



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

DIPLOMARBEIT

Wohl-definierte Oxidelektroden für Elektrolyseuntersuchungen in wässrigem Elektrolyt

Am Institut für

**Chemische Technologien und Analytik
der Technischen Universität Wien**

unter der Anleitung von

Alexander Karl Opitz

durch

Samuel Hartmann

Datum

Unterschrift

*Wohl-definierte Oxidelektroden
für Elektrolyseuntersuchungen
in wässrigem Elektrolyt*

Author:

Samuel Hartmann

Supervisors:

Alexander Karl Opitz

Vorwort

Ich möchte das Vorwort nutzen, um einen kleinen Einblick in die Entstehung und den Ablauf dieser Arbeit zu geben:

Als mir Alex vor eineinhalb Jahren die Wahl zwischen einer definierten, konkreten Problemstellung und einer eher alchimistischen, "schauma mal" Arbeit ließ, war die Entscheidung schnell getroffen. Eine Überblicksarbeit ohne genauer definiertes Ziel sollte es sein. Die Reise startete bei der simplen Elektrolyse im sauren Elektrolyt, und schritt über den holprigen Weg von Problemen fort, bis sie schließlich bei der Ausscheidung von Metallen in komplexen Oxiden und deren Einsatz in der Elektrolyse endete. Die wichtigsten Erkenntnisse oder auch nicht-Erkenntnisse dieser Reise können auf den folgenden x Seiten bestaunt werden... gleich nach der Danksagung:

Als allererstes möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir durch ihre großzügige finanzielle und emotionale Unterstützung ein sorgenfreies Studium ermöglicht haben.

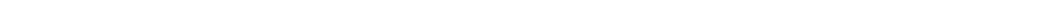
Ein herzlicher Dank geht natürlich an meinen Diplomarbeitbetreuer Alexander Opitz für die hervorragende Betreuung und die geduldige Unterstützung in allen fachlichen und organisatorischen Belangen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Christin für die ständige Unterstützung bei organisatorischen Problemen und weil sie immer ein offenes Ohr für mich hatte. Ohne sie wäre ich noch immer auf der Suche nach einem Ofen. Außerdem möchte ich mich bei Claudia und Matthäus für die Aufnahmen am AFM und Kirsten, Josef und Andreas für ihren Einsatz am REM bedanken. Des Weiteren ein herzliches Danke an die ganze Arbeitsgruppe für das tolle Arbeitsklima.

Last but not least möchte ich mich bei Stani bedanken. Ohne dich wäre das Studium nur halb so lustig (dafür vielleicht doppelt so schnell) gewesen!



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.



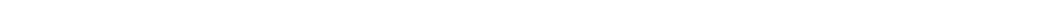
Abstract

In view of the current climate crisis caused by anthropogenic CO₂ emissions from burning fossil fuels, storage of excess renewable energy by electrochemical water splitting is becoming more and more important. For achieving high efficiencies of water electrolysis cells, the kinetics of the electrode reactions need to be fast. Therefore, in many common electrolysis cells with aqueous electrolyte, noble metal-based electro-catalysts are employed – typically Iridium- or Ruthenium-oxide for the oxygen evolution reaction (OER) and Platinum or Platinum alloys for the hydrogen evolution reaction (HER). Due to the high price of these materials, especially on the OER-side, the economic competitiveness of electrolysis cells remains a challenge.

Here, non-noble metal oxides can be a cheaper and thus very attractive alternative. Typically, oxide electrodes such as perovskite-type or ceria-based materials are used in solid oxide cells, which operate at about 800 °C. Some of these electro-catalysts can also be used as electrodes with an aqueous electrolyte, provided sufficient electronic conductivity and compatibility with the electrolyte. However, it can be assumed that the reaction mechanism is largely different from the high-temperature case. In this thesis, well-defined thin film electrodes were used to assess the applicability of electronically conducting oxides for the OER and for the HER, in both acidic and basic electrolytes. The thin films were grown by pulsed laser deposition of the respective oxide on conductive Nb-doped *SrTiO*₃ single crystal substrates. After deposition, the films were annealed in reducing atmosphere to obtain an electronic conductivity as high as possible. To characterize the electrodes, current-voltage curves were recorded in aqueous electrolytes and the electrode surface before and after the electrochemical characterization was examined with atomic force microscopy and a scanning electron microscopy. Gadolinium-doped *CeO*₂ (GDC10) and the Nb:STO were investigated in 0,5 N H₂SO₄, as well as *La*_{0.6}*Sr*_{0.4}*FeO*₃ (LSF), platinum-doped LSF and Nb:STO in 1 N KOH. It could be shown that most of the investigated oxides are hardly competitive with Platinum, especially since the stability under the given conditions was low. Only LSF offered kinetics comparable to Pt, but this material also suffered from poor long-term stability. It is also interesting to note apart from performance, that especially GDC10 and LSF-based thin film electrodes showed a behavior, which may indicate changes of the material's defect chemistry upon polarization in aqueous electrolyte.



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.



Zusammenfassung

Angesichts der aktuellen Klimakrise, die durch anthropogene CO₂-Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe verursacht wird, gewinnt die Speicherung überschüssiger erneuerbarer Energie durch elektrochemische Wasserspaltung immer mehr an Bedeutung. Um hohe Wirkungsgrade von Wasserelektrolysezellen zu erreichen, muss die Kinetik der Elektrodenreaktionen schnell sein. Daher werden in vielen gängigen Elektrolysezellen mit wässrigem Elektrolyten Elektroden auf Edelmetallbasis eingesetzt – typischerweise Iridium- oder Rutheniumoxid für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction, OER) und Platin oder Platinlegierungen für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (hydrogen evolution reaction, HER). Aufgrund des hohen Preises dieser Materialien – vor allem auf der Sauerstoffseite – bleibt die wirtschaftliche Wettbewerbsfähigkeit von Elektrolysezellen eine Herausforderung.

Hier können unedle Metalloxide eine günstigere und damit sehr attraktive Alternative sein. Typischerweise werden in Festoxidzellen, die bei etwa 800 °C betrieben werden, Oxidelektroden wie Materialien vom Perowskit-Typ oder auf Ceroxidbasis verwendet. Einige dieser Elektrokatalysatoren können auch als Elektroden mit einem wässrigen Elektrolyten verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit und Kompatibilität mit dem Elektrolyten aufweisen.

In dieser Arbeit wurden wohldefinierte Dünnschichtelektroden verwendet, um die Anwendbarkeit elektronisch leitender Oxide für die OER und für die HER sowohl in saurem als auch in basischem Elektrolyt zu bewerten. Die Dünnschichten wurden durch gepulste Laserabscheidung des jeweiligen Oxids auf leitfähigen Nb-dotierten SrTiO₃-Einkristallsubstraten (Nb:STO) abgeschieden. Um eine bestmögliche Leitfähigkeit zu erhalten, wurden die hergestellten Elektroden in reduzierender Atmosphäre getempert. Zur Charakterisierung der Elektroden wurden Strom-Spannungskurven in wässrigen Elektrolyten aufgenommen und die Oberfläche vor und nach der elektrochemischen Charakterisierung mit dem Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskop untersucht. Untersucht wurden Gadolinium-dotiertes CeO₂ (GDC10) und das Nb:STO in 0,5 M H₂SO₄, sowie La_{0,6}Sr_{0,4}FeO₃ (LSF), Platin-dotiertes LSF und Nb:STO in 1 M KOH. Es konnte gezeigt werden, dass die meisten der untersuchten Oxide kaum mit Platin konkurrenzfähig sind, zumal die Stabilität bei den gege-

benen Bedingungen gering war. Lediglich LSF zeigte eine mit Platin vergleichbare Kinetik, aber auch dieses Material litt unter einer schlechten Langzeitstabilität. Abgesehen von der elektrochemischen Performance ist auch interessant, dass insbesondere GDC10 und LSF-basierte Dünnschichtelektroden ein Verhalten zeigten, das auf Veränderungen der Defektchemie der Materialien bei der Polarisation in wässrigem Elektrolyt hinweisen könnte.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	iii
Abstract	v
Zusammenfassung	vii
1 Einleitung	1
1.1 Erneuerbare Energien	1
1.2 Elektrolyse von Wasser	2
1.3 Metalloxide als Elektrodenmaterial	3
1.4 Motivation der vorliegenden Arbeit	4
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Festkörper und deren Defekte	5
2.1.1 Punktdefekte	6
2.1.2 Intrinsische Defekte	7
2.1.3 Extrinsische Defekte	8
2.1.4 Nicht-Stöchiometrie	8
2.2 Elektrolyse von Wasser	9
2.2.1 Mechanismen der Elektrolyse	10
2.2.2 Überspannung	12
2.2.3 Strom-Spannungs-Kennlinie	13
2.3 Eigenschaften der verwendeten Materialien	14
2.3.1 Platin	14
2.3.2 Niob-dotiertes Strontiumtitanat (Nb:STO)	15
2.3.3 Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GDC)	15
2.3.4 Lanthan-Strontiumferrit (LSF) & Platin-dotiertes LSF (Pt:LSF)	15
3 Experimentelles	17
3.1 Herstellung der Oxid-Eektroden	17
3.1.1 Laserstrahlverdampfen	17

3.1.2	Metallelektroden als Referenzsystem	19
3.1.3	Niob-dotiertes Strontiumtitanat	19
3.1.4	Niob-dotiertes Strontiumtitanat mit Platin-Nanopartikeln	20
3.1.5	Gadolinium-dotiertes Ceroxid	20
3.1.6	Lanthan-Strontiumferrit	23
3.1.7	Platin-dotiertes Lanthan-Strontiumferrit	26
3.2	Charakterisierung	30
3.2.1	Strom-Spannungs-Kennlinie	30
3.2.2	Rasterelektronenmikroskop (REM)	32
3.2.3	Röntgendiffraktion (XRD)	32
3.2.4	Rasterkraftmikroskop (AFM)	32
4	Ergebnisse und Interpretation	33
4.1	Saurer Elektrolyt	33
4.1.1	Platin	33
4.1.2	Niob-dotiertes Strontiumtitanat	37
4.1.3	Platinpartikel auf Niob-dotiertem Strontiumtitanat	40
4.1.4	Gadolinium-dotiertes Ceroxid	44
4.2	Basischer Elektrolyt	48
4.2.1	Platin	48
4.2.2	Niob-dotiertes Strontiumtitanat	52
4.2.3	Lanthan-Strontiumferrit	54
4.2.4	Platinpartikel auf Lanthan-Strontiumferrit	63
4.2.5	Platin-dotiertes Lanthan-Strontiumferrit	66
5	Conclusio und Ausblick	79

Einleitung

1.1 Erneuerbare Energien

Der seit Jahrzehnten wachsende Ausstoß von Treibhausgasen wie CO_2 und Methan führt zu einem immer deutlicher werdenden Klimawandel. Deshalb hat sich die Staatengemeinschaft mit dem Übereinkommen von Paris dazu verpflichtet, den Anstieg der jährlichen Durchschnittstemperatur auf unter $2,0\text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zu vorindustriellen Werten zu beschränken und möglichst unter $1,5\text{ }^\circ\text{C}$ zu halten. Dies soll mit einer Netto-Null-Emission bis zum Jahr 2050 erreicht werden. Mit einem prognostizierten Bevölkerungswachstum auf 9,7 Milliarden bis zum Jahr 2050 werden wohl maßgebliche Innovationen bei der Energieerzeugung und Energiespeicherung notwendig sein, um die erklärten Ziele zu erreichen.[1] Der Ausbau von erneuerbaren Energieträgern geht zwar voran, jedoch bedarf es auch effizienter Speicher- und Transportlösungen, denn oft decken sich momentaner Bedarf und Angebot von Strom aus erneuerbaren Energieträgern nicht. Dies kann sowohl durch saisonale als auch aufgrund von täglichen Schwankungen der Fall sein.[2][3] Um für die Zeiten in denen die Sonne nicht scheint, der Wind nicht weht oder die Flüsse Niedrigwasser führen genügend Energie zu speichern, gibt es diverse Konzepte. Neben der Akku-Technologie, der thermischen Speicherung von Solarenergie oder der mechanischen Speicherung von Energie ist Power-to-Gas (P2G) eine der vielversprechendsten Methoden.[4][5][6] Bei P2G wird durch erneuerbare Energieträger erzeugte Elektrizität genutzt, um mittels Elektrolyse von Wasser Wasserstoff zu erzeugen. Dieser kann dann direkt gespeichert oder weiter zu Methan umgesetzt werden, wobei das Speichern und Rückverstromen von Wasserstoff prinzipiell einen höheren Wirkungsgrad aufweist.[4]

1.2 Elektrolyse von Wasser

Die Methoden zur Erzeugung von Wasserstoff lassen sich im Wesentlichen in die folgenden zwei Gruppen einteilen. Die Herstellung von Wasserstoff durch Einsatz von fossilen Energieträgern und die Herstellung über die Zersetzung von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff. Momentan werden etwa 95% des weltweiten Bedarfs als sogenannter “grauer Wasserstoff” – durch Reformieren von Methan mit Wasserdampf – oder “brauner Wasserstoff” – durch Vergasung von Kohle – hergestellt. Lediglich die verbleibenden 5% des Bedarfs werden mit “grünem Wasserstoff” – durch Elektrolyse, Thermolyse oder photokatalytische Zersetzung von Wasser – gedeckt.[7][8][9] Die erste Gruppe hat den Vorteil, dass sie sehr viel kostengünstiger ist, allerdings mit dem offensichtlichen Nachteil des Einsatzes nicht regenerativer Energieträger und dem Emittieren von Treibhausgasen.[8] Um Wasserstoff als Mittel- bis Langzeitspeicher für Energie nutzen zu können, bietet sich vor allem die Elektrolyse an. Überschüssiger elektrischer Strom wird im Elektrolyseur genutzt, um Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser zu gewinnen. Der so erhaltene Wasserstoff kann relativ einfach für Tage oder Wochen gespeichert werden und dann entweder mittels Wärmekraftmaschinen oder in Brennstoffzellen in Nutzenergie umgewandelt werden.

Je nach verwendetem Elektrolyt können Elektrolysezellen grob eingeteilt werden. Wird ein Feststoffelektrolyt verwendet, spricht man von Hochtemperaturelektrolysezellen (engl. Solid Oxide Electrolysis Cells, SOECs). Bei deren Elektrolyt kann es sich sowohl um einen Sauerstoffionen- als auch um einen oxidischen Protonenleiter handeln. SOECs weisen hohe Effizienz auf, haben aber aufgrund ihrer hohen Betriebstemperatur von $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ aber noch Stabilitätsprobleme, welche für eine großflächige Anwendung gelöst werden müssen.[10] Um technisch ausgereifere Technologien handelt es sich bei Elektrolysezellen mit flüssigem oder immobilisiert flüssigem Elektrolyt. Hier können sowohl alkalische als auch saure Elektrolyten zur Anwendung kommen. Bei Elektrolysezellen mit sauren Elektrolyten ist die Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (PEM) die am häufigsten verwendete Technologie. Mit ihr werden sehr hohe Stromdichten von bis zu 10 A/cm^2 erreicht. Allerdings werden, aufgrund der stark korrosiven Umgebung, Edelmetalle, insbesondere Platin, Ruthenium und Iridium, für die Elektroden benötigt. Dies führt zu hohen Systempreisen und einem erhöhten Bedarf von ohnehin schon sehr begrenzt verfügbaren Rohstoffen. Deshalb gibt es große Bestrebungen, diese Elemente durch günstigere und häufigere Elemente oder Materialien zu ersetzen.[11]

Ein Lösungsansatz für die Problematik ist die Vermeidung von diesen hochkorrosiven Medien, in dem ein alkalischer Elektrolyt eingesetzt wird. Hier wird meist Kali- oder Natronlauge als Elektrolyt verwendet. Dadurch können viele Materialien für die Elektroden eingesetzt werden, welche im Sauren nicht stabil wären. Allerdings werden in konventionellen alkalischen Elektrolysezellen noch weit geringere Stromdichten von 400 mA/cm^2 im Vergleich zur PEM erreicht.[11] Eine Erhöhung der Stromdichte und damit der Performance erhofft man sich hier von OH-Ionen leitenden Membranen ähnlich denen der PEM Zellen.[12] Allerdings hinkt hier der Stand der Entwicklung etwas hinter den protonenleitenden (d.h. sauren) Membranen hinterher.

1.3 Metalloxide als Elektrodenmaterial

Im vorherigen Absatz wurde erläutert, wieso es große Bestrebungen gibt, Edelmetalle in Elektrolysezellen mit neuen Materialien zu ersetzen. Es hat sich gezeigt, dass einige Metalloxide gute katalytische Eigenschaften für die Wasserstoffbildungsreaktion (engl. Hydrogen Evolution Reaction, HER) und die Sauerstoffbildungsreaktion (engl. Oxygen Evolution Reaction, OER) aufweisen. Dabei ist die deutlich langsamere OER von besonderem Interesse. Untersuchungen haben gezeigt, dass der Perowskit $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ in basischen Elektrolyten eine höhere katalytische Aktivität als *Ir* bzw. IrO_2 aufweist, welches der aktuelle Stand der Technik ist.[13][14] Die Aktivität von Metalloxiden, also auch von Perowskiten, hängt stark von der Bindungsstärke der, an der Reaktion beteiligten, Spezies an der Oberfläche der Elektrode ab. Diese wird maßgeblich von der Elektronenkonfiguration des Übergangsmetalls bestimmt.[14] Deshalb liegt der Schluss nahe, dass Perowskite mit einer ähnlichen Zusammensetzung, wie $La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3-\delta}$ (Lanthan-Strontiumferrit, LSF) auch gute OER Katalysatoren sein könnten. Des Weiteren zeigten Swathi und Kollegen, dass das in der Fluorit-Struktur vorliegende Gadolinium-dotierte Ceroxid (GDC) in basischem Elektrolyt sowohl für HER als auch für OER sehr gute katalytische Aktivität aufweist.[15]

1.4 Motivation der vorliegenden Arbeit

Es gibt zwar viele Untersuchungen zu neuen Elektrodenmaterialien, allerdings werden beim Großteil dieser Arbeiten poröse Elektroden charakterisiert. Diese sind jedoch in Bezug auf die Größe der Oberfläche und deren Morphologie relativ undefiniert. Ziel dieser Arbeit ist es, die Möglichkeiten und das Knowhow des Forschungsbereichs Technische Elektrochemie im Bereich komplexer, mischleitender Metalloxide für die Herstellung von definierten oxidischen Dünnschichtelektroden zu nutzen, um mit den so zugänglichen Modellelektroden einige vielversprechende Materialien, die bereits bei hohen Temperaturen für ihre elektro-katalytische Aktivität bekannt sind, für ihre Eignung in der Wasserelektrolyse zu charakterisieren. Im sauren Milieu wurden $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95-\delta}$ (GDC) und Niob-dotiertes $SrTiO_3$ (Nb:STO) sowohl hinsichtlich seiner Aktivität für die OER als auch die HER getestet. Im Basischen wurden Nb:STO, $La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3-\delta}$ (LSF) und Platin-dotiertes-LSF (Pt:LSF) untersucht. Zusätzlich wurden durch chemische Reduktion bis leicht über das Stabilitätslimit des Materials hinaus metallische Nanopartikel aus LSF und Pt:LSF ausgeschieden (dieser Prozess der Oberflächenmodifikation wird in der Literatur oft auch als Exsolution bezeichnet) und untersucht, ob dies einen Einfluss auf die katalytische Aktivität hat.

Theoretische Grundlagen

2.1 Festkörper und deren Defekte

Materie im festen Aggregatzustand kann im Wesentlichen in zwei Klassen eingeteilt werden. Einerseits in amorphe Feststoffe, welche nur lokal begrenzte Ordnung (Nahordnung) aufweisen, andererseits in kristalline Feststoffe, die durch einen hohen Grad an Periodizität bzw. das Vorhandensein von Fernordnung gekennzeichnet sind. Früher wurden Kristalle über Periodizität definiert, doch mit der Entdeckung von Quasikristallen mussten Kristalle über Fernordnung definiert werden. Ein idealer Kristall ist unendlich ausgedehnt und jeder Punkt in seinem Kristallgitter ist durch Translation seiner Elementarzelle um eine ganzzahlige Vielfache der Gitterparameter definiert. Somit existiert in der realen Welt kein idealer Kristall, da jeder Feststoff zwangsläufig eine Oberfläche hat. Zudem weisen reale Kristalle immer Fehler im periodischen Gitter, sogenannte Defekte, auf. Defekte werden gemäß ihrer räumlichen Ausdehnung eingeteilt in dreidimensionale (Einschlüsse, Poren), zweidimensionale (Korngrenzen), eindimensionale (Versetzungen) und nulldimensionale (Leerstellen, Atome auf Zwischengitterplätzen) Defekte. Defekte sind maßgeblich für die mechanische, elektrischen und chemischen Eigenschaften der jeweiligen Materialien verantwortlich. Für diese Arbeit sind insbesondere die nulldimensionalen Defekte oder auch Punktdefekte von besonderer Bedeutung. Deshalb wird auf diese im Folgenden näher eingegangen. [16][17]

2.1.1 Punktdefekte

In ionischen Kristallen sind die Punktdefekte für viele Eigenschaften, wie zum Beispiel die Ionenleitfähigkeit, verantwortlich. Zur formalen Darstellung der Defektchemie wird häufig die Kröger-Vink-Notation eingesetzt. Das Konzept soll mit folgendem Ausdruck erläutert werden:

$$D_P^L \quad (2.1.1)$$

In Gleichung 2.1.1 ist D eine Spezies (Atom, V – Leerstelle, e – Elektron oder h – Elektronenloch). P gibt den Gitterplatz an, auf welchem A sitzt, wobei dieser durch jene Spezies gekennzeichnet wird, welche im idealen Kristall auf dem entsprechenden Gitterplatz sitzen würde. Allerdings sind auch Zwischengitterplätze möglich, welche mit i angegeben werden. L gibt die relative Ladung der Spezies auf diesem Platz im Vergleich zur Spezies, die sonst diesen Platz besetzt, an. Hierbei werden positive Relativladungen mit (\bullet), positive Relativladungen mit ($'$) und neutrale Relativladungen mit (\times) angegeben. Zur Verdeutlichung sind in 2.1.2 zwei Beispiele gegeben. Im ersten Beispiel ist eine Sauerstoffleerstelle beschrieben. Hier fehlt ein Sauerstoffion im Sauerstoffuntergitter und da die Sauerstoffionen im Gitter zweifach negativ geladen sind, führt das Fehlen eines der Ionen zu einer zweifach positiven Aufladung im Vergleich zum idealen Gitter. Im zweiten Beispiel sitzt ein Natriumion auf einem Zwischengitterplatz. Da hier im idealen Kristall keine Ladung vorliegt, führt das Natriumion zu einer einfach positiven Relativladung.



Die Defekte können nun wie chemische Elemente in Reaktionsgleichungen verwendet werden, um Mechanismen formal zu beschreiben. Zum Beispiel kann der Ausbau von Sauerstoff aus einem Oxid mit Gleichung 2.1.3 beschrieben werden. [16][17]



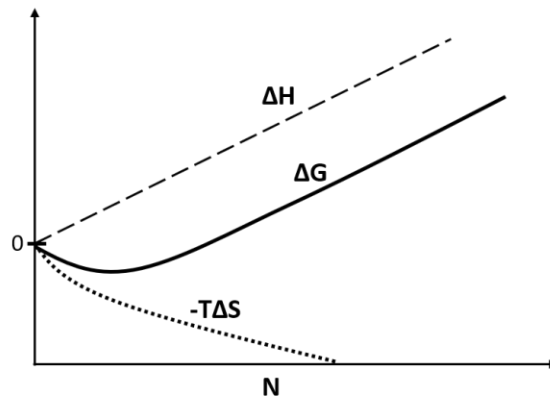


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Verläufe von ΔG , ΔH und $-T\Delta S$ [18]

2.1.2 Intrinsische Defekte

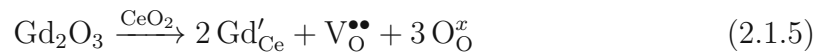
Da Defekte eine Art der Unordnung darstellen bzw. sich durch die Anwesenheit von Defekten mehrere mögliche Anordnungsmöglichkeiten (=Mikrozustände) derselben ergeben, steigt die Entropie bei steigender Defektkonzentration. Damit wird nach Gleichung 2.1.4 die freie Reaktionsenthalpie ΔG bis zu einem gewissen Grad verringert. Allerdings steigt damit auch die Enthalpie, da Defekte in der Regel positive Beiträge zu ΔH leisten. Wird die Gibbs-Energie gegen die Zahl der Defekte aufgetragen, kann die Zahl der Defekte im Gleichgewicht am Minimum von ΔG abgelesen werden. Eine schematische Darstellung der Gleichung 2.1.4 ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Da ΔS mit der Temperatur T skaliert wird, ist auch die Defektkonzentration im thermodynamischen Gleichgewicht proportional zur Temperatur.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1.4)$$

Bei ionischen Kristallen gibt es drei Möglichkeiten, wie sich intrinsische Defekte ausbilden können: Schottky-Defekte, Frenkel- und Anti-Frenkel-Defekte. Bei Schottky-Defekten bilden sich sowohl Anionen- als auch Kationen-Leerstellen, wobei die Ladungsneutralität erhalten bleiben muss. Bei Frenkel- bzw. Anti-Frenkel-Defekten wandert ein Kation bzw. ein Anion vom ursprünglichen Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz, hier handelt es sich immer um Defektpaare. [17]

2.1.3 Extrinsische Defekte

Extrinsische Defekte werden (meist absichtlich) durch Dotierung in einem Kristall erzeugt. Hierzu werden in ionischen Festkörpern zumeist Kationen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen im Vergleich zum Bulkmaterial eingesetzt. Im Allgemeinen kann eine Dotierung, je nach Kation im Bulkmaterial, zu verschiedenen Punktdefekten führen: Handelt es sich um ein Oxid und sind die beteiligten Kationen nur in einer Oxidationsstufe stabil, bzw. können diese nur schwer oxidiert oder reduziert werden, bilden sich vorwiegend Kationen- bzw. Sauerstoffleerstellen. Alternativ sind auch Kationen oder Oxidionen auf Zwischengitterplätzen möglich. Kann das Kation jedoch leicht oxidiert oder reduziert werden, wie zum Beispiel Eisen, können sich neben Leerstellen auch Löcher bzw. Elektronen bilden. Die Bildung extrinsischer Punktdefekte soll an folgendem Beispiel illustriert werden: Cer(IV)oxid CeO_2 wird häufig mit Gadolinium(III)oxid Gd_2O_3 dotiert:

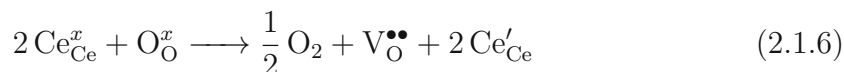


Hier werden zwei Ce(IV)-Ionen im Fluoritgitter des Ceroxids mit jeweils einem Gd(III)-Ion ersetzt. Demnach ist die Relativladung, jedes der beiden Gd-Punktdefekte -1 (Gd'_{Ce}) und es wird eine Sauerstoffleerstelle ($V_O^{\bullet\bullet}$) gebildet, um die Ladungsneutralität zu erhalten. [16] [17]

2.1.4 Nicht-Stöchiometrie

Zusätzlich zu den oben genannten intrinsischen und extrinsischen Defekten gibt es bei oxidischen Festkörpern eine Abhängigkeit der Stöchiometrie vom Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung. Je nach Sauerstoffpartialdruck kann es also zum Ein- oder Ausbau von Sauerstoff in den Kristall kommen. Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck kommt es prinzipiell zum Sauerstoffausbau, es entstehen also Sauerstoffleerstellen und Elektronen. Im Gegensatz dazu kommt es bei erhöhtem Sauerstoffpartialdruck zum Einbau von Sauerstoff, also zur Bildung von Metalleerstellen und Löchern. Da auch hier Ladungsneutralität gelten muss, müssen die Relativladungen durch elektronische Defekte (e' oder h^\bullet) ausgeglichen werden.

