

Basierend auf dem Abschlussbericht des DLR

Abschlussbericht

ZE:
Hydrogenics GmbH
Am Wiesenbusch 2

Förderkennzeichen:
0325440B

45966 Gladbeck

Vorhabensbezeichnung:

Verbundvorhaben LastEISys

Lastwechselresistente Membran-Elektrolyse-Einheiten (MEA) für PEM Elektrolysesysteme

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 0325440B gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Laufzeit des Vorhabens:
01.06.2012 – 31.12.2015

Berichtszeitraum:
01.06.2014 – 31.12.2015

Datum:

Name:

Unterschrift:

04.08.201606.10.2016Dr.-Ing. Bernd Pitschak

Inhaltsverzeichnis

1. Kurze Darstellung	3
1.1. Aufgabenstellung	3
1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens	4
1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an dem angeknüpft wurde	5
1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	6
2. Eigehende Darstellung	7
2.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	7
2.1.1 Arbeitspaket 1	7
Korrosions- Beschichtung.....	12
Stromkollektoren / MPL	16
MEA Charakterisierung	19
Modellierung.....	22
2.1.2 Arbeitspaket 2	25
2.1.3 Arbeitspaket 3	30
2.2. Zahlenmäßiger Nachweis	31
2.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	31
2.4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit.....	31
2.5. Während des Projekts bekannt gewordener Fortschritt an anderer Stelle	32
2.6. Veröffentlichungen	32
Literatur	34

1. Kurze Darstellung

1.1. Aufgabenstellung

In diesem Projekt werden im Rahmen einer Partnerschaft aus Industrie und Wissenschaft neuartige Katalysatoren und Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für die Anwendung in PEM Elektrolyseursystemen entwickelt und unter realitätsnahen Bedingungen getestet. Es wird dazu eine Testumgebung als Elektrolysesystem realisiert und aufgebaut und für die experimentellen (Degradations-)Untersuchungen genutzt. Begleitet werden die Arbeiten durch Simulations- und Modellierungsansätze mit deren Hilfe ein genaueres Verständnis von Degradation auf Zellebene des Elektrolyseurs gewonnen werden soll.

In diesem Projekt finden zwei starke Partner zusammen. Zum Einen das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), das als Großforschungseinrichtung langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Elektrolyse- sowie der Brennstoffzellenforschung hat, und mit seiner Ausstattung beste Möglichkeiten bietet die Degradation von Katalysatorschichten in- und ex-situ genau zu untersuchen. Zum anderen Hydrogenics, die seit vielen Jahren PEM Elektrolyseure und Brennstoffzellen entwickeln, und zurzeit ihre Forschungsaktivitäten in Deutschland ausbauen.

Dieses Forschungsprojekt wird flankierend zu anderen Demonstrationsprojekten durchgeführt, und stellt eine wichtige Ergänzung der Forschungsaktivitäten der Partner dar.

1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

In Zusammenhang mit der stetig steigenden installierten Leistung von fluktuierenden, erneuerbaren Energien rücken Speichertechnologien für elektrische Energie immer stärker in den Fokus des industriellen und politischen Interesses. Einige der vielversprechendsten Möglichkeiten sind hier chemische Speichertechnologien, wie zum Beispiel die Wasserstoffspeicherung, verbunden mit der von Wasser ausgehenden elektrolytischen Herstellung von Wasserstoff aus (vorzugsweise erneuerbarer und möglicherweise überschüssiger) Elektrizität. Besagte Technologien können ein Überangebot elektrischer Energie, z. B. aus Windkraftanlagen, als Wasserstoff speichern. Dabei können nicht nur sehr große Energiemengen gespeichert werden. Der gespeicherte Wasserstoff kann darüber hinaus entweder zu einem späteren Zeitpunkt wieder rückverstromt oder direkt stofflich verwertet werden, z.B. als Kraftstoff für den Verkehrssektor, als Rohstoff für die chemische Industrie oder für den Hausenergiebereich durch eine Einspeisung ins Erdgastransportnetz.

Das BMUB, BMWi und das BMVI unterstützen die Marktvorbereitung dieser Technologien mit einem starken Fokus auf angewandte Forschungs- und Entwicklungsvorhaben und Demonstration im Rahmen spezifischer Förderprojekte. PEM Elektrolyseure versprechen aufgrund ihrer Baugröße wirtschaftliche Vorteile gegenüber alkalischen Elektrolyseuren falls sie eine vergleichbare Dauerhaltbarkeit erreichen wie die Alkalischen Elektrolyseure. Ihr Nachteil besteht zurzeit noch darin, dass die Katalysatorschichten in den Elektroden der Elektrolysezellen bei wechselnden Lastanforderungen schneller degradieren als bei der alkalischen Elektrolyse. Wissenschaftliches Ziel ist es hierbei, die Katalysatorschichten in Hinblick auf ihre Dauerhaltbarkeit bei wechselnden Lasten zu verbessern und die Vorgänge bei der Degradation besser zu verstehen.

Das Projekt beschäftigt sich mit der stofflichen Speicherung von Energie, genauer mit der Wasserstofferzeugung durch flexible Elektrolyseure. Diese werden im Hinblick auf ihren Einsatz mit intermittierenden, erneuerbaren Energien verbessert. Im Rahmen der Arbeiten wird ein vertieftes Verständnis für die elektrochemischen Vorgänge und der Degradation von PEM Elektrolyseuren gewonnen. Durch die Einbindung der Industrie in das Projekt ist eine Anwendung der gewonnenen Ergebnisse in zukünftigen Projekten garantiert.

Mit dieser Zielsetzung sowie der Zusammensetzung der Projektpartner erfüllt das Projekt in vollem Umfang die förderpolitischen Ziele der Förderinitiative Energiespeicher.

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt war laut ursprünglicher Planung auf eine Laufzeit von 36 Monaten ausgelegt. Nach intensiven Diskussionen zwischen den Projektpartnern DLR und Hydrogenics (u.a. im Rahmen des Kick-off Meetings) stellte sich heraus, dass sich der in AP 1.1 geplante Aufbau eines Elektrolyseur-Testsystems durch das DLR für die Untersuchungen der Hydrogenics-Stacks aus AP 2.1 umfangreicher darstellte, als ursprünglich im Antrag angenommen. Vor allem die Auslegung der Bauteile als auch die Programmierung der Steuerung inklusive aller Sicherungseinrichtungen sowie die Inbetriebnahme wurden im Zuge der Diskussionen als sehr zeitaufwendig angesehen. Dies führte zu dem Entschluss, Aufbau und Inbetriebnahme durch Hydrogenics Kanada vornehmen zu lassen. Da durch diese Maßnahme ein erheblicher Teil der Personalkosten beim DLR eingespart werden konnten, wurde eine Mittelumwidmung in Absprache mit dem Projektträger realisiert um die zusätzlichen Teststandskosten aufzufangen. Die Umwidmung wurde am 07.06.2013 seitens des Projektträgers genehmigt.

Im Zuge dieser Umwidmung und des damit verbunden zeitlichen Mehraufwands bei der Fertigung des Testsystems seitens Hydrogenics Kanada konnten die experimentellen Arbeiten erst mit einer Verspätung von ca. 5 Monaten erfolgen. Daher wurde im Dezember 2014 in Absprache mit dem Projektträger eine kostenneutrale Laufzeitverlängerung um 6 Monaten abgesprochen und am 13.2.2015 bewilligt.

Die ursprüngliche Zeitplanung ist in Abbildung 1 nochmals dargestellt:

Arbeitspaket	2012			2013				2014				2015	
	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II
1.1			M3										
1.2								M5					
1.3											M6		
1.4												M7	
2.1			M4										
2.2		M2											
3.1	M1												

Abbildung 1: Ursprüngliche Zeitplanung

Wie bereits erwähnt verschob sich die Fertigstellung der Arbeitspakete 1.3, 1.4 und 2.2 um ca. 5 Monate.

In AP 1 wurde das PEM Elektrolyse-Testsystem seitens Hydrogenics aufgebaut und am Standort des DLR Stuttgart installiert. Darauf aufbauend erfolgten die experimentellen

Untersuchungen an den Hydrogenics Stacks aus AP 2. Unterstützt wurden die (Degradations-)Untersuchungen durch Modellierungsarbeiten.

In AP 2 umfasste die Entwicklung und die Fertigung von Elektrolysestacks mit unterschiedlichen MEA Konfigurationen („Rainbow-Stacks“) in der Leistungsklasse ca. 5 kW basierend auf den bei Hydrogenics vorhandenen Stack-Konstruktionen. Zudem wurden in Absprache mit dem DLR Testprozeduren und Protokolle für die experimentellen Untersuchungen entwickelt und diese über den gesamten Projektverlauf hinweg begleitet.

AP 3 umfasste das Projektmanagement inkl. Berichtswesen Projektfortschrittskontrolle.

1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an dem angeknüpft wurde

Durch den stetig ansteigenden Eintrag von fluktuierenden, erneuerbaren Energien im Kraftwerkspark stellt die Sicherung der Netzspannung/Netzfrequenz eine immer größere Herausforderung an Netzbetreiber und Energieversorger dar. Eine Möglichkeit auch zukünftig zur Stabilisierung der Netze beizutragen ist das Überangebot von erneuerbaren Energien durch deren Speicherung mittels Elektrolyse als Wasserstoff zu nutzen, und diese gespeicherte Energie im Bedarfsfall wieder in elektrische Energie umzuwandeln.

Für die Speicherung von Energie über längere Zeit und größeren Leistungen ist die Wasserelektrolyse besonders geeignet, weil die Speicherkapazität ausschließlich von der Wasserstoffspeichergroße abhängt. Als Energie bereitstellende Quelle können große Kraftwerke mit ihren Überschusskapazitäten bis hin zu kleinen regenerativ versorgten Kleinkraftwerken wie Laufwasser, Solar und Wind eingesetzt werden. Diese Energiequellen unterliegen spezifischen Schwankungen und müssen daher mit einer Zwischenspeicherung versehen werden, welche die wechselnden Leistungen hocheffizient und langlebig umsetzen kann.

Die Polymerelektrolyt-Membranelektrolyse (PEM-Elektrolyse, PEM-EL) zeichnet sich gegenüber der etablierten alkalischen Elektrolysetechnologie v.a. durch Vorteile bei Teillast-Betrieb und wechselnden Last-Anforderungen aus. Technisch realisierte Systeme gab es zu Projektbeginn nur wenige, welche außerdem zurzeit meist nur für Grundlastanwendungen ausgeführt wurden und somit überwiegend stationären Betriebsbedingungen genüge taten. Ein Grund dafür war u.a., dass die Zelldesigns des Elektrolysestapels nur begrenzt optimiert entwickelt wurden. Für den Einsatz der Elektrolysetechnik zur Nutzung von Überschusskapazitäten müssen die Anlagen im intermittierenden Betrieb dauerhaft und mit hoher Performance einsetzbar sein. Dies gilt insbesondere für den Elektrolyse-Stack.

Neben der kostengünstigen Erzeugung von Wasserstoff und den volumetrischen Vorteilen der PEM Elektrolyse, die eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz der Technologie in bestehenden Infrastrukturen (Tankstellennetz mit begrenztem Platzangebot) darstellt, ermöglicht der weite Arbeitsbereich die Bereitstellung von dynamischer Regelenergie. Hierbei kann der Auslegungspunkt von 2 A/cm² um ein Mehrfaches überschritten werden. Ein 1 MW System erlaubt somit eine kurzfristige Stromaufnahme von bis zu 5 MW.

Im Rahmen des NEXPEL Projekts wurde zu Beginn der 2010er Jahre erste Arbeiten zur Verbesserung der PEM-Elektrolyse-Technologie auf MEA Ebene publiziert. Laut dieser Publikation wurden in den damals kommerziell verfügbaren Systemen auf der Anode etwa 6 mg/cm² Iridium oder Ruthenium und auf der Kathode etwa 2 mg/cm² Platin als Katalysatormaterial eingesetzt. Für die verfügbaren Elektrolysesysteme wurden Lebensdauern von bis zu 20.000 h für Stacks und MEAs angegeben.

Elektrolysekatalysatoren für die Anode beinhalten bis heute entweder ungeträgertes Iridiumoxid (IrOx) oder Rutheniumoxid (RuOx), deren Stabilität vor allem unter dynamischen Betriebsbedingungen noch nicht nachgewiesen war. Ziel des Projekts war es daher u.a. auch die Stabilität durch Trägerung auf leitfähigem Titan-Oxiden zu verbessern und gleichzeitig das Edelmetall zu reduzieren.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil des Projektes ist die Erhöhung der Wirkungsgrade. Dies kann sowohl systemtechnisch als auch durch die Verbesserung der Elektroden erreicht werden. Stand der Technik sind hier anodenseitige Katalysatormischungen aus Iridium und Rutheniumoxiden, die mit kathodenseitigen Katalysatoren auf Platin-Kohle Basis gepaart werden. Damit werden Zellspannungen von ca. 1,567 V bei 1 A/cm² erreicht (Marshall et al Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2320-2324).

Eine der größten Herausforderungen in diesem Zusammenhang ist bis heute die Haltbarkeit der Elektroden. Wie z.B. Marshall et al in obiger Veröffentlichung berichten, waren Langzeitmessungen aufgrund der Passivierung der Titankontaktschichten nicht möglich. Darüber hinaus wies u.a. Barbir (Barbir, F., Solar Energy 78 (2005) 661-669) darauf hin, dass sämtliche Elektroden im Laufe der Zeit oxidieren und somit degradierenden Einfluss auf die Langzeitstabilität haben. Literatur zum Degradationsverhalten von PEM Elektrolyseuren war zu Projektbeginn kaum verfügbar. Ein Ansatz für das Verständnis der degradierenden Mechanismen wurden aus entsprechenden Untersuchungen an PEM Brennstoffzellen abgeleitet.

