

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Abschlussbericht

Geschäftsbereich Energietechnologien

ZE:  <b>Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.,</b> München	Förderkennzeichen:  03ET6063A
--	-------------------------------------

Vorhabensbezeichnung:

**AEL3D – Neuartige poröse 3D-Elektrodenmaterialien zur effizienteren  
alkalischen Wasserelektrolyse**

Teilvorhabensbezeichnung:

**Entwicklung und Charakterisierung von Elektrodenmaterialien**

Laufzeit des Vorhabens:

**01.09.2016 bis 30.06.2020**

Autoren:

**Thomas Rauscher, Dr. Christian Immanuel Bernäcker, Dr. Lars Röntzsch**

Für den Inhalt der Veröffentlichung haften die Autoren.

Dresden, den 14.12.2020

Dr.-Ing. Thomas Weißgärber

Komm. Leiter des Fraunhofer IFAM, Institutsteil Dresden

## Inhalt

1	Kurzzusammenfassung .....	3
1.1	Aufgabenstellung .....	4
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	5
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	6
1.4	Anknüpfung an den wissenschaftlich-technischen Stand .....	9
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	11
2	Eingehende Darstellung .....	11
2.1	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele.....	11
2.1.1	Stromführende Substratmaterialien.....	13
2.1.2	Beschichtungstechnologien .....	18
2.1.3	Elektrodenmaterialien für die Wasserstoffentwicklungsreaktion .....	28
2.1.4	Elektrodenmaterialien für die Sauerstoffentwicklungsreaktion.....	31
2.1.5	Probenherstellung für In-operando Neutronenmessungen.....	35
2.1.6	Probenherstellung für die Einzel-Zell-Messung und den Druckelektrolyseur im Technikumsmaßstab .....	38
2.1.7	Technisch-ökonomische Bewertung.....	41
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	42
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	42
2.4	Verwertung des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.. .....	43
2.5	Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen .....	44
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses .....	48
3	Quellenangaben .....	50

## 1 Kurzzusammenfassung

Im F&E-Verbundprojekt AEL3D – Neuartige poröse 3D-Elektrodenmaterialien zur effizienteren alkalischen Wasserelektrolyse – wurden im Zeitraum von 2016 bis 2020 zahlreiche wissenschaftlich-technische sowie andere wesentliche Ergebnisse und Erkenntnisse erzielt. Kernaufgabe innerhalb von AEL3D war die Entwicklung und Herstellung von porösen 3D-Elektrodenmaterialien zur Steigerung der Effizienz und der Leistungsdichte (Raum-Zeit-Ausbeute) alkalischer Elektrolyseure im Zusammenhang mit einem gezieltes Gasblasenmanagement durch neuartige poröse dreidimensionale Materialien.

Dieses Ziel sollte durch innovative poröse 3D-Elektroden mit einer Porenhierarchie, bestehend aus einer makroporösen Struktur als großflächige, stromführende Vorelektrode und einer aktiven kleiner-poröse Schicht mit einer meso- oder gar mikroporösen Porengröße, erreicht werden.

Im Vergleich zu herkömmlichen 2D-Elektrodenmaterialien stellen die porösen 3D-Elektrodenmaterialien eine neue Klasse an Elektroden dar, da neben den elektrokatalytischen und strömungstechnischen Eigenschaften der Materialien innovative Zellarchitekturen realisiert werden können.

Die Arbeitsziele umfassten im Einzelnen:

- die Einbringung elektrochemisch aktiver Katalysatormaterialien in ein poröses dreidimensionales metallisches Gerüst (Schaummatte oder Vlies) auf Eisen oder Nickelbasis und deren elektrochemischen und strukturellen Charakterisierung
- erstmalige Untersuchungen einer Zweiphasenströmung (Gasblasen-Elektrolyt-Gemisch) durch eine solche rigide poröse 3D-Struktur mittels CFD-Simulationen und In-operando-Experimenten (Videosonde, Radiographie, Tomographie) sowie daraus abgeleitete Auslegungsvorschriften zum Zelldesign
- die Testung der neuartigen Elektrodenmaterialien und -strukturen in einem alkalischen Testelektrolyseur unter realen Betriebsbedingungen (Elektrodenfläche ca. 0,56 m<sup>2</sup>) sowie
- die technisch-ökonomische Bewertung des neuen Elektrodenmaterials hinsichtlich seiner Tauglichkeit für den großtechnischen Einsatz.

Um das ambitionierte Projektziel zu erreichen, brachten die vier Projektpartner ihre technisch-wissenschaftlichen sowie verfahrenstechnischen Erfahrungen und Expertisen ein. Für die Bewertung der im Projekt hergestellten neuartigen porösen 3D-Elektrodenmaterialien wurden neue In-operando-Neutronenuntersuchungen von der TU Berlin, dem ZSW

und in enger Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IFAM entwickelt und erprobt. Gestützt durch Simulationen wurde der strömungstechnische Transport von Gasblasen analysiert. Dabei wurden zahlreiche wissenschaftliche und verfahrenstechnische Probleme erfolgreich gelöst. Zur Validierung der Laborergebnisse sind Einzel-Zell-Messungen und Versuche im Technikumsmaßstab unter realen Betriebsbedingungen an der BTU Cottbus in Bearbeitung, die aufgrund von unvorhersehbaren technischen Verzögerungen zum Zeitpunkt der Berichtslegung des Teilvorhabenberichts „Entwicklung und Charakterisierung von Elektrodenmaterialien“ des Fraunhofer IFAM noch in Bearbeitung sind.

Das Fraunhofer IFAM hat erfolgreich verschiedene poröse 3D-Elektrodenmaterialien hergestellt und eingehend analysiert. Für die Findung geeigneter poröser 3D-Elektrodenmaterialien wurden verschiedene poröse stromführende katalysatortragende Elektroden-templates, wie Schäume, Faserstrukturen, Netze und poröse Metallfolien genutzt. Insbesondere die Schäume und Faserstrukturen wurden als geeignete poröse Template evaluiert. Eine große Anzahl an strukturellen und elektrochemischen Analysemethoden wurden genutzt, um eine Bewertung der porösen Elektrodenmaterialien vorzunehmen. Darüber hinaus wurden verschiedene aktive Katalysatorschichten auf ausgewählte poröse Substratmaterialien aufgebracht. Hierzu wurden diverse pulvermetallurgische Beschichtungsverfahren und Fertigungsschritte sowie galvanische Verfahren genutzt. Durch eine gezielte Anpassung der Fertigungsschritte, der Legierungszusammensetzung sowie die Morphologie der elektrokatalytisch aktiven Schicht konnte die Aktivität gesteigert werden. Es wurden hervorragende Überspannungswerte von ca. -70 mV für die Kathode – Raney-Nickel-Schicht auf einer porösen Schaumstruktur - und ca. 250 mV für die Anode – Nickel-Mangan-Schicht auf einer porösen Schaumstruktur/Faserstrukturen - bei einer Strombelastung von  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  erreicht.

Die sehr guten Ergebnisse dieses Teilprojektes von AEL3D zeigen, dass poröse 3D-Elektrodenmaterialien zu industriell genutzten Elektroden für die alkalische Elektrolyse weiterentwickelt werden können, die auch in neuen Anwendungsfeldern, wie die Meerwasserelektrolyse oder der alkalischen Membranelektrolyse, zum Einsatz kommen können.

## **1.1 Aufgabenstellung**

Im Hinblick auf den weltweiten Klimawandel, auf geopolitische Abhängigkeiten bezüglich fossiler Energieträger, auf den gesetzlich verankerten Atomausstieg sowie auf die globale Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Industrie wird Wasserstoff als sauberer, sicherer und vielseitiger Energieträger der Zukunft angesehen. Wasserstoff wird einen maßgeblichen Anteil am Gelingen der Energiewende in Deutschland haben, da er als chemischer Energieträger nachweislich geeignet ist, große, volkswirtschaftlich relevante Energiemengen,

besonders aber regenerativ erzeugte Elektroenergie zu speichern [BEF13, MKS13, Peh09, DENA]. Die Erzeugung von Wasserstoff aus regenerativen Energiequellen (sogenannter „Grüner Wasserstoff“) ist großtechnisch derzeit vorzugsweise über die alkalische Wasserelektrolyse darstellbar. Diese besitzt somit ein enormes Potenzial für Wertschöpfung in den kommenden Jahren und Jahrzehnten (mehrere 100 Millionen Euro Jahresumsatz), so dass sich Deutschland regelrecht zu einem Leitmarkt entwickeln kann [MKS13]. Erste Power-to-Gas-Demonstrationsanlagen der großtechnischen Erzeugung von Wasserstoff über Elektrolyse, beispielsweise in den Hybrid-Kraftwerken Uckermark und Falkenhagen, direkt vor Ort an Wasserstofftankstellen oder zur Versorgung von Methanisierungsanlagen, wie beispielsweise in der Audi-Demonstrationsanlage in Werlte, belegen dies. Um einen Vorsprung bzw. Wettbewerbsvorteil der deutschen Industrie im Bereich des Elektrolyseuranlagenbaus zu gewinnen, sind Weiterentwicklungen der traditionellen Elektrodenmaterialien hinsichtlich Effizienzsteigerung, Langzeitstabilität, Zuverlässigkeit, und vor allem Material- und Fertigungskosten u.a.m. unausweichlich. Alkalische Hochleistungselektrolyseure mit herkömmlichen Elektrodenmaterialien (Dünnschichten aus nickel- oder edelmetallhaltigen Substanzen) operieren heutzutage bei Stromdichten im Bereich von 2 bis 4 kA/m<sup>2</sup>. Das mittelfristige Entwicklungsziel liegt um Faktor 2 bis 4 höher, d.h. zwischen 6 und 12 kA/m<sup>2</sup> bei möglichst geringer Elektrodenüberspannung und unter Beibehaltung anderer wichtiger ökonomisch-technischer Parameter [Smo11]. Diese Vorgaben können nur mit neuartigen Elektrodenmaterialien – verbunden mit alternativen und preiswerten Fertigungsprozessen – sowie innovativen Zellarchitekturen erreicht werden. Im hier bearbeiteten F/E-Verbundvorhaben sollten neuartige poröse dreidimensionale Elektrodenmaterialien entwickelt, anwendungsbezogen charakterisiert und auf ihre Eignung als hocheffiziente und hochleistungsfähige Elektrodenwerkstoffe für die alkalische Elektrolyse praxisnah untersucht werden. Dabei sollte neben der Erforschung der elektrokatalytischen und strömungstechnischen Eigenschaften dieser Werkstoffklasse auch die Entwicklung innovativer, durchströmbarer Elektrodenformen und Zellarchitekturen mit dem Ziel einbezogen werden, einerseits die effektiven Stromdichten unter Berücksichtigung niedriger Überspannungen deutlich zu erhöhen und andererseits durch gezielte Gasabfuhr durch die poröse Elektrodenstruktur hindurch die störenden Einflüsse der entstehenden Gase zu reduzieren, die üblicherweise im Zwischenraum zwischen traditioneller Flachelektrode und Membran bzw. Diaphragma auftreten.