Diese elektronischen Defekte sind bei Oxiden oft an den Kationen lokalisiert, es kommt also zur Reduktion bzw. Oxidation der Kationen. Als grobe Regel lässt sich daraus folgern, dass das Ausmaß der Nicht-Stöchiometrie von der Reduzierbarkeit bzw. Oxidierbarkeit der Kationen abhängt. Als Beispiel ist in Gleichung 2.1.6 der Sauerstoffausbau bei Cer(IV)oxid unter reduzierenden Bedingungen gegeben. [17]



2.2 Elektrolyse von Wasser

Für die Erzeugung von grünem Wasserstoff wird vorwiegend auf die Elektrolyse, also das Zerlegen von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff mittels elektrischer Energie, zurückgegriffen. Die Gesamtreaktion 2.2.1 kann in eine anodische und eine kathodische Teilreaktion zerlegt werden. In sauren, wässrigen Elektrolyten werden dabei die anodische Reaktion 2.2.2 und die kathodische Reaktion 2.2.3 erhalten. Auf der anodischen Seite wird Wasser zu molekularem Sauerstoff oxidiert, während auf der kathodischen Seite Protonen zu molekularem Wasserstoff reduziert werden. Findet die Elektrolyse stattdessen in einem basischen Elektrolyten statt, werden die anodische bzw. kathodische Teilreaktionen in 2.2.4 und 2.2.5 erhalten. [19] [20]

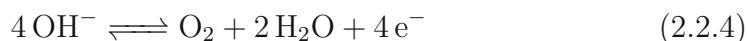
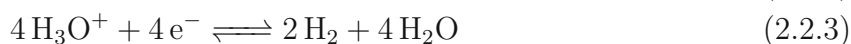
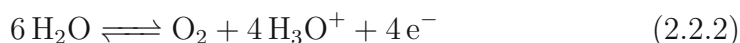


Tabelle 2.1: Standardelektrodenpotenziale der Wasserelektrolyse bei verschiedenen pH-Werten [21]

pH-Wert	HER	OER	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$
0	$\pm 0,000 \text{ V}$	$+1,229 \text{ V}$	$+1,229 \text{ V}$
14	$-0,828 \text{ V}$	$+0,401 \text{ V}$	$+1,229 \text{ V}$

Das Gleichgewichtspotential bei Standardbedingungen der Gesamtreaktion 2.2.1 ergibt sich aus der Differenz der Standardelektrodenpotenziale der Halb-Reaktionen. Diese werden in der Regel auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE) bezogen und sind bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck vom pH-Wert abhängig. Die Standardpotenziale für basische und saure Systeme sind in Tabelle 2.1 angegeben. Die Werte zeigen, dass sich zwar die Potentiale der Halb-Zellen verschieben, die Differenz aber konstant bei $+1,229 \text{ V}$ bleibt. [19] [20]

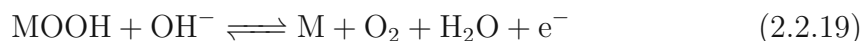
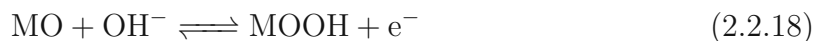
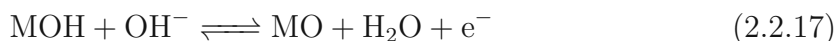
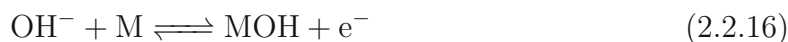
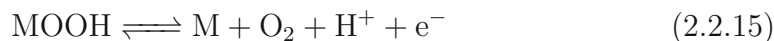
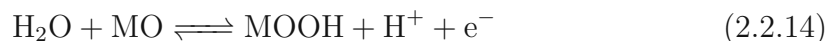
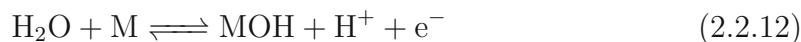
2.2.1 Mechanismen der Elektrolyse

Die in Abschnitt 2.2 gezeigten Halbzellenreaktionen für die HER und die OER laufen in der Realität in mehreren hintereinander ablaufenden ladungsübertragenden Schritten ab.

Die HER läuft im sauren und basischen Milieu ähnlich ab. Erst kommt es zur Adsorption eines Protons (H^+ oder aus H_2O), mit Übertragung eines Elektrons, an eine aktive Stelle am Katalysator (Gleichungen 2.2.6 & 2.2.9). Anschließend kommt es zur Desorption von H_2 . Dies kann auf zwei Arten erfolgen. Entweder es kommt zum Ladungsübertrag auf ein weiteres Proton aus dem Elektrolyten (sauer) bzw. im Wassermolekül (basisch) (Gleichungen 2.2.7 & 2.2.10) oder es kommt zur Kombination und Desorption von zwei nebeneinander adsorbierten Wasserstoff-Spezies (Gleichungen 2.2.8 & 2.2.11). [19]



Die OER läuft in vier einzelnen Ladungsübertragsreaktionen, bei welchen jeweils ein Elektron übertragen wird, ab. Als Erstes kommt es zur Adsorption einer *OH*-Spezies an der Katalysatoroberfläche (Gleichung 2.2.12 & 2.2.16). Als Nächstes kommt es zur Abspaltung eines Protons (Gleichung 2.2.13 & 2.2.17). Der dritte Schritt besteht aus der Adsorption einer weiteren *OH*-Spezies (Gleichung 2.2.14 & 2.2.18) bevor es zur Abspaltung eines weiteren Protons und zur Desorption von O_2 kommt (Gleichung 2.2.15 & 2.2.16).[20]



2.2.2 Überspannung

Das in Abschnitt 2.2 gegebene Gleichgewichtspotential gilt für den Fall, dass kein Strom fließt und sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellen kann. Fließt jedoch Strom, im Fall der Elektrolyse durch Anlegen einer Spannung, kommen kinetische Effekte ins Spiel. Endlich schnelle Prozesse wie der An- und Abtransport von Reaktanden und der Ladungsübertrag an der Elektrode führen zu einer Abhängigkeit des Stromflusses von der angelegten Spannung. Die Differenz der nötigen Spannung zum Erreichen einer gewünschten Stromdichte $U_{I \neq 0}$ (der elektrische Strom normiert auf die Reaktionsfläche) und der Gleichgewichtsspannung U_{GGW} wird als Überspannung η bezeichnet (Gleichung 2.2.20). Werden höhere Überspannungen zum Erreichen einer Stromdichte benötigt, ist das gleichbedeutend mit einem höheren Energieaufwand. Somit ist die Überspannung geeignet, um die Effizienz eines Systems zu charakterisieren. [22] [23]

$$\eta = U_{I \neq 0} - U_{GGW} \quad (2.2.20)$$

Unter der sehr vereinfachenden Annahme, dass die Ladungsübertragung der langsamste Schritt bei der HER oder der OER ist, kann der Zusammenhang von Stromfluss und Überspannung durch die Butler-Volmer-Gleichung 2.2.21 beschrieben werden. Hier wird die Stromdichte i in Relation zur Überspannung η gestellt. i° ist hier die Austauschstromdichte, also wenn sich der Strom der kathodischen und anodischen Reaktion aufheben. α ist ein Symmetriefaktor der eine mögliche Asymmetrie des Aktivierungsenergiebergs beschreibt. Des Weiteren sind z die Anzahl an übertragenen Elektronen pro Reaktionsumsatz, F die Faraday-Konstante mit ca. $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, R die Gaskonstante mit $8,3145 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ und T die Temperatur in K . [23]

$$i = i^\circ \left(e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right) \quad (2.2.21)$$

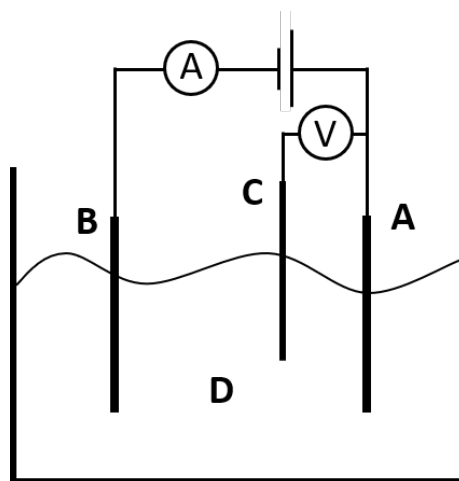


Abbildung 2.2: Drei-Elektroden-Anordnung zur Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie in einem beliebigen Elektrolyten **D**. Es wird eine variable Spannung zwischen Arbeitselektrode **A** und Gegenelektrode **B** angelegt und der fließende Strom aufgezeichnet. Zusätzlich wird die an **A** anliegende Spannung in Bezug zu einer Referenzelektrode **C** gemessen.

2.2.3 Strom-Spannungs-Kennlinie

Für die Charakterisierung der elektro-katalytischen Aktivität eines Elektrodenmaterials in der Elektrolysezelle kann unter anderem der Stromfluss bei einer bestimmten Überspannung herangezogen werden. Zur experimentellen Charakterisierung der Strom-Überspannungs-Beziehung wird eine Spannung zwischen der Elektrode, die charakterisiert werden soll, im Allgemeinen als Arbeitselektrode (AE) bezeichnet, und einer beliebigen Gegenelektrode (GE) angelegt (U_{A-G}) und der durch die Elektroden fließende Strom I_{A-G} gemessen. Zusätzlich wird das an der AE herrschende Potential U_A stromlos in Bezug zu einer Referenzelektrode bestimmt. Dieser Aufbau (Abbildung 2.2) wird als Drei-Elektroden-Anordnung bezeichnet. Nun werden Strom I_{A-G} und Potential an der AE U_A für verschiedene U_{A-G} aufgezeichnet. Das Plotten von I_{A-G} gegen U_A liefert die sogenannte Strom-Spannungs-Kennlinie (Abbildung 2.3).

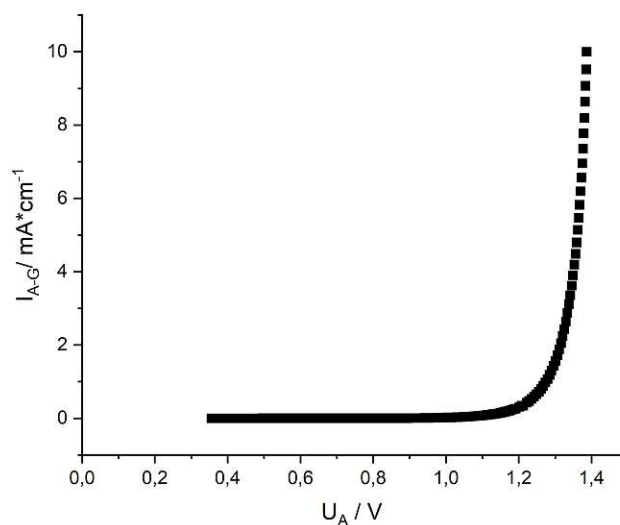


Abbildung 2.3: Beispiel einer Strom-Spannungs-Kennlinie. Aufgetragen wird die Stromdichte gegen die Spannung an der Arbeitselektrode in Bezug zu einer Referenz

2.3 Eigenschaften der verwendeten Materialien

2.3.1 Platin

Platin (OZ 78) steht im PSE in der 6. Periode und in der 10. Gruppe und ist somit ein Metall der Platin-Gruppen-Metalle. Es ist ein sehr duktiles Schwermetall und kristallisiert in kubisch dichtester Kugelpackung. Seine Dichte liegt bei $21,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und sein Schmelzpunkt bei ca. $1770 \text{ }^\circ\text{C}$. Platin ist chemisch sehr stabil, hat aber trotz allem sehr gute katalytische Eigenschaften, weshalb Platin in der Industrie sehr oft als Katalysator eingesetzt wird. In Bezug auf die Wasserelektrolyse weist Platin eine sehr hohe Aktivität für die Katalyse der HER und eine moderate Aktivität für die OER auf. [24]

2.3.2 Niob-dotiertes Strontiumtitanat (Nb:STO)

Strontiumtitanat ist ein Oxid mit einer kubischen Perowskit-Struktur und folgt deren allgemeiner Form ABO_3 mit einem Gitterparameter von $3,905 \text{ \AA}$. [25] Es ist in reiner Form sehr schlecht elektrisch leitend, wird es allerdings mit einer geringen Menge Niob dotiert (in dieser Arbeit mit $0,5 \text{ m\%}$) wird es elektrisch leitfähig. Das macht es zu einem der wenigen leitfähigen und leicht erwerbbaaren Einkristall-Substrate für das Aufwachsen von Oxid-Dünnschichten.

2.3.3 Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GDC)

Reines GDC kristallisiert in der kubischen Fluorit-Struktur und liegt als weißer bis weiß gelblicher Feststoff vor. In GDC lässt sich leicht eine Sauerstoff-Nichtstöchiometrie einstellen, indem es mit Gadolinium dotiert (bis zu 30%) oder bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck erhitzt wird. Dabei entstehen Sauerstoffleerstellen und Elektronen-Löcher, wobei die Löcher als Polaronen auf den Cer-Kationen lokalisiert sind. Aufgrund der hohen Sauerstoff-Nichtstöchiometrie besitzt Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GDC) eine sehr gute Sauerstoffionen-Leitfähigkeit. Des Weiteren sind auch an der Oberfläche von GDC Sauerstoffleerstellen zu finden, welche die katalytischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen. GDC wird unter anderem in Festoxidbrennstoffzellen als Elektrolyt oder als Komponente in deren Anode eingesetzt. [26] [27] [28]

2.3.4 Lanthan-Strontiumferrit (LSF) & Platin-dotiertes LSF (Pt:LSF)

LSF kristallisiert wie das STO in der kubischen Perowskit-Struktur. Während das reine Lanthanferrit schlechte elektrische Leitfähigkeit aufweist, ist das Strontium-dotierte Lanthanferrit, aufgrund der entstehenden Löcher und Sauerstoffleerstellen, sehr gut elektrisch und ionisch leitfähig. In Festoxidbrennstoffzellen kann LSF aufgrund seiner guten katalytischen Eigenschaften und seiner Stabilität beim Kontakt mit gängigen Elektrolyten als Kathodenmaterial eingesetzt werden. Meist ist es dabei aber noch mit Cobalt am B-Platz dotiert, um die elektro-katalytische Aktivität zu erhöhen. [29]

Riedl und Kollegen konnten durch zusätzliches Dotieren von LSF mit wenigen Prozent Platin auch eine erhebliche Verbesserung der Hochtemperatur-OER-Aktivität im Vergleich zu LSF feststellen. [30]

Experimentelles

3.1 Herstellung der Oxid-Elektroden

3.1.1 Laserstrahlverdampfen

Das Laserstrahlverdampfen (engl. Pulsed Laser Deposition, PLD) wurde angewandt, um Dünnschichten der zu untersuchenden Materialien auf einem Nb:STO-Substrat abzuscheiden. Alle Abscheidungen wurden mit einem Sauerstoffpartialdruck von $4 * 10^{-2} \text{ mbar}$, 75% Heizleistung (entspricht etwa $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Substrat-Temperatur) und mit einer Pulsfrequenz von 2 Hz durchgeführt. Vor jeder Abscheidung wurden die Laserfluenz am Target und die Abscheiderate des jeweiligen Materials bestimmt und die nötige Anzahl an Pulsen (pls) für die gewünschte Schichtdicke berechnet. Die Parameter für die Abscheidungen der jeweiligen Proben sind in Tabelle 3.1 angeführt. Die Vorgangsweise für die Abscheidungen wird im folgenden Absatz genauer beschrieben.

Der Krypton-Fluorid-Exaimer-Laser (Compex Pro 201F, 248 nm) wurde hochgefahren und eine Set-Energie von 400 mJ eingestellt. Vor der Abscheidung wurde die vom Laser bestrahlte Fläche sowie die, in der Kammer ankommende, Laserenergie bestimmt. Dazu wurde ein GDC20 Target mit einzelnen Pulsen beschossen und die Fläche der entstandenen Flecken mit dem Lichtmikroskop ausgemessen. Für die Bestimmung der Laserenergie wurde das FieldMaxII Laserleistungsmessgerät von Coherent verwendet. Die Laserfluenz wurde dann gemäß Formel 3.1.1 berechnet. Bei Abscheidungen von gleichen Materialien an verschiedenen Tagen, wurde die Laserfluenz über die Set-Energie des Lasers möglichst ähnlich eingestellt, um gleichbleibende Schichteigenschaften zu gewährleisten. Nachdem die Laserfluenz bestimmt wurde, wurde das entsprechende Target und das Substrat mit einem Target-Substrat-Abstand von 6 cm eingebaut. Die Kammer wurde auf 10^{-4} mbar evakuiert und nach 15 Minuten mit dem Prozessgas (Sauerstoff) ein Druck von $4 * 10^{-2} \text{ mbar}$ eingestellt. Um eventuelle Verunreinigungen bzw. Adsorbate an der Oberfläche des Targets zu entfernen wurde mit 200 Pulsen bei 2 Hz vorablatiert. Die Abscheiderate

Tabelle 3.1: Abscheidebedingungen der PLD für alle Dünnschicht-Proben

Probe	Target	Fluence $J * cm^{-2}$	Abscheiderate $pls * nm^{-1}$	Pulse pls	Schichtdicke nm
GDC100_1	GDC10	1,07	25	1250	ca. 50
GDC100_2	GDC10	1,07	25	1250	ca. 50
LSF	LSF	1,27	55	2750	50
Pt-SD-LSF	LSF	1,27	55	2750	50
LSF100	LSF	0,90	50	1000	20
LSF110	LSF	1,08	44	880	20
LSF111	LSF	1,08	44	880	20
Pt:LSF100_1	LSF-Pt1	1,28	50	2500	50
Pt:LSF100_2	LSF-Pt1	1,12	62	1250	20
Pt:LSF100_3	LSF-Pt1	1,10	63	1250	20
Pt:LSF100_4	LSF-Pt2	1,03	45	900	20
Pt:LSF100_5	LSF-Pt2	1,03	45	900	20
Pt:LSF110_1	LSF-Pt1	1,14	65	1310	20
Pt:LSF110_2	LSF-Pt1	1,10	63	1250	20
Pt:LSF111_1	LSF-Pt1	1,14	65	1310	20
Pt:LSF111_2	LSF-Pt1	1,10	63	1250	20

wurde mittels Quarzkristall-Mikrowaage (engl. Quartz Crystal Microbalance, QCM) für die entsprechende Pulsfrequenz bestimmt und die benötigte Anzahl an Pulsen für die gewünschte Schichtdicke berechnet. Für die Abscheidung wurde das Substrat mit 75% der maximalen Heizleistung auf ca. 600 °C aufgeheizt. Nach dem sich die Temperatur stabilisiert hatte, wurde die Abscheidung mit der entsprechenden Anzahl an Pulsen durchgeführt und die Probe im Anschluss mit 15 K/min abgekühlt.

$$F = E/A \quad (3.1.1)$$

3.1.2 Metallelektroden als Referenzsystem

Um den Versuchsaufbau zu testen und die Ergebnisse der Messungen mit der Literatur vergleichen zu können, wurden Referenzmessungen mit Platin- und Goldelektroden durchgeführt. Hierzu wurden vorhandene, nicht kommerzielle Elektroden eingesetzt. Diese bestanden aus einem Platin- bzw. Goldblech, welches mit Kupferdraht kontaktiert und mit Epoxidharz in ein Glasrohr eingeklebt wurde. Die Fläche der Elektroden betrug $2 \times 0,25 \text{ cm}^2$.

3.1.3 Niob-dotiertes Strontiumtitanat

Strontiumtitanat (SrTiO_3 , STO) dotiert mit 0,5 m% Niob (Nb:STO) wurde sowohl selbst als Elektro-Katalysator untersucht als auch, aufgrund seiner elektrischen Leitfähigkeit, als Substrat für die anderen Proben verwendet. Hierfür wurden kommerziell erhältliche $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$, einseitig polierte Einkristalle mit den Kristallorientierungen (100), (110) und (111) von CrysTec GmbH Kristalltechnologie genutzt. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines unbehandelten Kristalls ist in Abb. 3.1 gezeigt.

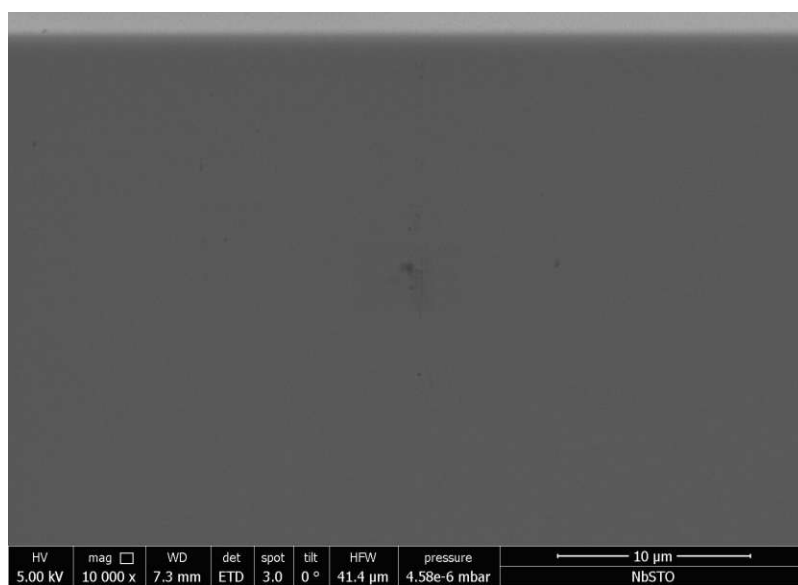


Abbildung 3.1: REM-Aufnahme eines unbehandelten Nb:STO-Einkristalls

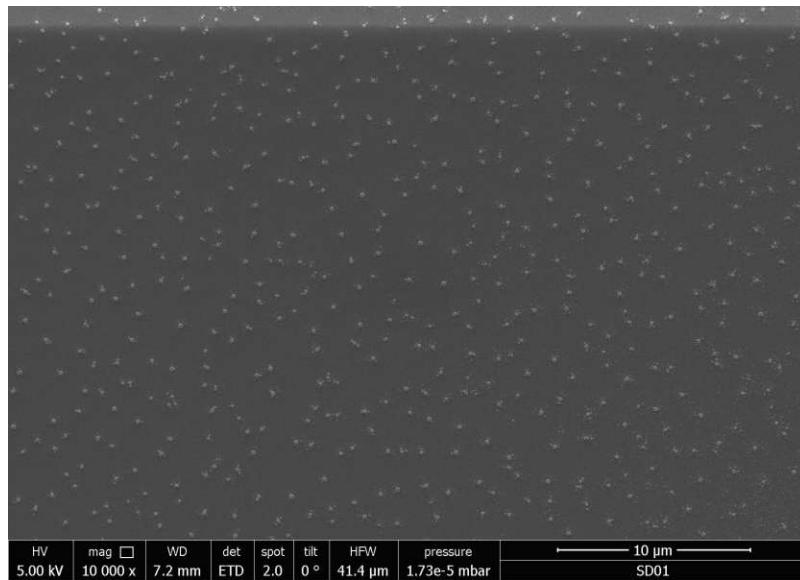
3.1.4 Niob-dotiertes Strontiumtitanat mit Platin-Nanopartikeln

Für die Herstellung von, mit Platin-NanoPartikel, dekorierten Nb:STO Proben wurde mittels einer Magnetron-Sputteranlage (MCS 020, BAL-TEC AG, Deutschland) eine ca. 2 nm dicke Schicht Platin auf den Nb:STO Einkristall der Orientierung (100) abgeschieden. Dazu wurde das Substrat für jeweils 10 min mit Ethanol, Extran (Merck KGaA, Deutschland), bidestilliertem Wasser und wieder Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und mit Pressluft getrocknet. Nachdem das Substrat in den Rezipienten eingelegt wurde, wurde die Kammer auf etwa 10^{-4} mbar evakuiert und anschließend mit Argon auf einen Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar wiederbefüllt. Der gewünschte Sputterstrom von 100 mA wurde eingestellt und nach einer Vorsputter-Zeit von 30 s (Kathode abgedeckt) wurde für 3 s Platin auf das Substrat abgeschieden. Um gleichmäßige Nanopartikel aus dem abgeschiedenen Platin zu erhalten, wurde die Probe für 1 h bei 600 °C getempert. Dadurch sollte ein Zusammenlaufen der Platinpartikel erreicht werden. In Abbildung 3.2a und Abbildung 3.2b sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Proben bei verschiedenen Vergrößerungen zu sehen. Deutlich zu sehen sind sehr gleichmäßig verteilte große Partikel mit einem Durchmesser von etwa 250 nm, welche von kleinen Partikeln < 100 nm umgeben sind.