1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Der Vorhabensverbund (DLR, Hydrogenics) ist entsprechend der wissenschaftlich-technischen Schwerpunkte der Beteiligten strukturiert, wobei die entsprechenden Arbeitspakete vom jeweiligen Projektbeteiligten weitestgehend in Eigenregie durchgeführt werden. Ein ständiger Austausch unter den Projektpartnern garantierte dabei die bestmögliche Nutzung der Expertise und Kompetenzen der einzelnen Projektbeteiligten. Die Koordination der Arbeiten, sowie die zusammenfassende schriftliche Darstellung der einzelnen Ergebnisse in der Studie erfolgten durch den Projektkoordinator (DLR-TT).

2. Eigehende Darstellung

2.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Im Folgenden ist

2.1.1 Arbeitspaket 1

AP-Nr.:	AP 1 (umfasst AP 1.1 bis 1.4)
AP-Bezeichnung:	AP 1.1: Aufbau eines Elektrolyseur-Testsystems; AP 1.2: Betrieb eines Elektrolyseurs mit verschiedenen MEA Konfigurationen; AP 1.3: Dynamische Degradationstests; AP 1.4.: Modellierung der Degradation
AP-Verantwortlich:	DLR-TT
Beteiligte:	DLR-TT, Hydrogenics

Zielsetzung:

Ziel dieses Arbeitspaketes war es neuartige Katalysatoren und Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für die Anwendung in PEM Elektrolyseur-Systemen zu entwickeln und unter realitätsnahen Bedingungen zu testen. PEM Elektrolyseure versprechen aufgrund ihrer Leistungsdichte und Effizienz wirtschaftliche Vorteile gegenüber alkalischen Elektrolyseuren falls sie vergleichbare spezifische Kosten und vergleichbare Dauerhaltbarkeit erreichen wie die Alkalischen Elektrolyseure. Aus diesem Grund wurde im Laufe des Projekts neben der detaillierten Untersuchung und Entwicklung von Katalysatoren auch ein Fokus auf die Kostenreduktion und Degradation gelegt. Die Vorstellung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse wird im Folgenden nach Komponenten gegliedert und enden mit der systemrelevanten Untersuchung im industriell relevanten Maßstab.

Zusammenfassung:

Der Katalysator ist einer der sensibelsten und anfälligsten Komponenten der PEM Elektrolyse. Auf Grund der hohen Überspannungen von mehr als 2 V, Säuren, hoch oxidativen Bedingungen und pH-Werte von bis zu 0 in reiner Sauerstoff Atmosphäre ist der anodenseitige Sauerstoffentwicklungskatalysator (OER) einer der kritischsten Komponenten der PEM Elektrolyse ¹. Nur teure und sehr seltene Metalle wie beispielsweise Iridium können diesen Bedingungen standhalten, da Ruthenium als kostengünstigere und aktivere Alternative in höheren Oxidationsstufen nicht stabil ist ². Zusätzlich ist die Edelmetallbeladung der Anode aus Stabilitätsgründen aber vor allem wegen der hohen Überpotentiale, die bei der Spaltung von Wasser anfallen vergleichsweise hoch und liegt in derzeitig kommerziellen Anlagen zwischen 2 und 4 mg/cm² ². Die kathodenseitigen Beladungen kann durch die Nutzung gut erforschter und stabiler Brennstoffzellenkatalysatoren auf unter 0.5mg/cm² gesenkt werden.

Ein Ziel der Arbeiten im Laufe des Projekts war es also neben einem ausführlichen Screening der auf dem Markt befindlichen OER Katalysatoren, einen hoch- effizienten, leistungsstarken und stabilen Katalysator zu entwickeln.

Iridium- black

Wie in Abbildung 2a zu erkennen, ist Ir-black von Umicore der leistungsstärkste kommerziell erhältliche Katalysator. Für die folgende Entwicklung von OER Katalysatoren wurde somit Ir-black als Benchmark und Referenzkatalysator identifiziert. Der Standardkatalysator für kommerzielle MEAs ist allerdings IrO₂. Deshalb wurden Ir-black basierende, industriell hergestellte MEAs angefertigt, um sowohl Aktivität als auch Stabilität im Elektrolyseur zu bestätigen (Abbildung 2b). Weitere systemrelevante Ergebnisse werden im Kapitel *MEA Charakterisierung* erläutert.

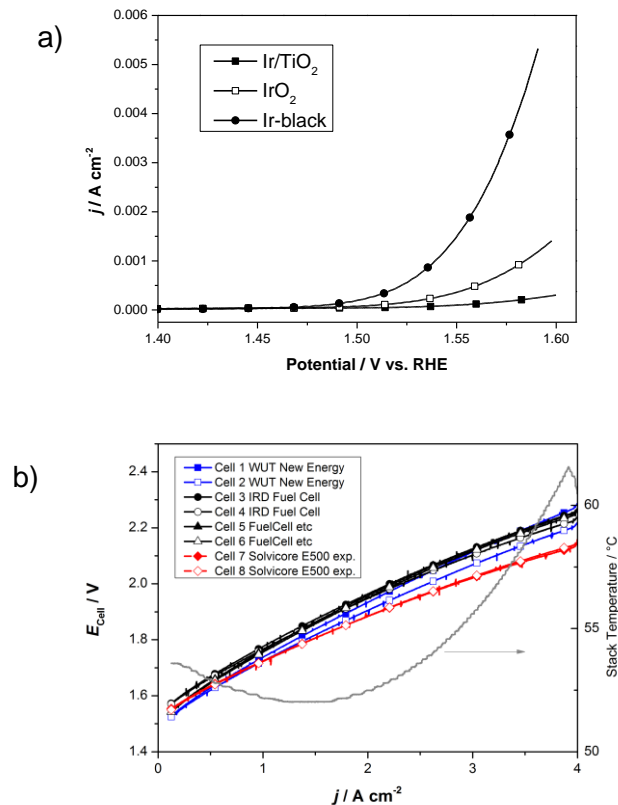


Abbildung 2: a: Cyclovoltammetrische RDE- Messung der Katalysatoren Ir/TiO₂, IrO₂ und Ir-black in 0.5 molarer H₂SO₄ Lösung und 25°C. b: Elektrolyseurtests eines 8-Zellen Stacks mit vier verschiedenen MEA Konfigurationen (siehe Tabelle#). Scangeschwindigkeit: 4mA/cm²s;

Ir/Ti407 und Ir-Nano

Für die Entwicklung leistungsstarker OER Katalysatoren wurde folgende Herangehensweise gewählt. Eine Nasschemische Reduktion von Iridium Chlorid ermöglicht die Herstellung von Nanomaterialien, deren spezifische BET Oberfläche mit 60 cm²/g drei Mal höher ist als diejenige von Ir-black als Benchmark- Katalysator. Eine ausführliche physikalische und elektrochemische Charakterisierung des Katalysators ermöglicht tiefgehendes Verständnis der Wirkungsweise von Ir Nano.

Abbildung 3 zeigt eine Sammlung elektrochemischer Charakterisierungen, welche zusammengefasst auf eine höhere spezifische Umsetzung an aktiven Zentren schließen lässt. Besonders die Austauschstromdichte konnte gegenüber Ir-black um fast einen Faktor vergrößert werden.

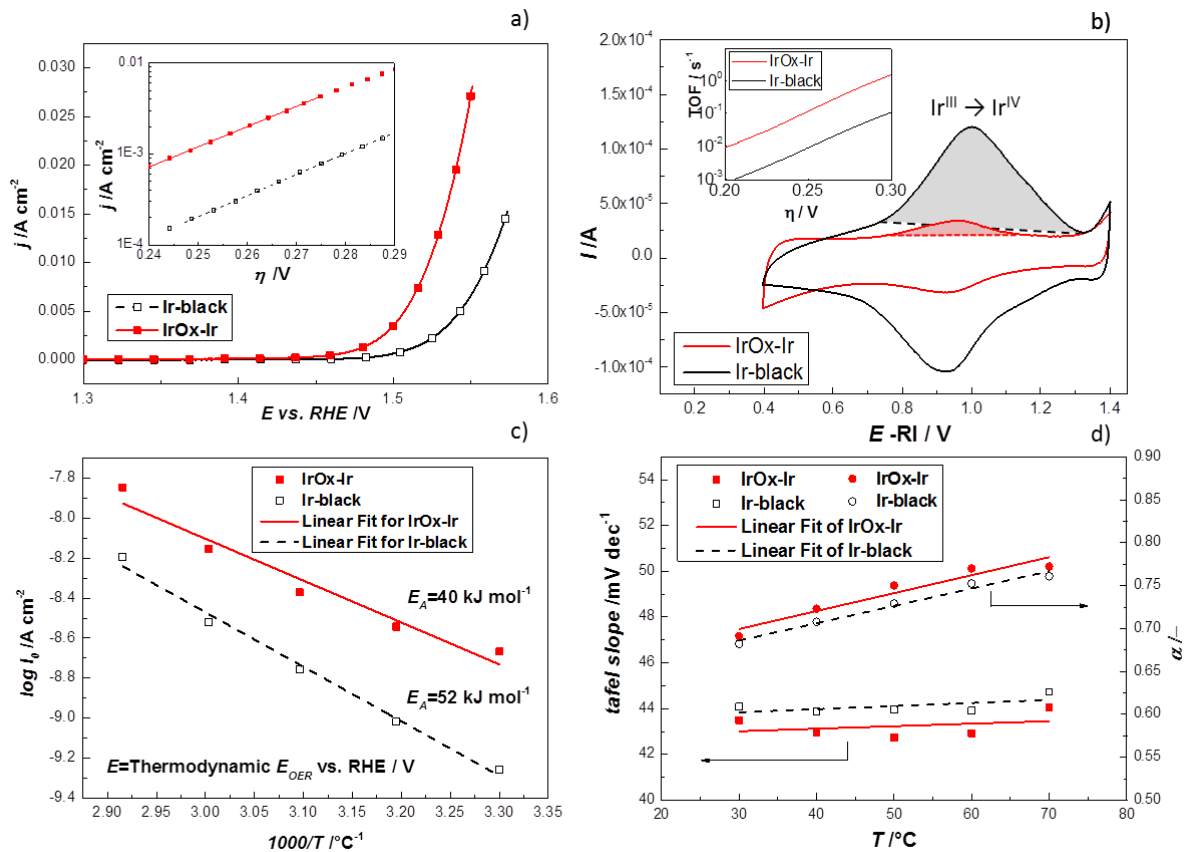


Abbildung 3: a) OER Aktivität in form einer U-I Kennlinie der Materialien Ir-black und Ir-nano (IrOx-Ir) in 0.5 M H₂SO₄, 30°C, 1mV/s Scangeschwindigkeit und unter Ar- Atmosphäre; innen: Tafelgerade. B) CV von 0.4V bis 1.4V in derselben Umgebung wie in a) mit 20mV/s Scangeschwindigkeit; innen: turnover frequency. c) Auftragung der Austauschstromdichte über die Temperatur und d) Auftragung der Koeffizienten α und der Tafelgerade.

Physikalische Charakterisierung mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) geben Aufschluss auf die Struktur und die physikalische Beschaffenheit des neuen Katalysators. Ir-nano (IrOx-Ir) ist im Allgemeinen metallisch mit einer sehr dünnen Oxidschicht auf der Oberfläche. Die Oxidschicht ist nicht stöchiometrisch was die Vermutung der Existenz einer Hydroxidschicht nahelegt. Es wird vermutet, dass die Kombination der hohen Oberfläche (Abbildung 4 links) in Verbindung mit der Oberflächenbeschaffenheit für die hohe Aktivität des Katalysators verantwortlich ist, welche die von Ir-black um fast das fünf-fache übersteigt.

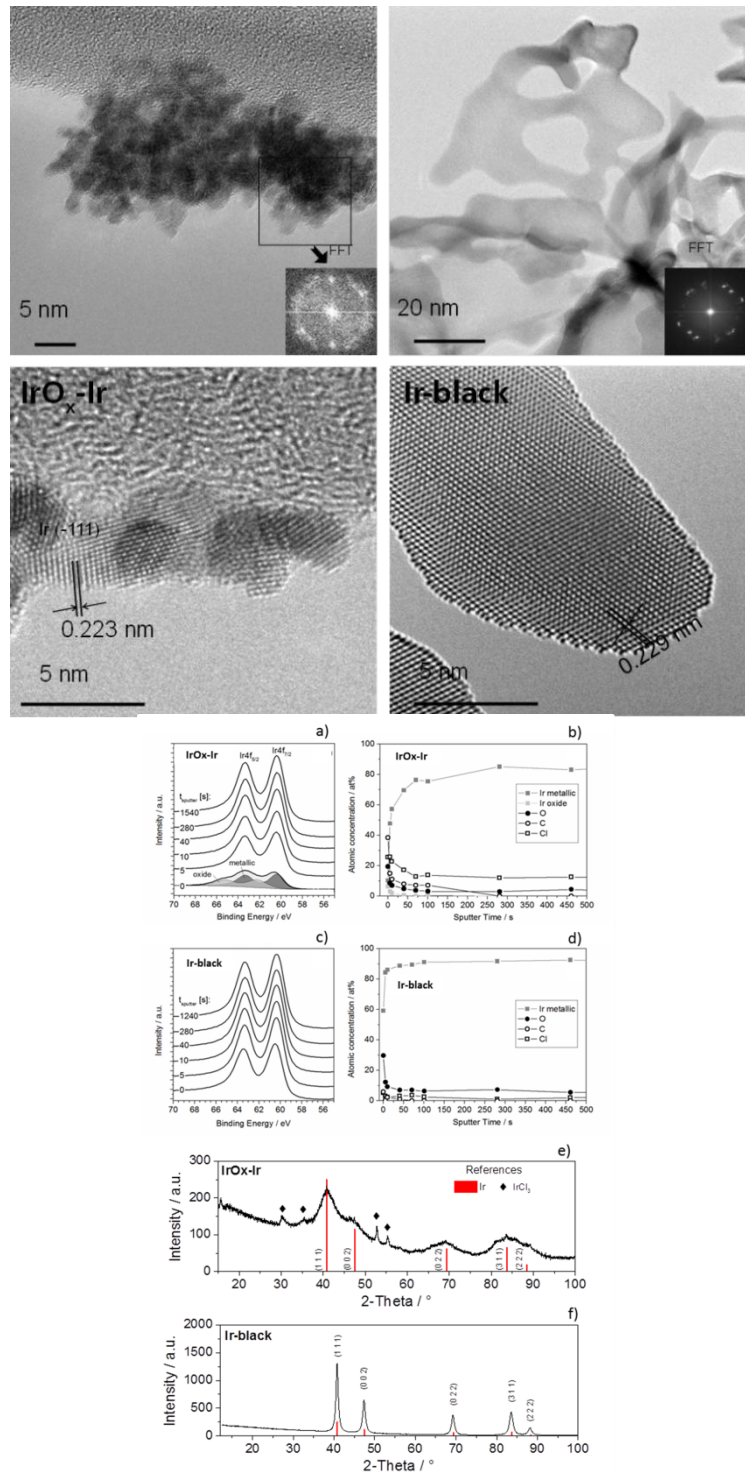


Abbildung 4: TEM Abbildungen der Materialien Ir-Nano (links) und Ir-black (rechts): Diagramme a bis d: XPS Analyse der Tiefenprofile und e-f: XRD Messungen zur Analyse der Gitterstrukturen.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Nasschemische Synthese von Ir-Nanopartikeln eine sehr erfolgreiche Strategie ist, um Aktive Katalysatoroberfläche zu erhöhen und mit hoher reaktiver Aktivität die Iridiumbelastung auf der Anodenseite zu reduzieren. Vielversprechende Ansätze mit Trägermaterial wurden ebenfalls untersucht und erfolgreich publiziert ³. Das Magneli- Metall, also unterstöchiometrisch oxidierte Ti₄O₇ eignet sich besonders als Trägermaterial, da es sehr stabil und im Gegensatz zu TiO₂ sehr leitfähig ist ⁴. Abbildung 5 zeigt Ir-Ti₄O₇ und die Verteilung des aktiven Materials auf dem Trägermaterial.