## **1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Die Abteilung Wasserstofftechnologie des Fraunhofer IFAM widmet sich seit vielen Jahren im Rahmen zahlreicher F/E-Projekte den innovativen Themengebieten H<sub>2</sub>-Erzeugung und





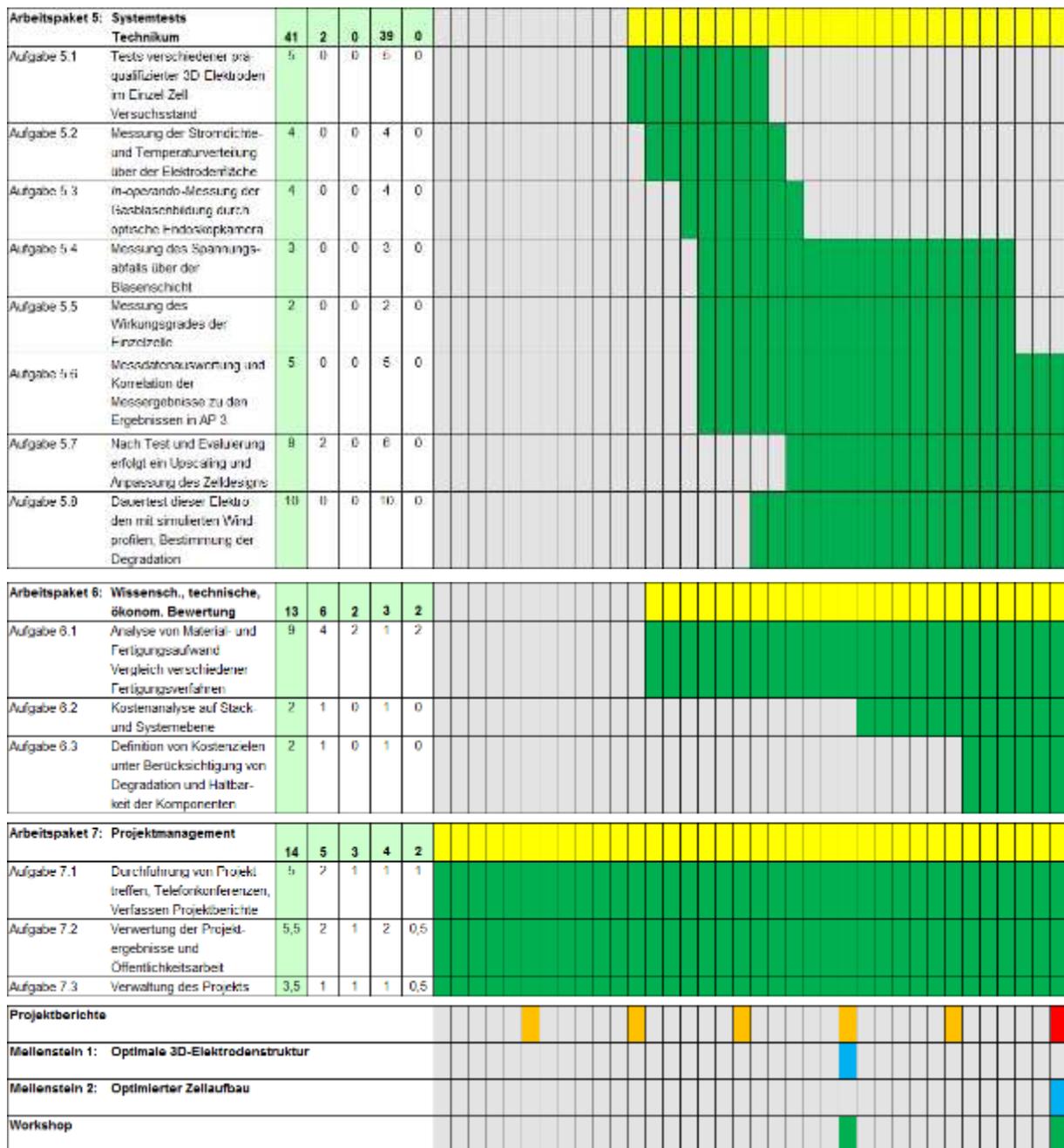


Abbildung 1: Balkenplan mit Meilensteinen und Gesamtaufwendung des Projektes (Personal).

Im Projektverlauf ist es zu unvorhersehbaren technischen Verzögerungen des Arbeitsplanes gekommen. Anders als ursprünglich angenommen konnten wichtige Komponenten für die Überarbeitung des Einzel-Zell-Teststands an der BTU Cottbus für die Evaluierung der porösen Elektroden nur verzögert geliefert werden. Dies führte zu einer Verzögerung im AP4 und zu einer Laufzeitverlängerung des Kooperationspartners. Das Fraunhofer IFAM hat mehrere poröse Elektroden (unbeschichtet, beschichtet) hergestellt, die einge-

hend in dem Einzel-Zell-Teststand bei der BTU im Rahmen der Verlängerung evaluiert werden können. Es kam aufgrund der Corona-Situation zu einer Verschiebung von Messzeiten für die In-operando-Neutronenmessung, die zu einer Verlängerung der Partner (ZSW, TUB) führte. Ausgewählte Proben wurden den Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt, so dass weitere Messungen gekoppelt mit einer detaillierten Auswertung der Messergebnisse im Rahmen der Verlängerung der Teilvorhaben der Kooperationspartner möglich sind.

#### 1.4 Anknüpfung an den wissenschaftlich-technischen Stand

Ein alkalischer Elektrolyseur besteht neben den peripheren Anlagen (Gastrocknung, Kompressoren, Pumpen, Gleichrichter etc.) hauptsächlich aus einem Stapel mehrerer Elektrolysezellen, in denen an den beiden Elektroden mittels elektrischen Stroms Wasser in  $H_2$  (Kathode) und  $O_2$  (Anode) gespalten wird. Dabei wird der Kathoden- vom Anodenraum durch eine gasundurchlässige, ionenleitfähige Membran bzw. ein Diaphragma getrennt. Als Elektrolyt kommt dem allgemeinen Stand der Technik gemäß eine wässrige, üblicherweise 30%ige KOH-Lösung bei typischen Prozesstemperaturen zwischen  $70^\circ C$  und  $80^\circ C$  zum Einsatz. Die Güte der Elektroden richtet sich nach zwei Hauptfaktoren: 1. Überspannung und 2. Langlebigkeit des Elektrodenmaterials und der Elektrodenstruktur. Die Überspannung  $\eta$  ist definiert als die Differenz zwischen dem reversiblen Potential (thermodynamisches Ideal) für die entsprechende Wasserspaltungsreaktion  $U_{rev}$  und der tatsächlich notwendigen Spannung  $U_{real}$ , die für die Produktion von  $H_2$  bzw.  $O_2$  angelegt werden muss:  $\eta = |U_{rev} - U_{real}|$ . Die branchenbekannten Zellspannungsbestwerte in alkalischen Elektrolyseuren belaufen sich auf 1,75 bis 2,0 V, was einem spezifischen Energieverbrauch von etwa 4 kWh pro erzeugtem Normkubikmeter  $H_2$  entspricht (Elektrolyse-Wirkungsgrad von 75% bezogen auf den Heizwert von  $H_2$ ). Generell steigt aber die Elektrodenüberspannung mit zunehmender Stromdichte an, so dass auf technischem Maßstab typischerweise mit Stromdichten von lediglich  $3 \text{ kA/m}^2$  gearbeitet wird.

Für die Kathoden, an denen es zur  $H_2$ -Bildung kommt (HER - *hydrogen evolution reaction*), ist naturgemäß Platin das geeignetste Material [Wie99], da es eine sehr geringe Überspannung aufweist. Allerdings ist es - wie auch andere Edelmetalle - aufgrund des hohen Materialpreises nicht marktfähig. Deshalb wurden verschiedene preiswertere Materialien, die ebenfalls eine hohe HER-Aktivität (geringe Überspannung) aufweisen, entwickelt. Hier zeigen vor allem Nickel- und Eisenlegierungen die besten Eigenschaften [Bro05, Crn04, Huo89, Jak00, Kre86, Krs08, Sch12, Sch95, Vra90b, Wan11]. Die heute technisch am weitesten verbreiteten Elektrodenmaterialien sind Schichten aus Raney-Nickel bzw. Nickel-

Molybdän, die auf metallischen Trägerblechen über Galvanik- bzw. Plasmaprozesse aufgebracht werden. Im Vergleich zu glatten Oberflächen weisen Raney-artige Schichten eine für die Reaktion deutlich höhere effektive Oberfläche sowie eine erhöhte Strukturdefektdichte auf. Deshalb kann bei gleicher effektiver Stromdichte eine vergleichsweise niedrige HER-Überspannung erzielt werden.

Auf Seiten der Anode, wo die O<sub>2</sub>-Entwicklungsreaktion (OER - oxygen evolution reaction) abläuft, sind hauptsächlich nickelhaltige Verbindungen entwickelt worden, die in alkalischen Elektrolyseuren Verwendung finden [Ple11, Vra90a, Zen10]. Die dominierende Rolle spielen hierbei Ni-Co-Verbindungen [Cas04, Hu97, Kes94], deren Aktivität durch gezieltes Dotieren mit anderen Übergangsmetallen weiter gesteigert werden kann [Ros13].

Neben den elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften des Elektrodenmaterials ist es auch von entscheidender Bedeutung, wie die Elektrode in die einzelne Zelle integriert ist. Beiden Reaktionsräume für HER und OER werden durch ein Diaphragma (bzw. Membran) getrennt, damit es zu keiner Kreuzkontamination der Gase kommt. Es sind zahlreiche Zellarchitekturen bekannt, die unterschiedliche Anordnungen und Abstände der einzelnen Komponenten aufweisen. Beispielsweise finden sogenannte *Zero-gap*-Anordnungen Verwendung [Ple11], bei denen die Elektroden direkt auf das Diaphragma gedrückt werden, um die Spannungsabfälle innerhalb der Elektrolysezelle durch die Verringerung des Ohmschen Widerstands der Elektrolytlösung zu reduzieren. Beim klassischen Design hingegen wird zwischen den Elektroden und dem Diaphragma (bzw. Membran) ein Abstand von wenigen Millimetern gelassen [Zen10]. Die Vorteile dieser Architektur liegen in der einfachen und robusten Bauweise, in der Realisierung von sehr hohen aktiven Elektrodenoberflächen und im Gegensatz zum *Zero-gap*-Design im besseren Abfluss der Gasblasen. Letzteres Kriterium ist jedoch in allen bisherigen Bauweisen stets problematisch, denn die entstehenden Gasblasen sorgen für eine wesentlich erhöhte Zellspannung, da sie einerseits die aktive Elektrodenoberfläche zeitweise blockieren und andererseits den Ohmschen Widerstand der Elektrolytlösung erhöhen. Deshalb bestehen die Elektroden in konventionellen Elektrolysezellen üblicherweise aus perforierten Blechen mit einer möglichst rauen Oberfläche, die als „Vorelektroden“ nah am Diaphragma positioniert sind. Durch die Perforation der Vorelektroden können die auf der dem Diaphragma zugewandten Seite entstehenden Gasblasen in den Raum zwischen Vorelektrode und Endplatte abgeführt werden. Stark nachteilig ist hierbei allerdings, dass durch die Perforation ein wesentlicher Flächenanteil nicht genutzt werden kann (bis zu 30% der Vorelektrodenfläche), was wiederum die Raum-Zeit-Ausbeute der gesamten Elektrolysezelle limitiert.