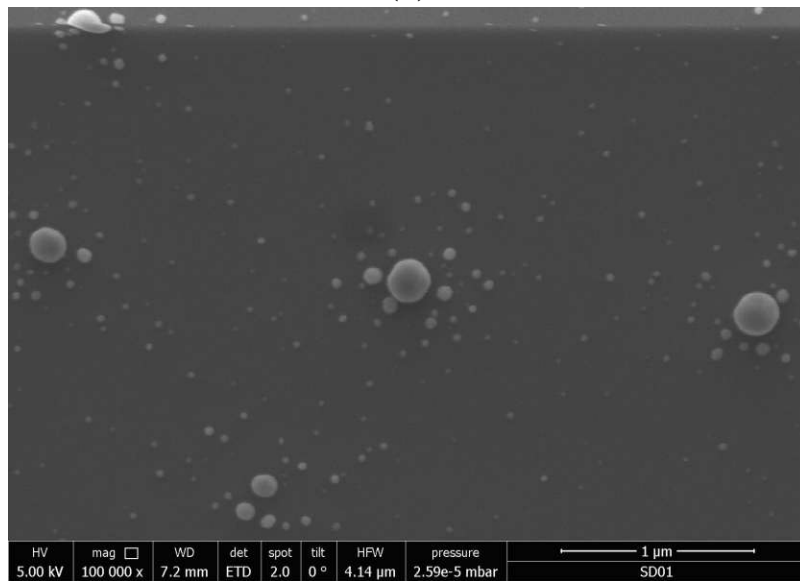
3.1.5 Gadolinium-dotiertes Ceroxid

Mittels PLD wurde eine 50 nm dicke Dünnschicht von GDC10 ($Gd_{0,1}Ce_{0,1}O_{2-\delta}$) auf einen Nb:STO-Einkristall der Orientierung (100) abgeschieden. Der genaue Ablauf und die Parameter der Abscheidungen sind in Abschnitt 3.1.1 bzw. Tabelle 3.1 angegeben. Um die GDC10-Schicht elektrisch leitfähig zu machen, wurden die Proben in 2 vol% Wasserstoff in Argon für 3 h Stunden bei 700 °C ($\Delta T : 15$ K/min) getempert und so reduziert. Von den abgeschiedenen Schichten wurden, vor und nach der reduktiven Behandlung, 2θ XRD Messungen durchgeführt, um zu überprüfen, ob das GDC10 orientiert oder polykristallin auf dem Nb:STO Substrat aufgewachsen ist und ob sich die Reduktion auf die Gitterparameter ausgewirkt hat. Im Diffraktogramm in Abbildung 3.3) ist deutlich zu erkennen, dass bei der GDC10-Probe im Vergleich zum reinen Nb:STO zwei zusätzliche Reflexe bei 33,14° und 69,44° auftreten. Diese Reflexe entsprechen laut Datenbank (PDF Eintrag 00-067-0304) dem (200) bzw. (400) Reflex von GDC10.

3.1. HERSTELLUNG DER OXID-EEKTRODEN



(a)



(b)

Abbildung 3.2: Platin-Nanopartikel auf Nb:STO nach einer Stunde bei 600 °C

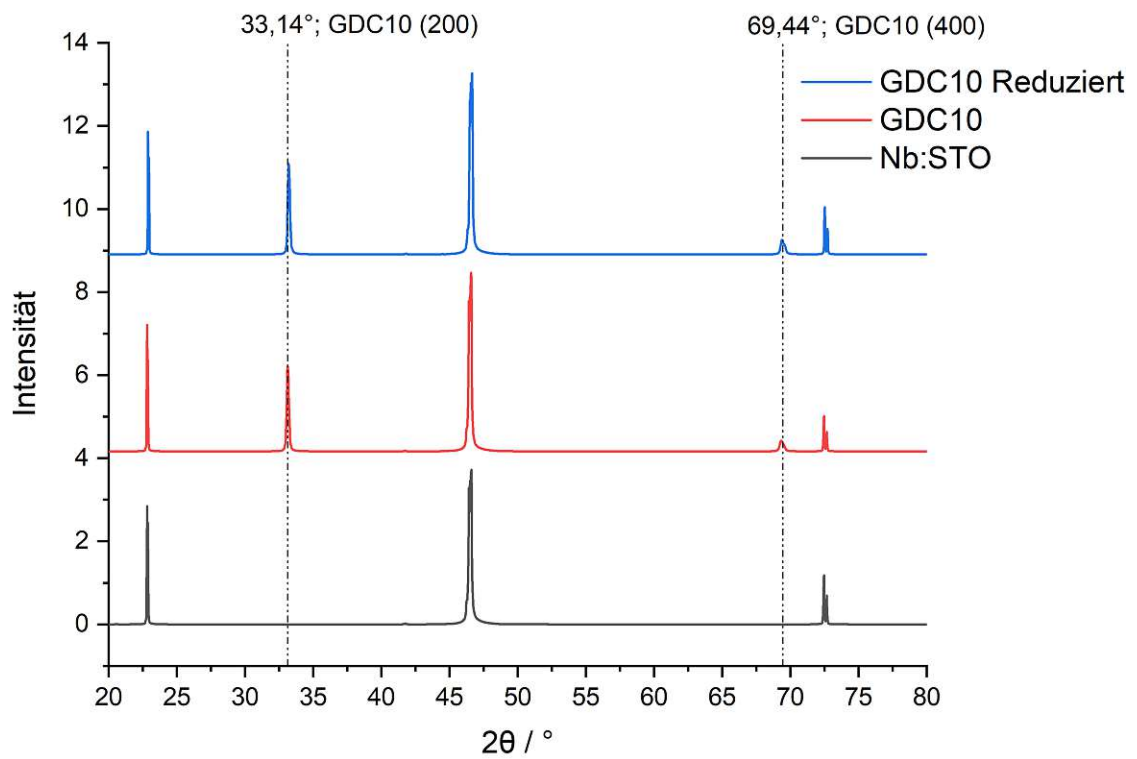


Abbildung 3.3: 2θ -Messungen von GDC100.1 vor und nach der Reduktion und Nb:STO im Vergleich

3.1.6 Lanthan-Strontiumferrit

Untersucht wurde eine LSF-Dünnschicht ohne weitere Behandlung (d.h. direkt nach PLD-Abscheidung), eine LSF-Dünnschicht dekoriert mit Platinpartikeln im Nano- bis Mikrometerbereich und LSF-Dünnschichten aus denen durch einen sogenannten Exsolution-Prozess Eisenpartikel ausgeschieden wurden. Dafür wurden mittels PLD 20 nm bzw. 50 nm dicke Schichten von LSF ($La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3-\delta}$, welches von Riedel und Kollegen über eine Pechini-Synthese aus Fe , La_2O_3 und $SrCO_3$ hergestellt wurde, [31]) auf Nb:STO-Einkristalle der Orientierungen (100), (110) und (111) abgeschieden. Der genaue Ablauf und die Parameter der Abscheidungen sind in Abschnitt 3.1.1 bzw. Tabelle 3.1 angegeben. Die Probe **LSF** wurde ohne weitere Behandlung nach der Abscheidung charakterisiert.

Für die mit den Platinpartikeln dekorierte Probe (mit der Probenbezeichnung **Pt-SD-LSF**) wurde analog zu Abschnitt 3.1.4 eine geringe Menge Platin mit einer Magnetron-Sputteranlage (MCS 020, BAL-TEC AG, Deutschland) abgeschieden und dann im Rohrofen unter reduzierender Atmosphäre (2% H_2 in Argon) bei 600 °C getempert, um die Partikel zu erhalten. In Abbildung 3.4 ist zu erkennen, dass es sich nicht um eine geschlossene Platinschicht handelt, allerdings sind die Partikel auch nicht so stark separiert wie auf der dekorierten Nb:STO Probe in Abbildung 3.2b in Abschnitt 3.1.4.

Für die Exsolution von Eisenpartikeln aus LSF (Proben mit der Bezeichnung **LSF100**, **LSF110** und **LSF111**) wurden die Proben in einen Rohrofen platziert und für 30 min mit 2% H_2 in Argon gespült. Im Anschluss wurde die Temperatur mit 15 K/min auf 700 °C erhöht und für die 12 h gehalten, bevor der Ofen ausgeschaltet wurde. Zur Überprüfung, dass sich Partikel an der Oberfläche bilden, wurden Scans mit dem AFM (Gruppe Friedbacher) aufgenommen. In den Abbildungen 3.5, 3.6 und 3.7 sind AFM-Aufnahmen von LSF-Proben, jeweils nach der Exsolution, der Orientierungen (100), (110) bzw. (111) gezeigt.

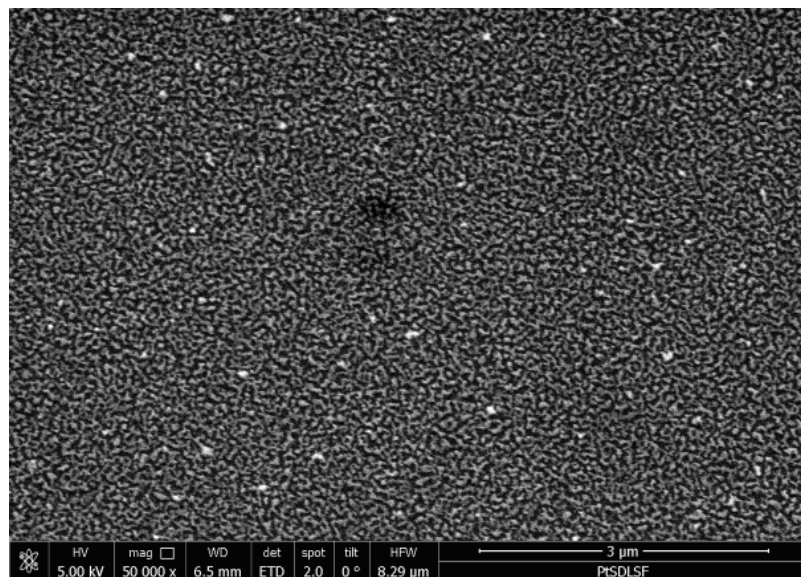


Abbildung 3.4: Rasterelektronenmikroskop Aufnahme einer Probe mit 20 nm LSF und der Abscheidung von 2 nm Platin nach dem Tempern in reduzierender Atmosphäre.

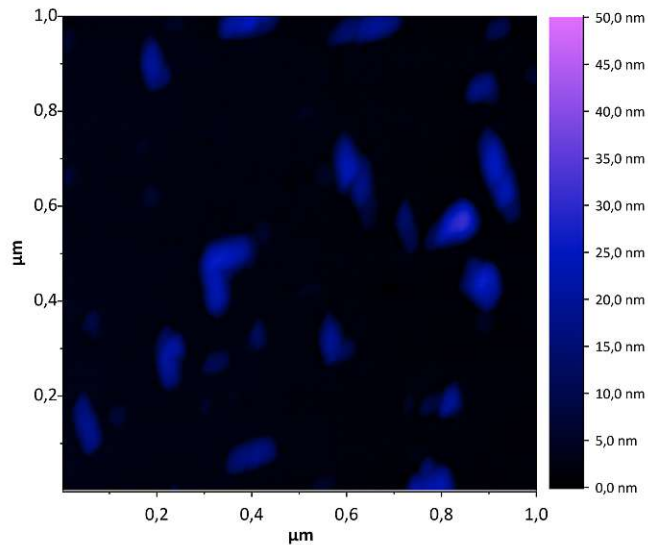


Abbildung 3.5: AFM-Aufnahme von LSF100 nach der Temperaturbehandlung in reduzierender Atmosphäre

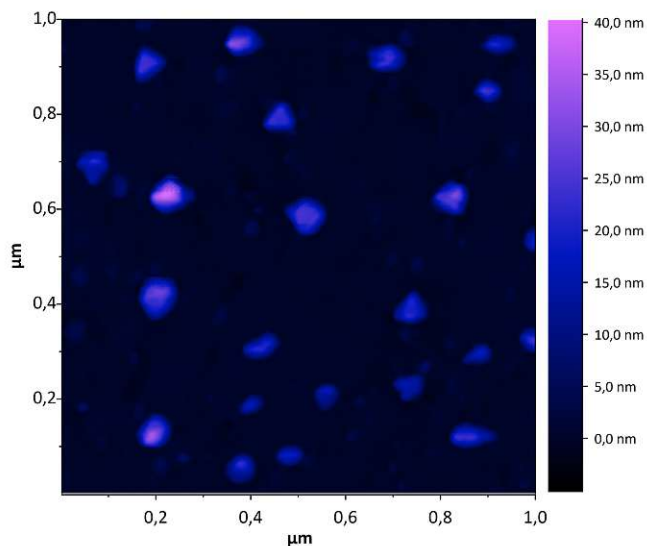


Abbildung 3.6: AFM-Aufnahme von **LSF110** nach der Temperaturbehandlung in reduzierender Atmosphäre.

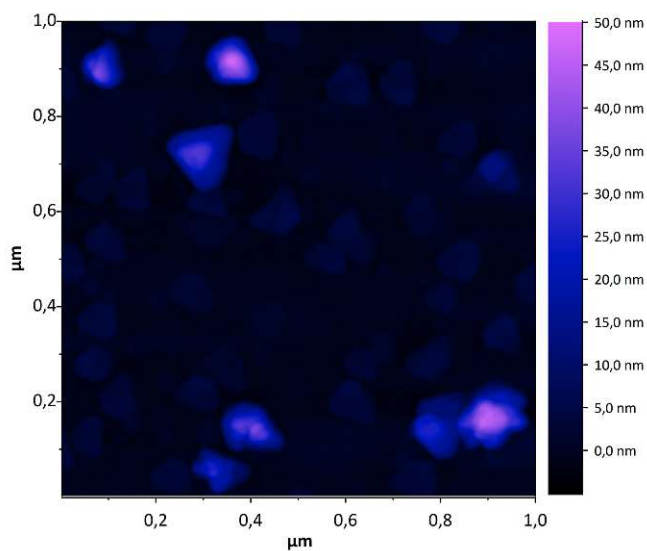


Abbildung 3.7: AFM-Aufnahme von **LSF111** nach der Temperaturbehandlung in reduzierender Atmosphäre.

Tabelle 3.2: Übersicht über die hergestellten LSF-Proben

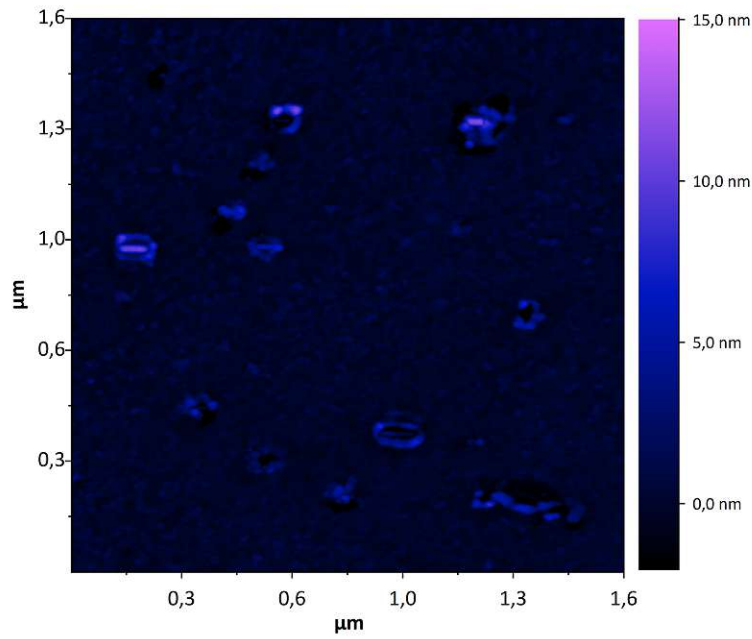
Probe	Orientierung	Temper-Parameter	
		t (h)	T (°C)
LSF	(100)	—	—
Pt-SD-LSF	(100)	3	700
LSF100	(100)	12	700
LSF110	(110)	12	700
LSF111	(111)	12	700

3.1.7 Platin-dotiertes Lanthan-Strontiumferrit

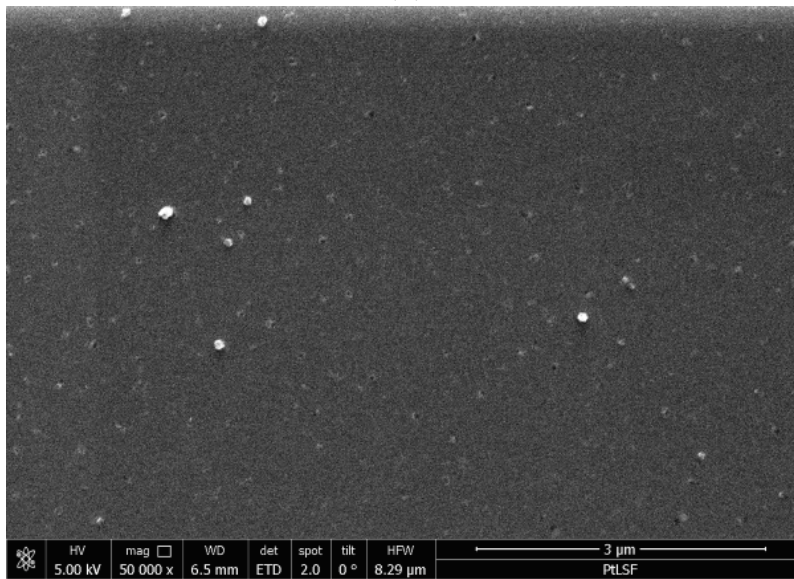
Es wurde untersucht, wie Metall-Partikel aus Platin-dotiertem LSF (Pt:LSF) auszuscheiden und wie gut das resultierende Material für die Elektrolyse von Wasser im basischen Milieu geeignet ist. Dazu wurden 20 nm Pt:LSF auf jeweils zwei Nb:STO-Einkristallen, mit den Orientierungen (100), (110) und (111) mittels PLD abgeschieden. Zusätzlich wurden zwei Proben mit einem Pt:LSF mit höherem Platingehalt hergestellt. Die genauen Parameter sind in Tabelle 3.1 in Abschnitt 3.1.1 angegeben. Das LSF mit der nominellen Zusammensetzung $La_{0,52}Sr_{0,48}Fe_{0,985}Pt_{0,015}O_{3-\delta}$ wurde von Riedl und Kollegen über eine Pechini-Synthese aus Fe , La_2O_3 , $SrCO_3$ und $Pt(NO_3)_2(NH_3)_4$ hergestellt (in der Veröffentlichung als LSF_Pt1 bzw. LSF_Pt2 bezeichnet). Eine von Riedl und Kollegen durchgeführte ICP-MS Analyse (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) der abgeschiedenen Schichten ergab eine tatsächliche Zusammensetzung von $La_{0,529}Sr_{0,472}Fe_{0,982}Pt_{0,019}O_{3-\delta}$. [30]

Jeweils eine Probe pro Orientierung wurde für 1 h bzw. für 12 h bei 700 °C unter 2% H_2 in Argon getempert, um ein Ausscheiden von Metallpartikel zu erreichen. Die zusätzlich mit LSF_Pt2 hergestellten Proben wurden beide für 12 h bei 700 °C unter 2% H_2 in Argon getempert. Dazu wurden die Proben in einen Rohrofen platziert und für 30 min mit dem Prozessgas gespült. Im Anschluss wurde die Temperatur um 15 K/min auf 700 °C erhöht und für die entsprechende Dauer gehalten, bevor der Ofen ausgeschaltet wurde. Eine Auflistung der hergestellten Proben ist in Tabelle 3.3 gegeben. Die erhaltenen Proben wurden mittels SEM bzw. AFM untersucht. In den Abbildungen 3.8a, 3.8b, 3.9a-3.9f und 3.10 sind SEM- und AFM-Aufnahmen aller hergestellten Pt:LSF-Proben dargestellt.

3.1. HERSTELLUNG DER OXID-EEKTRODEN



(a)



(b)

Abbildung 3.8: AFM- und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Pt:LSF100_1 nach der Temperaturbehandlung in reduzierender Atmosphäre.

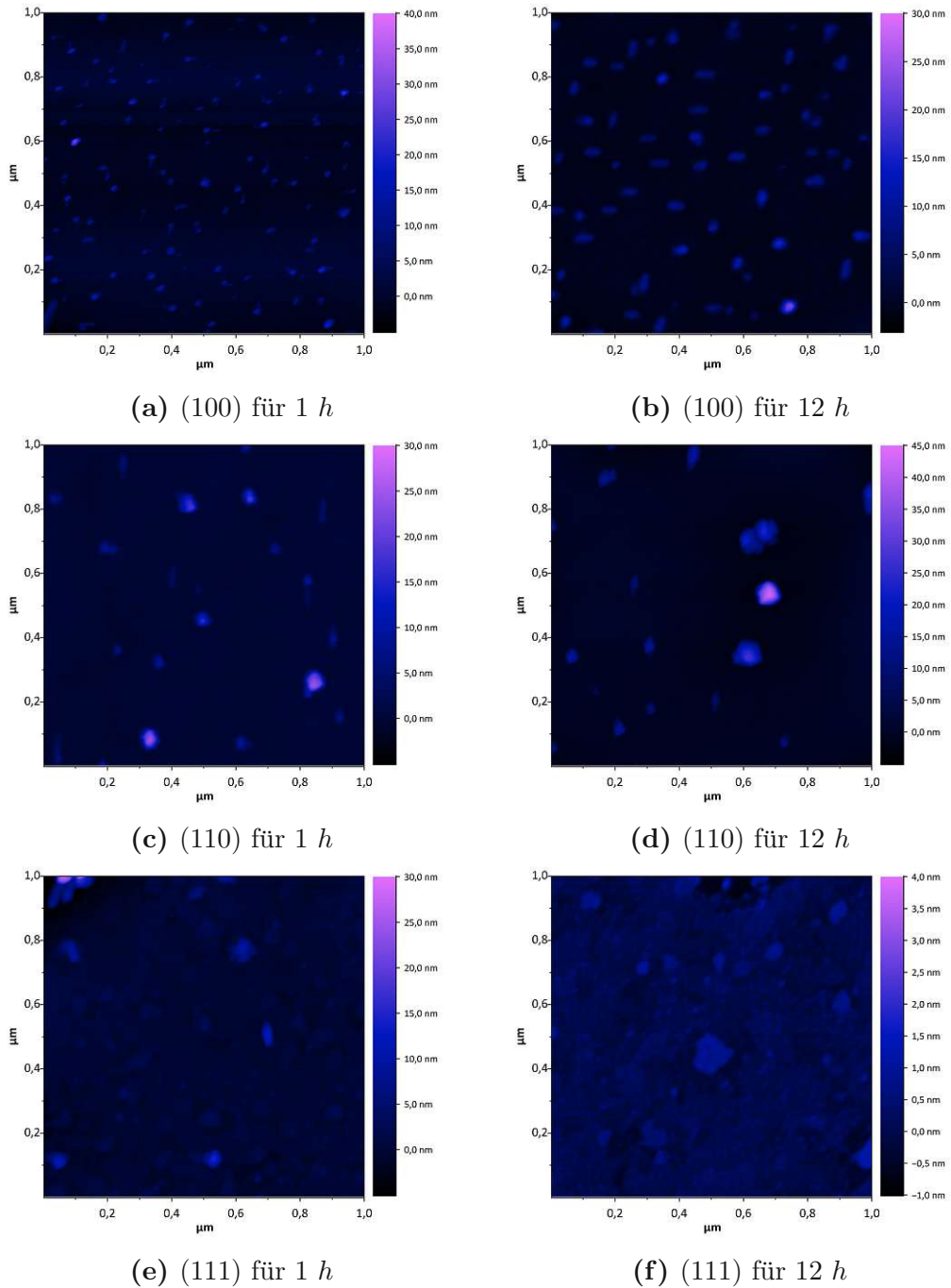
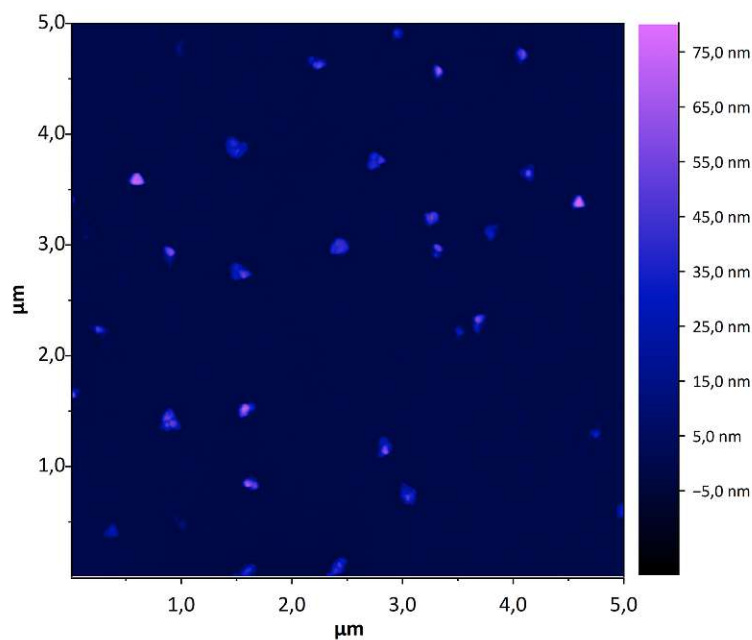


Abbildung 3.9: AFM-Aufnahmen von Pt:LSF-Proben mit unterschiedlichen Exsolution-Zeiten: (a) Pt:LSF100_2 für 1 *h*; (b) Pt:LSF100_3 für 12 *h*; (c) Pt:LSF110_1 für 1 *h*; (d) Pt:LSF110_2 für 12 *h*; (e) Pt:LSF111_1 für 1 *h*; (f) Pt:LSF111_2 für 12 *h*.