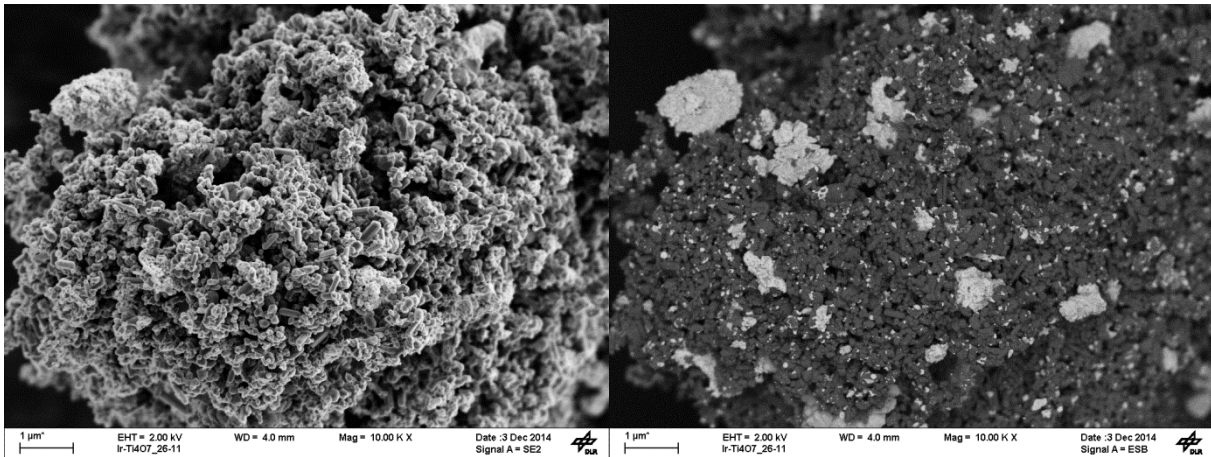


Abbildung 5: REM Aufnahme von Ir/Ti4O7 (links) und EDX aufnahmen rechts (Ir hell, Ti4O7 dunkel).

Beide Materialien konnten auch im PEM- Elektrolyseur getestet werden. Während Ir-Ti4O7 Probleme in der Stabilität der Elektrode hervorruft, konnte eine stabile und verbesserte Performance mit Ir-Nano über hundert Stunden nachgewiesen werden (Abbildung 6).

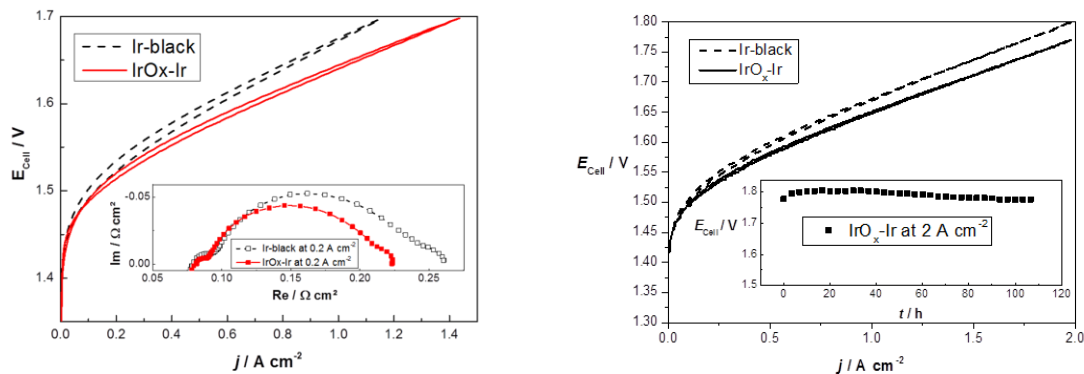


Abbildung 6: UI - Kennlinien der Zelltests von Ir-black und Ir-Nano. Innen links: EIS der beiden Materialien, innen rechts 100 h Zelltest bei 2 A/cm² von Ir-nano.

Weitere Informationen und eine tiefgreifende Erläuterung der Forschungsarbeiten können in den resultierenden wissenschaftlichen Publikationen ^{1,3} nachgelesen werden. Weitere Arbeiten zu diesem Thema werden in Kürze publiziert und stehen weiterhin als Schwerpunkt unserer Forschung im Fokus.

Wasserstoff- Crossover

Großen Einfluss auf die Effizienz einer PEM Elektrolysezelle hat die Dicke der Membran. Der Ionen-transportwiderstand, und somit ein Teil des Ohm'schen Widerstand, der zu Überspannungen in der Zelle führt, ist linear zur Membrandicke. Diese zu verringern ist allerdings derzeit nicht ohne erhöhte Wasserstoffdiffusionsrate auf die Anode möglich, die zur Bildung von Knallgas führen kann. Aus diesem Grund wurde in der Katalysatorentwicklung ein weiterer Schwerpunkt auf die Erforschung möglicher Wasserstoffoxidationskatalysatoren (HOR) gelegt. Zur Anode diffundierender Wasserstoff kann dann schon in der Elektrode oxidiert werden und Mischgaskonzentrationen können deutlich verringert werden. Der Vorteil dieser Methode ist der sehr gering Verbrauch an Platin.

Durch dieselbe Nasschemische Synthesemethode konnten wir Pt/TiO₂ herstellen, welches durch die physikalische Mischung mit dem OER Katalysator auf die anodenseitige Elektrode aufgebracht wird. Das Hydrophobe und nicht leitfähige TiO₂ kann die Oxidation von Platin in der hoch korrosiven Umgebung der Anode Verhindern und die Aktivität von Pt für die HOR langfristig beibehalten. Dadurch ist es uns gelungen die Mischgasbildung um ein Drittel zu verringern, ohne nennenswerten Einfluss auf die Aktivität des Anodenseitigen Katalysators

Die Zugabe von Platin während der Synthese von Iridium Nanopartikeln war ein weiterer Lösungsansatz. Dieser beeinflusste die Aktivität allerdings so negativ, dass dieser wieder verworfen werden musste (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Alle Forschungsergebnisse wurden auch in diesem Fall wissenschaftlich zusammengeschrieben und zur Publikation in „Peer reviewed“ Journalen eingereicht.

Korrosions- Beschichtung

Bis zu 60 % der gesamt Kosten eines PEM Elektrolyse- Stacks werden durch die metallischen Komponenten wie Bipolarplatten (BPP) und Stromkollektoren (CC) verursacht ⁵. Die schon benannten stark oxidativen Bedingungen vor allem auf der Anodenseite macht die Nutzung von teuren und hochstabilen Materialien wie beispielsweise Titan notwendig. Nachteile von Titan sind auf der einen Seite die vergleichsweise teure Anschaffung des Materials als auch auf der anderen Seite die teuren Verarbeitungsmethoden mit welchen Titan in Form gebracht werden muss ^{6,7}. zusätzlich bildet Titan eine schlechtleitende Oxidschicht aus, die das Substrat zwar von weiterer Korrosion schützt aber die guten elektrischen Eigenschaften des Metallischen Materials herabsetzt und zur Degradation und Effizienzverlust im Betrieb beiträgt.

Aus diesem Grund wurden zwei Lösungsansätze verfolgt. Zum einen die Substitution von Titan als Basissubstrat zur Reduktion von Bearbeitungs- und Beschaffungskosten, zum anderen die Oberflächenmodifizierung durch Drittmetalle, die die Oxidschichtbildung verhindern und die elektrischen Eigenschaften während des Betriebs aufrecht erhalten.

Hierzu wurde Edelstahl der Güte 316L als Basismaterial verwendet, da dieses hervorragende korrosionsbeständige Eigenschaften aufweist. Dieses wurde wiederum durch die Vakuum- Plasmaspritzmethode mit einer Korrosionsschutzschicht aus Titan besprüht. Das wichtigste ist die absolute Fehlerfreiheit der Beschichtung, da sonst sogenannte Pinholes, also Löcher im Substrat entstehen, die sowohl die elektrischen als auch die mechanischen Eigenschaften der Bipolar Platte zerstören können. Zusätzlich würden Eisen Ionen aus dem Substrat gespült werden, die wiederum die Eigenschaften der Membran negative beeinflussen und zur straken Degradation des Gesamtsystems führen können.

Zusätzlich wird die Beschichtung mit einem PVD Beschichtung aus Platin oder Niob besprüht, welche die elektrischen Eigenschaften und vor allem den Kontaktwiderstad der Proben verbessern und aufrechterhalten soll.

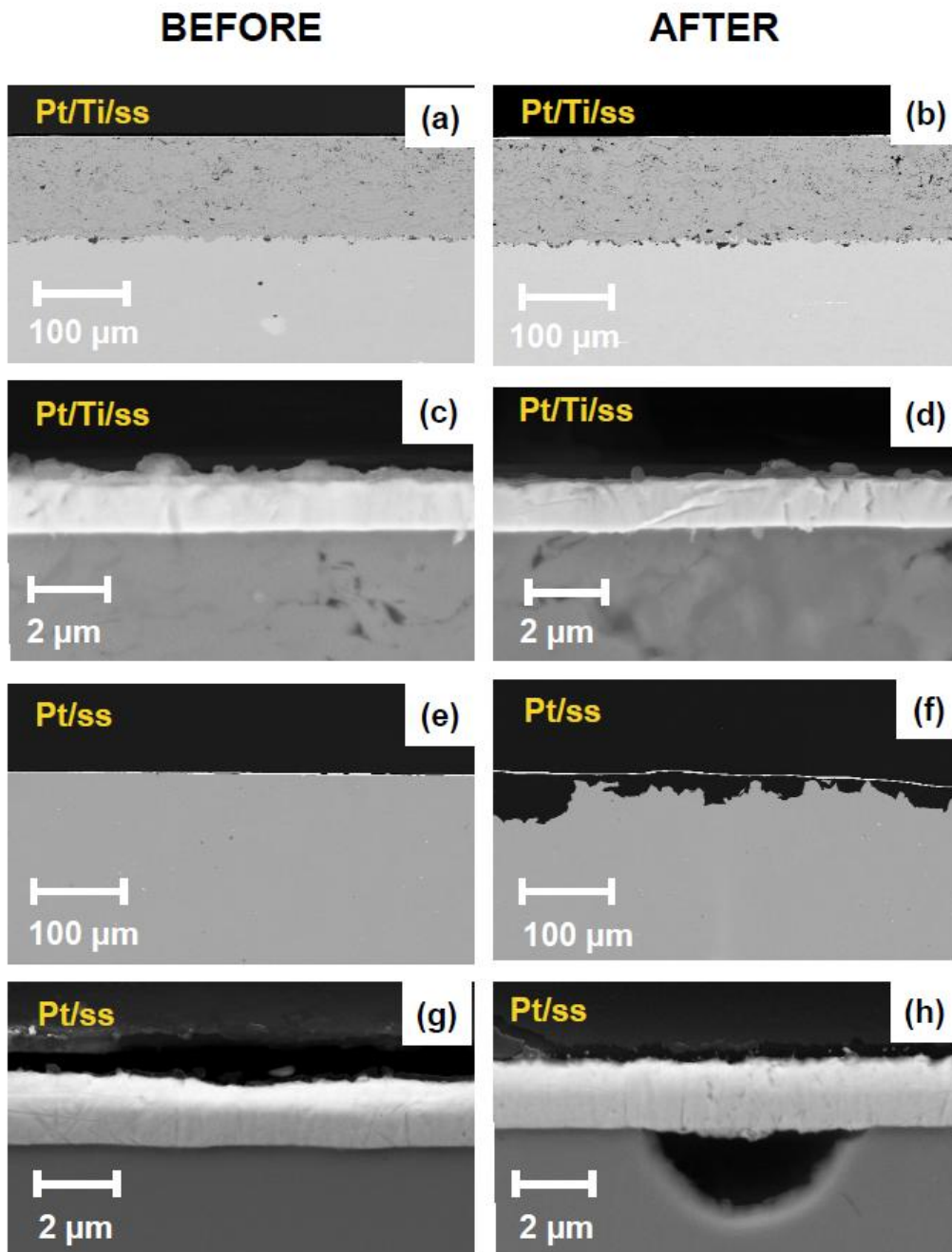


Abbildung 7: REM Aufnahmen von Platin auf Titan, Stahl und Platin auf VPS titanbeschichteten Stahl. Links: vor der Elektrochemischen Charakterisierung und rechts danach.