Die Forschung zur alkalischen Elektrolyse hat gerade in den letzten Jahren einen deutlichen Aufschwung erlebt [Pai16, Mar12, Ple11]. Dabei stehen neben der klassischen alkalischen Elektrolyse auch zunehmend neue Konzepte mit anionenleitfähigen Membranen [Pav14, Pai16] sowie der Mitteltemperaturelektrolyse mit keramischen Membranen

[Cha17] im Fokus. Allerdings sind diese neuartigen Elektrolysekonzepte noch im Stadium der Grundlagenforschung und mit einem Technologiereifegrad 4 noch weit von der praktischen Anwendung entfernt. Sowohl für die Weiterentwicklung der anwendungsnahen Elektrolysetechnik als auch für die neueren Konzepte stellt die hier verfolgte Verbesserung und Entwicklung neuer Elektroden für die AEL nach wie vor das größte Potenzial dar. Dieser Sachverhalt drückt sich u.a. auch durch das große Interesse der Unternehmen des Industriebeirates am Projekt AEL3D aus.

## **1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Das Projektkonsortium bestand aus namhaften anwendungsorientierten Forschungseinrichtungen auf dem Gebiet der Wasserstoff- und Energietechnologie (IFAM, BTU Cottbus, ZSW) und der TU Berlin eine der führenden Arbeitsgruppen auf dem Gebiet der bildgebenden Verfahren. Die BTU Cottbus hat mit dem Wasserstoff-Forschungszentrum die Basis für die systematische Erforschung der alkalischen Elektrolysetechnologie geschaffen. Das ZSW mit dem Geschäftsbereich „Elektrochemische Energietechnologien“ hat ein vertieftes Verständnis für Stofftransportprozesse in Diffusions- und Strömungsstrukturen seit mehreren Jahren aufgebaut. Hierzu gehören auch Ansätze zur Beschreibung des Wassermanagements in porösen Elektroden mittels Monte-Carlo-Methoden und deren experimentelle Validierung mittels bildgebender Verfahren. Die Abteilung Wasserstofftechnologie des Fraunhofer IFAM beschäftigt sich im Bereich der H<sub>2</sub>-Erzeugung mit der Entwicklung und Charakterisierung von neuen kostengünstigen Katalysator-Nanomaterialien für die alkalische Elektrolyse und den damit verbundenen Herstellungsprozessen.

## **2 Eingehende Darstellung**

### **2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele**

Die Arbeitsziele des Teilvorhabens wurden, wie oben beschrieben, definiert als:

- die Entwicklung und Charakterisierung von porösen 3D-Materialien, als stromführende, poröse Elektrode und die Entwicklung elektrokatalytisch aktiver Legierungssysteme
- Entwicklung von Fertigungsschritten für die Herstellung neuartiger poröser Elektroden für den Einsatz unter realen Betriebsbedingungen (ca. 0,56 m<sup>2</sup>/Elektrode)
- die technisch-ökonomische Bewertung des neuen Elektrodenmaterials hinsichtlich seiner Tauglichkeit für den großtechnischen Einsatz.

Die Herstellung poröser, stromführender 3D-Substratmaterialien mit einem elektrokatalytisch aktiven Legierungssystem und die damit einhergehende Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung war Hauptaufgabe des IFAM. Die Erkenntnisse sind sehr weitreichend und wurden auf vielen Konferenzbeiträgen der Öffentlichkeit präsentiert (siehe Kapitel 2.6). Darüber hinaus bestand die Aufgabe in der Erarbeitung von Fertigungstechnologien zur Herstellung poröser 3D-Elektroden, um ein Up-Scaling vielversprechender aktiver Elektroden für Messungen in einem Einzel-Zell-Druckmessstand und eines Druckelektrolyseurs im Technikumsmaßstab zu realisieren. Für die Messung ist der Kooperationspartner, die BTU Cottbus verantwortlich, sodass die Ergebnisse nach Beendigung des Teilvorhabens im Abschlussbericht der BTU Cottbus dargestellt werden.

Nachfolgend werden die wesentlichen Erkenntnisse dargelegt und insbesondere auf die porösen 3D-Elektroden eingegangen, die eine hohe Aktivität gegenüber der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklungsreaktionen haben.

Die Proben wurden den Kooperationspartnern für die In-operando-Neutronenmessungen (ZSW, TU Berlin) und den Einzel-Zell-Druckmessungen (BTU Cottbus) zur Verfügung gestellt.

Im Rahmen von AP1 wurde ein Anforderungskatalog für die herzustellenen und zu erprobenden porösen 3D-Elektroden unter Berücksichtigung von Stromzuführung, Elektrolytdurchströmung und Betriebsbedingungen erarbeitet. Als wichtige Eigenschaften wurden beispielsweise die maximal erlaubte Degradationsrate (Zellspannungsänderung maximal 10  $\mu\text{V}$  pro Stunde), die Effizienz der elektrochemischen Wasserspaltung (maximale Überspannung der Wasserstoffentwicklungsreaktion von 250 mV bei einer Stromdichte vom 0,3  $\text{Acm}^{-2}$ ) und der Kostenrahmen für die Elektrodenherstellung (max. 300 EUR pro  $\text{m}^2$  Fläche der Vorelektrode) definiert.

Die elektrokatalytisch aktiven Legierungssysteme wurden unter dem Aspekt geringer Degradation bei gleichzeitig hoher Effizienz und technischer Realisierbarkeit ausgewählt. Es wurden vorrangig Raney-Nickel, Ni-Mn-Verbindungen sowie Ni-Fe-Verbindungen untersucht und geeignete Fertigungsschritte erprobt, die eine großtechnische Umsetzung ermöglichen.

Elektrodenmaterialien mit einer Porenhierarchie aus einer makroporösen Struktur als stromführende Vorelektrode und einer aktiven kleiner-porösen Schicht, die im meso- oder gar mikroporösen Bereich rangiert, werden für den betrachteten Entwicklungsschritt als geeignet angesehen. Als 3-dimensionale Elektrodenstrukturen wurden metallische Schäume, Faser-Strukturen, Netze und Gewebe aus Nickel untersucht, die eine hohe Verfügbarkeit sowie eine gute Korrosionsbeständigkeit unter 30% KOH-Lösung bei erhöhten Temperaturen haben. Darüber hinaus wurden neuartige poröse Metallfolien sowie additiv gefertigte Strukturen hergestellt und analysiert (siehe Abbildung 2).

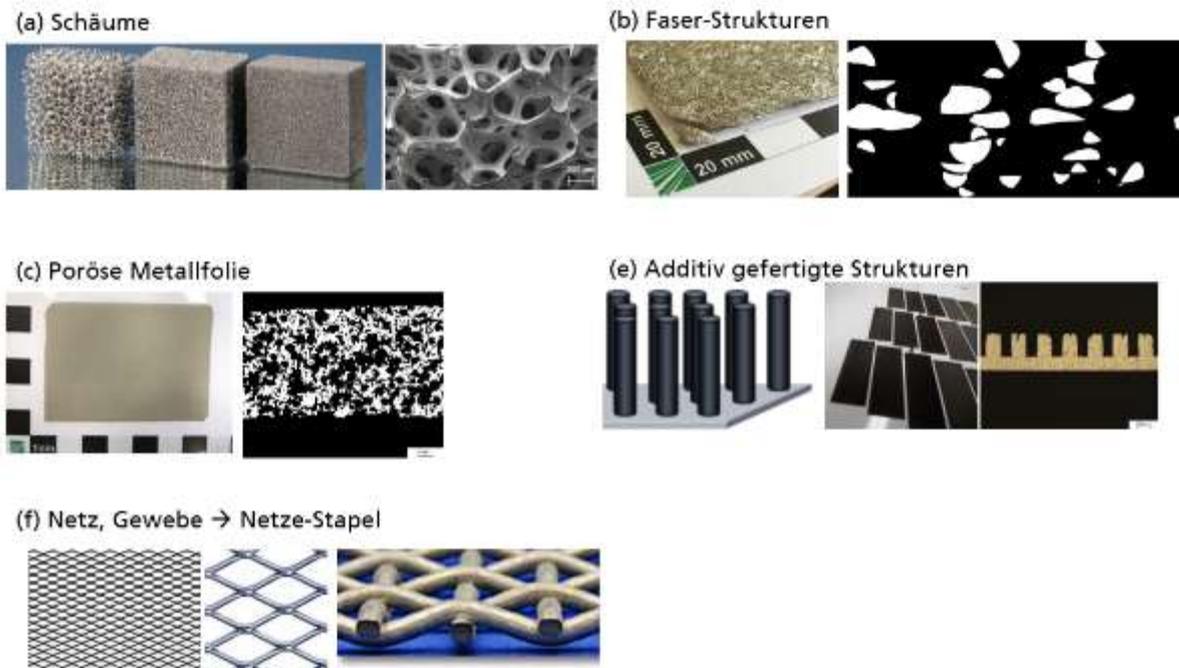


Abbildung 2: Beispiele der makroporösen metallischen Substratmaterialien für stromführende Vorelektroden: (a) metallische Schäume, (b) metallische Faserstrukturen, (c) poröse Metallfolie und (d) metallische Netze und Gewebe, die auch dreidimensional als Schichtstapel (optional sogar mit einem Gradienten der Porosität) eingesetzt werden können.

### 2.1.1 Stromführende Substratmaterialien

Auf ausgewählte, poröse 3D-Substrate aus Ni wird nachfolgend eingegangen:

#### Metallische Schäume

Die Strukturparameter metallischer Schaumstrukturen aus Nickel, großflächig mittels eines Templatschaumes hergestellt, können wie folgt angegeben werden:

- Porengröße: 450-1200  $\mu\text{m}$
- Porosität: größer 90%
- Spezifische Oberfläche: 5-13  $\text{m}^2$  pro Liter
- Dicke: ungefähr das 3-fache der Porengröße

Es wurden poröse Schaumstrukturen mit variierender Porengröße (Porengröße zwischen 0,45 und 1,2 mm) hergestellt. Eine Übersichtsaufnahme eines unbeschichteten und eines beschichteten Schaumes ist beispielhaft in Abbildung 3 dargestellt.

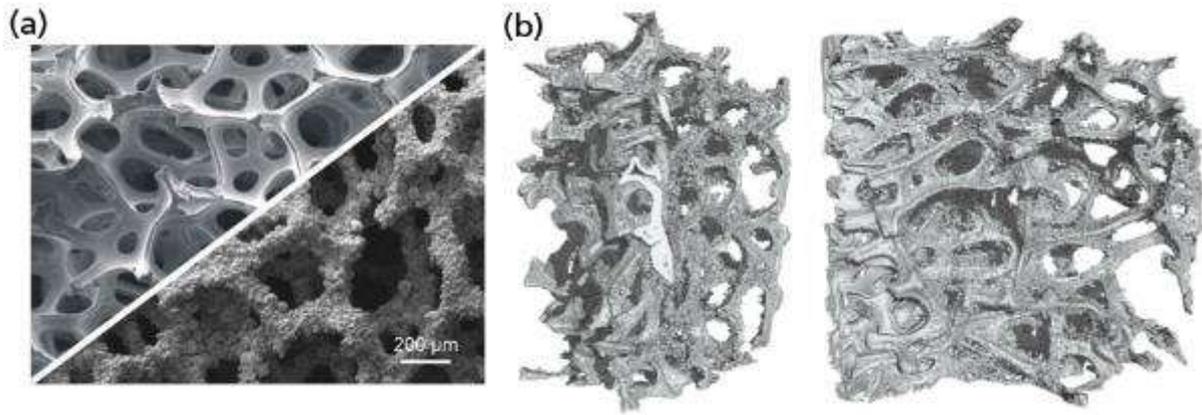


Abbildung 3: (a) Mikroskopische Übersichtsaufnahme pulvermetallurgisch beschichteter Nickelschäume (oben links: vor der Beschichtung; unten rechts: nach der Beschichtung) mit elektrokatalytisch aktiven Legierungspulvern; (b) Synchrotron-Tomographieaufnahmen eines pulvermetallurgisch beschichteten Nickelschaumes.