Tabelle 3.3: Übersicht über die hergestellten Pt:LSF-Proben

Probe	Orientierung	t Exsolution (h)	T Exsolution (°C)
Pt:LSF100_1	(100)	12	700
Pt:LSF100_2	(100)	1	700
Pt:LSF100_3	(100)	12	700
Pt:LSF100_4	(100)	12	700
Pt:LSF100_5	(100)	12	700
Pt:LSF110_1	(110)	1	700
Pt:LSF110_2	(110)	12	700
Pt:LSF111_1	(111)	1	700
Pt:LSF111_2	(111)	12	700

Abbildung 3.10: AFM-Aufnahme von Pt:LSF111_2 im $5 \mu m \times 5 \mu m$ Ausschnitt

3.2 Charakterisierung

3.2.1 Strom-Spannungs-Kennlinie

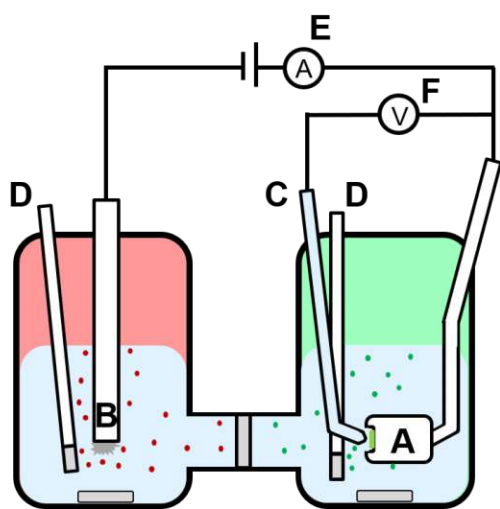
Für die elektrochemische Charakterisierung wurden Strom-Spannungs-Kennlinien der zu untersuchenden Materialien aufgezeichnet. Diese Kennlinien wurden je nach Stabilität der Proben in 0,5 mol/L Schwefelsäure (H_2SO_4) oder in wässriger 1 mol/L Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) gemessen. Eine Übersicht der untersuchten Elektrokatalysatoren und die jeweils verwendeten Elektrolyte ist in Tabelle 3.4 gegeben.

Für die Messungen wurde die Zelle mit dem entsprechenden Elektrolyten gefüllt und gasdicht verschlossen. Im Anschluss wurden die Zellhälften mit dem jeweiligen Gas gespült und die Leerlaufspannung OCV zwischen AE und GE gemessen, bis ein konstantes Potential erreicht wurde.

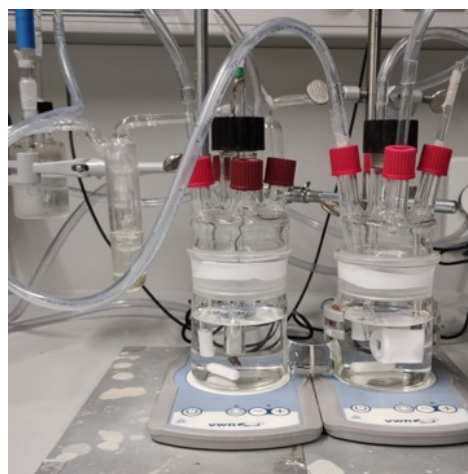
Die Strom-Spannungs-Kennlinien der untersuchten Elektrodenmaterialien und der Referenzen wurden mittels Dreielektrodenmessaanordnung (siehe Abbildungen 3.11a & 3.11b) aufgenommen.[32] Die Proben (Arbeitselektrode, AE) wurden in den eigens angefertigten Probenhalter aus PTFE eingespannt und kontaktiert. Um einen hohen Widerstand beim Metall/Metalloxid-Kontakt zu vermeiden, wurde das Nb:STO-Substrat mit mehreren Schichten Aluminiumfolie kontaktiert, welche wiederum über Stahlbleche mit einer Stahlfeder und schließlich Kupferdraht leitend kontaktiert wurde. Als Gegenelektrode (GE) wurde ein platinisiertes Platin-Netz verwendet. Das Netz wurde dazu mit Heißkleber in einem Glasrohr verklebt und mit einem Kupferdraht kontaktiert. Als Referenz fungierte eine Hg/Hg₂SO₄-Referenzelektrode (RE). Um den Spannungsabfall möglichst klein zu halten, wurde für die RE eine Luggin-Kapillare eingesetzt, welche bis auf 1 – 2 mm an die AE-Oberfläche herangeführt wurde. Für die Messungen wurde mittels Keithely SMU eine definierte Potentialdifferenz zwischen AE und GE angelegt und der zwischen AE und GE fließende Strom gemessen. Um das Potential an der AE möglichst genau bestimmen zu können, wurde das Potential der AE gegen die RE mittels Keithely Digitalmultimeter 2000 (DMM) bestimmt.

Tabelle 3.4: Untersuchte Materialien und die verwendeten Elektrolyte

Material	Elektrolyt	untersuchte Reaktion
Platin	H ₂ SO ₄ & KOH	OER & HER
Gold	H ₂ SO ₄	OER & HER
Nb:STO	H ₂ SO ₄ & KOH	OER & HER
GDC	H ₂ SO ₄	OER & HER
LSF	KOH	OER
Pt:LSF	KOH	OER



(a)



(b)

Abbildung 3.11: (a) Versuchsaufbau der Strom-Spannungs-Messung in einer H-Zelle: **A** Elektrodenhalter aus PTFE mit $10 \times 10 \text{ mm}$ Einkristall als Arbeitselektrode **B** Gegenelektrode: platinisiertes Platin-Netz **C** Hg/Hg₂SO₄-Referenzelektrode in einer Luggin-Kapillare **D** Gaseinlass für Wasserstoff bzw. Sauerstoff und Stickstoff **E** Keithley Source Measure Unit (SMU) **F** Keithley Digitalmultimeter

3.2.2 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Alle Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen in dieser Arbeit wurden am USTEM (TU Wien) mit einem FEI Quanta 250 FEGSEM aufgenommen. Schlecht leitende Proben wurden mittels Quorum Q150T S Sputter Coater mit einer 8 nm dicken Schicht Au/Pd beschichtet. Mit den REM-Aufnahmen wurde die Beschaffenheit der Proben nach den elektrochemischen Messungen charakterisiert. Die genauen Parameter sind bei den jeweiligen Abbildungen gegeben. Bei einigen Proben wurden zusätzlich Elementanalysen mittels EDX (EDAX-AMETEK Octane Elite 55) durchgeführt.

3.2.3 Röntgendiffraktion (XRD)

Alle XRD-Messungen wurden mit einem X'Pert MPDII von Malvern Panalytical durchgeführt. Gemessen wurde mit einer Bragg-Brentano-Geometrie über einen 2θ -Winkel-Bereich von $20 - 100^\circ$ und einer Cu-Röntgenquelle. Zur Monochromatisierung wurde ein Ni-Filter eingesetzt und der Anoden-Proben sowie Proben-Detektor-Abstand betrug 240 mm.

3.2.4 Rasterkraftmikroskop (AFM)

Um die Oberflächen-Beschaffenheit der LSF und Pt:LSF-Proben zu ermitteln, wurde ein Nanoscope V Multimode Setup von Bruker (USA) im "tapping"-Modus eingesetzt. Die Scans wurden im Allgemeinen über einen Bereich von $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ bis $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ durchgeführt und mittels Origin dargestellt.

Ergebnisse und Interpretation

4.1 Saurer Elektrolyt

4.1.1 Platin

Die Messungen der HER- und OER-Aktivität von Platin sollen als Referenzwerte für die weiteren Versuche dienen.

HER auf Platin:

In Abbildung 4.2a sind die gemessenen Daten der HER auf Platin in 0,5 M H_2SO_4 dargestellt. Dabei sind die Stromdichte i und die an der Arbeitselektrode AE anliegende Spannung (vs SHE) jeweils gegen die Zeit geplottet. Zu sehen ist eine Abnahme der maximalen Stromdichte von, Zyklus 1 zu Zyklus 3. Danach bleibt die maximale Stromdichte relativ konstant. Es kommt am Ende von Zyklus 4 und 5, sowie zwischen Zyklus 4 und 5 zu einer deutlichen Zunahme des Potentials an der AE im Vergleich zur selben Position in den vorherigen Zyklen. Dies hat einen interessanten Effekt auf die Strom-Spannungs-Kurven, die anschließend betrachtet werden. Die Herkunft dieser Potential-Spitzen ist nicht genau bekannt, da aber die Strom-Spannungs-Kurven in Abbildung 4.2b keine Peaks aufweisen, liegt der Schluss nahe, dass die Spitzen durch Effekte an der Gegenelektrode (bspw. Redoxvorgänge von akkumulierten Verunreinigungen) verursacht werden. In Abbildung 4.2b sind die Stromdichten der einzelnen Zyklen gegen die Überspannung η aufgetragen. Aufgetragen sind sowohl die Messungen bei abnehmendem und zunehmendem Potential. Zu erkennen ist eine starke Zunahme der Stromdichte schon bei kleiner Überspannung. Der Strom beginnt exponentiell zu steigen, aber geht relativ schnell in eine lineare Abhängigkeit von der Überspannung über. Des Weiteren ist eine starke Abnahme der Stromdichte bei gegebenem Potential bzw. eine Zunahme der Überspannung bei gegebener Stromdichte von Zyklus 1 - Zyklus 4. Das kann als Abnahme der katalytischen Aktivität der Elektrode interpretiert werden. Allerdings steigt die Aktivität bei Zyklus 5 wieder deutlich an und erreicht wieder Werte von Zyklus 3. Eine mögliche

Erklärung könnte das Abscheiden von Verunreinigungen auf der Arbeitselektrode sein, welche die katalytische Aktivität beeinträchtigen und bei den Potentialspitzen auf stärker oxidische Potentiale wieder aufgelöst wurden. Es könnte aber auch durch Reduktion bzw. Oxidation von Platinoxid bzw. Platin an der Oberfläche der Elektrode erklärt werden, da Platinoxid die katalytisch aktivere Form ist.[33]

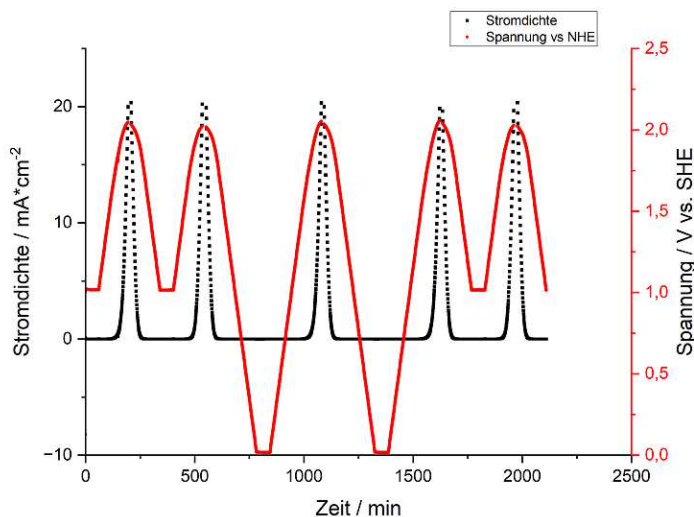
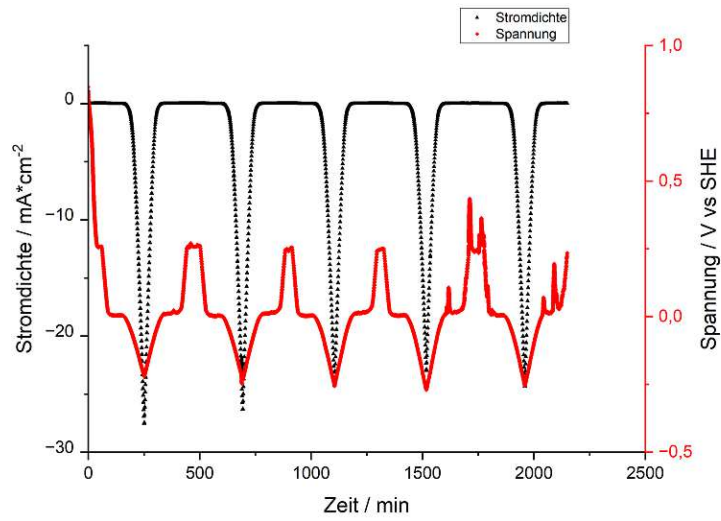


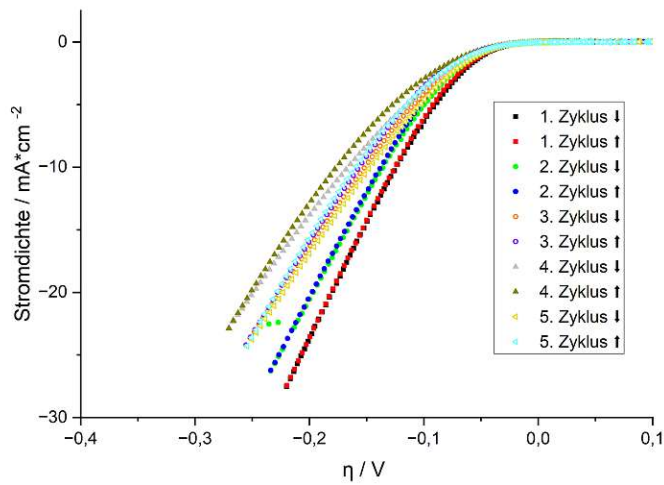
Abbildung 4.1: (a) Die aus der Strom-Spannung-Messung erhaltenen Daten der OER auf Platin. Aufgetragen sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit.

OER auf Platin

In Abbildung 4.1 sind die gemessenen Daten der OER auf Platin in 1 M H_2SO_4 dargestellt. Auf den ersten Blick wirken Stromdichte und Spannungsverlauf über die Zyklen stabil. Allerdings kann in den Abbildungen 4.3a und 4.3b eine leichte Änderung der katalytischen Aktivität beobachtet werden. Dies könnte wie bei der HER mit dem Auf- und Abbau einer Platinoxidschicht oder einer Verunreinigung der Elektrode erklärt werden.

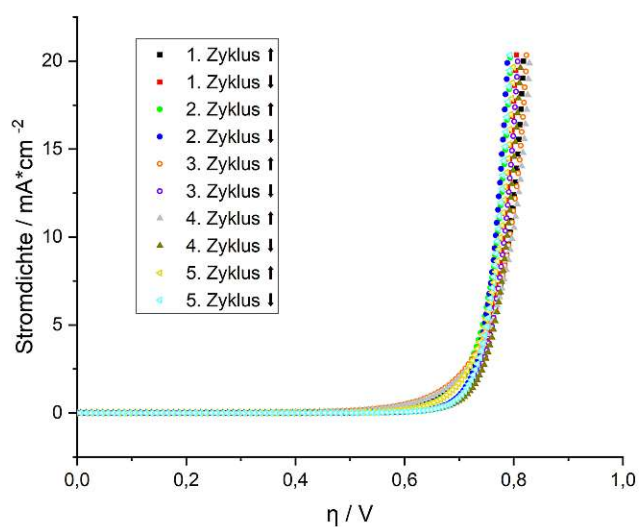


(a)

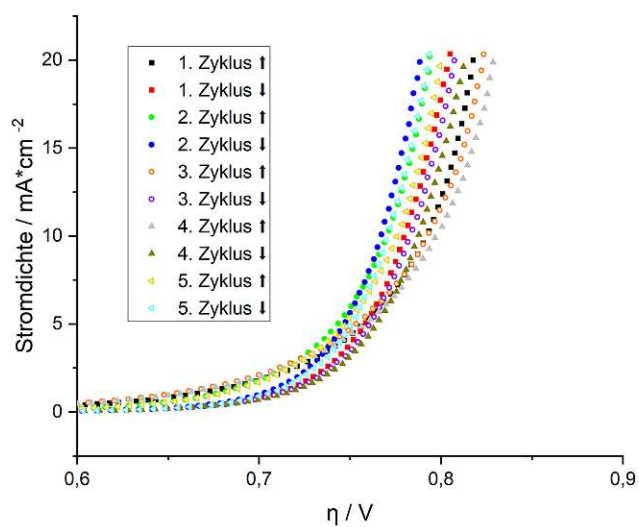


(b)

Abbildung 4.2: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der HER auf Platin. Aufgetragen sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte der HER auf Platin gegen die Überspannung η der einzelnen Zyklen aufgetragen.



(a)



(b)

Abbildung 4.3: (a) Die Stromdichte der OER auf Platin gegen die Überspannung η der einzelnen Zyklen aufgetragen. (b) Ausschnitt zwischen 0,6 V und 0,9 V Überspannung

4.1.2 Niob-dotiertes Strontiumtitanat

HER auf Nb:STO:

Die untersuchte Nb:STO-Elektrode erreicht eine relativ hohe Stromdichte bei der HER. Wie in Abbildung 4.5a ersichtlich wird, steigt die Stromdichte mit der Anzahl an absolvierten Zyklen merklich an. Betrachtet man die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 4.5b wird eine deutliche Abnahme der Überspannung bei einer Stromdichte von $10 \text{ mA} * \text{cm}^{-2}$ sichtbar. Das würde auf eine Verbesserung der katalytischen Aktivität deuten. Andererseits wird die Elektrode innerhalb eines Zyklus deutlich schlechter, da die Überspannung bei $10 \text{ mA} * \text{cm}^{-2}$ für die erste Hälfte des Zyklus ($1 \text{ V} - (-1) \text{ V}$) deutlich geringer ist als in der zweiten Hälfte ($(-1) \text{ V} - 1 \text{ V}$). Der Grund für dieses Verhalten kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. In Abbildung 4.4 ist eine deutliche Veränderung der Oberfläche im Vergleich zum Ausgangszustand (3.1) zu erkennen. Das lässt darauf schließen, dass die Verbesserung der Aktivität zumindest teilweise mit dieser Änderung der Oberflächenbeschaffenheit einhergeht.

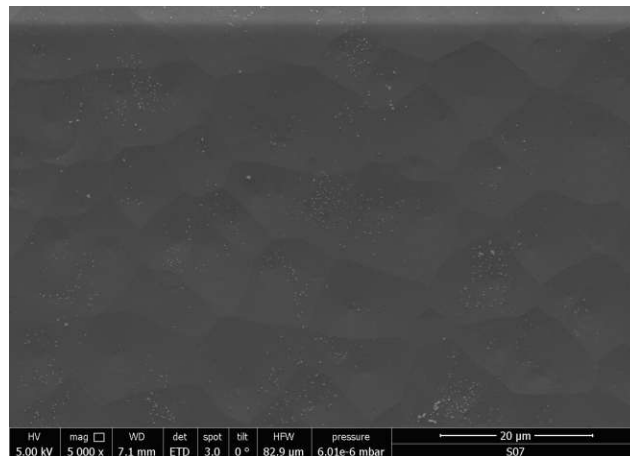
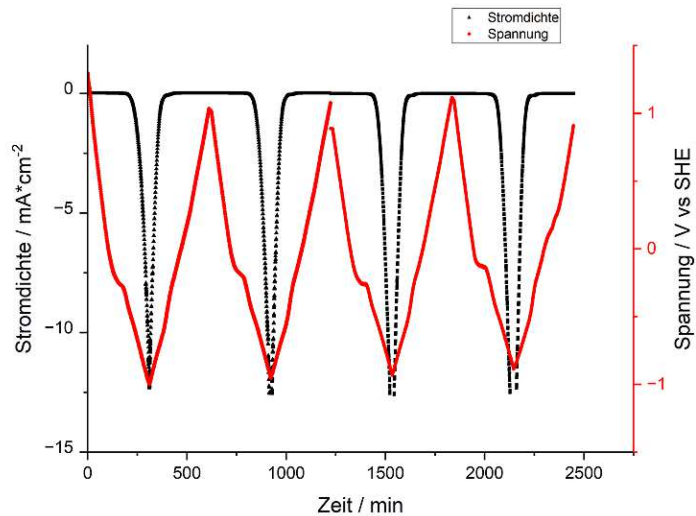


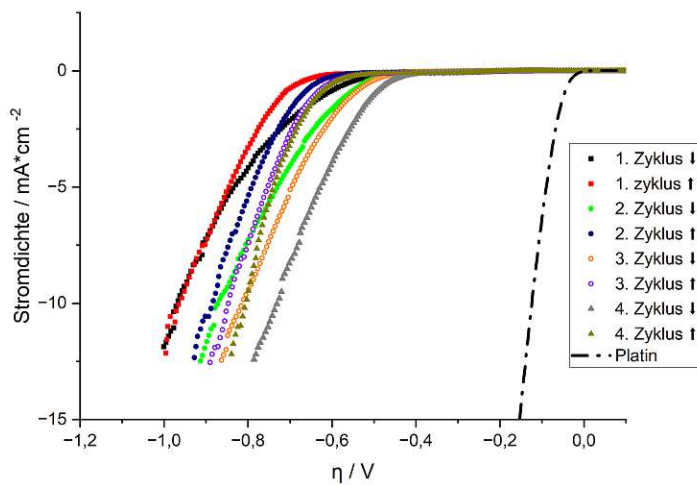
Abbildung 4.4: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Nb:STO-Elektrode nach der Messung der HER- und OER-Aktivität

OER auf Nb:STO:

Abbildungen 4.6a und 4.6b zeigen die Stromdichte und Spannung an der Arbeitselektrode gegen die Zeit und die Strom-Spannungs-Kennlinie für die OER auf Nb:STO. Es ist deutlich zu erkennen, dass Nb:STO keine merkliche Aktivität für die OER im Sauren aufweist. Selbst bei sehr großen Überspannungen von über $1,2 \text{ V}$ steigt die Stromdichte nicht in den anodischen Bereich.

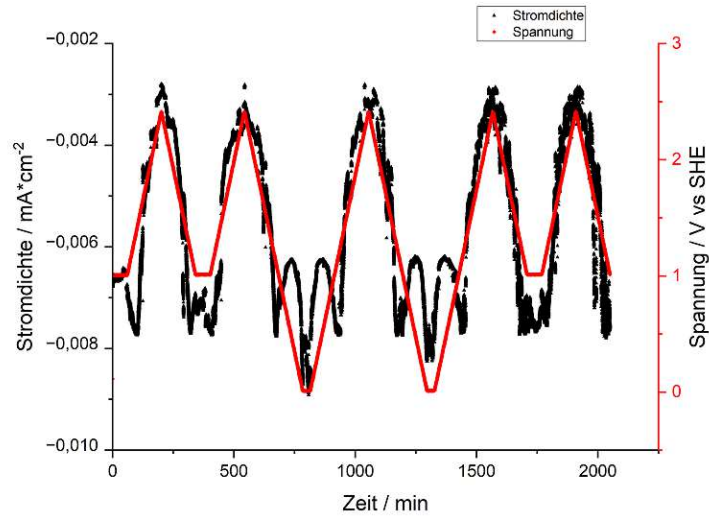


(a)

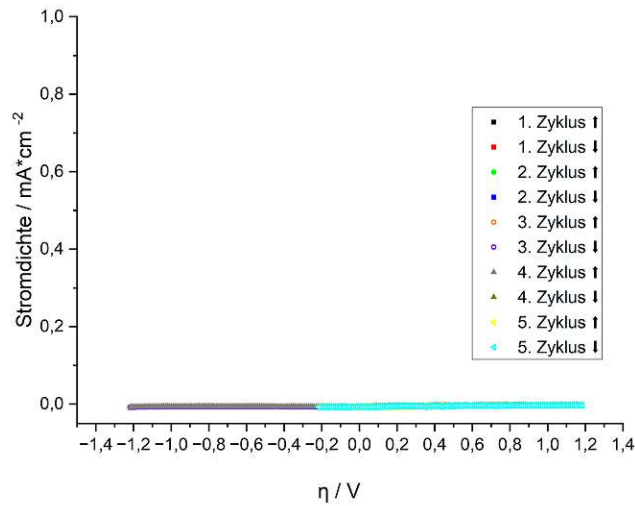


(b)

Abbildung 4.5: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der HER auf Nb:STO. Aufgetragen sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte der HER auf Nb:STO gegen die Überspannung η der einzelnen Zyklen aufgetragen.



(a)



(b)

Abbildung 4.6: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der OER auf Nb:STO. Aufgetragen sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte der OER auf Nb:STO gegen die Überspannung η der einzelnen Zyklen aufgetragen.