Die Proben werden elektrochemischen Stabilitätsuntersuchungen unterzogen und werden mindestens 6h bei 65°C in 0.5 M H₂SO₄ auf 2 V Spannung gehalten. Zuvor und nach der Chronoamperometrischen Messung werden die Proben mit der Scan Geschwindigkeit von 1mV/s von 0,2 V bis 2 V potentiodynamisch unter denselben Bedingungen charakterisiert (Abbildung 8).

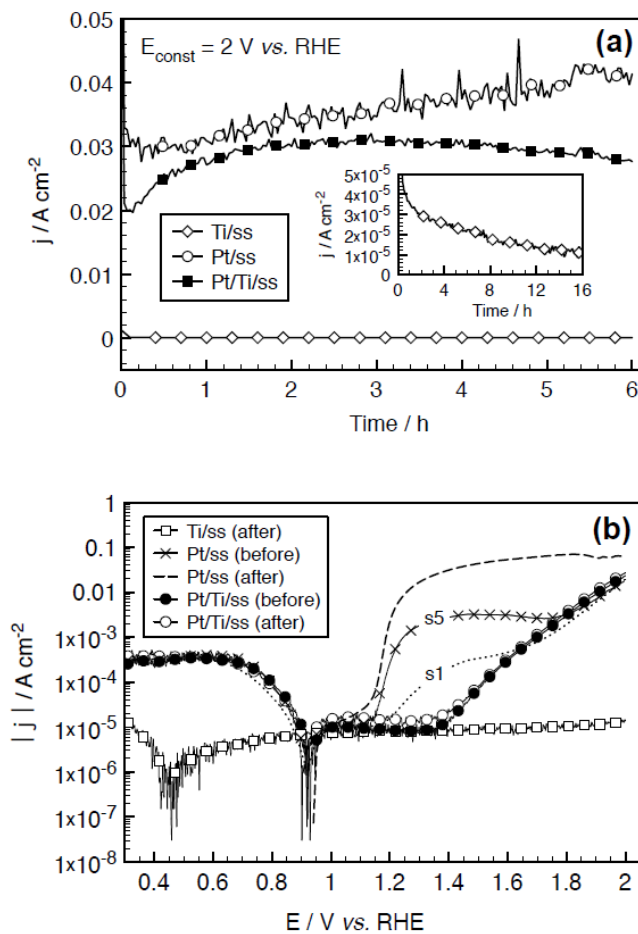


Abbildung 8: a) Chronoamperometrische Messung: >20h bei 2V in 0.5M H₂SO₄ und Sauerstoff-Atmosphäre, b) potentiodynamische Messungen vor bzw. nach der Chronoamperometrischen Vermessung.

Abbildung 7 zeigt die REM Aufnahmen der Proben vor und nach der elektrochemischen Charakterisierung. Während die VPS – Titanbeschichteten Stahlproben keinen Unterschied weder optisch noch elektrochemisch erkennen lassen, zeigt die Stahlprobe einen stark anwachsenden Korrosionsstrom während der Messzeit. Die REM Aufnahmen bestätigen dies und zeigen eine stark unterspülte Probe. Auch die potentiodynamischen Messungen zeigen sowohl die Stabilität der Titanbeschichteten Proben, als auch die Korrosion von Stahl ab ca. 1,2 V. Die stark verbesserten elektrischen Eigenschaften der Oberflächenmodifizierung zeigt Abbildung 9. Während Platin kaum noch Kontaktwiderstand hervorruft, hat Niob zwar einen stark reduzierten Kontaktwiderstand verglichen mit Titan, kommt aber nicht an den von Platin heran. Signifikant ist allerdings der Materialpreis, der mit 50-90 €/kg fast eine Größenordnung günstiger ist als der von Platin mit 27.000 €/kg.

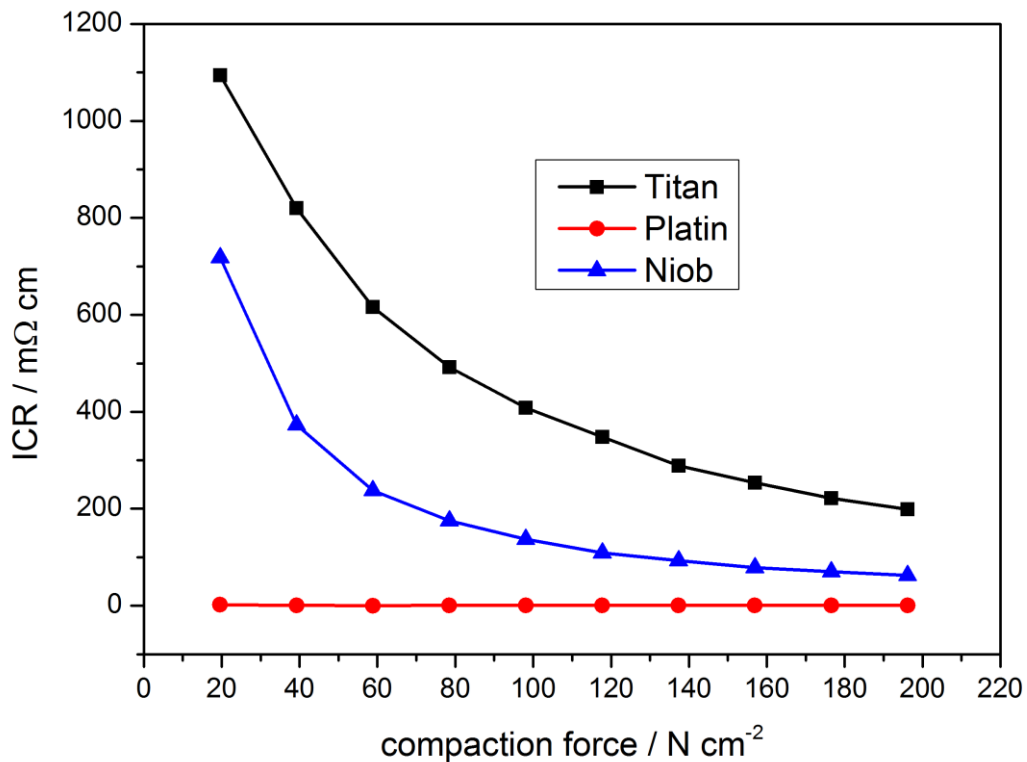


Abbildung 9: ICR Messung von beschichteten Stahl- Bipolar Platten. Alle mit Titanbeschichtung, eine mit Platin- und eine mit Niob-Modifikation.

Zum Ende des Projekts ist es gelungen, Die verschiedenen Kombinationen der Beschichtung auf Stahl basierte Bipolar Platten (Tabelle 1) im kommerziellen Elektrolyseur über 1000 Stunden zu testen und sowohl die Stabilität als auch die Leistungsfähigkeit der Oberflächenmodifikation zu beweisen.

Tabelle 1: Zellkonfiguration von Stack 3 mit verschiedenen Bipolar Platten

Cell	Anode BPP coating	Cathode BPP coating	CCM	E _{cell}
1	Hydrogenics	Hydrogenics	E300	1.98
2	Hydrogenics	Hydrogenics	E300	2.01
3	Ti/ss	Hydrogenics	E300	2.01
4	Ti/ss	Ti/ss	E300	2.35
5	Pt/Ti/ss	Ti/ss	E300	2.36
6	Pt/Ti/ss	Pt/Ti/ss	E300	1.98
7	Nb/Ti/ss	Pt/Ti/ss	E400	1.94
8	Nb/Ti/ss	Nb/Ti/ss	E400	2.09

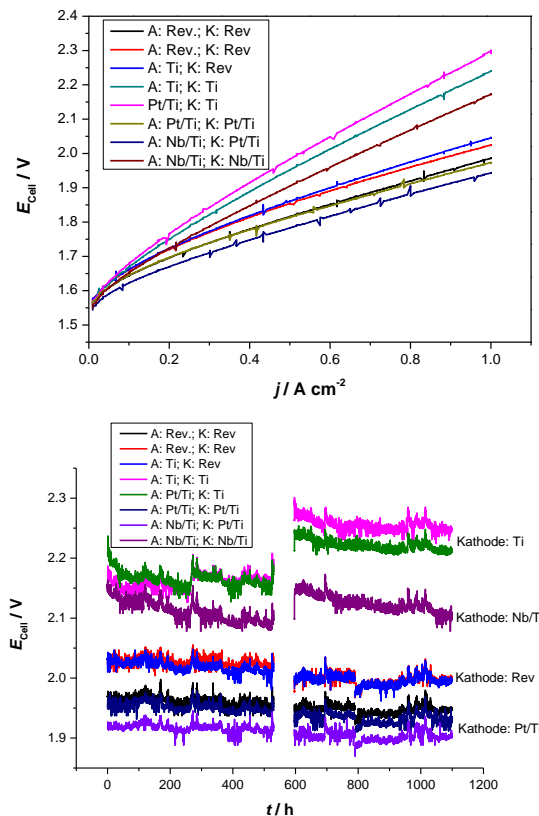


Abbildung 10: a) UI Kennlinie der Stack-Konfiguration aus Tabelle 1. b) 1000h Langzeittest bei 1 A/cm^2 und 40°C .

Überraschend war der negative Einfluss der Niob- und Titanbeschichtungen auf der Kathodenseite durch Wasserstoff Versprödung und schädlicher Oxydation während des Stillstands des Elektrolyseurs. Auf Grund der guten und stabilen Eigenschaften von Stahl 316L wird kathodenseitig gänzlich von einer Beschichtung abgeraten.

Über 1000 Stunden im Elektrolyseur mit einer industriell relevanten Zellfläche von 120 cm^2 bestätigen die Korrosionsschutzeigenschaften der VPS Titanbeschichtung. Ebenso bestätigen die Elektrolyseursystemtests die positiven Eigenschaften der Oberflächenmodifikation mit der sogar höhere Effizienzen erreicht werden konnten als die kommerziellen Referenzzellen. Tiefgehende Analysen und wissenschaftliche Ausarbeitung sind auch zu diesem Thema veröffentlicht und in wissenschaftlichen Journalen und Magazinen publiziert^{7,8}. Weitere Publikationen zu diesem Thema wurden eingereicht.

Stromkollektoren / MPL

Eine weitere Schlüsselkomponente der PEM- Elektrolyse ist der Stromkollektor. Dieser übernimmt folgende Aufgaben:

- Gleichmäßige Verteilung des Edukts (Wasser) hin zu Elektrode.
- Abtransport der entstehenden Gase
- Homogene elektrische Kontaktierung der aktiven Elektrode.

Kathodenseitig sind auch in diesem Fall die Anforderung an Material und Struktur nicht so kompliziert wie an der korrosiven Anode. Kathodenseitig können ähnliche Strukturen wie die

GDL der Brennstoffzelle verwendet werden und sind somit vergleichsweise weit entwickelt. Auch Stahlwolle, Gitter und andere poröse Strukturen können ohne außergewöhnliche Anforderungen an Material, kathodenseitig verwendet werden.

Anodenseitig wiederum sind kostspielige poröse Titan Sintermetalle und strukturierte Titan Strukturen Stand der Technik. Oft müssen bei der Wahl des richtigen Stromkollektors Kompromisse zwischen Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit eingegangen werden. Basierend auf der Technologie der Mikroporösen Schicht auf der GDL in der Brennstoffzelle war unser Ansatz die Entwicklung einer Makro- porösen Schicht basierend auf der erwähnten VPS Beschichtungstechnologie. Mit Änderung der Beschichtungsparameter können entweder hoch dichte oder eben poröse Beschichtungen hergestellt werden. Diese können entweder auf kommerzielle Stromkollektoren wie Sintermetalle oder strukturierte Gitter aufgebracht werden oder im zweiten Entwicklungsschritt diese teils oder ganz ersetzen.

Abbildung 11 zeigt sowohl das Konzept der MPL für PEM Elektrolyseure als auch die Umsetzung in Form einer REM Aufnahme. Eine sehr dünne Schicht auf dem großporigem Sintermetall verringert sowohl den Kontaktwiderstand zur Elektrode (Abbildung 11c) verbessert aber auch die Wasserverteilung bei sehr hohen Strömen.

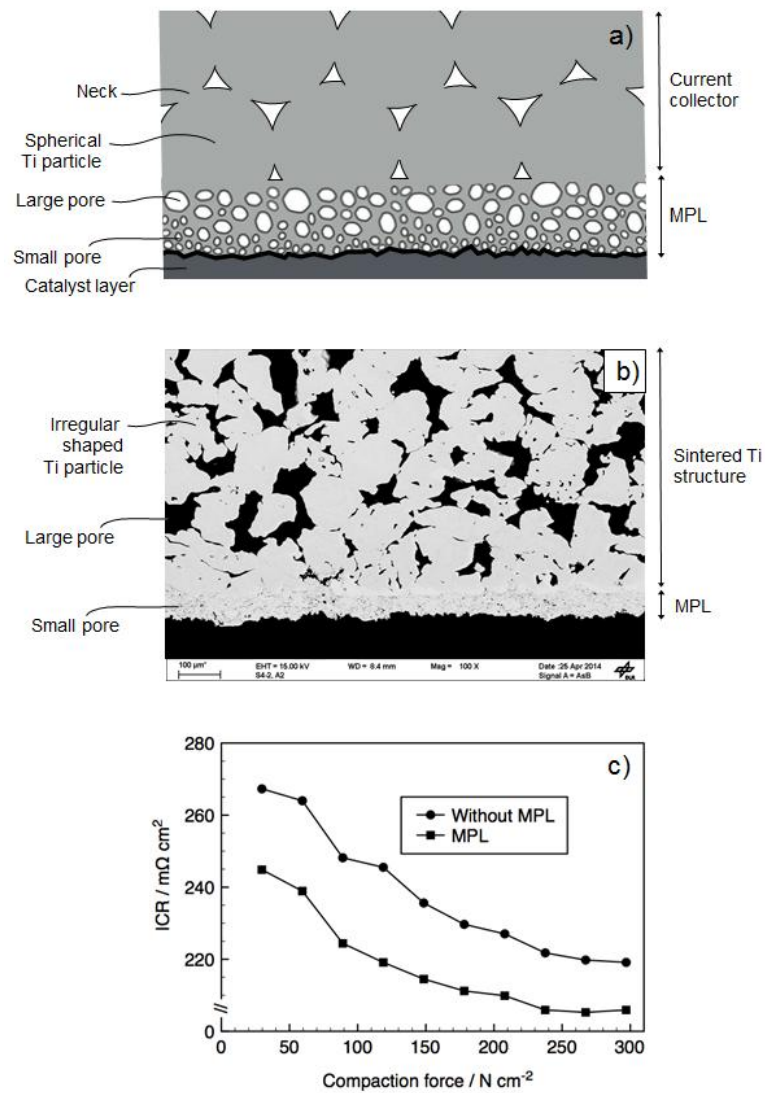


Abbildung 11: a) Schema einer beschichteten Sinterstruktur, b) REM Aufnahme einer beschichteten Sinterplatte und c): Kontaktwiderstand der Sinterplatte mit und ohne Beschichtung.