### Metallische Faserstrukturen

Metallische Faserstrukturen wurden über eine einfache sintermetallurgische Herstellungsrouten großflächig erzeugt. Diese beinhaltet die Fasererzeugung (Schmelzextraktion), die Schüttung loser Fasern auf eine Unterlage und die anschließende Versinterung zu einer mechanisch belastbaren und stromleitenden makroporösen Faserstruktur.

Faserstrukturen bieten die Möglichkeit, große Oberflächen zur Verfügung zu stellen, die durch eine Beschichtung mit einem aktiven Katalysator weiter erhöht werden können. Es wurde eine Zielporosität von ca. 80 % gewählt, um u.a. einen guten Abtransport von Gasblasen zu ermöglichen. Durch Anpassung der Sinterparameter konnte eine stoffschlüssige Verbindung erreicht werden. Es wurden drei verschiedene Faserhöhen erzeugt: 1. Faserhöhe: 2,08 – 2,11 mm; 2. Faserhöhe: 2,97 – 3,18 mm; 3. Faserhöhe: ~ 3,88 mm (s. Abbildung 4).

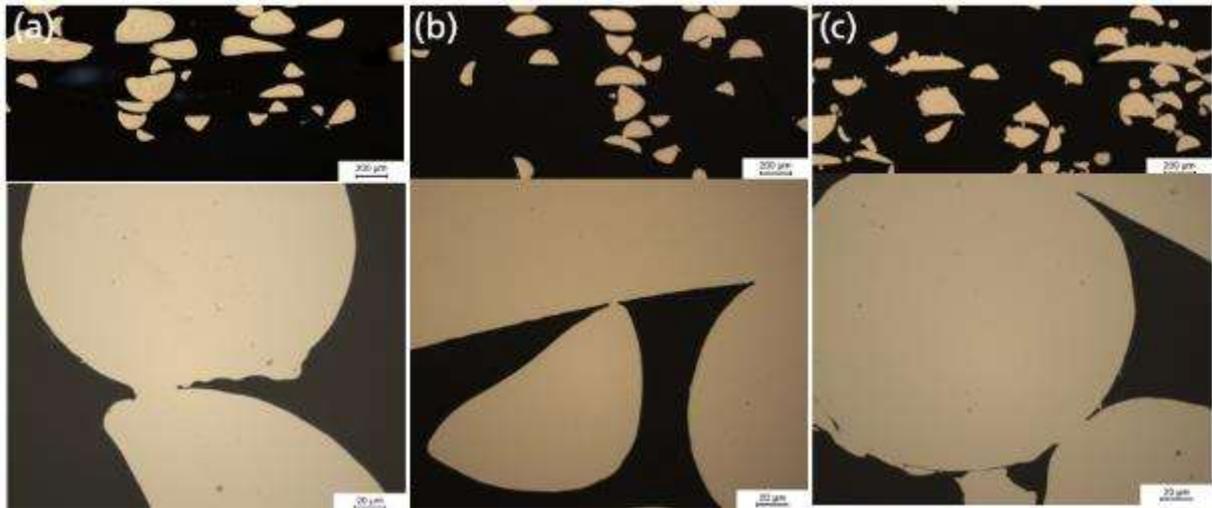


Abbildung 4: Mikroskopische Querschliffaufnahmen ausgewählter Faserstrukturen mit unterschiedlicher Faserstrukturhöhe. (a) 2,08 – 2,11 mm; (b) 2,97 – 3,18 mm; (c) ~3,88 mm.

### Metallische Folien

Poröse Metallfolien aus Nickel wurden durch einen Foliengießprozess mit einer Metallpulver-Platzhalter-Suspension hergestellt. Ein Wärmebehandlungsschritt (Entbindung und Sinterung) führt zu einer mechanisch belastbaren, porösen Metallfolie. Der Platzhalter fungiert als Porenbildner, der während der Wärmebehandlung entfernt wird. Durch Größe und Volumengehalt des Platzhalterwerkstoffes kann die Porenstruktur der porösen Metallfolie angepasst werden. In Abbildung 5 sind Querschliffaufnahmen von porösen Metallfolien mit einem Platzhalteranteil von 60 Vol.-% und variierender Platzhaltergröße von 50 µm und 30 µm abgebildet.

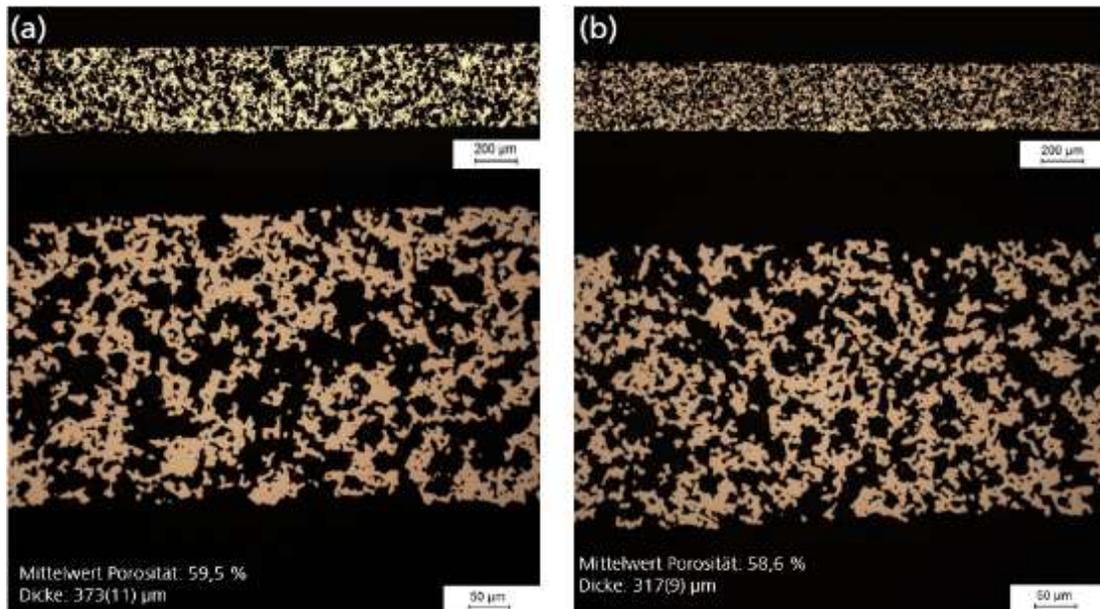


Abbildung 5: Mikroskopische Querschliffaufnahmen poröser Metallfolien, hergestellt mit einem Platzhalter, der während der Wärmebehandlung herausgelöst wurde und somit als Porenbildner fungiert. Anpassung der Größe des Platzhalters: (a) 50  $\mu\text{m}$  und (b) 30  $\mu\text{m}$ .

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass unterschiedliche poröse 3D-Substratmaterialien aus Ni hergestellt wurden, die eine Porosität von 60 – 90 % besitzen. Dabei zeichnen sich die Schäume und die porösen Metallfolien durch eine räumlich isotrope Porosität aus, wohingegen Faserstrukturen eine räumlich anisotrope Porosität haben. Neben der mikroskopischen Analyse wurden die stromführenden, makroporösen dreidimensionalen metallischen Ni-Substrate elektrochemisch analysiert. Als wesentlicher Parameter für aktive Elektroden wird die elektrolytzugängliche Elektrodenoberfläche angesehen, die anhand der Doppelschichtkapazität ermittelt werden kann. In Abbildung 6 sind die ermittelten Kapazitäten pro geometrischer Fläche und die berechneten Oberflächen pro Volumen für unterschiedliche poröse 3D-Materialien in Abhängigkeit der Dicke dargestellt. Die Kapazität liegt zwischen 1,3  $\text{mFcm}^{-2}$  und 3,9  $\text{mFcm}^{-2}$ . Die ermittelten Werte für die Oberfläche pro Volumeneinheit liegen im Bereich von 4  $\text{mm}^2\text{mm}^{-3}$  bis 300  $\text{mm}^2\text{mm}^{-3}$ . Schäume und Faserstrukturen haben eine vergleichbare elektrolytzugängliche Oberfläche. Die Oberfläche der porösen Metallfolien ist leicht erhöht, was mit der veränderten Porengröße sowie der Porenstruktur begründet wird.

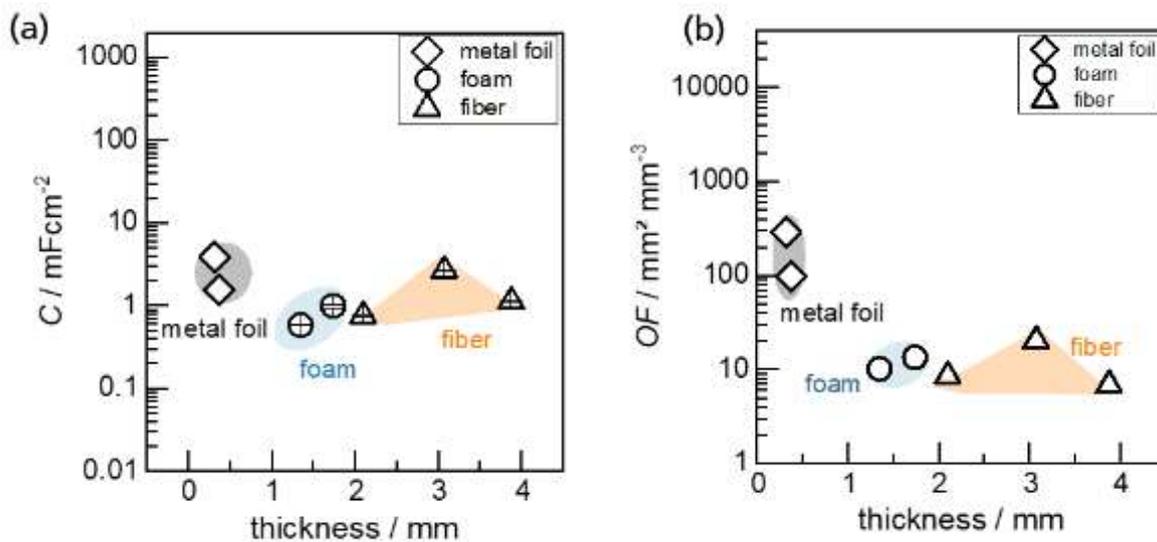


Abbildung 6: Elektrochemische Bestimmung der Elektrodenoberfläche anhand der (a) Doppelschichtkapazität und (b) Umrechnung auf eine volumenbezogene Flächeneinheit.