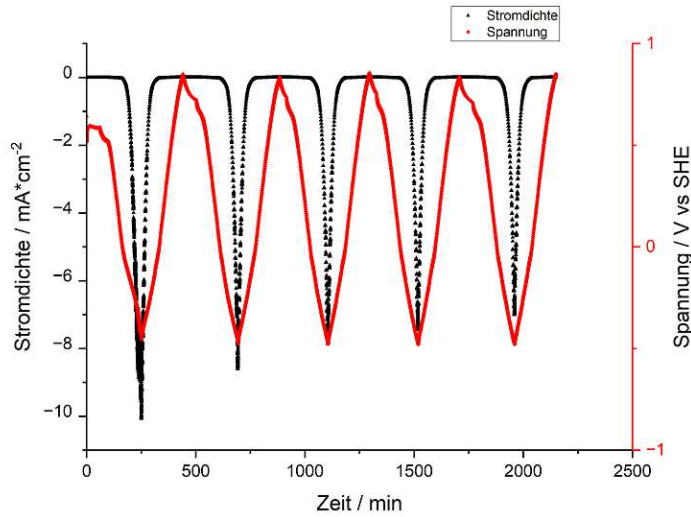
4.1.3 Platinpartikel auf Niob-dotiertem Strontiumtitanat

HER auf Platin-dekoriertem Nb:STO:

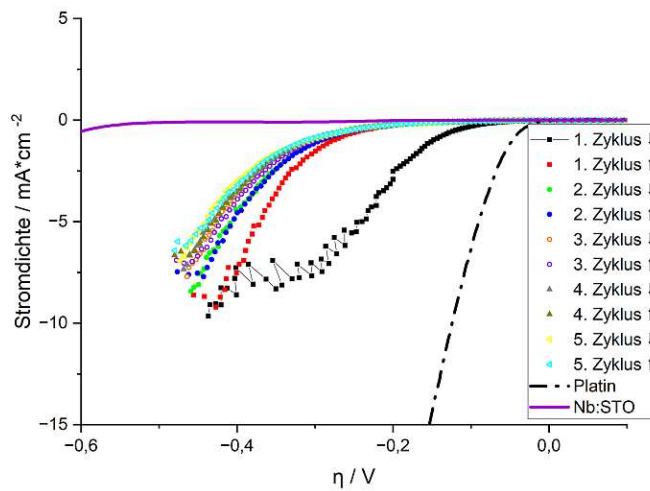
Mit Platinpartikel dekoriertes Nb:STO zeigt katalytische Aktivität für die HER, welche zwischen reinem Nb:STO und reinem Platin liegt. In Abbildung 4.7a ist zu sehen, dass die Stromdichte mit der Anzahl an absolvierten Zyklen deutlich sinkt und sich auf einem Wert zwischen Nb:STO und Platin stabilisiert. Noch deutlicher ist dies in Abbildung 4.7b zu erkennen. Der erste Zyklus verläuft relativ nahe an der Strom-Spannung-Kennlinie von Platin, aber flacht sehr schnell ab. Dies deutet auf eine Verringerung der Platinpartikel auf der Oberfläche hin. Da das Platin nur physikalisch auf der Oberfläche abgeschieden wurde, ist die Verankerung am Substrat relativ gering. Mit der Bildung von Gasblasen und der Oberflächenveränderung, die auf Nb:STO beobachtet wurde, werden die schlecht verankerten Partikel möglicherweise weggespült. Abbildung 4.9 zeigt die Oberfläche der Elektrode nach den Messungen. Die Oberfläche des Substrats weist dieselbe Veränderung wie das reine Nb:STO auf und es sind kaum mehr größere Partikel auf der Oberfläche zu erkennen.

OER auf Platin-dekoriertem Nb:STO:

Die Platinpartikel erhöhen die elektrokatalytische Aktivität für die OER der Nb:STO-Elektrode signifikant im Vergleich zum reinen Nb:STO. Könnte beim reinen Nb:STO effektiv kein Strom gemessen werden, können für die dekorierte Elektrode bis zu $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ erreicht werden (4.8a), jedoch ist die nötige Überspannung schon sehr hoch (4.8b). Bei der OER-Messung zeigt sich hier dennoch dasselbe Phänomen wie bei der HER-Messung. Die initial relativ gute Aktivität fällt noch im ersten Zyklus merklich ab. Jeder weitere Zyklus zeigt deutlich weniger elektrokatalytische Aktivität im Vergleich zum vorherigen Zyklus.

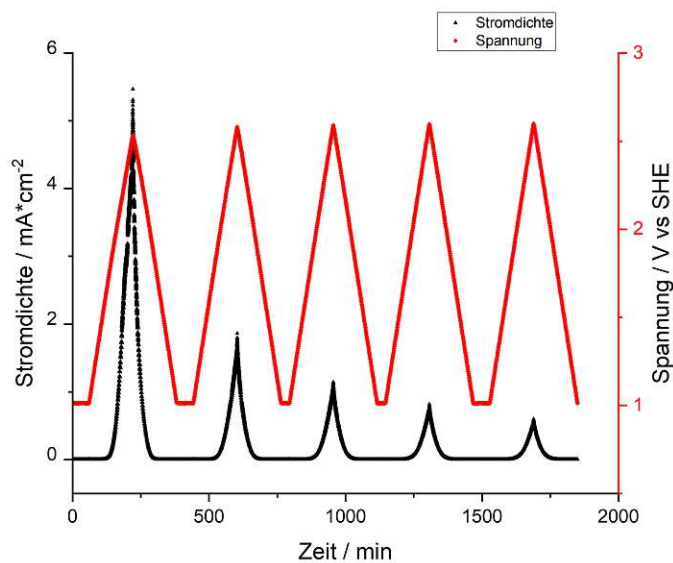


(a)

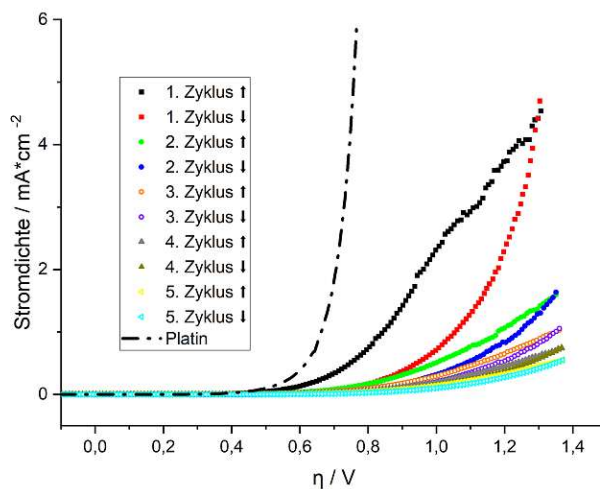


(b)

Abbildung 4.7: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der HER auf Platin-dekoriertem Nb:STO. Aufgetragen sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte der HER auf Platin-dekoriertem Nb:STO gegen die Überspannung η der einzelnen Zyklen aufgetragen.



(a)



(b)

Abbildung 4.8: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der OER auf Platin-dekoriertem Nb:STO. Aufgetragen sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte der OER auf Platin-dekoriertem Nb:STO gegen die Überspannung η der einzelnen Zyklen aufgetragen.

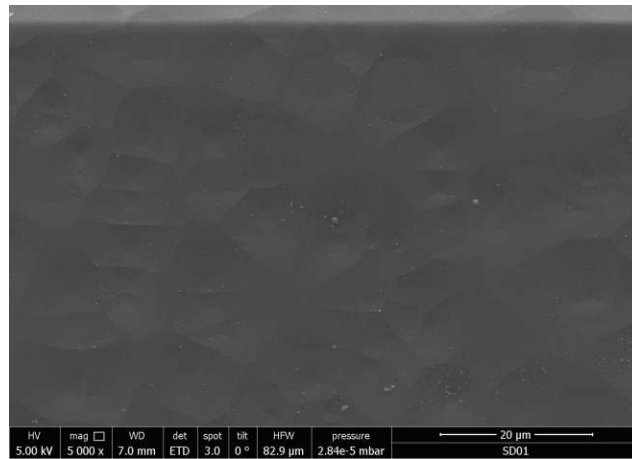


Abbildung 4.9: REM-Aufnahme der, mit Platinpartikel dekorierten, Nb:STO-Elektrode nach der Messung

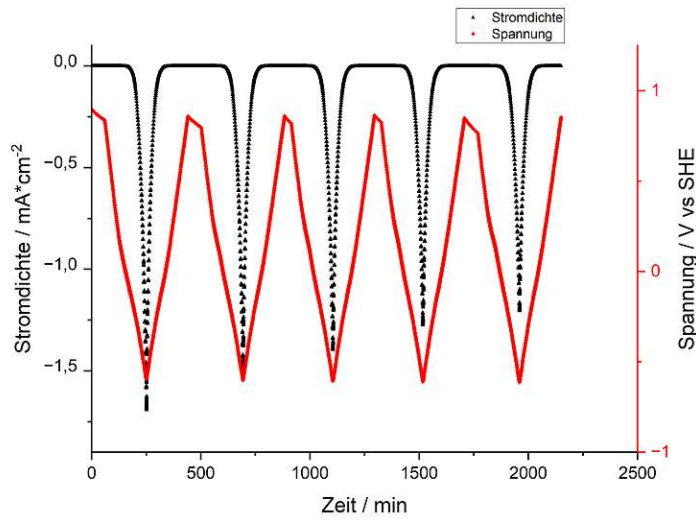
4.1.4 Gadolinium-dotiertes Ceroxid

HER auf GDC10:

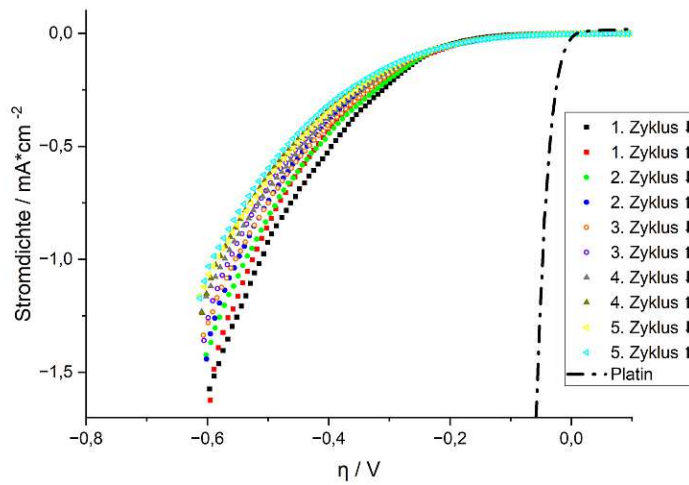
Gadolinium-dotiertes Ceroxid zeigt von Beginn an eine relativ geringe elektrokatalytische Aktivität für die HER in saurem Elektrolyt. Abbildung 4.10a stellt die gemessene Stromdichte und Spannung an der Arbeitselektrode über die Zeit dar. Es ist eine eindeutige Abnahme der Stromdichte mit den absolvierten Zyklen zu erkennen. Das bestätigt auch die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 4.10b. Die erreichte Stromdichte bei $\eta = 0,6 \text{ V}$ sinkt von knapp $1,6 \text{ mA} * \text{cm}^{-2}$ auf etwa $1,1 \text{ mA} * \text{cm}^{-2}$. Dies lässt entweder auf eine Desaktivierung des Elektrodenmaterials oder eine Verringerung der aktiven Oberfläche schließen. Betrachtet man die REM-Aufnahmen in Abbildungen 4.12a und 4.12b fällt eine stark strukturierte Oberfläche auf. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich ein signifikanter Teil der GDC10-Dünnschicht vom Substrat gelöst hat. Es kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden, wieso es zur Delamination der Schicht kommt. Ein möglicher Grund dafür wäre, dass Teile der Schicht durch mechanische Spannungen aufgrund chemischer Expansion bei den Redox-Zyklen und eventuell verstärkt durch die Bildung von Gasblasen abplatzen. Eine weitere mögliche Erklärung wäre, dass durch die Reduktion der Elektrodenoberfläche das etwas besser lösliche Cer(III)oxid entsteht und sich dieses dann im Elektrolyten lösen kann. Beides wäre ein Indiz dafür, dass selbst unter den Bedingungen der wässrigen Elektrolyse die Defektchemie von GDC durch die angelegte elektrochemische Polarisierung beeinflusst werden kann, was wiederum nur durch eine Änderung der elektronischen (Ce^{3+}) sowie ionischen ($V_O^{\bullet\bullet}$) Ladungsträger im Volumen des Materials möglich wäre.

OER auf GDC10:

Abbildungen 4.11a und 4.11b zeigen eine extrem geringe elektrokatalytische Aktivität für die OER auf GDC. Interessanterweise ist die Form der Strom-Spannungs-Kennlinie sehr ähnlich derer von reinem Nb:STO. Möglicherweise kommt die geringe Aktivität auch vom freigelegten Nb:STO-Substrat.

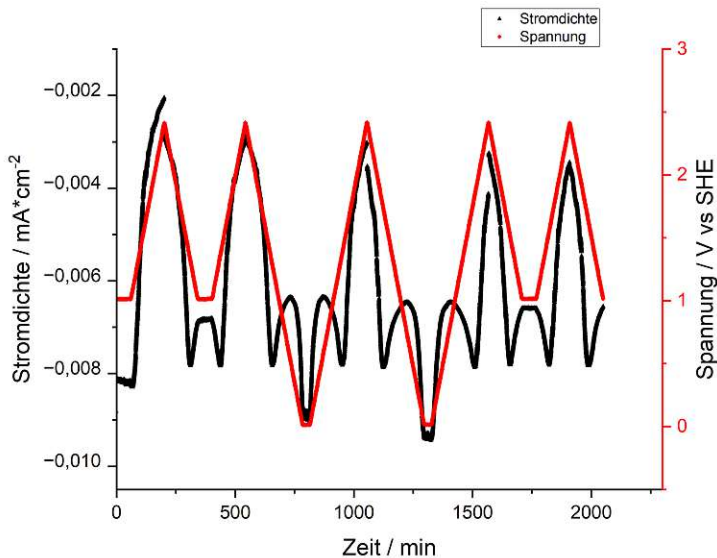


(a)

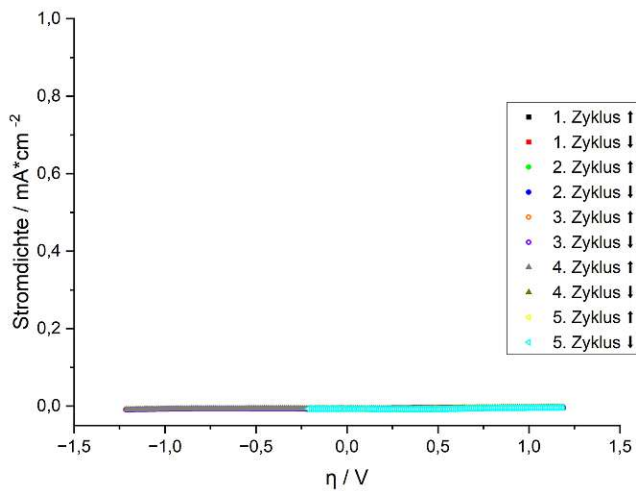


(b)

Abbildung 4.10: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der HER auf GDC10. Aufgetragen sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte der HER auf GDC10 gegen die Überspannung η der einzelnen Zyklen aufgetragen.

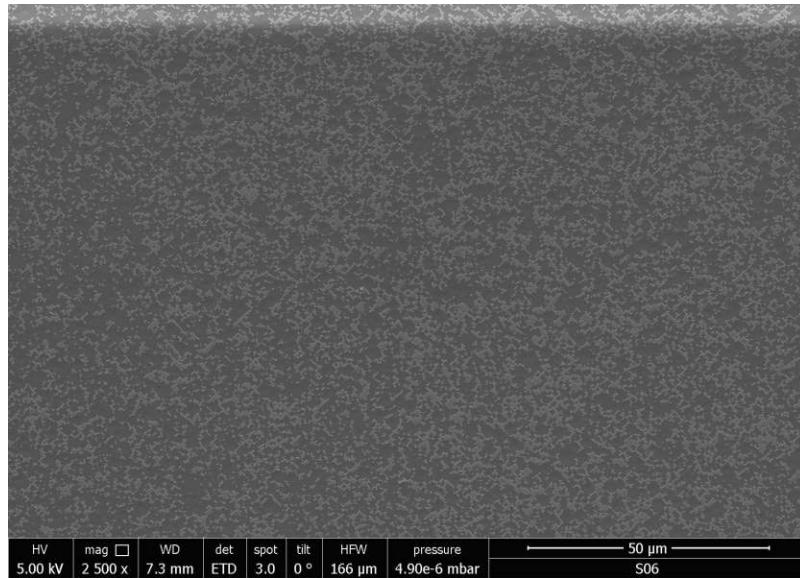


(a)

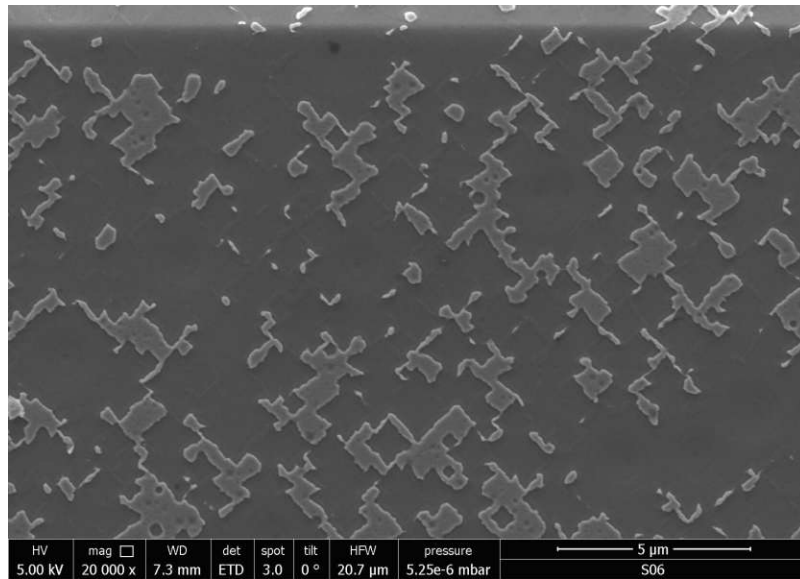


(b)

Abbildung 4.11: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der OER auf GDC10. Aufgetragen sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte der OER auf GDC10 gegen die Überspannung η der einzelnen Zyklen aufgetragen.



(a)



(b)

Abbildung 4.12: REM-Aufnahme der, mit GDC10-Elektrode nach der Messung

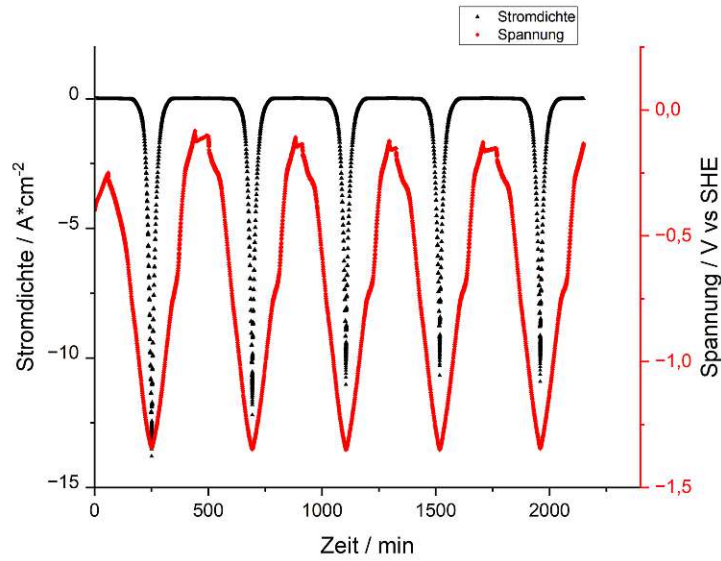
4.2 Basischer Elektrolyt

4.2.1 Platin

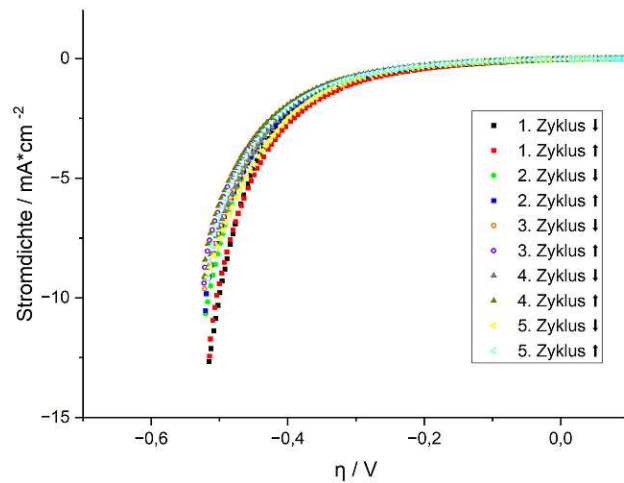
Wie im sauren Elektrolyten soll auch im Basischen die katalytische Aktivität von Platin für die HER und OER als Referenzwerte für die weiteren Versuche dienen.

HER auf Platin:

Die Messung der elektrochemischen Aktivität für die HER zeigt, dass eine erhebliche Überspannung von über 540 mV für das Erreichen einer Stromdichte von $10\text{ mA} * \text{cm}^{-2}$ nötig ist (Abbildungen 4.13a und 4.13b). Ein Vergleich mit der Literatur ist relativ schwierig, da die verwendeten Methoden unterschiedlich sind. Bei einem ähnlichen Messaufbau bestimmten die Autoren Kundu und Kollegen die Überspannung zum Erreichen von $10\text{ mA} * \text{cm}^{-2}$ mit etwa 510 mV . [34] Dies stimmt relativ gut mit den Messungen in dieser Arbeit überein. Auffällig ist auch hier wieder die Abnahme der Aktivität mit den absolvierten Zyklen. Dies lässt wiederum auf eine Deaktivierung der Elektrode durch Reduktion von oxidischen Spezies an der Elektrodenoberfläche schließen.



(a)

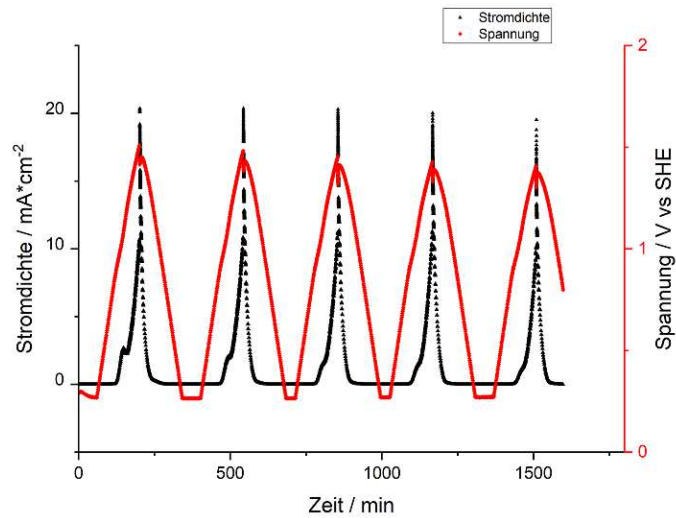


(b)

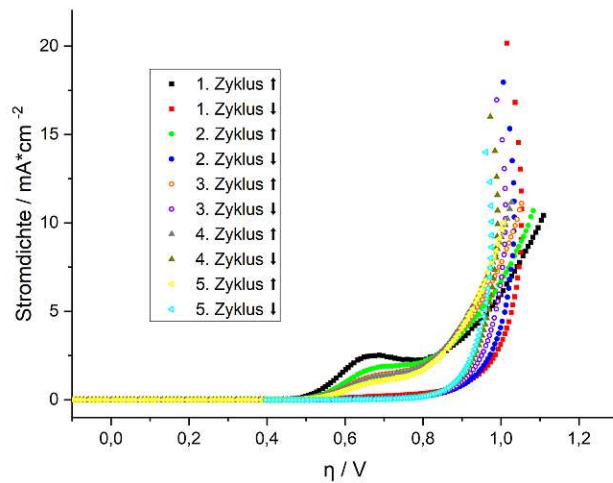
Abbildung 4.13: (a) Die aus der Strom-Spannung-Messung erhaltenen Daten der HER auf Platin in 1 M KOH. Aufgetragen sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte der HER auf Platin gegen die Überspannung η der einzelnen Zyklen aufgetragen.

OER auf Platin:

Abbildung 4.14a zeigt die Stromdichte und die Spannung an der Arbeitselektrode gegen die Zeit aufgetragen. Zwar sinkt offensichtlich die Stromdichte mit den absolvierten Zyklen, jedoch sinkt auch das anliegende Potential. Trägt man die Stromdichte gegen die Überspannung auf (Abbildung 4.14b) wird ersichtlich, dass die Aktivität mit zunehmender Zyklenzahl steigt. Allerdings fällt auch ein starker Unterschied zwischen den ersten Hälften der Zyklen (Potential-Erhöhung) und den zweiten Hälften (Potential-Verringerung) auf. In der ersten Hälfte kommt es zu einem deutlichen anodischen Stromfluss, bevor die OER einsetzt. Das ist höchstwahrscheinlich auf eine Verunreinigung, möglicherweise Eisen aus dem verwendeten Epoxidharz [35], zurückzuführen. Das entstehende Oxid könnte zu einer Dotierung des Platinoxids an der Elektrodenoberfläche führen, was zu einer Erhöhung der elektrochemischen Aktivität führen könnte. [36] Die Ursache des auffälligen Sprungs, der immer zwischen der ersten und zweiten Zyklushälfte auftritt, konnte nicht genau geklärt werden. Möglicherweise kommt es gerätebedingt zu einer kurzen Messpause mit unterbundenem Stromfluss. In dieser Pause kann das Potential langsam abfallen und der aufgebaute Konzentrationsgradient kann abgebaut werden. Die dadurch höhere Konzentration an Reaktanden an der Elektrodenoberfläche könnte den Sprung der Stromdichte womöglich erklären.