Abbildung 12 zeigt den Effekt der MPL bei hohen Stromdichten. Während beim reinen Sintermetall ab ca. 4 A/cm² die Massentransportlimitierung greift, kann das bei der Zelle mit MPL nicht beobachtet werden. Zusätzlich ist auch in dieser Abbildung ein Unterschied in der Steigung beider Zellen zu beobachten, was mit Hilfe von EIS Messungen der Reduktion vom ohm'schen Widerstand zugeordnet werden konnte.

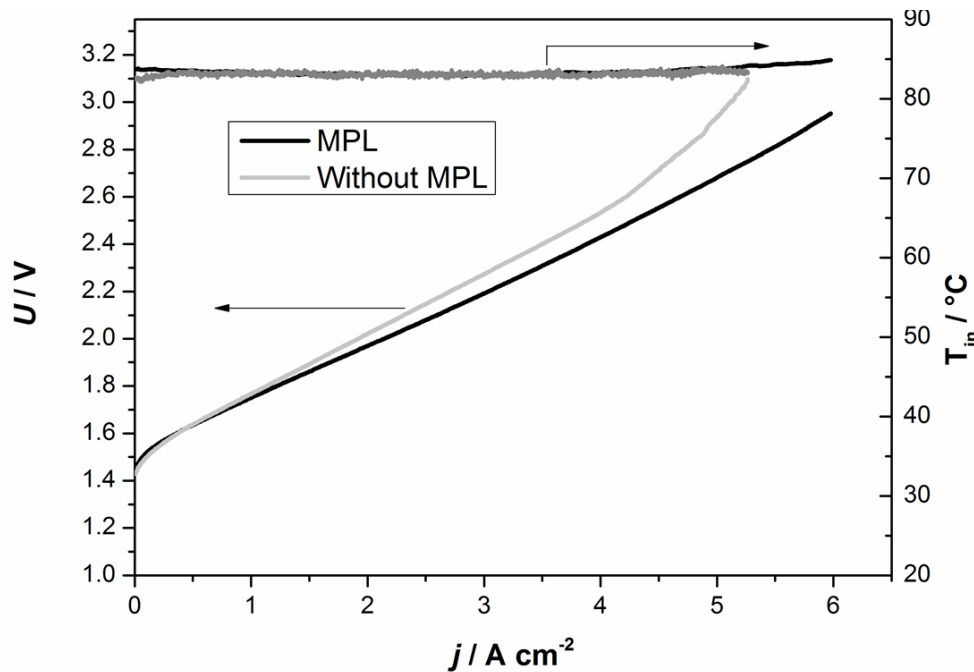


Abbildung 12: UI Kennlinie der Zellen mit und ohne MPL bis 6 A/cm² und der Scangeschwindigkeit von 4 mA/cm²s.

Auch diese Ergebnisse wurden aufbereitet und in wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht⁹.

Auf Grund großem industriellen Interesse an der porösen Beschichtung ist diese Arbeit momentan, auch nach dem Ende des Projekts im Fokus unseres Interesses und es wird an weiteren Nutzungsmöglichkeiten und Optimierungen der porösen Struktur geforscht.

MEA Charakterisierung

Neben der Grundlagenforschung war auch die systemtechnische Charakterisierung von Elektrolyseuren und im Besonderen die Charakterisierung von MEAs in Verbindung mit hochdynamischen Betriebsweisen wie Lastwechsel und überlast ein Schwerpunkt unserer Arbeiten.

Hierzu wurde ein kommerzieller 20 kW Elektrolyseur mit einer aktiven Fläche von 120 cm² mit Hilfe von Hydrogenics soweit umgebaut, dass es möglich ist 300 prozentige Überlasten anzusteuern. Hierzu wurde unter anderem der 40-zeller Stack, für den dieses System ausgelegt ist, durch individuelle Shortstacks mit 8 Zellen ausgetauscht um möglichst viele Konfigurationen und Protokolle zu testen. Wie bereits erwähnt wurden MEAs verschiedenster Hersteller getestet, neuartige Katalysatoren vermessen und der Einfluss von verschiedenen Beladungen bei hochdynamischer Fahrweise auch bei Überlast untersucht.

Stack 1 (Lastwechsel)

Der Fokus von Shortstack 1 lag auf dem Einfluss von starkem Lastwechsel auf MEAs mit verschiedenen Beladungen. Auch der Einfluss von Temperatur und Stromstärke wurde in diesem Stack untersucht.

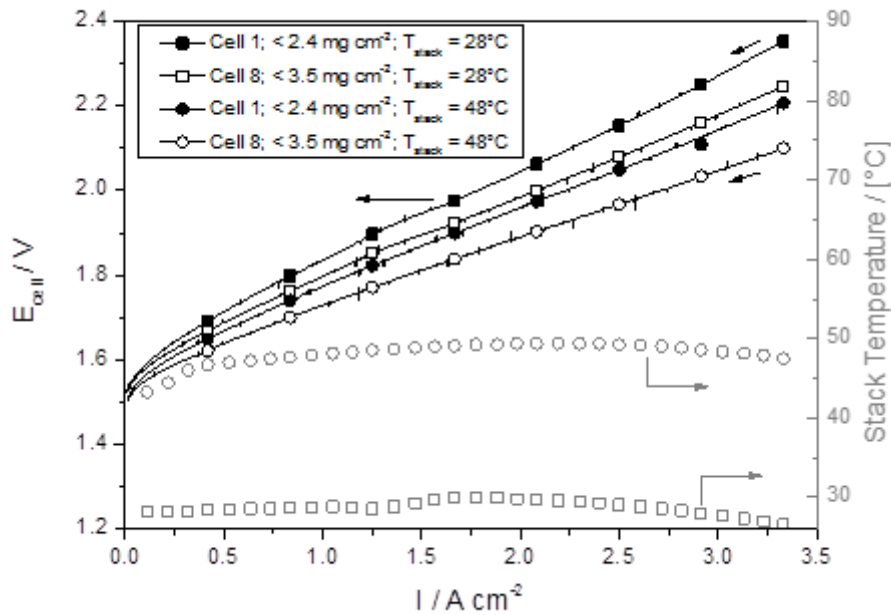


Abbildung 13: UI Kennlinie verschiedener Temperaturen und MEAs verschiedener Anodenbeladung mit der Scan Geschwindigkeit von $4\text{mA/cm}^2\text{s}$.

Abbildung 13 zeigt repräsentative UI Kennlinien zweier exemplarischer Zellen mit voller und reduzierter Beladung bei zwei unterschiedlichen Temperaturen. Sowohl der Einfluss der Beladungsreduktion als auch der Einfluss der Temperatur lassen sich gut aus dieser Abbildung ablesen. Der Unterschied zeigt sich in einem Spannungsgradienten von ca. 50 mV bei $1,25 \text{ A/cm}^2$. Mit steigender Stromdichte steigt dieser Spannungsgradient auf bis zu 200 mV an und ein deutlicher Effizienzunterschied ist zu beobachten.

Das entwickelte Protokoll erlaubt es, den Einfluss der Stromdichte, als auch den Einfluss der dynamischen Betriebsweise auf die Degradationseffekte jeweils separat zu betrachten. Hierzu wurde der Elektrolyseur jeweils eine Woche unter konstanter Stromdichte als auch im hoch dynamischen Betrieb getestet. hierfür wurde ein Blockprofil im Sekudentakt von $0,08 \text{ A/cm}^2$ bis zur Zielstromdichte gefahren. Diese Zielstromdichte wurde alle zwei Wochen sukzessiv um $0,8 \text{ A/cm}^2$ von $0,8 \text{ A/cm}^2$ auf bis zu 5 A/cm^2 erhöht. Nach jeder Woche wurden Kennlinien abgefahren, An- und Ausschaltvorgänge simuliert und Wasserproben genommen.

Abbildung 14 zeigt das Blockprofil der dynamische Betriebsweise, die in diesem Fall bis 2 A/cm^2 , also Nominallast geht.

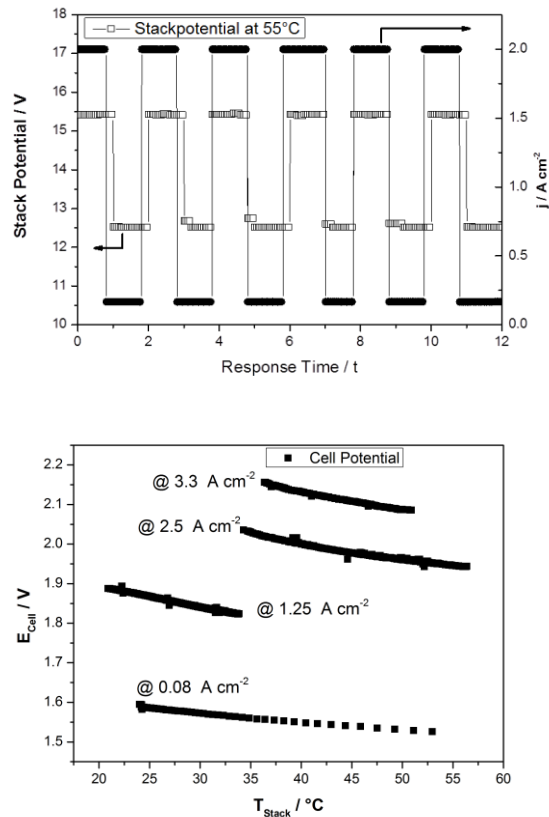


Abbildung 14: a) exemplarisches Blockprofil der Dynamischen Betriebsweise von $0.2 A/cm^2$ bis $2 A/cm^2$; b) Spannungsänderung bei Temperaturänderung unter verschiedenen Stromdichten.

Vorläufiges Ergebnis ist zum einen, dass die dynamische Betriebsweise zwar keinen negative Einfluss auf die Degradation des Stack oder des Systems hat, aber in der Tat die Effizienz des gesamten Systems negativ beeinflusst. Größten systemtechnischen Einfluss auf die Effizienz hat allerdings die Beladung (Abbildung 13), die Temperatur (Abbildung 14b) und wie in Stack 2 näher beleuchtet, die Wahl des anodenseitigen Katalysators (Abbildung 2b). Wie im Beschichtungsabschnitt erwähnt hat aber auch die Oberflächenmodifikation des Titans einen signifikanten Einfluss auf den Zell- und Systemwirkungsgrads (Abbildung 10).

Stack 2

Stack 2 behandelt die Wahl des MEA- Herstellers und die Wahl des Katalysators. Die einzelnen Konfigurationen können aus Tabelle 2 gelesen werden.

Tabelle 2: MEA Konfiguration vier verschiedener MEA Hersteller mit unterschiedlichen Katalysatoren und Beladungen.

Cell	MEA Provider	Anode catalyst; loading (mg/cm^2)	Membrane	Cathode catalyst; loading (mg/cm^2)
1 and 2	Wuhan New	IrO ₂ ; 2	N 115	Pt; 0.8
3 and 4	IRD	IrO ₂ :coarse Ir; 0.3:2	N 115	60w% Pt/C; 0.5
5 and 6	FuelCellsEtc	Ir; 3	N 115	Pt; 3
7 and 8	Solvicore E500	Ir-black (Umicore); 1	N 115	Pt; 0.9

Wie in Abbildung 2b in Kapitel *Iridium- black* schon beschrieben, ist es möglich mit der geeigneten Wahl des Katalysators die Beladung signifikant zu reduzieren und gleichzeitig den Wirkungsgrad zu erhöhen.

Stack 3

Die Auswertung von Stack drei wurde bereits im Beschichtungskapitel aufbereitet.

Modellierung

Die Modellierung des Gesamtsystems sowie der Degradation wurde auf mehreren Ebenen simuliert. Beginnend mit der elektrochemischen Modellierung der Zellreaktionen bis hin zur thermodynamischen Betrachtung der Zelle, des Stacks wie auch des Gesamtsystems. Exemplarisch ist hier das auf Aspen+ basierende Systemmodell dargestellt.