Die Evaluierung der stromführenden, makroporösen dreidimensionalen metallischen Ni-Substrate gegenüber der Wasserstoffentwicklungsreaktion ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Überspannung bei einer Stromdichte von  $-0,3 \text{ Acm}^{-2}$  liegt im Bereich von 330 mV und 400 mV. Die hier untersuchten porösen metallischen Schäume haben eine vergleichbare Überspannung. Die Faserstrukturen haben eine etwa geringe Überspannung. Die Überspannungsunterschiede zwischen den einzelnen Faserstrukturen sind auf die unterschiedliche Faserstrukturhöhe und die elektrolytzugängliche Oberfläche zurückzuführen. Die ermittelten Oberflächen korrelieren mit der Aktivität bzgl. der Wasserstoffentwicklungsreaktion; unter der Annahme, dass durch die Herstellung der Faserstrukturen die intrinsische Aktivität von Nickel nicht beeinflusst wird. Die Faserstruktur mit der größten Oberfläche besitzt erwartungsgemäß die geringste Überspannung. Es wird ein Wert von 331 mV bei  $-0,3 \text{ Acm}^{-2}$  erreicht. Die porösen Metallfolien haben Überspannungswerte von 374 mV bis 335 mV bei  $-0,3 \text{ Acm}^{-2}$ . Auch hier korreliert die Überspannung mit der elektrolytzugänglichen Oberfläche.

Die Stromdichte-Potential-Kurven in Abbildung 7b verdeutlichen, dass alle poröse Elektroden ein vergleichbares Polarisationsverhalten aufweisen. Die porösen 3D-Schäume haben eine Tafel-Neigung von  $-133 \text{ mVdec}^{-1}$  bzw.  $-145 \text{ mVdec}^{-1}$ . Eine marginal geringere Tafel-Neigung von  $102 \text{ mVdec}^{-1}$  bis  $120 \text{ mVdec}^{-1}$  weisen die porösen Metallfolien auf. Die Faserstrukturen haben einen Wert von  $160 \text{ mVdec}^{-1}$  bis  $170 \text{ mVdec}^{-1}$ . Eine mögliche Erklärung für die erhöhte Tafel-Neigung ist der blockierende Effekt von Gasblasen. Die Tafel-Neigung von ca.  $160 \text{ mVdec}^{-1}$  hat die Faserstruktur mit der geringsten Schütthöhe, was

mit einem besseren Abtransport von Gasblasen interpretiert werden kann. Es ist anzunehmen, dass die Porenräume durch Aufbringen einer elektrokatalytischen Beschichtung weiter reduziert werden. Dies kann sich u.U. negativ auf den Abtransport von Gasblasen auswirken. Grundsätzlich wird jedoch davon ausgegangen, dass der Ladungsdurchtritt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen werden kann.

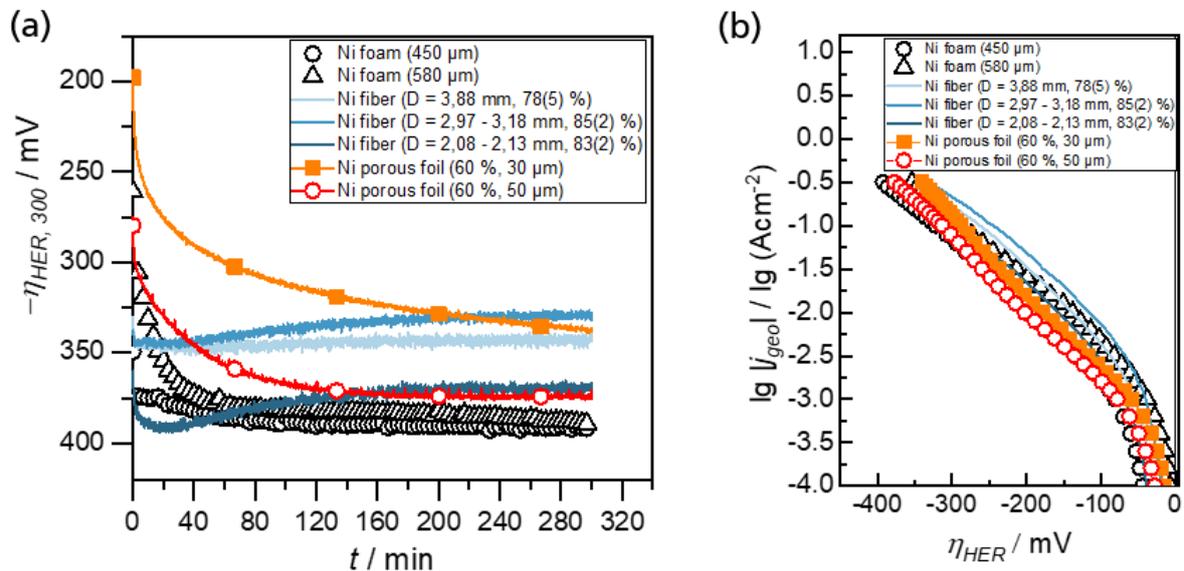


Abbildung 7: Evaluierung ausgewählter poröser 3D-Substratmaterialien für die Wasserstoffentwicklungsreaktion bei 60°C in 29,9 Gew.-% KOH. (a) Galvanostatische Messungen bei einer geometrischen Stromdichte von  $-0,3 \text{ Acm}^{-2}$ . (b) Polarisationskurven (Tafelkurve).

## 2.1.2 Beschichtungstechnologien

Im Rahmen von AP2 wurden insbesondere poröse 3D-Schäume und Faserstrukturen als poröses, stromleitendes Substratmaterial ausgewählt und mit verschiedenen Legierungssystemen und Methoden beschichtet. Hier soll insbesondere auf die Beschichtung mit Raney-Ni und die Beschichtung mit einem Ni-Mn-Legierungssystem eingegangen werden.

### Raney-Nickel

Für metallische zelluläre Substratmaterialien wurden verschiedene Herstellungsmöglichkeiten evaluiert, die zu porösen Schichten führen. Eine hohe innere, elektrolytzugängliche Oberfläche mit Mikroporen kann durch sogenannte Raney-Ni-beschichtete Elektroden realisiert werden. Es wurden zwei Herstellungsverfahren untersucht: 1. Tauchbeschichtung; 2. Pulvermetallurgische Beschichtung.

Für die Tauchbeschichtung wurden Ni-Netze/Gewebe verwendet. In einem Keramiktiegel wurde eine Al-Schmelze und im zweiten Schritt eine Al-Ni-Schmelze erwärmt. Die Ni-Substrate wurden in das Schmelzbad eingetaucht und nach unterschiedlichen Verweilzeiten (1 s -180 s) entnommen. Ausgewählte Proben und repräsentative Querschliffe sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Querschliffaufnahmen (s. Abbildung 8a, b) zeigen, dass eine Phasenbildung um das Substratmaterial lediglich beim Eintauchen in eine Al-Ni-Schmelze auftritt. Die Schichtausbildung ist jedoch inhomogen, was dem Benetzungsverhalten (Schmelze/Substrat) zugeschrieben wird. Im unteren Bereich der Probe ist zudem eine signifikante Menge an wiedererstarrender Schmelze zu erkennen (Abbildung 8b). Es ist zu erwarten, dass beim nachfolgenden Auslaugen die anhaftende, erstarrte Schmelze aufgelöst wird. Es ist mit einem hohen Materialverlust an Al zu rechnen. Aus diesem Grund wurde eine Abstreifvorrichtung konzipiert, mit der die anhaftenden Schmelzreste deutlich vermindert werden konnten. Eine ungleichmäßige Phasenausbildung um das Substratmaterial ist weiterhin zu erkennen. Aufgrund der unzureichenden Anbindung wurde das Konzept nicht weiterverfolgt.

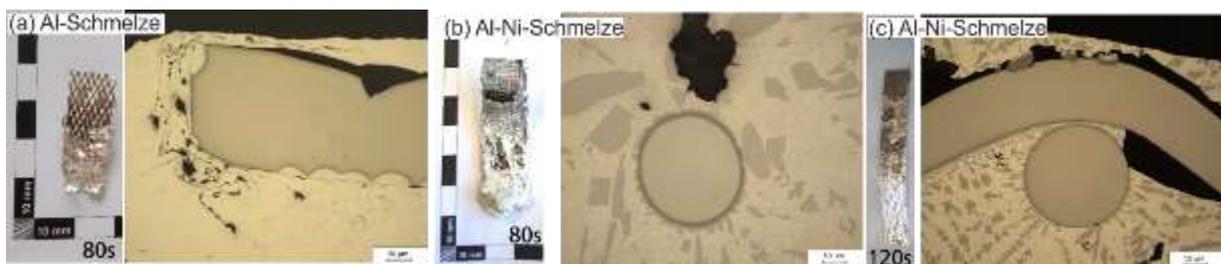


Abbildung 8: Tauchbeschichtung zur Erzeugung von Ni-Raney-Elektroden: Übersichtsaufnahme des beschichteten Substratmaterials und metallgraphischer Querschliff. Die Beschichtung erfolgte in (a) einer Al-Schmelze, (b) einer Al-Ni-Schmelze, (c) einer Al-Ni-Schmelze unter Verwendung einer Abstreifvorrichtung.

Für die pulvermetallurgische Herstellung von Raney-Ni wurden Ni-Schäume mit einer Porengröße von 450  $\mu\text{m}$  und 580  $\mu\text{m}$  ausgewählt. Für die Herstellung waren mehrere Prozessschritte notwendig. Zunächst wurden die Ni-Schäume mit Al beschichtet. Anschließend erfolgte eine Wärmebehandlung zur Erzeugung auslaugbarer Ni-Al-Phasen. Abschließend wurden spezifische Phasen herausgelaugt. In Abbildung 9 sind Querschliffaufnahmen nach der Wärmebehandlung und nach der Auslaugung dargestellt. Nach der Wärmebehandlung ist eine homogene Schicht auf den Ni-Schaumstegen zu erkennen (Abbildung 9a). Der gesamte Ni-Schaum konnte erfolgreich mit Al beschichtet werden. Nach der Auslaugung ist eine poröse Schicht mit senkrecht zur Schaumstegoberfläche angeordneten Kanälen zu erkennen, so dass von einer signifikanten Vergrößerung der Probenoberfläche im Vergleich zum unbeschichteten Schaum ausgegangen werden kann.



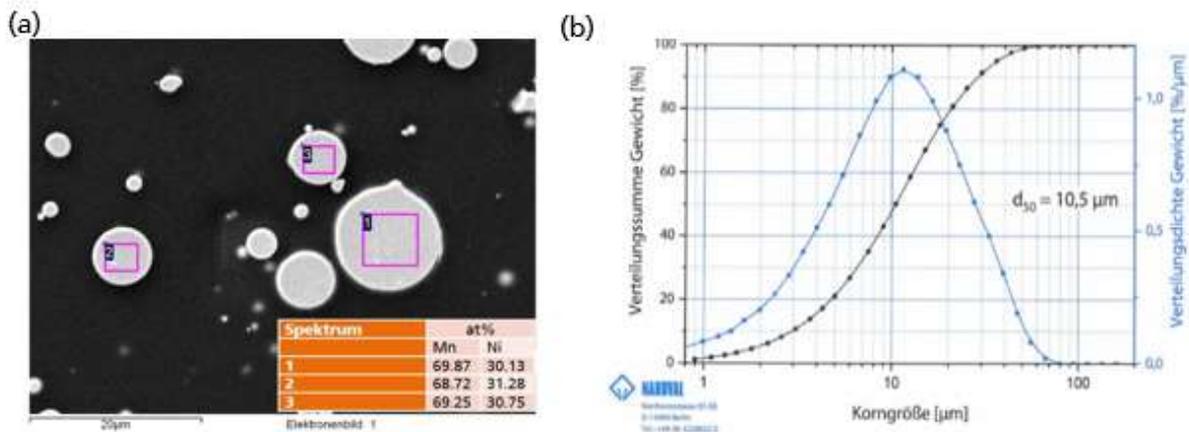


Abbildung 10: (a) REM-EDX-Untersuchung der sphärischen Ni-Mn-Pulver und (b) die entsprechende Größenverteilung.