(a)



(b)

Abbildung 4.14: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der OER auf Platin in 1 M KOH. Aufgetragen sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte der OER auf Platin gegen die Überspannung η der einzelnen Zyklen aufgetragen.

4.2.2 Niob-dotiertes Strontiumtitanat

HER auf Nb:STO (100):

Es wurde eine relativ niedrige elektrokatalytische Aktivität von Nb:STO für die HER wurde bestimmt. Abbildungen 4.16a und 4.16b zeigen, dass die Stromdichte im Vergleich zur HER im sauren Elektrolyten bei gegebener Überspannung wesentlich niedriger ist. Allerdings bleibt die Stromdichte über alle Zyklen hinweg stabiler als bei der Messung im Sauren.

OER auf Nb:STO (100):

Für die OER zeigt Nb:STO, ähnlich wie im Sauren, so gut wie keine katalytische Aktivität. In Abbildung 4.15 ist deutlich zu sehen, dass die Stromdichte nach einem initialen Sprung (möglicherweise durch Adsorption von Sauerstoffspezies an der Oberfläche) bei steigender Überspannung auf nahezu Null abfällt und auch in den folgenden Zyklen sehr niedrig bleibt. Da sich das anliegende Potential an der Elektrodenoberfläche sehr reproduzierbar verhält, kann eine fehlerhafte Kontaktierung der Arbeitselektrode ausgeschlossen werden.

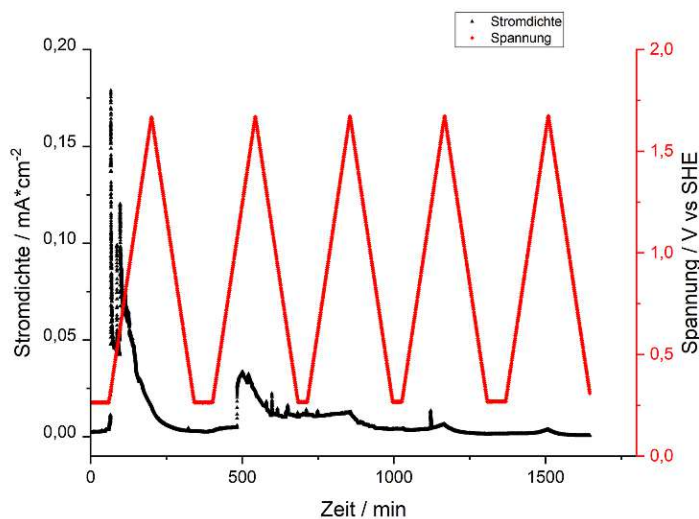
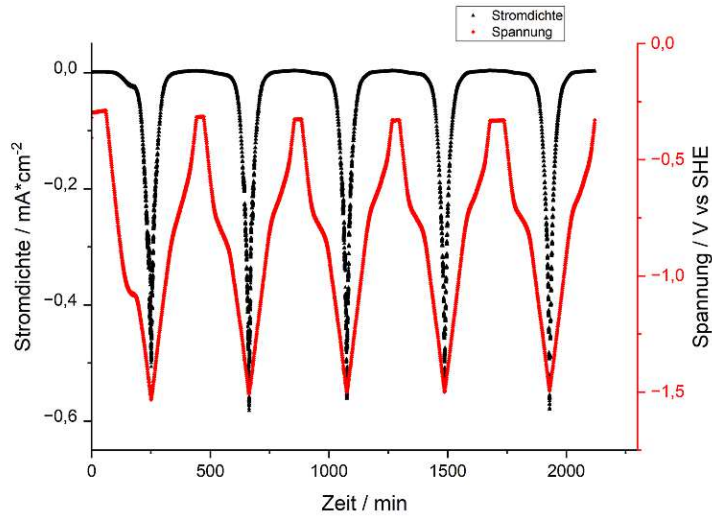
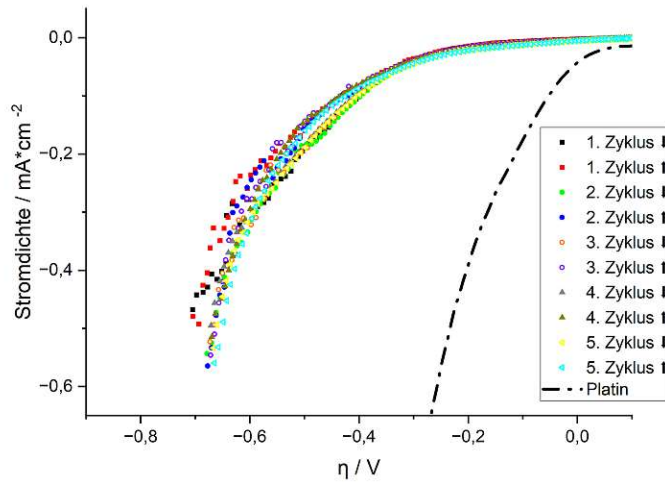


Abbildung 4.15: Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltene Stromdichte (schwarz) und die Spannung (rot) der OER auf Nb:STO gegen die Zeit.



(a)



(b)

Abbildung 4.16: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der HER auf Nb:STO. Geplottet sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte der HER auf Nb:STO gegen die Überspannung η aufgetragen.

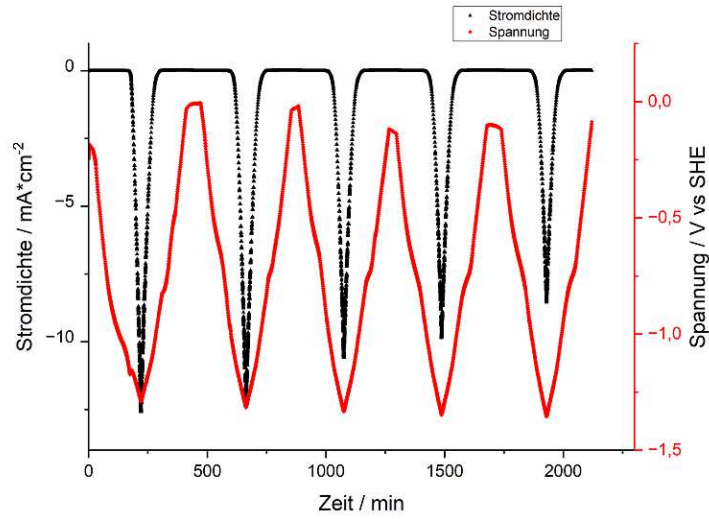
4.2.3 Lanthan-Strontiumferrit

HER auf unbehandeltem LSF (100):

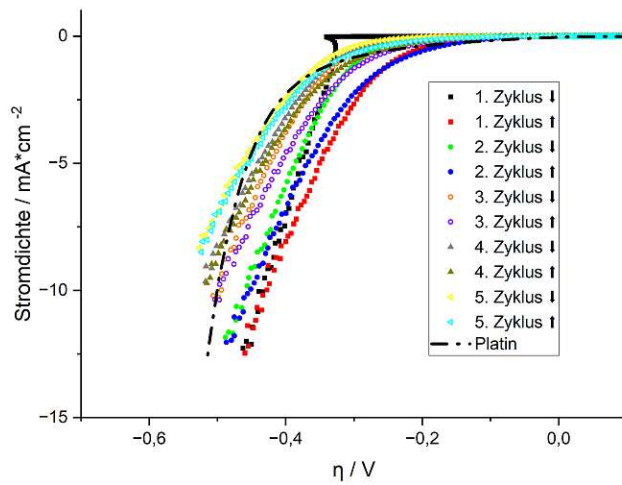
LSF erreicht relativ große Stromdichten bei verhältnismäßig geringen Überspannungen (Abbildungen 4.17a und 4.17b). Bei niedrigen Überspannungen sind die gemessenen Stromdichten des LSF sogar größer als bei Platin. Allerdings bleibt die Steigung von Stromdichte/Überspannung kleiner als die des Platins. Dies könnte auf einen grundlegenden Unterschied im Reaktionsmechanismus hindeuten. Des Weiteren ist die erste Strom-Spannungs-Kennlinie im ersten Zyklus sehr auffällig. Es fließt bei steigender Überspannung nahezu kein Strom, bis es bei etwa $\eta = 0,34 \text{ V}$ zu einem geringen Stromfluss kommt. In der Folge fällt das Potential an der AE ab, während der Strom steigt, bis dann schließlich der Strom linear mit der Überspannung ansteigt. Wahrscheinlich wird die Elektrodenoberfläche erst mit dem Anlegen eines kathodischen Potentials aktiviert. Wie genau diese Aktivierung abläuft, konnte hier nicht geklärt werden.

OER auf unbehandeltem LSF (100):

Die zeitlichen Verläufe von Stromdichte und Spannung der Messung zur Bestimmung der OER-Aktivität von **LSF** ist in Abbildung 4.18a dargestellt. Die maximale Stromdichte ist generell eher niedrig, allerdings verdoppelt sich die Stromdichte von Zyklus 2 auf Zyklus 3, nachdem das Potential an der Arbeitselektrode in den kathodischen Bereich abgesunken ist. In Zyklus 4 sinkt die maximale Stromdichte im Vergleich zum Vorherigen leicht, bevor sie in Zyklus 5 sehr stark abfällt. Das wird auch durch die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 4.18b bestätigt. Hier fällt auch auf, dass die Kennlinie im Vergleich zu der des Platins früher zu steigen beginnt, aber eine sehr viel geringere Steigung besitzt. Wie bei der HER könnte das auf einen Unterschied im Reaktionsmechanismus bzw. beim ratenbestimmenden Schritt hindeuten.

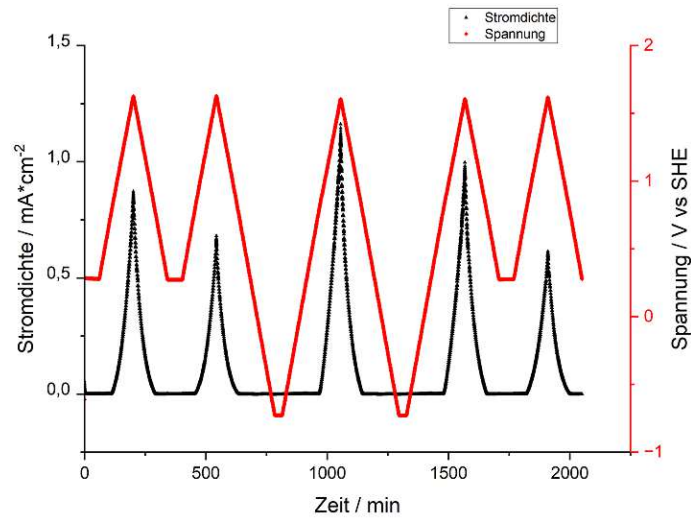


(a)

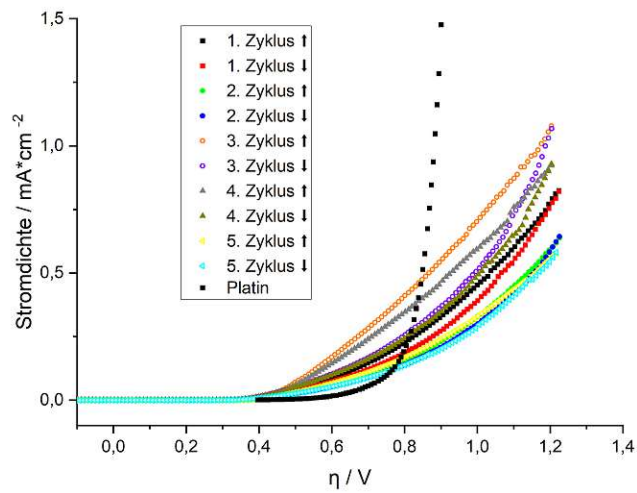


(b)

Abbildung 4.17: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der HER auf LSF. Geplottet sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte der HER auf LSF gegen die Überspannung η aufgetragen



(a)



(b)

Abbildung 4.18: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der OER auf LSF. Geplottet sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte der OER auf LSF gegen die Überspannung η aufgetragen.

OER auf LSF (100) nach 12 h chemischer Exsolution:

In der AFM-Aufnahme der Probe **LSF100** (Abbildung 3.5) können eindeutig Partikel mit einer Größe von ungefähr 100 nm erkannt werden. Das bedeutet, es kam höchstwahrscheinlich zu einer Ausscheidung (auch als Exsolution bezeichnet) von metallischem Eisen. Wie bei der unbehandelte LSF-Elektrode erreicht die in Wasserstoffatmosphäre bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ behandelte Elektrode **LSF100** geringere Stromdichten als auf Platin (Abbildung 4.20a). Betrachtet man die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 4.20b verhält sich die Exsolution-Elektrode deutlich unterschiedlich zur unbehandelten LSF-Elektrode. Es kommt nur zu einem geringen Abfall der Stromdichte über die fünf Zyklen hinweg und die Stromdichte liegt bei gegebener Überspannung immer unterhalb der des Platins. Vergleicht man die REM-Aufnahme in Abbildung 4.19 mit der AFM-Aufnahme in Abbildung 3.5, erscheint die Oberfläche wesentlich rauer und es ist nicht eindeutig erkennbar, ob die ursprünglichen Partikel noch vorhanden sind.

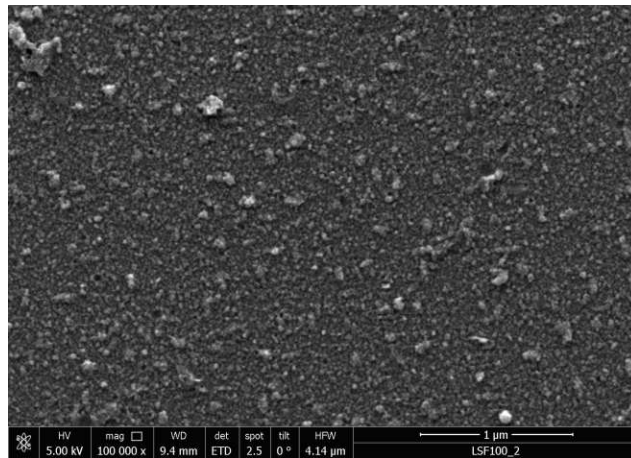
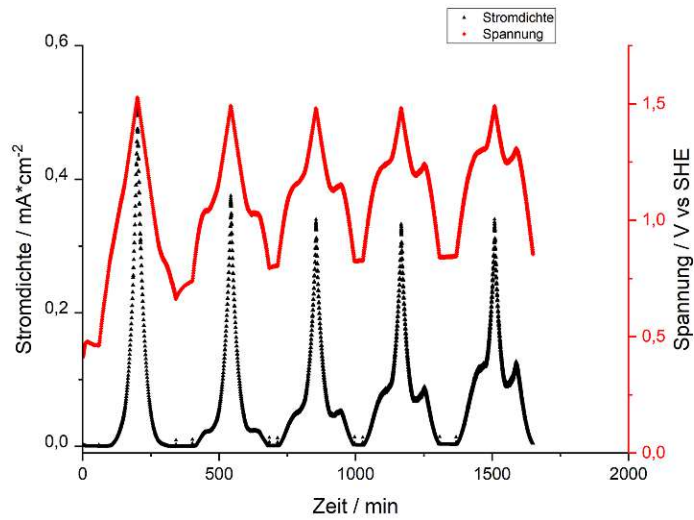
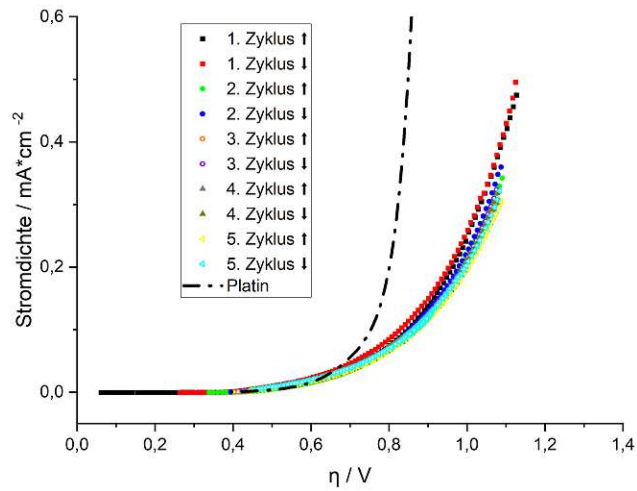


Abbildung 4.19: SEM-Aufnahme der Exsolution **LSF100** Elektrode nach der Messung



(a)



(b)

Abbildung 4.20: (a) Die Stromdichte der OER auf LSF100 gegen die angelegte Überspannung η aufgetragen. (b) Die Stromdichte gegen die Überspannung η aufgetragen

OER auf LSF (110) nach 12 h chemischer Exsolution:

Die Strom-Spannungs-Kennlinie der Probe **LSF110** in Abbildung 4.22b zeigt, wie LSF (100) ohne weitere Behandlung, einen deutlich höheren Strom bei kleinem Überpotential und früheren Onset als Platin. Die maximale Stromdichte ist auch deutlich höher als bei den LSF Proben mit der Orientierung (100). Allerdings steigt die Kennlinie wesentlich flacher an, was wieder auf einen Unterschied im Reaktionsmechanismus hinweisen könnte. Auf der REM-Aufnahme in Abbildung 4.21 ist **LSF110** nach der OER-Messung zu sehen. Deutlich zu erkennen sind Partikel auf einer ansonsten relativ glatten Oberfläche. Im Vergleich zu **LSF100** zeigt die Oberfläche deutlich weniger Degradation.

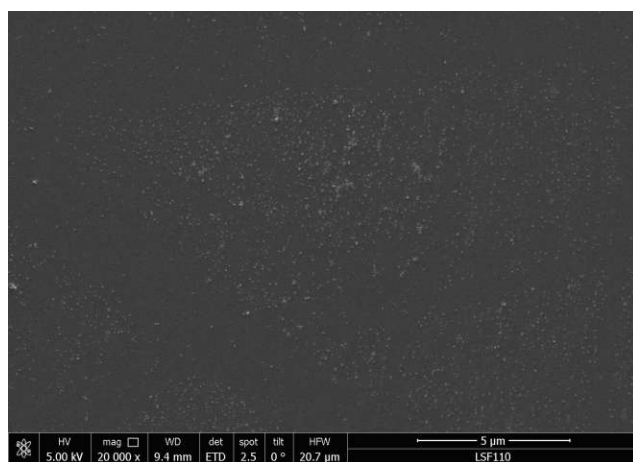
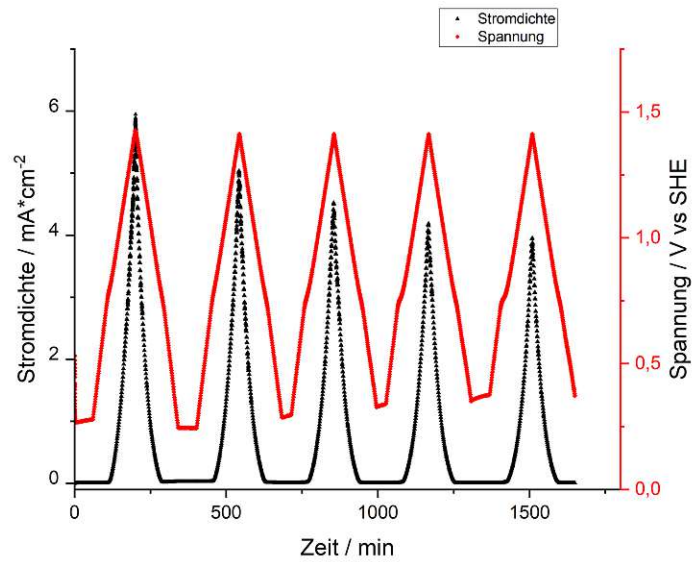
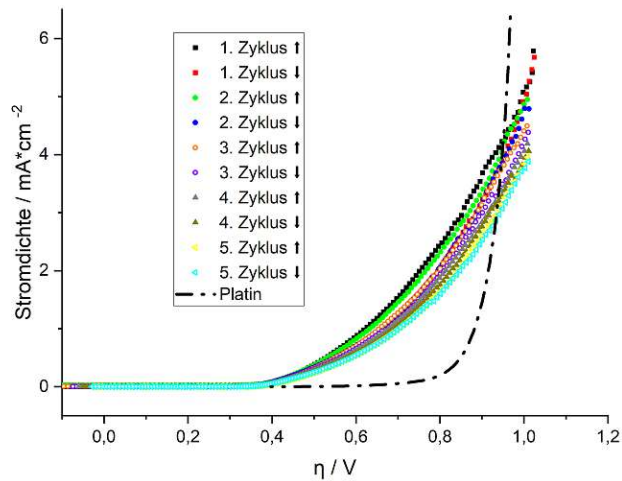


Abbildung 4.21: SEM-Aufnahme der Exsolution **LSF110** Elektrode nach der Messung



(a)



(b)

Abbildung 4.22: (a) Die Stromdichte der OER auf **LSF110** gegen die angelegte Überspannung η aufgetragen. (b) Die Stromdichte gegen die Überspannung η aufgetragen

OER auf LSF (111) nach 12 h chemischen Exsolution:

Die Probe **LSF111** zeigt eine geringere Aktivität für die OER, vor allem im Vergleich zur (110) Orientierung. Abbildung 4.24a zeigt, dass die Elektrode relativ konstante Stromdichten erreicht und somit relativ stabil ist. Lediglich der erste Zyklus erreicht eine etwas niedrigere Stromdichte bei höherer Überspannung. Dies ist auch in Abbildung 4.24b deutlich zu erkennen. Möglicherweise kommt es auch hier zu einer initialen Aktivierung der Elektrode durch Anlegen eines anodischen Potentials. Betrachtet man die Oberfläche in der REM-Aufnahme 4.23 sind deutliche Partikel auf einer relativ glatten Oberfläche zu erkennen. Dies und die konstanten maximalen Stromdichten über die Zyklen hinweg weisen auf eine gute Stabilität des LSF (111) bei der OER hin.

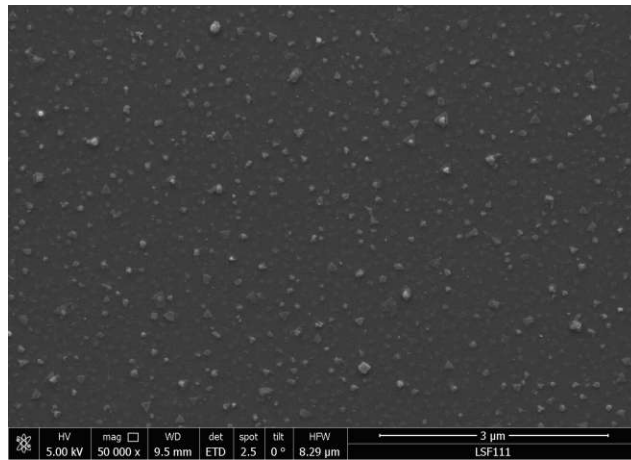
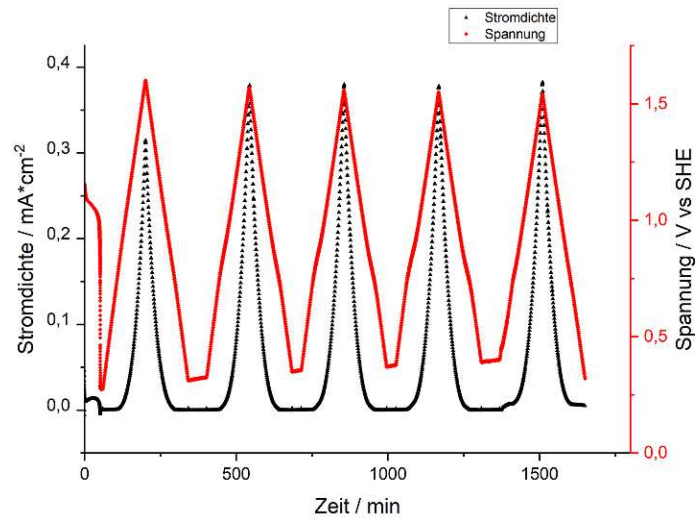
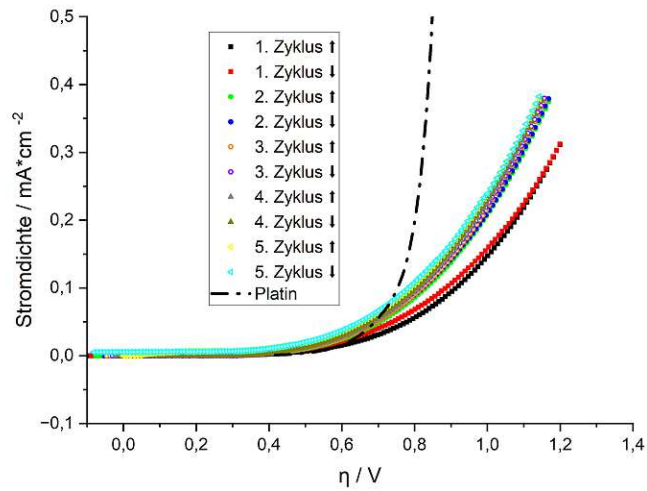


Abbildung 4.23: SEM-Aufnahme der Exsolution **LSF111** Elektrode nach der Messung



(a)



(b)

Abbildung 4.24: (a) Die Stromdichte der OER auf **LSF111** gegen die angelegte Überspannung η aufgetragen. (b) Die Stromdichte gegen die Überspannung η aufgetragen

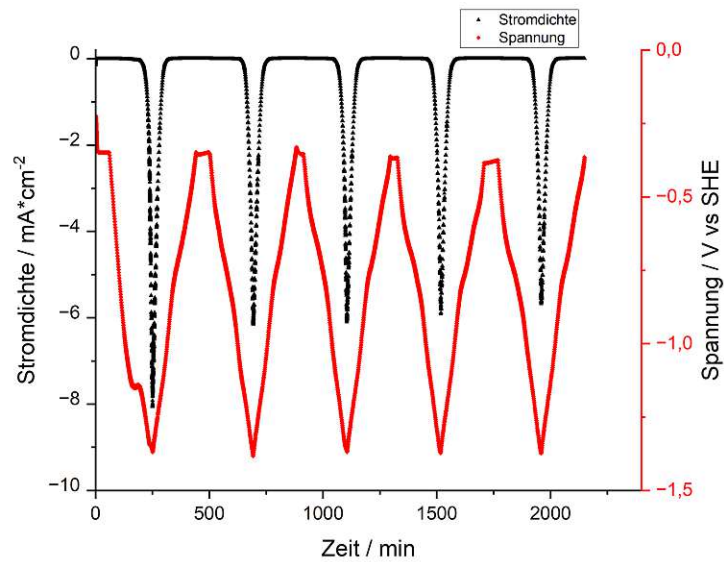
4.2.4 Platinpartikel auf Lanthan-Strontiumferrit

HER auf LSF (100) mit Platinpartikel:

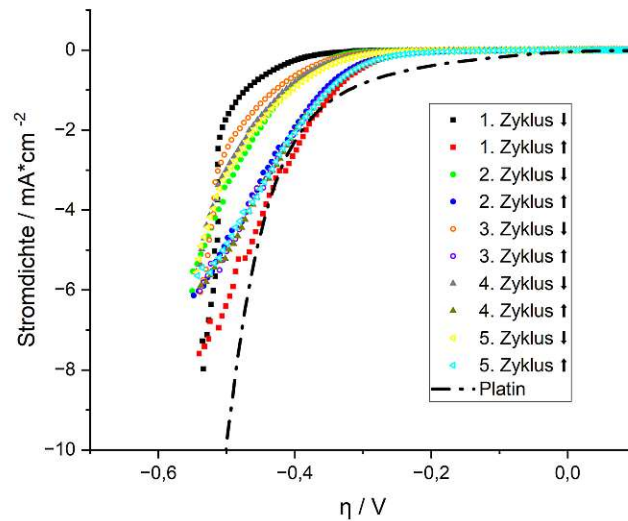
Pt-SD-LSF zeigt im Vergleich zu Platin eine sehr ähnliche Aktivität für die HER. Im Vergleich zum reinen LSF (100) ist die Aktivität nur geringfügig geringer. Auffällig ist allerdings der Unterschied von erster und zweiter Zyklushälfte. (Abbildungen 4.25a & 4.25b) Die erste Hälfte ist über alle Zyklen hinweg deutlich schlechter, bezogen auf die HER-Aktivität. Hier kommt es möglicherweise zu einer Aktivierung durch das stark reduzierende Potential. Wie genau diese abläuft, ist allerdings nicht bekannt.