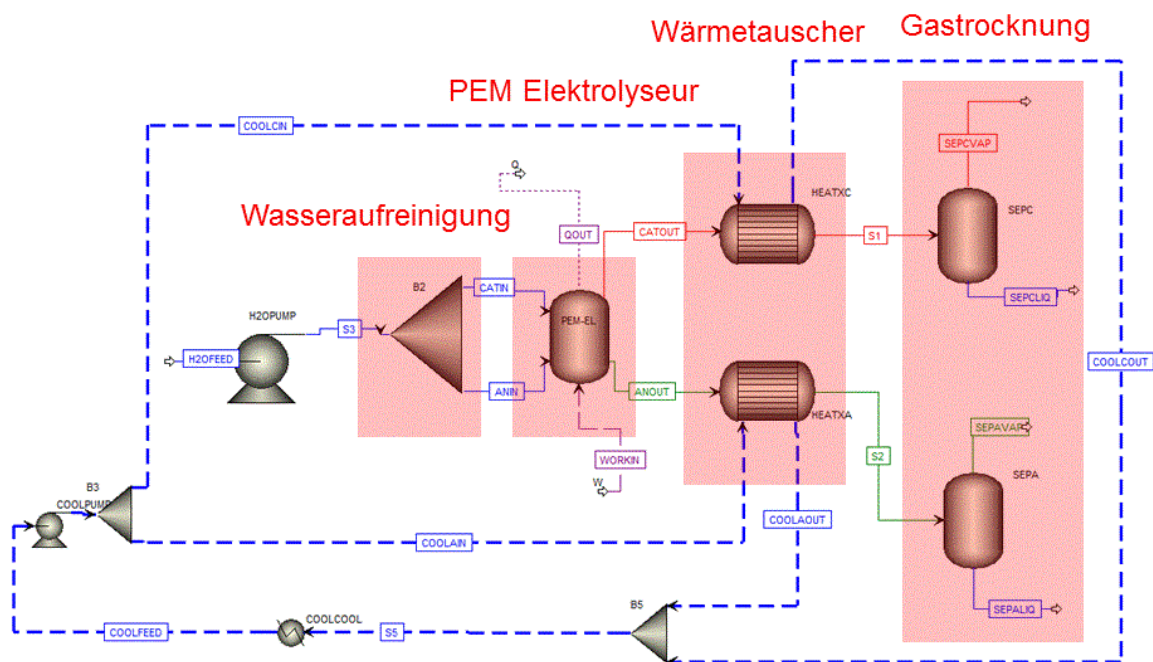


Abbildung 15: Blockschaltbild eines PEM Elektrolysesystem-Modells.

Mit diesem Modell sind flexible Betrachtungen unterschiedlicher Konfigurationen möglich, die eine dynamische Betrachtung des gesamten Systems ermöglichen. Der Fokus wird dabei auf die Temperatur und der mit ihr verbundenen Kühlleistung sowie der aufgeprägten Stromdichte gelegt. Das Aufprägen eines Stromprotokolls und die im Elektrolysemodul berechnete resultierende Spannung ermöglicht die Berechnung der notwendigen Kühlleistung um kritische Temperaturen und damit beschleunigte Degradation zu vermeiden. Die im Modul: „PEM Elektrolyseur“ verwendeten, auf Butler Volmer basierenden Parameter können durch geeignete Analysetechnologien wie EIS und CVs zerstörungsfrei experimentell bestimmt werden. Die zeitabhängige Analyse der experimentellen Validierung gibt ebenfalls erste Hinweise auf Degradationsmechanismen und ermöglicht eine betriebsweisenabhängige Degradationsmodellierung durch entsprechende Anpassung der sensiblen Parameter über die Zeit.

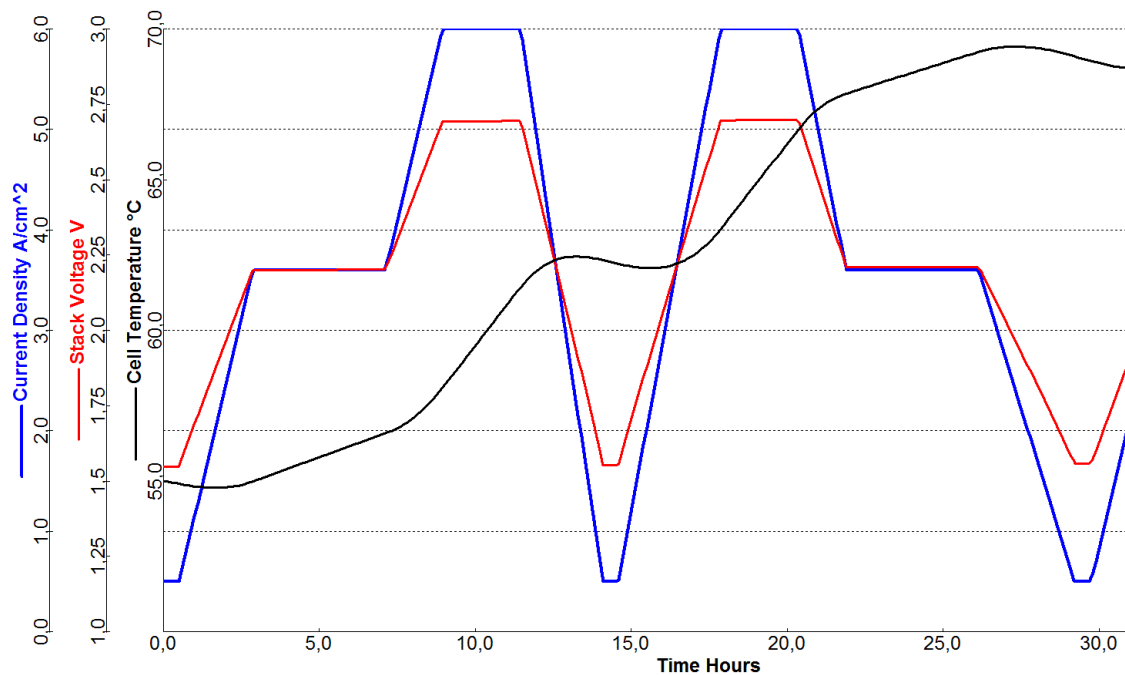


Abbildung 16: Berechnete Antwort der Spannung und der Temperatur auf das aufgeprägte Stomdichte-protokoll.

Postmortem-analysen erlauben die Bestimmung und die nachfolgende Zuweisung der Parameteränderungen auf einzelne Degradationsmechanismen. Eine analytische Bestimmung der Degradationsmechanismen auf Zellebene wurde in *Electrochimica Acta* veröffentlicht.¹⁰

Meilensteine

MST-Bezeichnung.:	M3: Testsystem aufgebaut
Arbeitspaket	AP 1.1
Einrichtung(en):	DLR-TT
Geplanter Termin:	12/2012
Neuer Termin:	XXX
Der Meilenstein...	...wurde mit Verzögerung erreicht. Es stellte sich im Laufe der Vorbereitungen zum Teststands Aufbau heraus, dass eine kommerziell verfügbare Variante des Projektpartners Hydrogenics eine zielführendere Lösung darstellte. Daher wurde in Absprache mit dem Projektträger die erforderliche Mittelumwidmung mit der dadurch entstandenen Verzögerung durchgeführt.

MST-Bezeichnung.:	M5: Stationäres Betriebsverhalten und Degradation untersucht
Arbeitspaket	AP 1.2
Einrichtung(en):	DLR-TT
Geplanter Termin:	3/2014
Neuer Termin:	9/2014
Der Meilenstein...	... wurde mit Verzögerung erreicht. Durch die entstandene zeitliche Verzögerung bedingt durch die Mittelumwidmung (s.o.) kam es zu einer Verspätung bei der Erreichung des Meilensteins von etwa 6 Monaten.

MST-Bezeichnung.:	M6: Dynamisches Betriebsverhalten und Degradation untersucht
Arbeitspaket	AP 1.3
Einrichtung(en):	DLR-TT
Geplanter Termin:	12/2014
Neuer Termin:	11/2015

Der Meilenstein...	... wurde mit Verzögerung erreicht. Durch die entstandene zeitliche Verzögerung bedingt durch die Mittelumwidmung (s.o.) kam es zu einer Verspätung bei der Erreichung des Meilensteins von etwa. 6 Monaten. Des Weiteren stellte sich im Projektverlauf heraus, dass für eine vollständige Untersuchung der Degradation von PEM Elektrolyseuren die experimentellen Arbeiten an mehr Elektrolyse-MEAs und Stacks durchgeführt werden mussten, als ursprünglich geplant. Die zusätzliche Verzögerung von ca. 5 Monaten wurde im Rahmen einer kostenneutralen Laufzeitverlängerung in Absprache mit dem Projektträger aufgefangen.
--------------------	---

MST-Bezeichnung.:	M7: Degradationsmodell erstellt
Arbeitspaket	AP 1.4
Einrichtung(en):	DLR-TT
Geplanter Termin:	3/2015
Neuer Termin:	9/2015
Der Meilenstein...	...wurde mit Verzögerung erreicht. Durch die entstandene zeitliche Verzögerung bedingt durch die Mittelumwidmung (s.o.) kam es zu einer Verspätung bei der Erreichung des Meilensteins von etwa. 6 Monaten.

2.1.2 Arbeitspaket 2

AP-Nr.:	AP 2 (umfasst Arbeitspakete 2.1 und 2.2)
AP-Bezeichnung:	AP 2.1: Aufbau eines PEM Elektrolysestacks mit ca. 5-7 kW Leistung; AP 2.2: Definition und Begleitung der dynamischen Tests
AP-Verantwortlich:	Hydrogenics
Beteiligte:	Hydrogenics; DLR-TT

Zielsetzung:

Im Rahmen von AP 2.1 sollten mehrere PEM Elektrolysestacks von jeweils ca. 5-7 kW Leistung ausgelegt, aufgebaut und für die Testreihen aus AP 1 vorbereitet werden. Zudem sollten in AP 2.2 die dynamischen Tests aus AP 1 anhand von Betriebsprotokollen in Zusammenarbeit mit DLR definiert und die Versuchsreihen bei DLR begleitet werden. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Wahl von realitätsnahen Szenarien. Dadurch können die gewonnenen Ergebnisse für zukünftige Entwicklungsarbeiten verwendet werden.

Zusammenfassung:

Der von Hydrogenics bereits entwickelte und verwendete Stack wurde nach Absprachen mit dem DLR angepasst damit die vorgesehen Tests durchgeführt werden konnten. Dabei wurde die Konfigurationsmöglichkeit des Stack erweitert und die Materialien (Dichtungen, GDL usw.) an die im Test der gewünschten Temperaturen angepasst. Weiterhin wurde die Stackfertigung für einen schnelleren Umbau/Neukonfiguration des der SStacks optimiert.

Es wurden insgesamt 3 Elektrolyse-Stacks der Leistungsklasse ca. 5 kW gefertigt, wobei jeweils unterschiedliche MEA Konfigurationen realisiert wurden.

Table 1: Konfiguration Stack 1 (unterschiedliche Beladung)

Cell number	Provider	Model	PEM	PMG loading / mg cm^{-2}
1 (SA)^a	SolviCore	SC-E300	N115CS	< 2.4 (R)
2	SolviCore	SC-E300	N115CS	< 2.4 (R)
3	SolviCore	SC-E300	N115CS	< 2.4 (R)
4	SolviCore	SC-E300	N115CS	< 2.4 (R)
5	SolviCore	SC-E300	N115CS	3-3.5 (S)
6	SolviCore	SC-E300	N115CS	3-3.5 (S)
7	SolviCore	SC-E300	N115CS	3-3.5 (S)
8 (SC)^b	SolviCore	SC-E300	N115CS	3-3.5 (S)

Table 2: Konfiguration Stack 2 (Verschiedene MEA Hersteller)

Cell	MEA Provider	Anode catalyst; loading	Membrane	Cathode catalyst;
------	--------------	-------------------------	----------	-------------------

		(mg cm ⁻²)		loading (mg cm ⁻²)
1 and 2	Wuhan WUT New	IrO ₂ ; 2	N 115	Pt; 0.8
3 and 4	IRD	IrO ₂ :coarse Ir; 0.3:2	N 115	60w% Pt/C; 0.5
5 and 6	FuelCellsEtc	Ir; 3	N 115	Pt; 3
7 and 8	Solvicore E500	Ir-black (Umicore); 1	N 115	Pt; 0.9

Table 3: Konfiguration Stack 3 (unterschiedliche BPP Beschichtung)

Cell	Anode BPP coating	Cathode BPP coating	CCM	E _{cell}
1	Hydrogenics	Hydrogenics	E300	1.98
2	Hydrogenics	Hydrogenics	E300	2.01
3	Ti	Hydrogenics	E300	2.01
4	Ti	Ti	E300	2.35
5	Pt/Ti	Ti	E300	2.36
6	Pt/Ti	Pt/Ti	E300	1.98
7	Nb/Ti	Pt/Ti	E400	1.94
8	Nb/Ti	Nb/Ti	E400	2.09

Zudem wurden Betriebsprotokolle (Abbildung 17 bis Abbildung 19) und experimentelle Strategien zur Untersuchung von Degradationseffekten entwickelt und mit dem DLR abgesprochen. Über den gesamten Projektverlauf hinweg wurden die experimentellen Arbeiten am DLR beratend unterstützt.