Das Pulver wurde auf die porösen Substrate (Ni-Schaum und Faserstruktur) aufgebracht und anschließend in einer speziellen Wärmebehandlung angesintert.

Repräsentative Querschliffbilder einer Faserstruktur nach der Sinterung sind in Abbildung 11 abgebildet. Die Übersichtsaufnahme verdeutlicht, dass eine hohe Pulverbeladung vorzugsweise an den äußeren Fasern zu erkennen ist. Im Inneren der Faserstruktur ist die Beladung mit Ni-Mn-Pulver geringer.

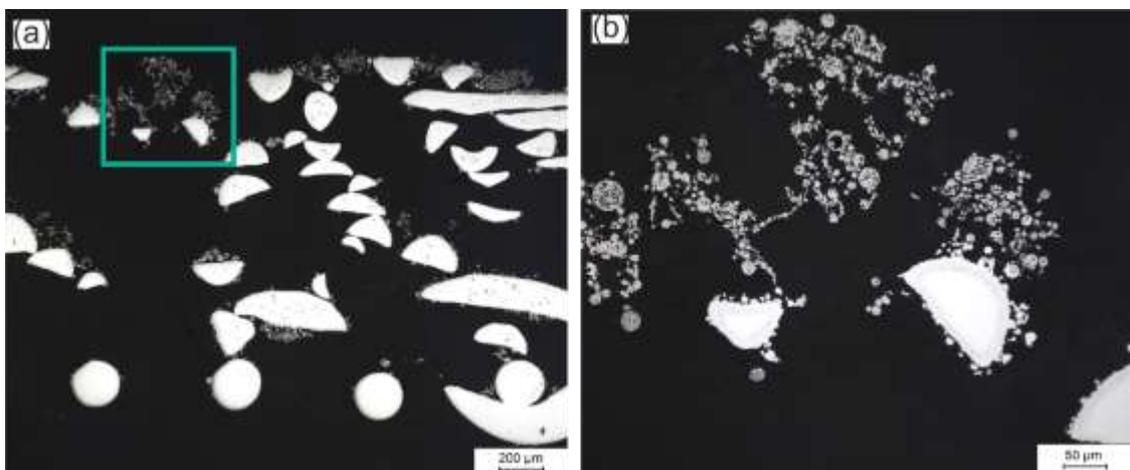


Abbildung 11: Querschliffbilder der Faserstruktur mit dem aufgesinterten Ni-Mn-Pulver. (a) Übersicht und (b) Detailbild (Rechteck in (a)).

Für eine aktive Elektrode ist insbesondere die äußere Elektrodenoberfläche relevant, die erfolgreich mit dem Katalysator beschichtet werden konnte. Die Sinterung führt zu Sinterkontakten sowohl zwischen den Pulverteilchen untereinander als auch zwischen den sphärischen Ni-Mn-Partikeln und den Ni-Fasern. Die sich somit ausbildenden Sinterhälse ermöglichen eine mechanisch stabile Beschichtung.

Die gesinterte Struktur wurde in Ammoniumsulfat-Lösung gelegt, um eine Vergrößerung der elektrolytzugänglichen Elektrodenoberfläche durch Herauslösen spezifischer Phasen zu erreichen. Zur Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung wurde der Zustand mithilfe von REM-EDX-, XRD- sowie XPS-Messungen analysiert.

In Abbildung 12 sind REM-EDX-Aufnahmen sowie das Diffraktogramm einer Ni-Mn beschichtete Faserstruktur nach dem Herauslösen spezifischer Phasen in Ammoniumsulfat-Lösung dargestellt. Im äußeren Bereich der Ni-Mn-beschichteten Faserstruktur ist das aufgebrauchte und formschlüssig verbundene Ni-Mn-Pulver zu erkennen. Die Pulverteilchen weisen herausgelöste Phasen auf, wie in Abbildung 12a dargestellt. Die Größe der resultierenden offenen Struktur beträgt 2  $\mu\text{m}$  bis 6  $\mu\text{m}$ . Es wird angenommen, dass diese offene Struktur und die Morphologie der Pulverbeschichtung zur Elektrodenoberfläche beitragen. EDX-Messungen verdeutlichen, dass im äußeren Bereich der Ni-Mn-Beschichtung bis zu 50 At.-% Mangan vorhanden sind. Der Mn-Gehalt nimmt zum Substrat hin ab. Das Substrat, die Ni-Faser, hat oberflächennah einen Mn-Anteil von maximal 5 At.-%. Die Mn-Anreicherung im äußeren Bereich der Ni-Faserstruktur verdeutlicht das EDX-Mapping in Abbildung 12b. Die Interdiffusion ist ein Resultat der Wärmebehandlung vor dem Herauslösen einzelner Phasen in Ammoniumsulfat-Lösung. Die Bildung von mehreren  $\mu\text{m}$ -starken Oxidschichten infolge der chemischen Behandlung in Ammoniumsulfat kann ausgeschlossen werden: Es kommt vermutlich nur zum Herauslösen einzelner Phasenbereiche.

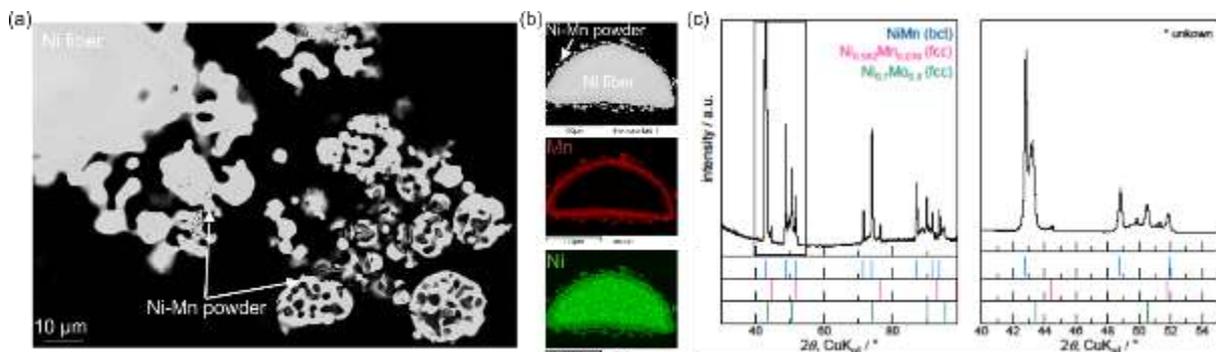


Abbildung 12: REM-EDX und XRD-Untersuchungen an einer ausgelaugten Ni-Mn-Faserstruktur. (a) REM-Aufnahme. (b) REM-EDX-Aufnahmen: Übersichtsaufnahme, EDX-Mapping Mn, EDX-Mapping Ni. (c) Röntgendiffraktogramm (rechts: Detailausschnitt vom linken Teilbild).

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Behandlung in einer Ammoniumsulfat-Lösung zur Vergrößerung der elektrolytzugänglichen Elektrodenoberfläche der beschichteten Faserstruktur führt. Zudem verbleibt Mangan in der Elektrodenoberfläche. Oberflächennah ist vermutlich ein mehrphasiger Gefügestand anzunehmen. Dass mehrere Phasen vorhanden sind, konnte durch XRD-Messungen bestätigt werden. Im Diffraktogramm der beschichteten und ausgelaugten Ni-Mn-Faserstruktur sind mehrere Reflexe ersichtlich

(Abbildung 12c). Eine Zuordnung zu mindestens drei kristallinen Phasen ist möglich: Einem Ni(Mn)-Mischkristall und zwei kubisch-flächenzentrierte  $Ni_{1-x}Mn_x$ -Phasen ( $x = 0,02 - 0,3$ ). Einige Reflexe können nicht zugeordnet werden und gehören vermutlich zu mindestens einer unbekannt kristallinen Phase.

Die Oberfläche der Ni-Mn-Faserstruktur wurde darüber hinaus mithilfe von XPS-Messungen analysiert. Die Analyse gestattet einen direkten Rückschluss auf die Zusammensetzung der Oberfläche. Es wurden zwei Zustände analysiert. Es wurde der Oberflächenzustand nach dem Herauslösen in Ammoniumsulfat-Lösung untersucht, d.h. der Zustand vor der Verwendung als OER-Elektrode (vgl. Kap. 2.1.2, Abbildung 23). Zudem wurde der Oberflächenzustand nach der  $O_2$ -Entwicklungsreaktion analysiert. Die XPS-Daten der Ni2p- und der O1s-Region sind in Abbildung 13 dargestellt.

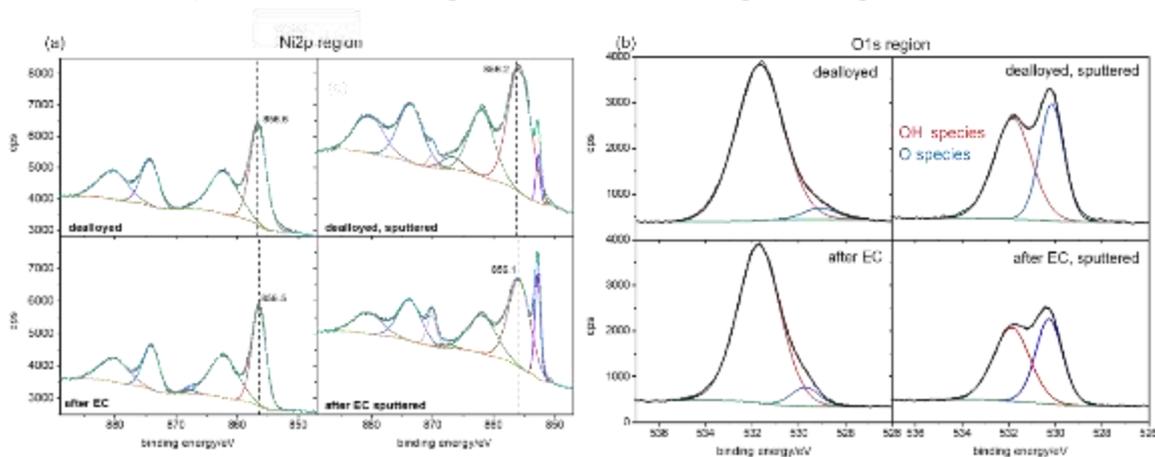


Abbildung 13: XP-Spektren von einer Ni-Mn-beschichteten Faserstruktur im ausgelaugten Zustand (dealloyed) und nach der Sauerstoffentwicklungsreaktion (after EC). (a) Ni2p Region (b) O1s Region. Zudem wurde die Oberfläche des entsprechenden Zustandes durch Sputtern präpariert (Materialabtrag).

Die Analyse deutet daraufhin, dass die Oberflächenzustände vor und nach der Entwicklung von Sauerstoff vergleichbar sind. In beiden Fällen können auf der Oberfläche  $OH^-$  Spezies nachgewiesen werden. Darunter befindet sich vermutlich eine oxidische Schicht. Die Elektrodenoberfläche kann demnach mit einer Duplex-Schicht bestehend aus einer äußeren hydroxidischen und inneren oxidischen Schicht beschrieben werden. Inwieweit, Mangan in der Schicht inkorporiert ist, konnte nicht abschließend aufgeklärt werden. Nichtsdestoweniger wird folgende Duplex-Schichtstruktur postuliert: hydroxidische Schicht | oxidische Schicht | Ni-Mn.