OER auf LSF (100) mit Platinpartikel:

Die Aktivität von **Pt-SD-LSF** für die OER liegt etwa in derselben Größenordnung wie bei reinem LSF derselben Orientierung. Das deutet stark auf einen sehr schnellen Verlust des Platins auf der Oberfläche hin. Dafür spricht auch der deutliche Rückgang der maximalen Stromdichte über die einzelnen Zyklen hinweg (Abbildungen 4.26a & 4.26b).

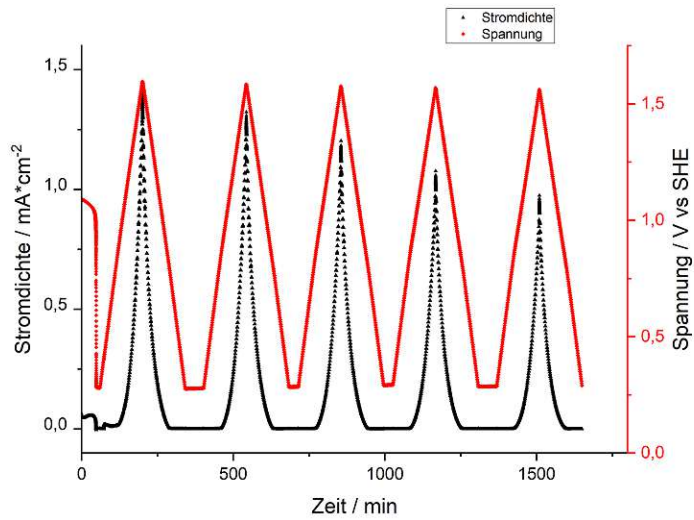


(a)

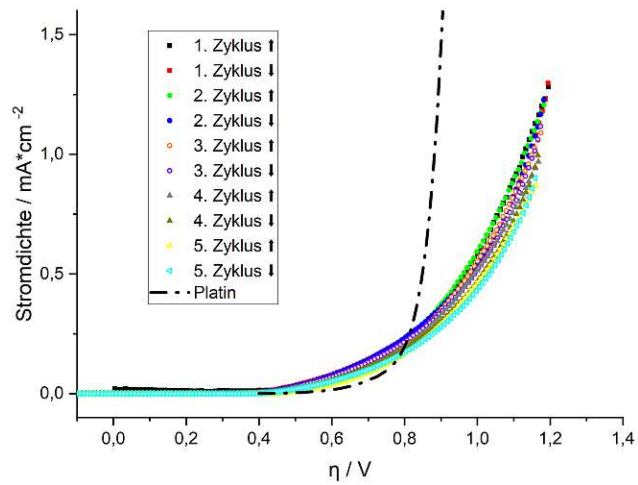


(b)

Abbildung 4.25: (a) Die aus der Strom-Spannung-Messung erhaltenen Daten der HER auf mit Platin dekoriertem LSF (**Pt-SD-LSF**). Geplottet sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte gegen die Überspannung η aufgetragen



(a)



(b)

Abbildung 4.26: (a) Die Stromdichte der OER auf mit Platin dekoriertem LSF gegen die angelegte Überspannung η aufgetragen. (b) Die Stromdichte gegen die Überspannung η aufgetragen

4.2.5 Platin-dotiertes Lanthan-Strontiumferrit

OER auf PtLSF (100) nach 1 h chemischer Exsolution:

Probe **Pt:LSF100_2** wurde für 1 h bei 700 °C in reduzierender Atmosphäre behandelt. Die Aktivität für die OER ist mit maximalen Stromdichten von $0,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ relativ gering. In Abbildung 4.28a ist eine Abnahme der maximalen Stromdichte bei gleichzeitiger Zunahme der anliegenden Spannung zu erkennen. Dies spricht für eine deutliche Abnahme der katalytischen Aktivität mit zunehmenden Zyklen, was auch durch die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 4.28b bestätigt wird. Auffällig ist die relativ hohe Stromdichte des ersten Zyklus schon bei der Gleichgewichtsspannung der OER. Möglicherweise kommt es auch hier schon bei leicht anodischen Potentialen zur Auflösung von Eisenpartikel der Oberfläche. Betrachtet man die Elektrodenoberfläche nach der Messung in Abbildungen 4.27a & 4.27b, ist eine deutliche Degradation der Oberfläche im Vergleich zur Oberfläche vor der Messung (Abbildung 3.9a) zu erkennen.

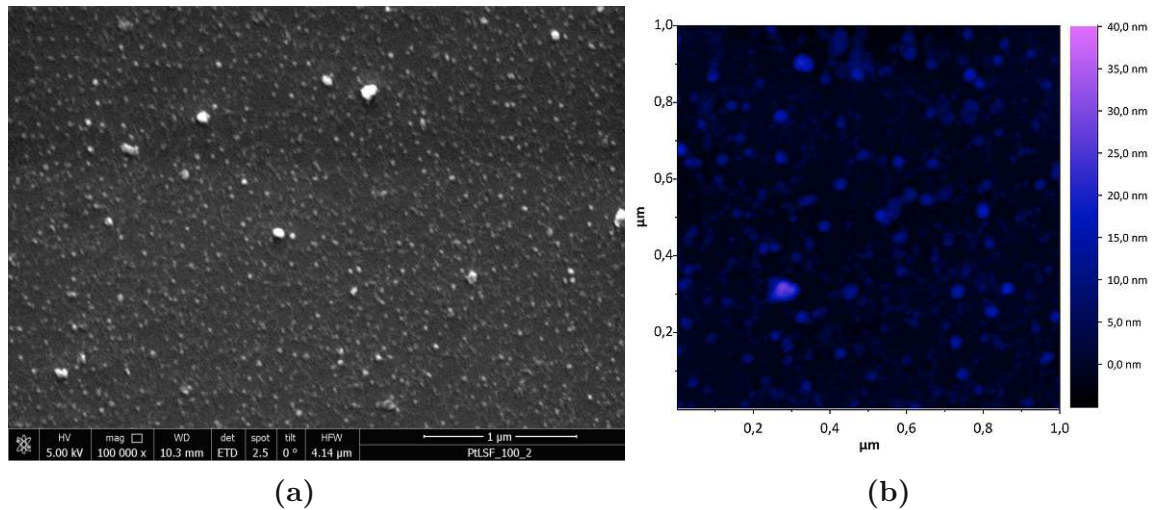
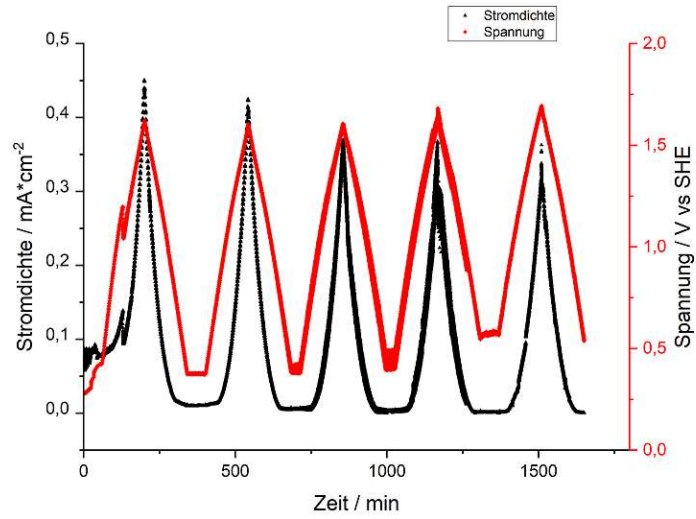
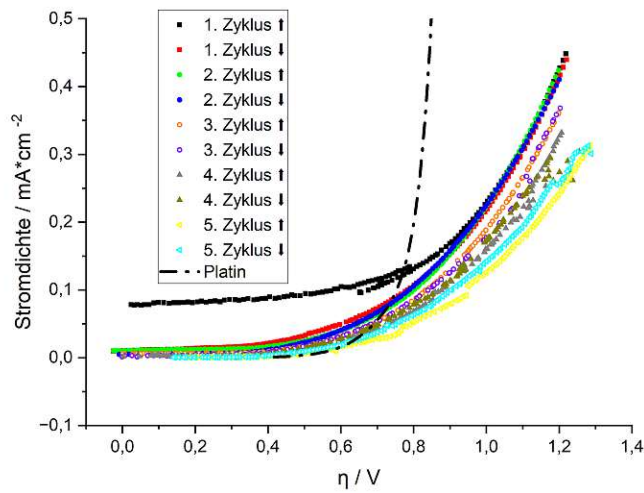


Abbildung 4.27: (a) SEM-Aufnahme der Exsolution **PtLSF100_2** Elektrode nach der Messung (b) AFM-Aufnahme der Exsolution **PtLSF100_2** Elektrode nach der Messung



(a)



(b)

Abbildung 4.28: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der OER auf Pt:LSF100_2. Geplottet sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte gegen die Überspannung η aufgetragen

OER auf PtLSF (100) nach 12 h chemischer Exsolution:

Die Proben **Pt:LSF100_1**, **Pt:LSF100_3**, **Pt:LSF100_4** und **Pt:LSF100_5** wurden für 12 h bei 700 °C in reduzierender Atmosphäre behandelt. Die Aktivität für die OER ist bei allen Proben mit maximalen Stromdichten von $0,6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bis $1,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ relativ gering, allerdings deutlich höher als bei **Pt:LSF100_2**. In Abbildung 4.28a ist eine exemplarische Messung dargestellt. Es ist eine Abnahme der maximalen Stromdichte bei gleichzeitiger Zunahme der anliegenden Spannung zu erkennen. Dies spricht für eine deutliche Abnahme der katalytischen Aktivität mit zunehmenden Zyklen, was auch durch die Strom-Spannungs-Kennlinie (exemplarisch in Abbildung 4.28b) bestätigt wird. Betrachtet man die Elektrodenoberfläche nach der Messung in Abbildungen 4.29a & 4.29b, ist eine deutliche Degradation der Oberfläche im Vergleich zur Oberfläche vor der Messung zu erkennen.

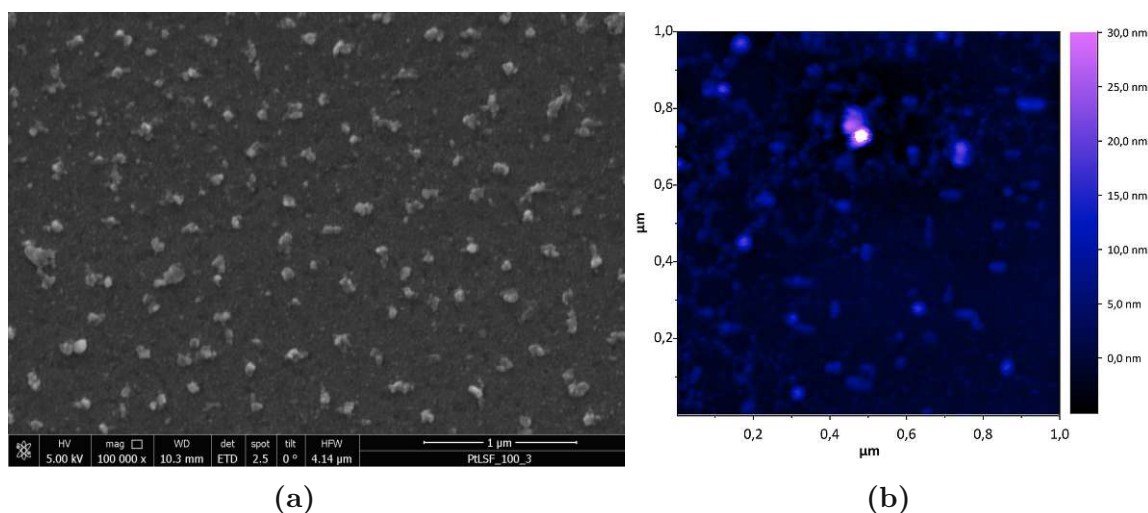
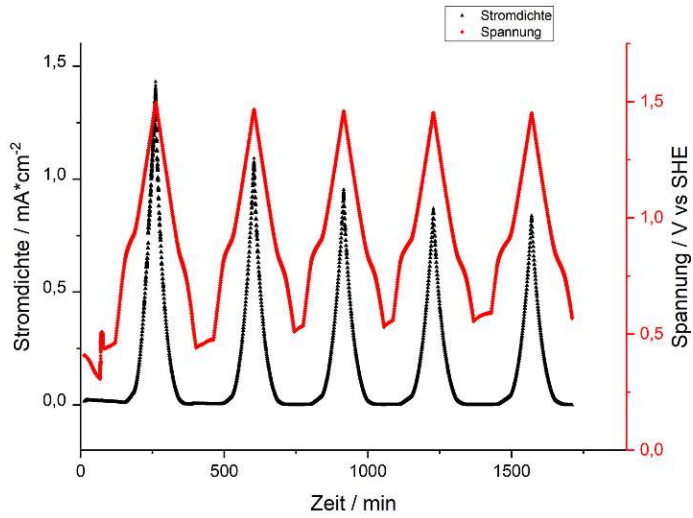
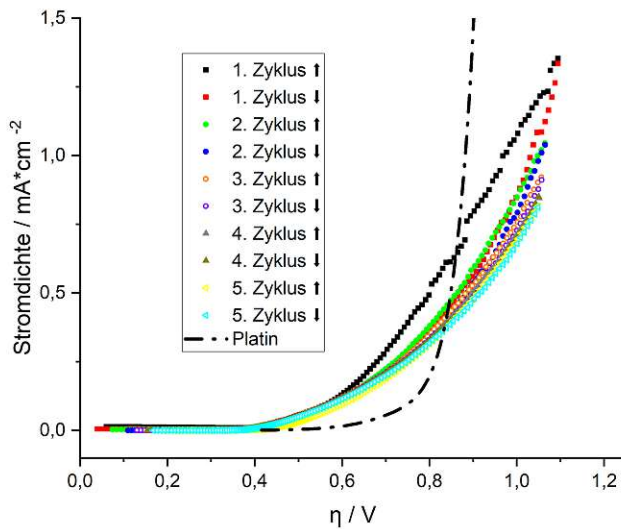


Abbildung 4.29: (a) SEM-Aufnahme der Exsolution **PtLSF100_3** Elektrode nach der Messung (b) AFM-Aufnahme der Exsolution **PtLSF100_3** Elektrode nach der Messung



(a)



(b)

Abbildung 4.30: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der OER auf **Pt:LSF100_3**. Geplottet sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte gegen die Überspannung η aufgetragen

OER auf PtLSF (110) nach 1 h chemischer Exsolution:

Probe **Pt:LSF110_1** wurde für 1 h bei 700 °C in reduzierender Atmosphäre behandelt. Die Aktivität für die OER ist mit maximalen Stromdichten von $0,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ sehr gering. In Abbildung 4.32a ist eine leichte Abnahme der maximalen Stromdichte über die durchgeführten Zyklen zu erkennen. Die Strom-Spannungskennlinie in Abbildung 4.32b zeigt allerdings, dass es zu keiner signifikanten Änderung der erreichten Stromdichte bei gegebenem Potential an der AE kommt. Betrachtet man die Elektrodenoberfläche nach der Messung in Abbildungen 4.31a & 4.31b, ist allerdings eine deutliche Degradation der Oberfläche im Vergleich zur Oberfläche vor der Messung zu erkennen. Es lassen sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial auch kaum mehr Metallpartikel auf der Oberfläche erkennen.

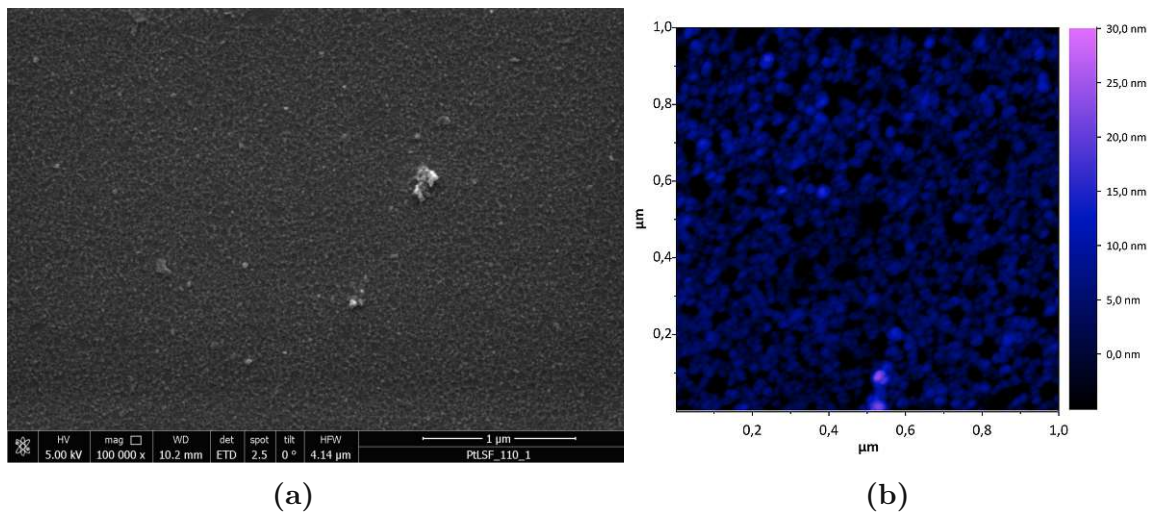
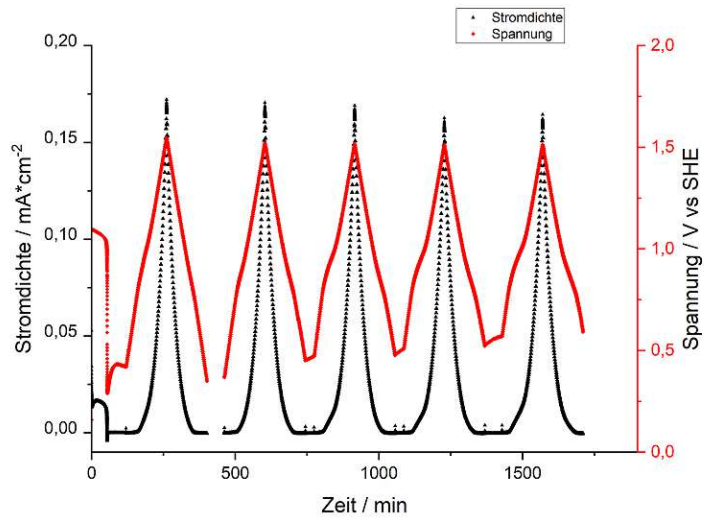
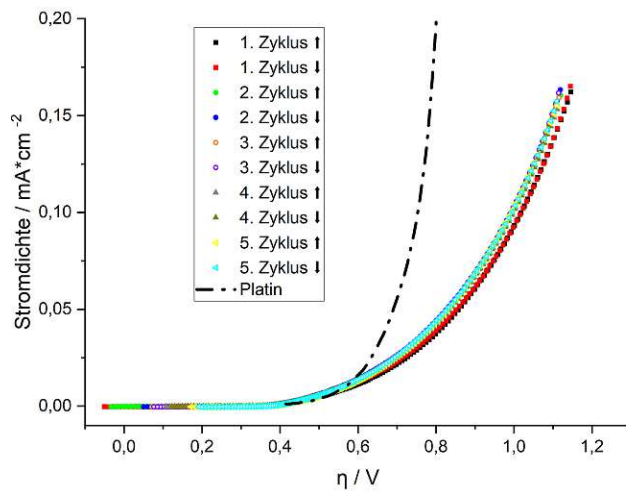


Abbildung 4.31: (a) SEM-Aufnahme der Exsolution **PtLSF110_1** Elektrode nach der Messung (b) AFM-Aufnahme der Exsolution **PtLSF110_1** Elektrode nach der Messung



(a)



(b)

Abbildung 4.32: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der OER auf Pt:LSF110_1. Geplottet sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte gegen die Überspannung η aufgetragen

OER auf PtLSF (110) nach 12 h chemischer Exsolution:

Probe **Pt:LSF110_2** wurde für 12 h bei 700 °C in reduzierender Atmosphäre behandelt. Die Aktivität für die OER ist mit maximalen Stromdichten von $1,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bis $2,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ deutlich höher als die Probe **Pt:LSF110_1**, welche nur für 1 h bei 700 °C in reduzierender Atmosphäre behandelt wurde. Dies lässt auf einen Zusammenhang von Reduktionsdauer und/oder Metall-Partikelgröße schließen. In Abbildung 4.34a ist eine leichte Abnahme der maximalen Stromdichte über die durchgeführten Zyklen zu erkennen. Die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 4.34b zeigt auch eine leichte Abnahme der Aktivität von Zyklus 1 zu Zyklus 2. Bei den restlichen Zyklen bleibt die Kennlinie allerdings relativ konstant. Die starke Fluktuation der Werte ist auf das unregelmäßige Blockieren der Elektrodenoberfläche durch Blasen zurückzuführen. Betrachtet man die Elektrodenoberfläche nach der Messung in Abbildungen 4.33a & 4.33b, ist wie bei **Pt:LSF110_1** zwar eine deutliche Degradation der Oberfläche im Vergleich zur Oberfläche vor der Messung zu erkennen, allerdings sind noch Partikel an der Oberfläche erkennbar.