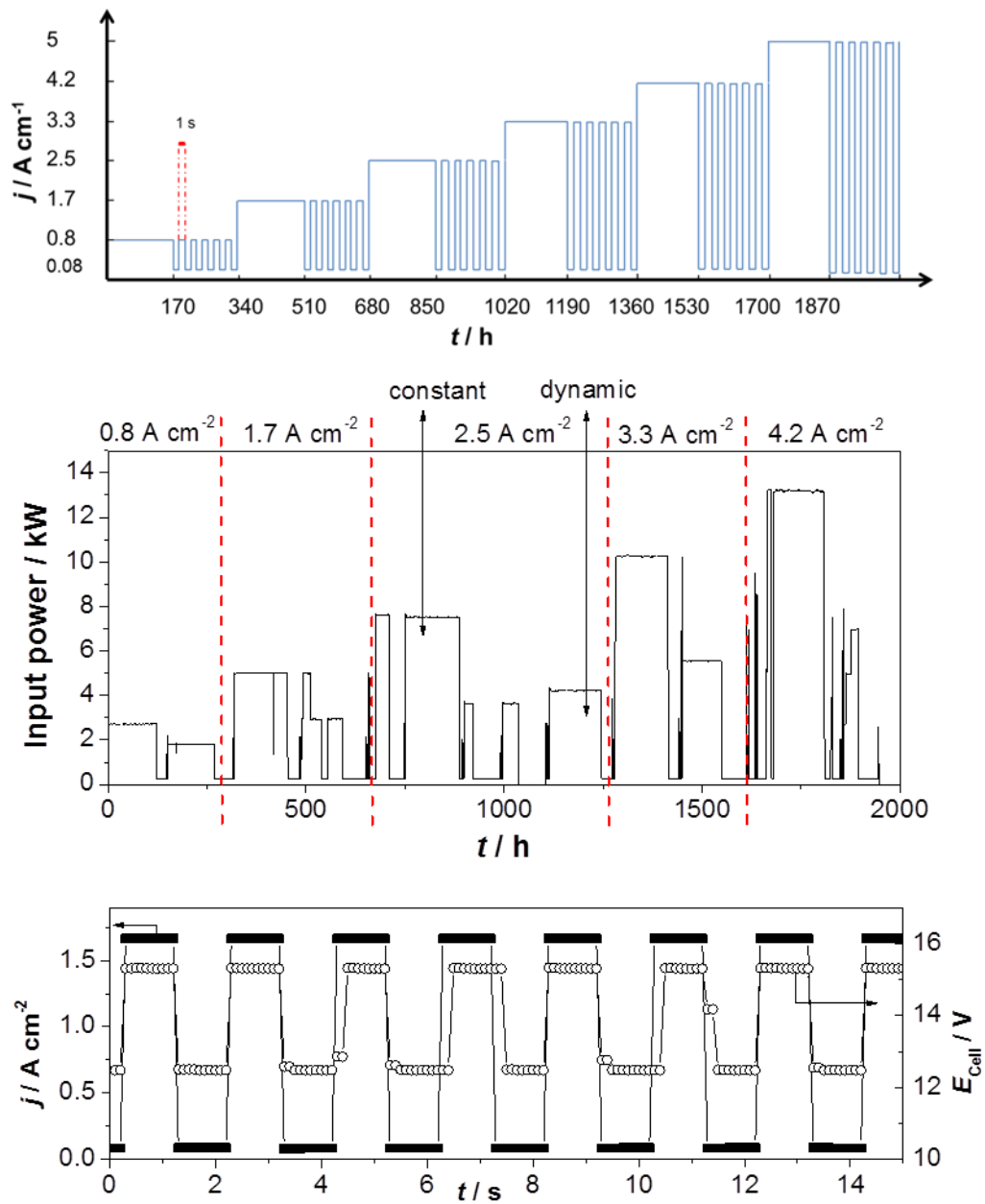


Abbildung 17: Protokoll Stack 1; Schema (oben), Leistungsoutput (mitte) und exemplarisches dynamisches Protokoll (unten).

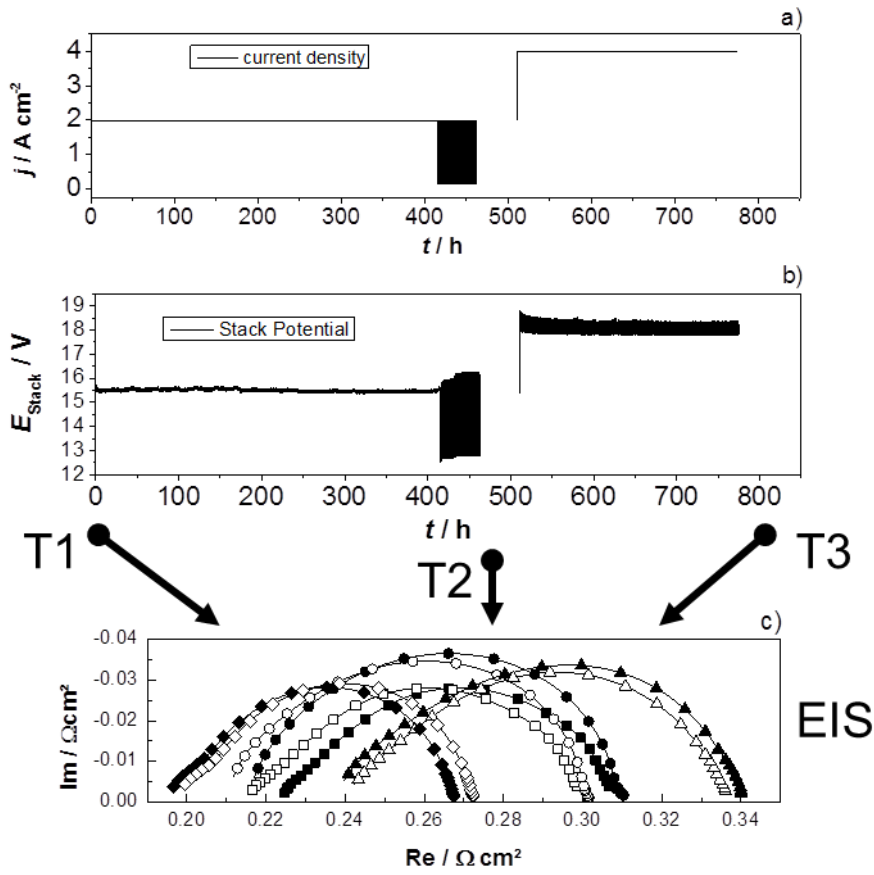


Abbildung 18: Protokoll Stack 2; Strominput (oben), Spannungoutput (mitte) und exemplarische Impedanz Spektroskopie (unten)

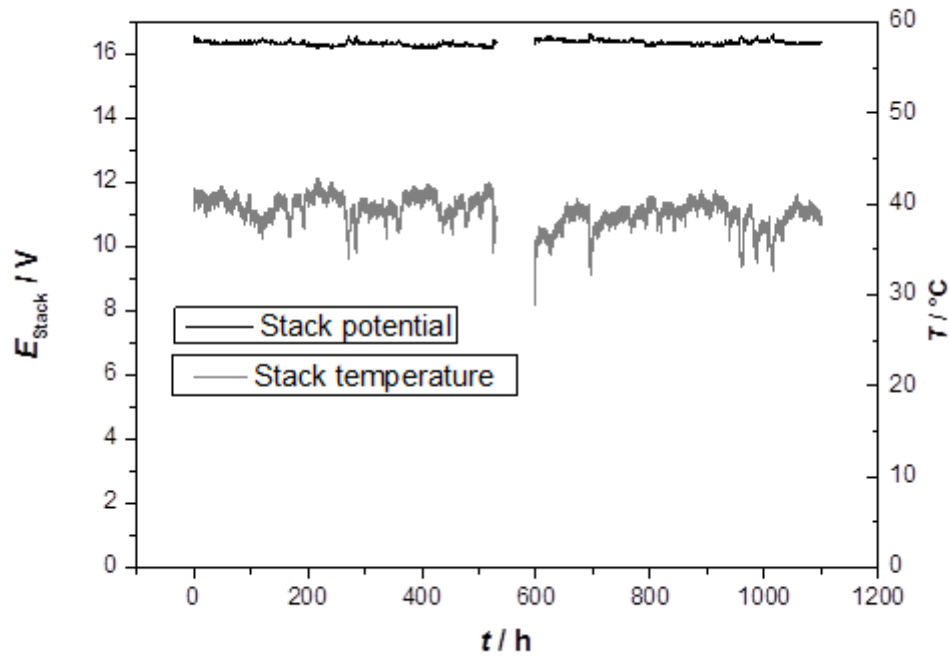


Abbildung 19: Stackspannung (links) und Temperatur (rechts) während 1000h bei 1 A cm^{-2} mit Stack 3.

Meilensteine

MST-Bezeichnung.:	M2: Definition der Betriebsgrenzen abgeschlossen
Arbeitspaket	AP 2.2
Einrichtung(en):	Hydrogenics
Geplanter Termin:	9/2012
Neuer Termin:	-
Der Meilenstein...	... wurde planmäßig erreicht.

MST-Bezeichnung.:	M4: Erster Stack erstellt und geliefert
Arbeitspaket	AP 2.1
Einrichtung(en):	Hydrogenics
Geplanter Termin:	12/2012
Neuer Termin:	XXX
Der Meilenstein...	...wurde mit Verzögerung erreicht.

2.1.3 Arbeitspaket 3

AP-Nr.:	AP 3 (besteht aus den Arbeitspaketen 3.1 bis 3.3)
AP-Bezeichnung:	AP 3.1: Projektmeetings; AP 3.2: Berichtswesen; AP 3.3: Abschlussbericht
AP-Verantwortlich:	DLR-TT
Beteiligte:	DLR-TT, Hydrogenics

Zielsetzung:

Die Koordination des Projekts und die Kontrolle des entsprechenden Projektfortschritts erfolgte in AP 3.

Zusammenfassung:

Arbeitspaket 3 befasste sich mit dem Projektmanagement. Nach erfolgreicher Durchführung des Kick-off-meetings in Q3 2012 wurde der Projektfortschritt überwacht und regelmäßig gegenüber dem Projektträger in Form von halbjährlichen Zwischenberichten dargelegt. Meilenstein M8 findet in der Vorlage dieses Abschlussberichts seine Erfüllung.

Meilensteine

MST-Bezeichnung.:	M1: Kick-off Meeting durchgeführt
Arbeitspaket	AP 3.1
Einrichtung(en):	DLR-TT
Geplanter Termin:	06/2012
Neuer Termin:	06/2012
Der Meilenstein...	... wurde planmäßig erreicht.

MST-Bezeichnung.:	M8: Abschlussbericht erstellt
Arbeitspaket	AP 3.3
Einrichtung(en):	DLR-TT
Geplanter Termin:	06/2015
Neuer Termin:	12/2015
Der Meilenstein...	... wurde mit Verzögerung erreicht. Durch die entstandene zeitliche Verzögerung bedingt durch die Mittelumwidmung (s.o.) kam es zu einer Verspätung bei der Erreichung des Meilensteins von etwa. 6 Monaten.

2.2. Zahlenmäßiger Nachweis

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind im Anhang als eigenständiges Dokument dargestellt.

2.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Ziel dieses Projektes waren im Rahmen einer Partnerschaft aus Industrie und Wissenschaft neuartige Katalysatoren und Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für die Anwendung in PEM Elektrolyseursystemen zu entwickeln und unter realitätsnahen Bedingungen zu testen. Dafür musste in einem ersten Schritt ein entsprechendes Testsystem realisiert und aufgebaut werden. Wie in Abschnitt 1.3 berichtet, wurde die nach Absprache mit dem Projektpartner durch Hydrogenics Kanada durchgeführt, um eine ideale Testumgebung für die einzelnen Stacks zu schaffen. Notwendig für das Erreichen der Projektziele war zudem das Fertigen mehrerer Elektrolyse-Stacks zur (Degradations-)Untersuchung unterschiedlicher Stack aufbauten (MEA, BPP usw.). Es hat sich schon zu Beginn des Projekts herausgestellt, dass diese Vorgehensweise gegenüber einem großen Stack mit mehreren Zellen zu bevorzugen ist, da sie mehr Flexibilität bei der Auswahl der MEAs und den Untersuchungen an sich liefert. Um gezielt Erkenntnisse über Degradation und deren Mechanismen auf Zell und Stackebene zu bekommen waren zudem teils recht aufwendige post-mortem Analysen notwendig.

Die sowohl von Hydrogenics, als auch seitens des DLR geleisteten Arbeiten waren somit angemessen und finden in vielversprechenden und wissenschaftlich hochklassigen Ergebnissen (Abschnitt 2.3 bzw. 2.6) ihre Bestätigung.

2.4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Die Relevanz des Projektes und der darin erzielten Ergebnisse für die förderpolitischen Ziele ist gegeben, da die Technologie der chemischen Speicherung von elektrischer Energie mit steigendem Durchdringungsgrad von fluktuierenden, erneuerbaren Energien im Kraftwerkspark der Bundesrepublik Deutschland eine sehr attraktive Möglichkeit darstellt. Ein wesentliches Problem bei der flächendeckenden Einführung von (PEM-) Elektrolyseuren ist nach wie vor die hohen Investitionskosten von > 2000€/kW. Der Bedarf an leistungsstarken, kostengünstigen Komponenten für PEM Elektrolyseure war daher eine der Treibfedern im Projekt.

Durch die systematische Untersuchung von kommerziell verfügbaren MEAs und deren Vergleich mit Material-Weiterentwicklungen des DLR konnten erhebliche Kostensenkungspotentiale ermittelt und im Elektrolyse-Stack demonstriert werden. Die im Zuge des Projekts getesteten Beschichtungen und Hochleistungskatalysatoren haben bereits das Interesse von Industriepartnern auf diesem Gebiet geweckt. Zudem stärken die entstandenen Patente und Veröffentlichungen die Position des DLR als führende Forschungseinrichtung auf diesem Gebiet. Für Hydrogenics sind die Ergebnisse von großem Interesse, da sie in die Entwicklung einer neuartigen und kostengünstigen Generation von PEM Elektrolyseuren einfließen können. Somit können auf lange Sicht hin sowohl der Forschungsstandort Deutschland gestärkt, als auch zum Erhalt und Schaffung von Arbeitsplätzen im wissenschaftlichen (DLR) und Industriesektor beigetragen werden.

Aufgrund der Güte der Ergebnisse wurde durch das DLR ein Folgeprojekt beantragt, das jedoch leider seitens des Projektträgers nicht genehmigt wurde.

2.5. Während des Projekts bekannt gewordener Fortschritt an anderer Stelle

Projekte, die sich mit vergleichbaren Themen beschäftigen sind folgende:

- NOVEL (<http://www.fch.europa.eu/project/novel-materials-and-system-designs-low-cost-efficient-and-durable-pem-electrolysers>)
- EKOLYZER (<http://www.fz-juelich.de/iek/iek-3/DE/UeberUns/Kooperationen/EKOLYZER.html>)

Die im projektzeitraum veröffentlichte relevante Literatur ist im Folgenden aufgelistet.

- Katalysator^{11–28}
- Degradation, Beschichtung und Modellierung^{29–33}

2.6. Veröffentlichungen

Im Berichtszeitraum ergaben sich die folgenden Veröffentlichungen:

L. Wang, P. Lettenmeier, U. Golla-Schindler, P. Gazdzicki, N.A. Cañas, T. Morawietz, R. Hiesgen, S.S. Hosseiny, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Nanostructured Ir-supported on Ti4O7 as cost effective anode for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2015) 4487–4495. doi:10.1039/C5CP05296C.