Die angenommene Schichtfolge ist vergleichbar mit der entstehenden Duplex-Schichtstruktur auf einer reinen Ni-Oberfläche:  $Ni(OH)_2$  | NiO | Ni [Hal13, Hal15, Hop89, Mel15].

Nach dem Schema von Bode et al. [Bod66] wandelt sich vor Beginn der Sauerstoffentwicklungsreaktion die äußere Hydroxid-Schicht in eine Oxihydroxid-Schicht um. Die  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - $\text{NiOOH}$ -Umwandlung ist im Fall von reinem Ni potentialgetrieben und reversibel [Bod66, Hal15]. Infolgedessen werden vor und nach der Sauerstoffentwicklung vergleichbare Oberflächenzustände erreicht. Vergleichbares kann für die hier untersuchten Ni-Mn-beschichteten porösen 3D-Elektroden angenommen werden.

In einer zweiten Versuchsserie wurde der nominelle Mangan-Gehalt des Ausgangspulvers auf 58,4 At.-% reduziert. Darüber hinaus wurde das Ni-Mn-Pulver einseitig auf eine poröse 3D Ni-Schaumstruktur (450  $\mu\text{m}$  Porengröße) aufgebracht, sodass eine einseitig hohe Beladung mit Katalysatormaterial erreicht werden konnte. Es konnten fünf unterschiedliche Beladungsmengen realisiert werden, wie beispielhaft in Abbildung 14 dargestellt.

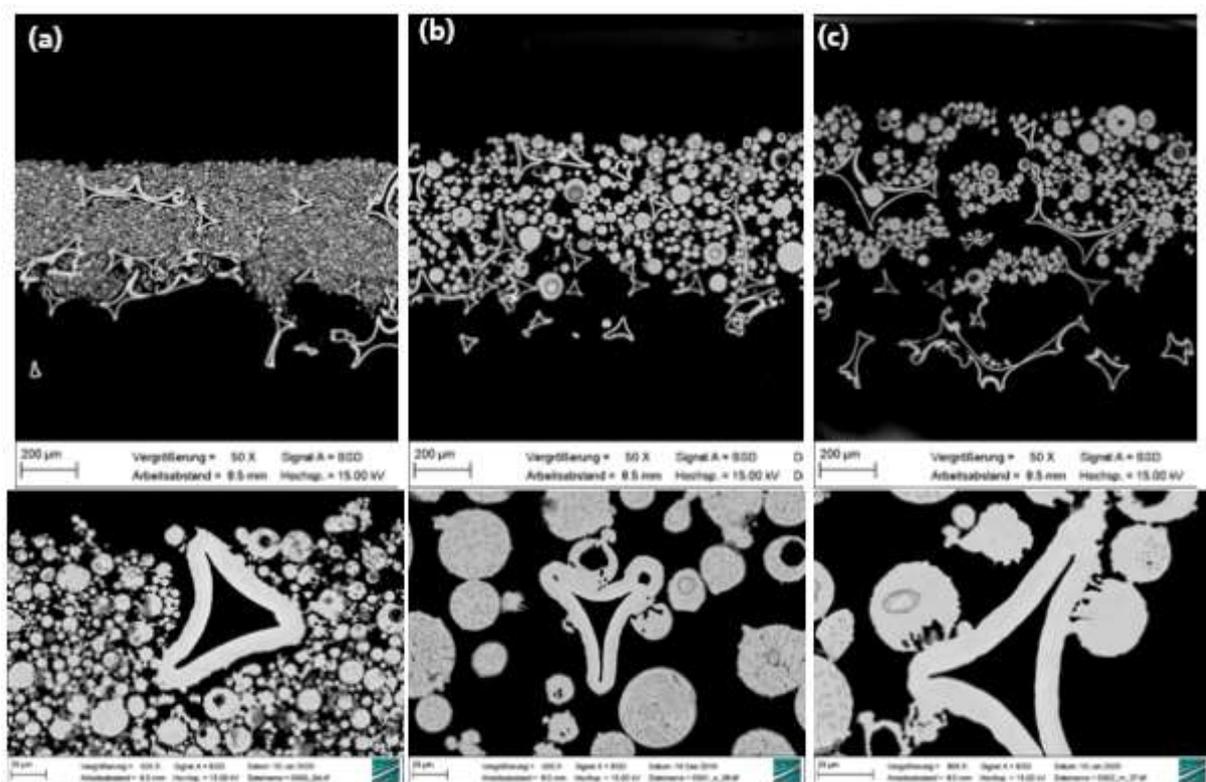


Abbildung 14: Ni-Mn Schaumelektroden mit einer einseitig aufgetragenen Katalysatormenge. Anpassung der Beladungsmenge und der Herstellungstechnik zur Realisierung von unterschiedlich porösen Katalysatorschichten. (a) höchste Beladungsmenge (b) mittlere Beladungsmenge (c) niedrigste Beladungsmenge.

Die Ni-Mn-Beschichtung ist homogen von einer Seite aufgebracht. Die angesinterten Pulverteilchen bestehen aus einem mehrphasigen Gefüge. Darüber hinaus belegen EDX-Analysen (s. Abbildung 15), dass Mn in die Ni-Stege der Schaumstruktur diffundiert: Während der Wärmebehandlung entsteht vermutlich ein Ni(Mn)-Mischkristall. Zudem sind

runde Poren innerhalb der verdüsten Pulverteilchen zu erkennen, die vom Pulverherstellungsprozess stammen und Gaseinschlüsse darstellen. Grundsätzlich sind die hergestellten Ni-Mn-beschichteten Ni-Schaumelektroden duktil. Eine plastische Deformation der Elektroden ohne Beeinflussung der aufgetragten Ni-Mn-Beschichtung ist im wärmebehandelten Zustand gegeben, so dass von einer ausreichenden kraftschlüssigen Kontaktierung der porösen 3D-Elektroden mit einer Basisplatte ausgegangen werden kann.

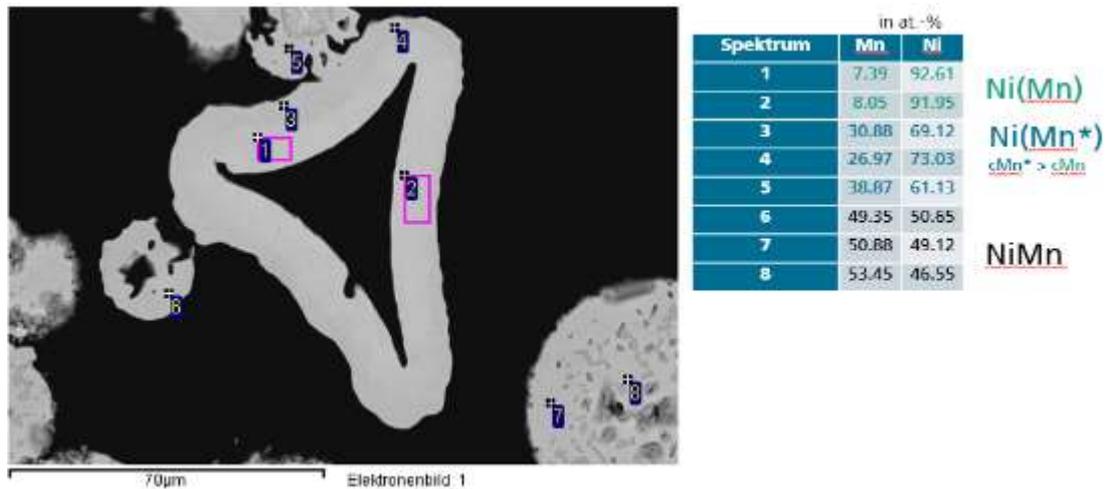


Abbildung 15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme inklusive EDX Analyse.

Die elektrolytzugängliche Oberfläche wurde elektrochemisch anhand der Doppelschichtkapazität erfasst, wie in Abbildung 16 dargestellt.

Die Ni-Mn-beschichteten, porösen 3D-Elektroden haben eine größere Elektrodenoberfläche als die unbeschichteten porösen, metallischen Substratmaterialien. Die Ni-Mn-beschichtete Faserstruktur hat eine 8-fach größere Oberfläche als das unbeschichtete Substratmaterial. Im Gegensatz dazu kann die Oberfläche des Ni-Mn-beschichteten Schaumes um den Faktor 87 bis 680 vergrößert werden, wobei die Elektrodenoberfläche durch die Katalysatorbeladungsmenge und die Herstellungsbedingungen beeinflusst wird. Die Ni-Mn-beschichtete Schaumelektrode mit der höchsten Beladungsmenge hat die größte elektrolytzugängliche Oberfläche (s. Abbildung 16a). Interessanterweise haben die so hergestellten Elektroden eine vergleichbare Oberfläche wie die Raney-Ni-Schaumproben.

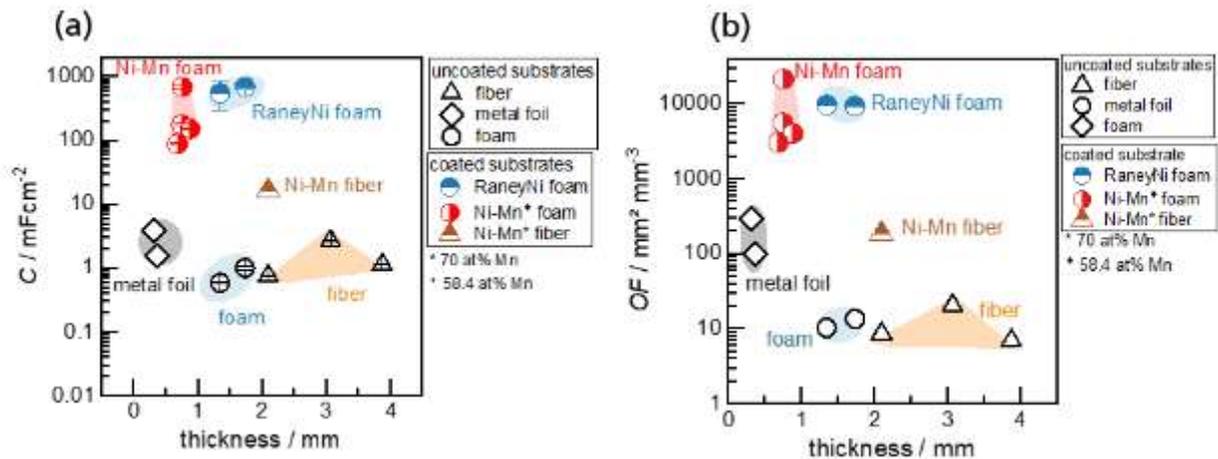


Abbildung 16: Elektrochemische Bestimmung der Elektrodenoberfläche anhand der (a) Doppelschichtkapazität und (b) Umrechnung auf eine volumengezogene Flächeneinheit.

### Ni-Fe-Legierungssystem

Ni-Fe-Beschichtungen bzw. Ni-Fe-Elektroden haben sich als sehr aktiver Katalysator für die Sauerstoffentwicklungsreaktion erwiesen [Kla15, Mer08, Swi15, Tro12]. Eine elektrolytische Abscheidung von Ni-Fe auf einen porösen Schaum wurde in Anlehnung an Merrill et al. [Mer08] durchgeführt. Für die galvanische Abscheidung wurden unterschiedliche Stromdichten und Abscheidezeiten gewählt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es wurde eine Zwei-Elektrodenanordnung verwendet, um die Übertragbarkeit auf eine großtechnische Anlage zu erleichtern. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 17a dargestellt.