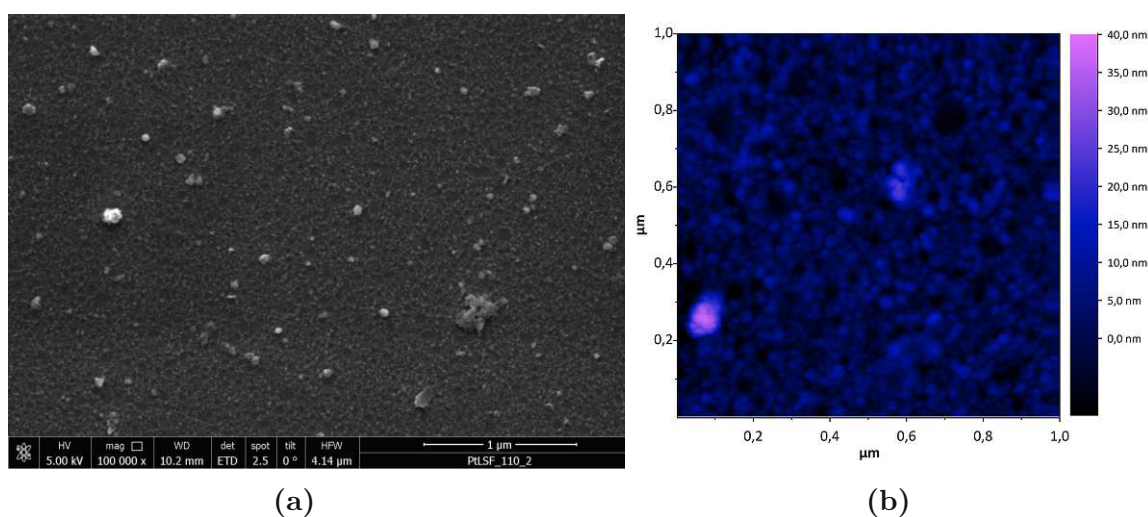
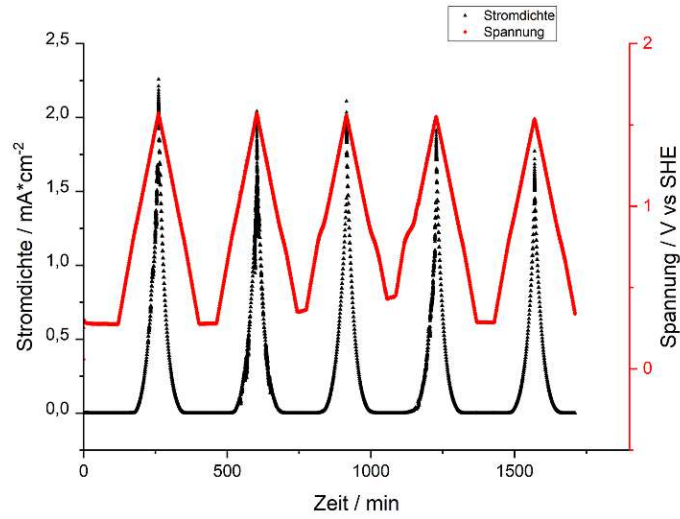
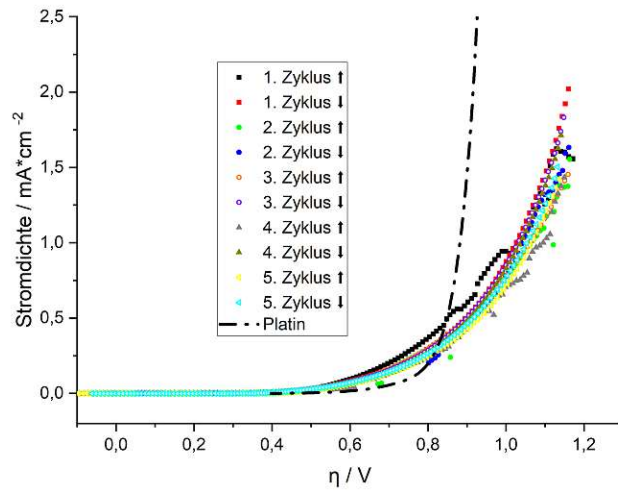


Abbildung 4.33: (a) SEM-Aufnahme der Exsolution **PtLSF110_2** Elektrode nach der Messung (b) AFM-Aufnahme der Exsolution **PtLSF110_2** Elektrode nach der Messung



(a)



(b)

Abbildung 4.34: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der OER auf **Pt:LSF110_2**. Geplottet sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte gegen die Überspannung η aufgetragen

OER auf PtLSF (111) nach 1 h chemischer Exsolution:

Probe **Pt:LSF111_1** wurde für 1 h bei 700 °C in reduzierender Atmosphäre behandelt. Die Aktivität für die OER ist mit maximalen Stromdichten von $0,4 \text{ mA} * \text{cm}^{-2}$ sehr gering. In Abbildung 4.36a ist eine deutliche Abnahme der maximalen Stromdichte über die durchgeführten Zyklen zu erkennen. Die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 4.36b zeigt ebenfalls eine starke Abnahme der maximalen Stromdichte bei gegebenem Potential an der AE. Es kommt also zu einer eindeutigen Verringerung der OER Aktivität. Betrachtet man die Elektrodenoberfläche nach der Messung in Abbildungen 4.35a & 4.35b, ist eine deutliche Degradation der Oberfläche im Vergleich zur Oberfläche vor der Messung zu erkennen. Das Ausmaß der Oberflächenveränderung lässt darauf schließen, dass ein signifikanter Teil der Pt:LSF-Schicht und die ausgeschiedenen Metallpartikel aufgelöst oder anderweitig von der Oberfläche abgelöst wurden.

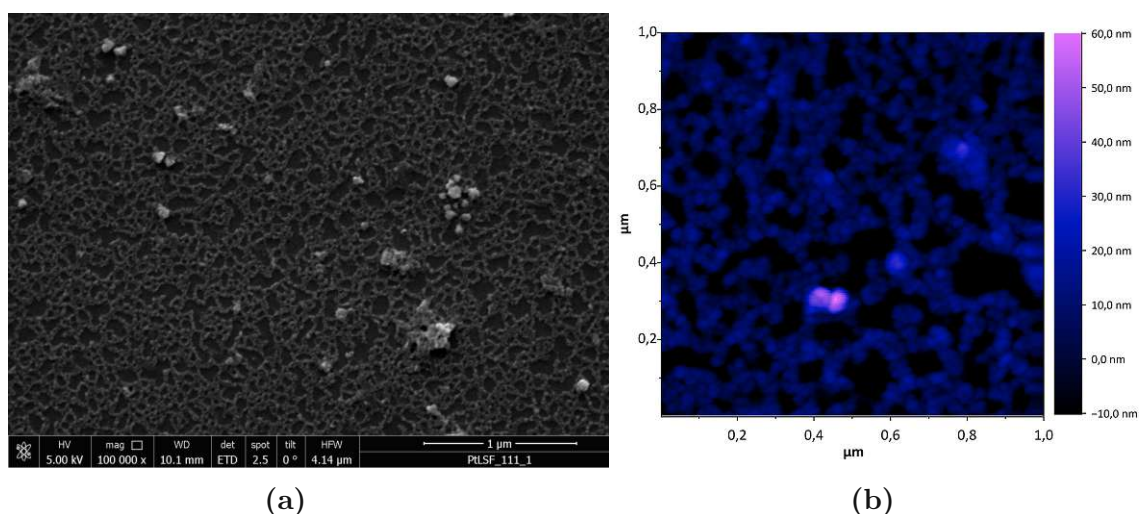
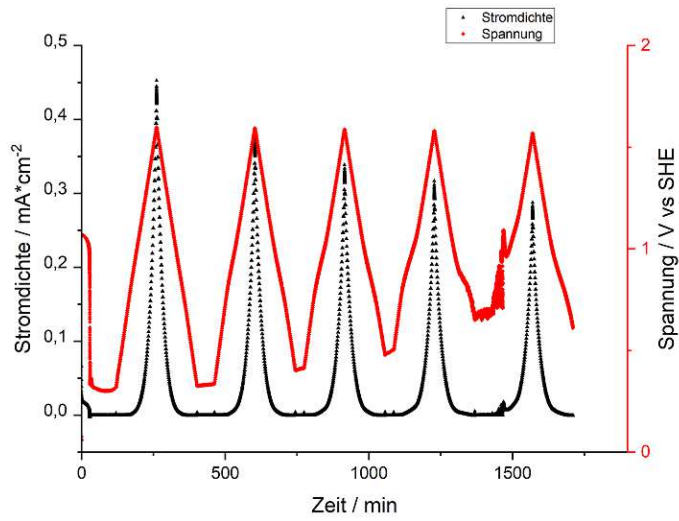
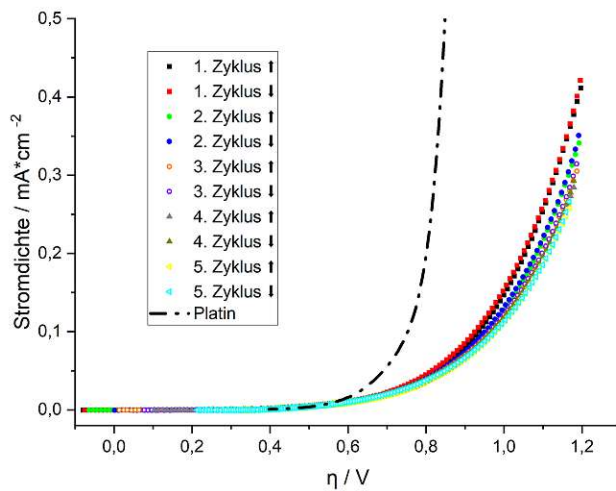


Abbildung 4.35: (a) SEM-Aufnahme der Exsolution **PtLSF111_1** Elektrode nach der Messung (b) AFM-Aufnahme der Exsolution **PtLSF111_1** Elektrode nach der Messung



(a)



(b)

Abbildung 4.36: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der OER auf Pt:LSF111_1. Geplottet sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte gegen die Überspannung η aufgetragen

OER auf PtLSF (111) nach 12 h chemischer Exsolution:

Probe **Pt:LSF111_2** wurde für 12 h bei 700 °C in reduzierender Atmosphäre behandelt. Die Aktivität für die OER ist mit maximalen Stromdichten von $2,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ deutlich höher als die Probe **Pt:LSF111_1**, welche nur für 1 h bei 700 °C in reduzierender Atmosphäre behandelt wurde. Dies lässt auf einen Zusammenhang von Reduktionsdauer und/oder Metall-Partikelgröße schließen. In Abbildung 4.38a ist eine leichte Abnahme der maximalen Stromdichte über die durchgeführten Zyklen zu erkennen, allerdings nimmt auch die maximale Spannung an der AE ab. Auffällig ist die kontinuierliche Zunahme der Spannung, die zwischen den Zyklen an der AE anliegt. Die Ursache dafür ist nicht genauer untersucht worden, allerdings könnte es an der Gegenelektrode zu einer Mischpotenzialbildung mit eventuell gelöstem Eisen kommen. Die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 4.38b zeigt aber kaum eine Änderung der Kennlinie. Betrachtet man die Elektrodenoberfläche nach der Messung in Abbildungen 4.37a & 4.37b, ist wie bei **Pt:LSF110_1** eine deutliche Degradation der Oberfläche im Vergleich zur Oberfläche vor der Messung zu erkennen. Das Ausmaß der Oberflächenveränderung lässt darauf schließen, dass ein signifikanter Teil der Pt:LSF-Schicht und die ausgeschiedenen Metallpartikel abgelöst oder anderweitig von der Oberfläche abgelöst wurden.

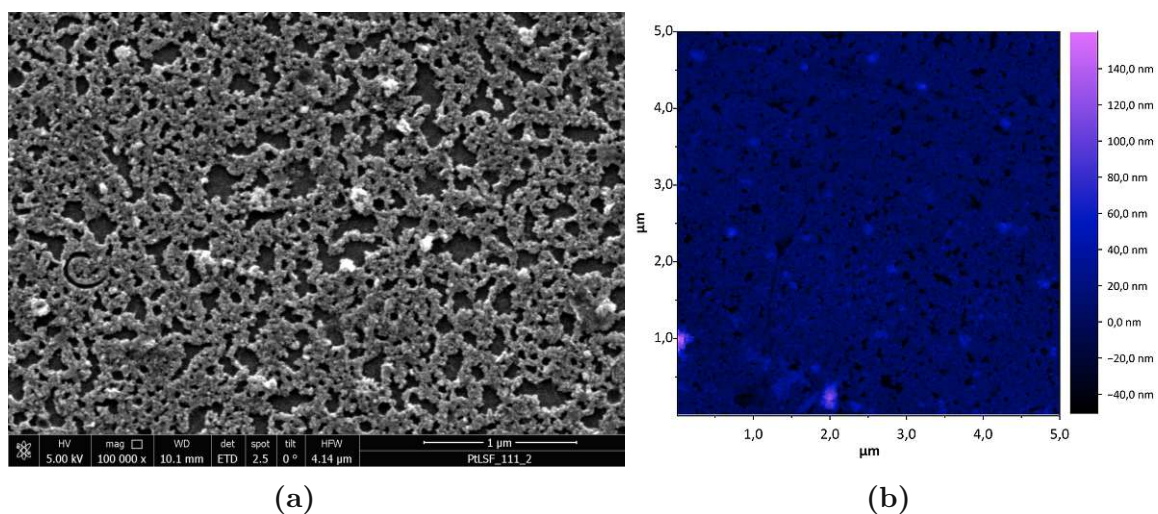
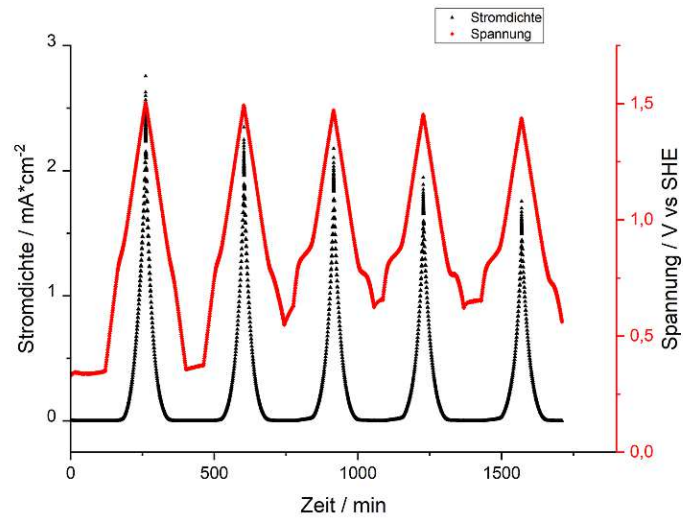
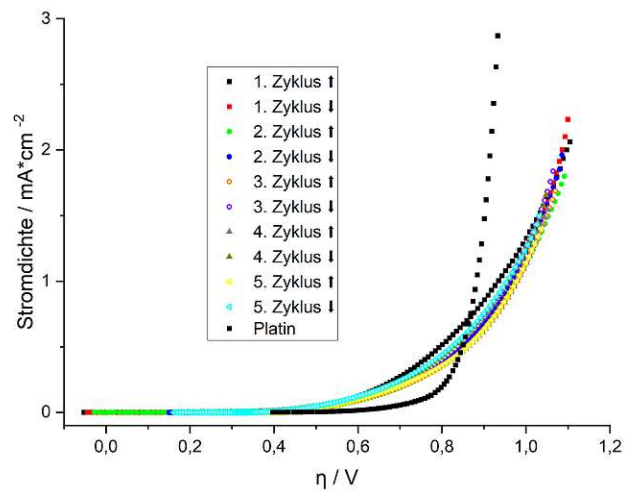


Abbildung 4.37: (a) SEM-Aufnahme der Exsolution **PtLSF111_2** Elektrode nach der Messung (b) AFM-Aufnahme der Exsolution **PtLSF111_2** Elektrode nach der Messung



(a)



(b)

Abbildung 4.38: (a) Die aus der Strom-Spannungs-Messung erhaltenen Daten der OER auf Pt:LSF111_2. Geplottet sind die Stromdichte (schwarz) und die Spannung an der AE (rot) gegen die Zeit. (b) Die Stromdichte gegen die Überspannung η aufgetragen

Conclusio und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, Modellelektroden einiger vielversprechender Materialien, die bereits bei SOECs für ihre elektro-katalytische Aktivität bekannt sind, für ihre Eignung in der Wasserelektrolyse mit flüssigem Elektrolyt zu charakterisieren. Dazu wurden Dünnschichtelektroden von Gadolinium-dotiertem Ceroxid, Lanthanstrontiumferrit und Platin-dotiertem Lanthanstrontiumferrit hergestellt. Die Oxide wurden durch Laserstrahlverdampfen auf Niob-dotierten Strontiumtitanat-Einkristallen mit unterschiedlichen Orientierungen abgeschieden und mit unterschiedlichen Methoden nachbehandelt. Die GDC-Elektroden wurden bei erhöhter Temperatur unter reduzierender Atmosphäre getempert, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. Die Pt:LSF-Elektroden und einige LSF-Elektroden wurden ebenfalls bei erhöhter Temperatur unter reduzierender Atmosphäre getempert, um eine Exsolution von Metallpartikeln herbei zu führen. Zusätzlich wurden LSF- und reine Nb:STO-Elektroden mit Platinpartikeln dekoriert. Dies erfolgte durch Abscheiden von wenigen Nanometern Platin mittels Kathodenzerstäubung und anschließendem Tempern. Elektrochemisch charakterisiert wurden die hergestellten Elektroden, sowie reines Nb:STO, mit einem Drei-Elektroden-Aufbau entweder in schwefelsaurem Elektrolyt mit pH 0 oder in Kalilauge mit pH 14. Aufgenommen wurden Strom-Spannungs-Kennlinien im quasi-stationären Zustand.

Das Nb:STO im Sauren zeigte sowohl für HER und OER kaum elektrochemische Aktivität. Lediglich bei der HER erreichte die Elektrode bei sehr großer Überspannung nennenswerte Stromdichten. Es konnte bei der HER eine signifikante Verbesserung der Katalyse-Eigenschaften mit der Messdauer bzw. Zyklenzahl beobachtet werden. Wurde die Oberfläche von Nb:STO mit Platinpartikeln dekoriert, stieg die katalytische Aktivität sowohl für HER als auch für OER deutlich an. Jedoch war die Verankerung der Partikel sehr schlecht, weshalb die Aktivität drastisch mit der Messdauer abnahm. Sowohl dekoriertes als auch undekoriertes Nb:STO zeigte eine deutliche Oberflächenveränderung nach der Messung.

GDC10 im Sauren zeigte ebenfalls wenig Aktivität für die HER und OER. Es konnten bei der HER zwar signifikante Stromdichten erreicht werden, allerdings auch erst bei sehr hohen Überspannungen und der GDC-Dünnschicht war bei diesen Bedingungen nicht stabil.

Im basischen Elektrolyt war die Aktivität von Nb:STO, wie schon im Sauren, sehr gering, mit etwas besserer Aktivität für die HER. Hier kam es allerdings nicht zu der im Sauren beobachteten Verbesserung mit zunehmenden Zyklen.

Unbehandeltes LSF war zu Beginn der Messung deutlich besser in Bezug auf die HER-Aktivität als das Platin. Jedoch nahm die Aktivität mit dem Fortschreiten der Messung deutlich ab. Für die OER war die Aktivität deutlich geringer als die des Platins. Allerdings ist der Onset der OER auf LSF deutlich früher, bei gleichzeitig geringerer Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie als jene für Platin, was auf einen unterschiedlichen HER-Mechanismus auf Platin und LSF hindeutet.

Die in reduzierender Atmosphäre getemperten LSF-Elektroden der Orientierung (100) und (111) zeigten ähnlich hohe Aktivität für die OER wie die unbehandelte Elektrode. Die Orientierung (110) wies eine um den Faktor zehn höhere Aktivität auf als die anderen Orientierungen. Auch bei den behandelten Elektroden war der OER-Onset deutlich früher als beim Platin, aber mit ebenfalls geringerer Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie. Die mit Platin dekorierte LSF-Elektrode zeigt für die HER und OER eine ähnliche Aktivität wie die reinen LSF Proben.

Die Pt:LSF-Elektroden zeigten alle eine relativ geringe Aktivität für die OER. Dabei war kaum ein Unterschied zwischen den verschiedenen Orientierungen in den Kennlinien zu beobachten. Allerdings war die Oberfläche der Elektrode mit der Orientierung (100) nach der Messung deutlich weniger degradiert als die der Orientierungen (110) und (111). Die Dauer der Exsolution hatte einen starken Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kennlinie. Der OER-Onset wurde zu niedrigeren Überspannungen verschoben und die maximale Stromdichte wurde deutlich erhöht.

Somit konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Oxid-Elektroden teilweise eine passable Aktivität für die elektrolytische Spaltung von Wasser zeigen. Vor allem Nb:STO im sauren und LSF im basischen zeigten eine ähnliche Aktivität für die HER wie die Platin-Referenz. Allerdings hatten alle untersuchten oxidischen Materialien große Probleme mit der Stabilität bei den vorherrschenden Bedingungen. Bei einigen Materialien könnte dies ein Hinweis auf eine Änderung von deren Defektchemie unter elektrochemische Polarisation in wässrigem Elektrolyt sein. Um diese Vermutung weiter bestätigen zu können, wären beispielsweise Leitfähigkeitsmessungen oder XRD Messungen der Dünnschichten interessant. Die Exsolution von Metallpartikeln bei LSF und Pt:LSF hatte wenig Einfluss auf die Performance für die OER.

Es bleiben einige offene Fragestellungen für weiterführende Arbeiten. Unter anderem wäre die Untersuchung der Performance und Stabilität von GDC10 im basischen Elektrolyten interessant. Zudem wurde in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf die OER, vor allem im Basischen auf LSF, gelegt. Hier wäre interessant, wie sich die LSF- und Pt:LSF-Elektroden für die HER eignen.

Literatur

- (1) Gerland, P.; Hertog, S.; Wheldon, M.; Kantorova, V.; Gu, D.; Gonnella, G.; Williams, I.; Zeifman, L.; Bay, G.; Castanheira, H.; Kamiya, Y.; Bassarsky, L.; Gaigbe-Togbe, V.; Spoorenberg, T., *World Population Prospects 2022: Summary of results*, 2022.
- (2) Kaldellis, J.; Zafirakis, D. *Energy* **2007**, *32*, 2295–2305.
- (3) Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-Meyer, M. C. W.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, PMID: 21375330, 3577–3613.
- (4) Gao, D.; Jiang, D.; Liu, P.; Li, Z.; Hu, S.; Xu, H. *Energy* **2014**, *66*, 332–341.
- (5) Götz, M.; Lefebvre, J.; Mörs, F.; McDaniel Koch, A.; Graf, F.; Bajohr, S.; Reimert, R.; Kolb, T. *Renewable Energy* **2016**, *85*, 1371–1390.
- (6) Ferreira, H. L.; Garde, R.; Fulli, G.; Kling, W.; Lopes, J. P. *Energy* **2013**, *53*, 288–298.
- (7) Wang, M.; Wang, G.; Sun, Z.; Zhang, Y.; Xu, D. *Global Energy Interconnection* **2019**, *2*, 436–443.
- (8) Atilhan, S.; Park, S.; El-Halwagi, M. M.; Atilhan, M.; Moore, M.; Nielsen, R. B. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2021**, *31*, 100668.
- (9) Panchenko, V.; Daus, Y.; Kovalev, A.; Yudaev, I.; Litti, Y. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**.
- (10) Laguna-Bercero, M. *Journal of Power Sources* **2012**, *203*, 4–16.
- (11) Chi, J.; Yu, H. *Chinese Journal of Catalysis* **2018**, *39*, 390–394.
- (12) Cho, M. K.; Lim, A.; Lee, S. Y.; Kim, H.-J.; Yoo, S. J.; Sung, Y.-E.; Park, H. S.; Jang, J. H. *Journal of Electrochemical Science and Technology* **2017**, *8*, 183–196.
- (13) Zhu, Y.; Zhou, W.; Shao, Z. *Small* **2017**, *13*, 1603793.
- (14) Chen, G.; Zhou, W.; Guan, D.; Sunarso, J.; Zhu, Y.; Hu, X.; Zhang, W.; Shao, Z. *Science Advances* **2017**, *3*, e1603206.

LITERATUR

- (15) Swathi, S.; Yuvakkumar, R.; Senthil Kumar, P.; Ravi, G.; Thambidurai, M.; Dang, C.; Velauthapillai, D. *Fuel* **2022**, *310*, 122319.
- (16) In *Physical Chemistry of Ionic Materials*; John Wiley & Sons, Ltd: 2004; Kap. 5, S. 108–267.
- (17) Fleig, J. Electrical and Electrochemical Investigations of Inhomogeneities in Solid State Ionics, Habilitation Thesis, Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm (Max-Planck- Institut für Festkörperforschung Stuttgart), 2002.
- (18) Maier, J. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 313–335.
- (19) Lasia, A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 19484–19518.
- (20) Liang, Q.; Brocks, G.; Bieberle-Hütter, A. *Journal of Physics: Energy* **2021**, *3*, 026001.
- (21) Bratsch, S. G. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1989**, *18*, 1–21.
- (22) Heinze, J. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1986**, *90*, 179–179.
- (23) Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd; Wiley: 2001.
- (24) For Metals, A. S., *Metals handbook*, 10. ed.; American Society for Metals: Metals Park, Ohio, 1990.
- (25) Okazaki, A.; Kawaminami, M. *Materials Research Bulletin* **1973**, *8*, 545–550.
- (26) Ye, F.; Mori, T.; Ou, D. R.; Zou, J.; Auchterlonie, G.; Drennan, J. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, Solid State Ionics 16: Proceedings of the 16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16), Part I, 827–831.
- (27) Fuentes, R.; Baker, R. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 2nd National and 1st Latin American Congress, Hydrogen and Sustainable Energy Sources, 3480–3484.
- (28) Costa-Nunes, O.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M. *Journal of Power Sources* **2005**, *141*, 241–249.
- (29) Simner, S. P.; Bonnett, J. F.; Canfield, N. L.; Meinhardt, K. D.; Sprenkle, V. L.; Stevenson, J. W. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2002**, *5*, A173.

- (30) Riedl, C.; Siebenhofer, M.; Nenning, A.; Friedbacher, G.; Weiss, M.; Rameshan, C.; Bernardi, J.; Limbeck, A.; Kubicek, M.; Opitz, A. K.; Fleig, J. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 2973–2986.
- (31) Riedl, C.; Schmid, A.; Nenning, A.; Summerer, H.; Smetaczek, S.; Schwarz, S.; Bernardi, J.; Optiz, A.; Limbeck, A.; Fleig, J. *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, *167*, 104514.
- (32) Hamann, C.; Vielstich, W., *Elektrochemie*; Wiley-VCH: 2005.
- (33) Conway, B. E.; Liu, T. C. *Langmuir* **1990**, *6*, 268–276.
- (34) Kundu, M. K.; Bhowmik, T.; Mishra, R.; Barman, S. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 2388–2401.
- (35) Stevens, M. B.; Enman, L. J.; Batchellor, A. S.; Cosby, M. R.; Vise, A. E.; Trang, C. D. M.; Boettcher, S. W. *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 120–140.
- (36) Valizadeh, A.; Aleshkevych, P.; Najafpour, M. M. *Inorganic Chemistry* **2022**, *61*, PMID: 34902241, 613–621.