A.S. Gago, S.A. Ansar, B. Saruhan, U. Schulz, P. Lettenmeier, N.A. Cañas, P. Gazdzicki, T. Morawietz, R. Hiesgen, J. Arnold, K.A. Friedrich, Protective coatings on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers, *J. Power Sources.* 307 (2016) 815–825. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.071.

P. Lettenmeier, S. Kolb, F. Burggraf, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Towards developing a backing layer for proton exchange membrane electrolyzers, *J. Power Sources.* 311 (2016) 153–158. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.01.100.

P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, S. Helmly, T. Morawietz, R. Hiesgen, S. Kolb, F. Burggraf, J. Kallo, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Durable Membrane Electrode Assemblies for Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating at High Current Densities, *Electrochim. Acta.* 210 (2016) 502–511. doi:10.1016/j.electacta.2016.04.164.

P. Lettenmeier, L. Wang, U. Golla-Schindler, P. Gazdzicki, N. a Cañas, M. Handl, R. Hiesgen, S.S. Hosseiny, A.S. Gago, K.A. Friedrich, Nanosized IrOx-Ir Catalyst with Relevant Activity for Anodes of Proton Exchange Membrane Electrolysis Produced by a Cost-Effective Procedure, *Angew. Chemie.* 128 (2016) 752–756. doi:10.1002/ange.201507626.

A.S. Gago, D. Garcia-Sanchez, S.A. Ansar, P. Gazdzicki, N. Wagner, J. Arnold, K.A. Friedrich, Improved Water Management with Thermally Sprayed Coatings on Stainless Steel Bipolar Plates of PEMFC, *ECS Trans.* 69 (2015) 223–239. doi:10.1149/06917.0223ecst.

A.S. Gago, A.S. Ansar, P. Gazdzicki, N. Wagner, J. Arnold, K.A. Friedrich, Low Cost Bipolar Plates for Large Scale PEM Electrolyzers, *ECS Trans.* 64 (2014) 1039–1048. doi:10.1149/06403.1039ecst.

Poster und Vorträge

A.S. Gago, A.S. Ansar, N. Wagner, J. Arnold, K.A. Friedrich, Titanium coatings deposited by thermal spraying for bipolar plates of PEM electrolyzers, in: 4th Eur. PEFC H2 Forum 2 - 5 July 2013, Lucerne Switz., 2013: pp. Chapter 06 – Session A07, 11–18.

A.S. Gago, A.S. Ansar, N. Wagner, J. Arnold, K.A. Friedrich, Titanium coatings deposited by thermal spraying for bipolar plates of PEM electrolyzers, The 64th Annual Meeting of the ISE, Electrochemistry for a New Era 8 - 13 September 2013, Santiago de Querétaro, Mexico.

A. S. Gago, A. S. Ansar, P. Gazdzicki, N. Wagner, J. Arnold, and K. A. Friedrich, Low Cost Bipolar Plates for Large Scale PEM Electrolyzers, 226th ECS and SMEQ Joint International Meeting, October 5-10, 2014, Cancun, Mexico.

A. S. Gago, D. Garcia-Sanchez, S. A. Ansar, P. Gazdzicki, N. Wagner, J. Arnold, K. A. Friedrich, Improved Water Management with Thermally Sprayed Coatings on Stainless Steel Bipolar Plates of PEMFC, 228th ECS Meeting, October 11-15, 2015, Phoenix AZ, USA.

A. S. Gago, Li Wang, P. Lettenmeier, and K. A. Friedrich, Iridium nanoparticles supported on Ti_4O_7 as cost effective anode for proton exchange membrane (PEM) water electrolysis Electrolysis and Fuel Cell Discussions 2015 - Challenges Towards Zero Platinum for Oxygen Reduction, La Grande Motte, France, 13th-16th September 2015.

P. Lettenmeier, S. Hosseiny, L. Wang, A. S. Gago, K. A. Friedrich, Synthesis and Characterization of Highly Active Ir Nanoparticles for Oxygen Evolution Reaction in Acid Media, 66th ISE annual meeting, Taipei, Taiwan, , 4-9 October. 2015.

P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, A. S. Gago, K. A. Friedrich, Durable MEAs for PEM electrolyzer systems operating at high current densities, 66th ISE annual meeting, Taipei, Taiwan, 4-9 October. 2015.

A. S. Gago, P. Lettenmeier, L. Wang, K. A. Friedrich, Nanosized OER Catalysts with Superior Activity for Anodes of PEM Electrolysis Produced by a Cost-Effective Procedure, 18th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry Oxygen Electrocatalysis in Chemical Energy Conversion and Storage Technologies, 8 - 11 March 2016 ,Gwangju, South Korea

P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, A.S. Gago, and K. A. Friedrich, Durable Membrane Electrode Assemblies (MEA) for Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer Systems Operating at High Current Densities, 229th ECS Meeting, May 29-June 3, 2016

A. S. Gago, P. Lettenmeier, L. Wang, and K. A. Friedrich. Nanosized OER Catalysts with Superior Activity for Anodes of PEM Electrolysis Produced By A Cost Effective Procedure, 229th ECS Meeting, May 29-June 3, 2016

A. S. Gago, P. Lettenmeier, L. Wang, S. Kolb, F. Burggraf, and K. A. Friedrich, Novel Components for PEM Electrolysis: Status and Challenges. 229th ECS Meeting, May 29-June 3, 2016

Literatur

1. Lettenmeier, P. *et al.* Nanosized IrO_x-Ir Catalyst with Relevant Activity for Anodes of Proton Exchange Membrane Electrolysis Produced by a Cost-Effective Procedure. *Angew. Chemie* **128**, 752–756 (2016).
2. Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. & Stolten, D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 4901–4934 (2013).
3. Wang, L. *et al.* Nanostructured Ir-supported on Ti₄O₇ as cost effective anode for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4487 (2015).
4. Zweynert, M., Döring, H., Garche, J., Enghardt, K. & Wiesener, K. Anwendung von Magneli-Phasen des Titandioxids in der elektrochemischen Technoloaie. *Chemie Ing. Tech.* 827–841 (1998).
5. Bertuccioli, L. *et al.* Study on development of water electrolysis in the EU by E4tech Sàrl with Element Energy Ltd for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking. (2014).
6. Kim, H. G., Kwa, L. K., Han, W., Kwac, L. K. & Han, W. The Performance and Stability of a PEM Electrolyzer Using 3-D Mesh Hong. in *Int. Conf. Power Energy Syst. Lect. Notes Inf. Technol. Vol.13* **13**, 373–379 (2012).
7. Gago, A. S. *et al.* Low Cost Bipolar Plates for Large Scale PEM Electrolyzers. *ECS Trans.* **64**, 1039–1048 (2014).
8. Gago, A. S. *et al.* Protective coatings on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers. *J. Power Sources* **307**, 815–825 (2016).
9. Lettenmeier, P., Kolb, S., Burggraf, F., Gago, A. S. & Friedrich, K. A. Towards developing a backing layer for proton exchange membrane electrolyzers. *J. Power Sources* **311**, 153–158 (2016).
10. Lettenmeier, P. *et al.* Durable Membrane Electrode Assemblies for Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating at High Current Densities. *Electrochim. Acta* (2016). doi:10.1016/j.electacta.2016.04.164
11. Slavcheva, E., Borisov, G., Lefterova, E., Petkucheva, E. & Boshnakova, I. Ebonex supported iridium as anode catalyst for PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 11356–11361 (2015).
12. Minguzzi, A. *et al.* Observing the Oxidation State Turnover in Heterogeneous Iridium-Based Water Oxidation Catalysts. *Chem. Sci.* **5**, - (2014).
13. Cherevko, S. *et al.* Stability of nanostructured iridium oxide electrocatalysts during oxygen evolution reaction in acidic environment. *Electrochem. commun.* **48**, 81–85 (2014).
14. Sanchez Casalongue, H. G. *et al.* In Situ Observation of Surface Species on Iridium Oxide Nanoparticles during the Oxygen Evolution Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53**, 7169–72 (2014).
15. Bernicke, M. *et al.* Iridium Oxide Coatings with Templated Porosity as Highly Active Oxygen Evolution Catalysts: Structure-Activity Relationships. *ChemSusChem* **8**, 1908–15 (2015).
16. Liu, G., Xu, J., Wang, Y. & Wang, X. An oxygen evolution catalyst on an antimony doped tin oxide nanowire structured support for proton exchange membrane liquid water electrolysis. *J. Mater. Chem. A* **3**, 20791–20800 (2015).

17. Kokoh, K. B. *et al.* Efficient multi-metallic anode catalysts in a PEM water electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 1924–1931 (2014).
18. Li, G. *et al.* Triblock polymer mediated synthesis of Ir-Sn oxide electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *J. Power Sources* **249**, 175–184 (2014).
19. Siracusano, S., Van Dijk, N., Payne-Johnson, E., Baglio, V. & Aricò, A. S. Nanosized IrOx and IrRuOx electrocatalysts for the O₂ evolution reaction in PEM water electrolyzers. *Appl. Catal. B Environ.* **164**, 488–495 (2015).
20. Puthiyapura, V. K. *et al.* Investigation of supported IrO₂ as electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyser. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 1905–1913 (2014).
21. Bertuccioli, L. *et al.* Fuel cells and hydrogen Joint undertaking Development of Water Electrolysis in the European Union. (2014).
22. Friedrich, K. A. *Studie über die Planung einer Demonstrationsanlage zur Wasserstoff - Kraftstoffgewinnung durch Elektrolyse mit Zwischenspeicherung in Salzkavernen.* (2015).
23. Kadakia, K. S. *et al.* Nanostructured (Ir,Sn)O₂:F - Oxygen Evolution Reaction Anode Electro-Catalyst Powders for PEM Based Water Electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* **161**, F868–F875 (2014).
24. Audichon, T. *et al.* Electroactivity of RuO₂–IrO₂ mixed nanocatalysts toward the oxygen evolution reaction in a water electrolyzer supplied by a solar profile. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 16785–16796 (2014).
25. Nong, H. N. *et al.* IrOx core-shell nanocatalysts for cost- and energy-efficient electrochemical water splitting. *Chem. Sci.* **5**, 2955 (2014).
26. Kadakia, K. S. *et al.* Nanostructured F doped IrO₂ electro-catalyst powders for PEM based water electrolysis. *J. Power Sources* **269**, 855–865 (2014).
27. Corrales-Sánchez, T., Ampurdanés, J. & Urakawa, A. MoS₂-based materials as alternative cathode catalyst for PEM electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 20837–20843 (2014).
28. Oh, H.-S., Nong, H. N., Reier, T., Glich, M. & Strasser, P. Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers. *Chem. Sci.* **00**, 1–8 (2015).
29. Grigoriev, S. a., Dzhus, K. a., Bessarabov, D. G. & Millet, P. Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning. *Int. J. Hydrogen Energy* 1–7 (2014). doi:10.1016/j.ijhydene.2014.05.043
30. Dedigama, I. *et al.* In situ diagnostic techniques for characterisation of polymer electrolyte membrane water electrolyzers – Flow visualisation and electrochemical impedance spectroscopy. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 4468–4482 (2014).
31. Chandesris, M. *et al.* Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 1353–1366 (2015).
32. Wang, X. *et al.* The influence of Ferric ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis performance. *Electrochim. Acta* **158**, 253–257 (2015).

33. Langemann, M., Fritz, D. L., Müller, M. & Stolten, D. Validation and characterization of suitable materials for bipolar plates in PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* in press (2015). doi:10.1016/j.ijhydene.2015.04.155

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Abschlußbericht	
3. Titel Verbundvorhaben LastEISys Lastwechselresistente Membran-Elektrolyse-Einheiten (MEA) für PEM Elektrolysesysteme		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr.-Ing. Pitschak, Bernd	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2015	
	6. Veröffentlichungsdatum 04.08.2016	
	7. Form der Publikation Bericht	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Hydrogenics GmbH Am Wiesenbusch 2 D-45966 GLADBECK DLR Stuttgart Institut für Technische Thermodynamik Pfaffenwaldring 38-40 70569 Stuttgart	9. Ber. Nr. Durchführende Institution ES001-X	
	10. Förderkennzeichen 0325440B	
	11. Seitenzahl 36	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. Literaturangaben Siehe im Bericht	
	14. Tabellen 5	
	15. Abbildungen 20	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projekträger Jülich // (ESE2) Forschungszentrum Jülich GmbH D-52425 Jülich, 04.08.2016		
18. Kurzfassung In diesem Projekt wurden im Rahmen einer Partnerschaft aus Industrie und Wissenschaft neuartige Katalysatoren und Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für die Anwendung in PEM Elektrolyseursystemen entwickelt und unter realitätsnahen Bedingungen getestet. Es werden Forschungsarbeiten vorgestellt, die sich mit der Substitution und Optimierung von Titankomponenten in der PEM Elektrolyse durch Edelstahl beschäftigen. Dazu gehören Antikorrosionsschutzschichten auf Edelstahl-Bipolarplatten sowie makroporöse Schichten zur Optimierung der Interkonnektoren. Es wurde dazu eine Testumgebung als Elektrolysesystem realisiert, aufgebaut und für die experimentellen (Degradations-)Untersuchungen genutzt. Begleitet werden die Arbeiten durch Simulations- und Modellierungsansätze mit deren Hilfe ein genaueres Verständnis von Degradation auf Zellebene des Elektrolyseurs gewonnen werden soll.		
19. Schlagwörter PEM Elektrolyse; Bipolarplatten; Stromkollektoren; Gasdiffusionsschicht; GDL; Membran-Elektroden-Einheiten (MEA); Katalysator; Iridium; Korrosionsbeschichtung; Titan; Wasserstoff; Degradation		
20. Verlag Selbstverlegung	21. Preis 0,00 EUR	