reactively sputtered WO₃ thin films as ozone gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 84, pp. 1–5, 2002.
- [66] H. Chhina, S. Campbell, and O. Kesler, "Thermal and electrochemical stability of tungsten carbide catalyst supports," *Journal of Power Sources*, vol. 164, no. 2, pp. 431–440, 2007.

- [67] A. Torabi, T. H. Etsell, N. Semagina, and P. Sarkar, "Electrochemical behaviour of tungsten carbide-based materials as candidate anodes for solid oxide fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 67, pp. 172–180, 2012.
- [68] N. G. Connelly, "Recent developments in transition metal nitrosyl chemistry," *Inorganica Chimica Acta Reviews*, vol. 6, pp. 47–89, 1972.
- [69] K. K. Pandey, "Transition metal nitrosyls in organic synthesis and in pollution control," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 51, pp. 69–98, 1983.
- [70] A. J. Nielson and J. B. Metson, "The use of X-ray photoelectron spectroscopy to assign formal oxidation states in complexes of tungsten (vi), (v) and (iv)," *Polyhedron*, vol. 31, no. 1, pp. 143–149, 2012.
- [71] N. Baumann, C. Cremers, K. Pinkwart, and J. Tübke, "Supported IrRu_{1-x}O₂ Anode Catalysts for PEM-Water Electrolysis," *Fuel Cells*, 2016.
- [72] H. Ito *et al.*, "Effect of flow regime of circulating water on a proton exchange membrane electrolyzer," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 18, pp. 9550–9560, 2010.
- [73] S. Siracusano *et al.*, "An electrochemical study of a PEM stack for water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1939–1946, 2012.
- [74] V. K. Puthiyapura *et al.*, "Investigation of supported IrO₂ as electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyser," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 5, pp. 1905–1913, 2014.
- [75] L.-E. Owe, M. Tsytkin, K. S. Wallwork, R. G. Haverkamp, and S. Sunde, "Iridium–ruthenium single phase mixed oxides for oxygen evolution: Composition dependence of electrocatalytic activity," *Electrochimica Acta*, vol. 70, pp. 158–164, 2012.
- [76] E. Endoh, "Highly durable PFSA membranes," in *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications; Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability, Part 1*, W. Vielstich, H. Yokokawa, and H. A. Gasteiger, Eds., Chichester, UK: Wiley, 2009, pp. 362–374.
- [77] G. Morales and F. Soriano, "The radical-scavenging effect of silver ions in high-impact polystyrene synthesis," *Plastics Research Online*, 2011.
- [78] R. Kötz and S. Stucki, "Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media," *Electrochimica Acta*, vol. 31, no. 10, pp. 1311–1316, 1986.
- [79] P. Mazúr, J. Polonský, M. Paidar, and K. Bouzek, "Non-conductive TiO₂ as the anode catalyst support for PEM water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12081–12088, 2012.
- [80] M. M. May, H.-J. Lewerenz, D. Lackner, F. Dimroth, and T. Hannappel, "Efficient direct solar-to-hydrogen conversion by in situ interface transformation of a tandem structure," (ENG), *Nature Communications*, vol. 6, p. 8286, 2015.
- [81] J. Gu *et al.*, "A graded catalytic–protective layer for an efficient and stable water-splitting photocathode," *Nature Energy*, vol. 2, 16192 EP -, 2017.
- [82] J. Ronge *et al.*, "Monolithic cells for solar fuels," (eng), *Chemical Society reviews*, vol. 43, no. 23, pp. 7963–7981, 2014.
- [83] J. Jia *et al.*, "Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30," (ENG), *Nature Communications*, vol. 7, p. 13237, 2016.
- [84] S. A. Bonke, M. Wiechen, D. R. MacFarlane, and L. Spiccia, "Renewable Fuels from Concentrated Solar Power: Towards Practical Artificial Photosynthesis," *Energy & Environmental Science*, vol. 8, pp. 2791–2796, 2015.

- [85] A. Nakamura *et al.*, "A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells," *Appl. Phys. Express*, vol. 8, no. 10, p. 107101, 2015.
- [86] G. Liu, J. Xu, J. Jiang, B. Peng, and X. Wang, "Nanosphere-structured composites consisting of Cs-substituted phosphotungstates and antimony doped tin oxides as catalyst supports for proton exchange membrane liquid water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 5, pp. 1914–1923, 2014.
- [87] H.-S. Oh, H. N. Nong, T. Reier, M. Gliech, and P. Strasser, "Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers," *Chemical Science*, vol. 6, no. 6, pp. 3321–3328, 2015.
- [88] V. K. Puthiyapura, M. Mamlouk, S. Pasupathi, B. G. Pollet, and K. Scott, "Physical and electrochemical evaluation of ATO supported IrO₂ catalyst for proton exchange membrane water electrolyser," *Journal of Power Sources*, vol. 269, pp. 451–460, 2014.
- [89] P. Lettenmeier, S. Kolb, F. Burggraf, A. S. Gago, and K. A. Friedrich, "Towards developing a backing layer for proton exchange membrane electrolyzers," *Journal of Power Sources*, vol. 311, pp. 153–158, 2016.
- [90] H. Li, T. Fujigaya, H. Nakajima, A. Inada, and K. Ito, "Optimum structural properties for an anode current collector used in a polymer electrolyte membrane water electrolyzer operated at the boiling point of water," *Journal of Power Sources*, vol. 332, pp. 16–23, 2016.
- [91] A. Sivanantham and S. Shanmugam, "Nickel selenide supported on nickel foam as an efficient and durable non-precious electrocatalyst for the alkaline water electrolysis," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 203, pp. 485–493, 2017.
- [92] S. R. Mellso, A. Gardiner, B. Johannessen, and A. T. Marshall, "Structure and transformation of oxy-hydroxide films on Ni anodes below and above the oxygen evolution potential in alkaline electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 168, pp. 356–364, 2015.