Bei hohen Stromdichten ist während der elektrolytischen Abscheidung eine Gasentwicklung an der Ni-Schaumelektrode zu erkennen: Es entsteht Wasserstoff. Der entstehende Wasserstoff kann die Morphologie der abgeschiedenen Schicht beeinflussen. Die simultane  $\text{H}_2$ -Entwicklung während der Abscheidung wird beispielsweise aktiv genutzt, um eine Aufrauung der Oberfläche zu erreichen (DHBT ... *Dynamic Hydrogen Bubble Template*) [Gon13, Plo15, Wol17].



Abbildung 17: Versuchsaufbau zur elektrolytischen Abscheidung von NiFe.

Tabelle 1: Bedingungen der elektrolytischen Abscheidung von NiFe nach [Mer08].

Parameter	
Temperatur / °C	RT
Elektrolyt	9 mM NiSO <sub>4</sub> , 9 mM FeSO <sub>4</sub> , 25 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
pH	2,5; Die Einstellung erfolgte mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
Stromdichte / mAcm <sup>-2</sup>	25 - 500
Zeit / s	30 – 300

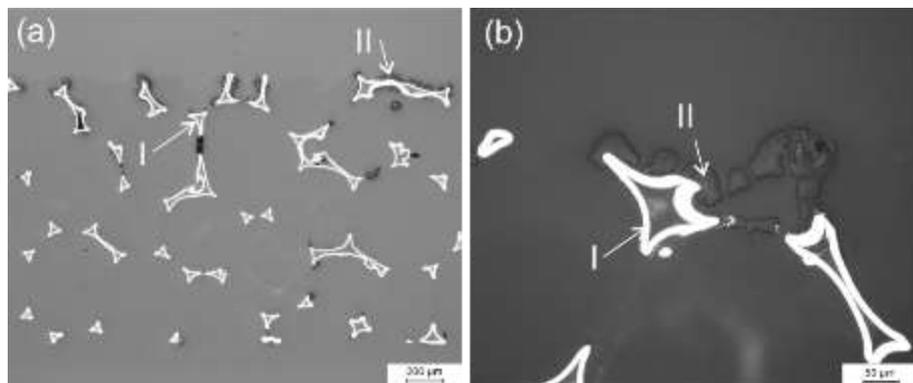


Abbildung 18: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen der Schaumelektrode nach der elektrolytischen Abscheidung (250 mAcm<sup>-2</sup>, 300 s) von Ni-Fe. I...Ni-Schaum, II ... abgeschiedene Schicht.

In Abbildung 18 sind lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen einer Ni-Schaumelektrode nach der elektrolytischen Ni-Fe-Abscheidung dargestellt. Auf den hellen Ni-Stegen des Schaums ist die dunkelgraue Beschichtung zu erkennen. Die Beschichtung ist inhomogen und weist einige Risse auf. Zudem ist die abgeschiedene Schicht vorzugsweise im äußeren Bereich des Schaumes ersichtlich. Die Stege im Inneren des Schaumes weisen teilweise keine Beschichtung auf.

Die Elektrodenoberfläche des Schaums wurde vor und nach der elektrolytischen Abscheidung bestimmt. In einem ausgewählten Potentialbereich wurden geschwindigkeitsabhängige Zyklovoltammogramme aufgenommen und die Kapazität als Maß für die reale Elektrodenoberfläche ermittelt, wie in Abbildung 19 dargestellt. Durch die Beschichtung mit

Ni-Fe erhöht sich die Kapazität des Schaumes um circa den Faktor 6. Es kann angenommen werden, dass sich dadurch die Elektrodenoberfläche erhöht.

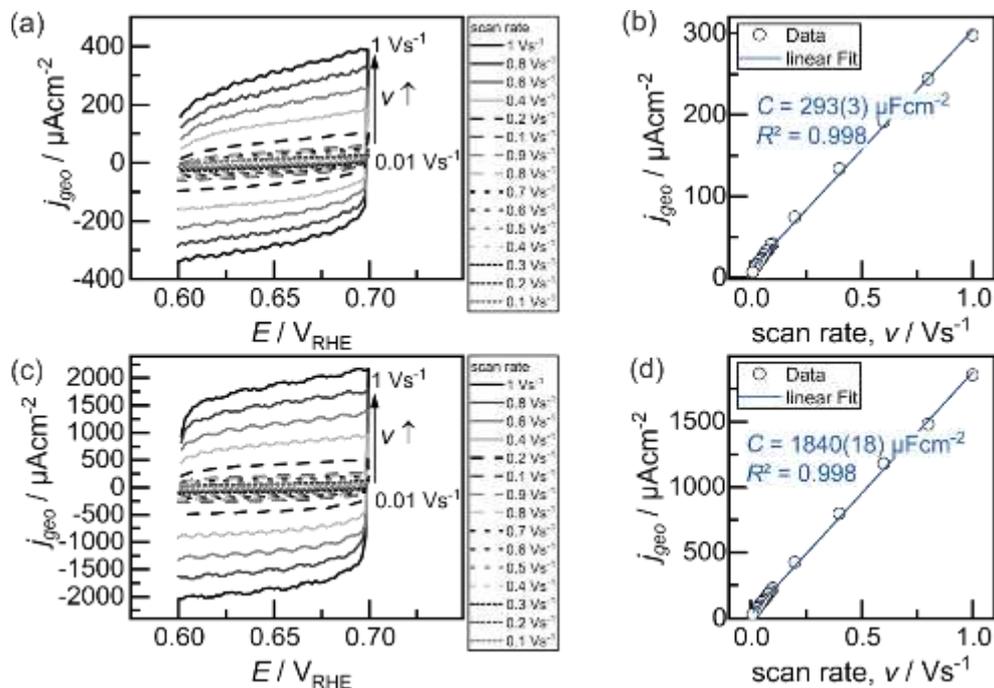


Abbildung 19: Zykl voltammogramme zur Bestimmung der Kapazität als Maß für die Elektrodenoberfläche eines (a,b) unbeschichteten und eines beschichteten (c,d) Ni-Schaumes. (a,c) Zykl voltammogramme, (b,d) Auftragung der Stromdichte gegenüber der Potentialänderungsgeschwindigkeit. Beschichtungsparameter:  $250 \text{ mAcm}^{-2}$ , 300 s.

Die Schichten erwiesen sich als instabil, sodass nicht näher auf die elektrochemischen Ergebnisse eingegangen wird.

### 2.1.3 Elektrodenmaterialien für die Wasserstoffentwicklungsreaktion

Die Auswirkung der erzeugten Raney-Ni-Schicht auf die Aktivität der HER wurde anhand von galvanostatischen Messungen und stationären Stromdichte-Potential-Kurven bewertet. Die Messdaten sind in Abbildung 20 dargestellt. Die ermittelten kinetischen Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

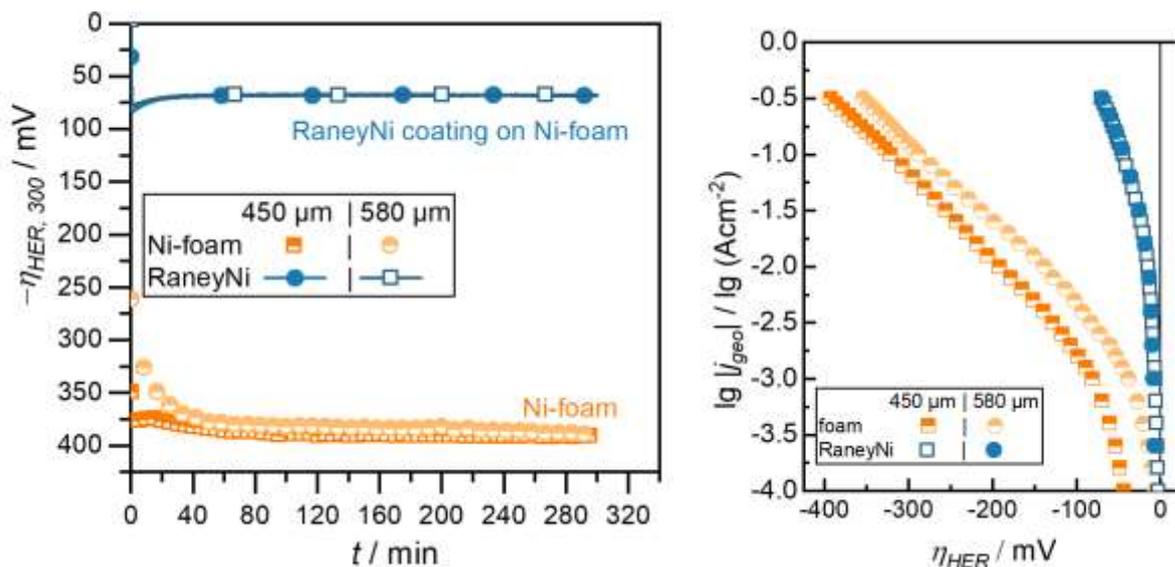


Abbildung 20: Elektrochemische Bewertung von Raney-Ni-beschichteten Schäumen mit unterschiedlicher Porengröße (450  $\mu\text{m}$ , 580  $\mu\text{m}$ ) im Vergleich zu unbeschichteten Schäumen. (links) galvanostatische Messungen bei einer geometrischen Stromdichte von  $-0,3 \text{ Acm}^{-2}$  für 5 h und (rechts) stationäre Stromdichte-Potential-Kurven (Tafel-Kurven) nach 5 h bei  $-0,3 \text{ Acm}^{-2}$  für unterschiedliche Elektrodenmaterialien in 29,9 Gew.-% KOH bei  $60^\circ\text{C}$ .

Die unbeschichteten Ni-Schäume weisen unabhängig von der Porengröße eine Überspannung von ca. 390 mV bei einer Stromdichte von  $-0,3 \text{ Acm}^{-2}$  auf. Infolge der Raney-Ni-Beschichtung wird die Überspannung auf ca. 70 mV reduziert. Dies entspricht einer Verbesserung um ca. 330 mV (um 85 %). Die Raney-Ni beschichteten Ni-Schaumstrukturen stellen demnach hochaktive Elektroden für die Wasserstoffentwicklung in hochkonzentrierter alkalischer Lösung dar. Darüber hinaus ist keine zeitliche Veränderung der Überspannung nach einer Einlaufphase von ca. 20 min zu erkennen (s. Abbildung 20, Tabelle 2). Die zeitliche Entwicklung der Überspannung ist nahezu konstant.

Die stationären Stromdichte-Potential-Kurven bestätigen die hohe Aktivität der Raney-Ni beschichteten Ni-Schäume. Dies ist insbesondere an der ermittelten Tafel-Neigungen,  $b$ , zu erkennen (s. Tabelle 2). Die reinen Ni-Schaumelektroden haben eine Tafel-Neigung von  $-133 \text{ mVdec}^{-1}$  bzw.  $-145 \text{ mVdec}^{-1}$ . Demgegenüber weisen die Raney-Ni-Schaumelektroden einen niedrigen  $b$ -Wert von ca.  $-47 \text{ mVdec}^{-1}$  auf. Die geringe Tafel-Neigung deutet auf eine hohe intrinsische HER-Aktivität hin und steht vermutlich im Zusammenhang mit den sich bildenden Ni-Al-Phasen auf der Ni-Schaumoberfläche. Gleichzeitig ist auch bei hohen Stromdichten keine Transportlimitierung zu erkennen, so dass von einem ungehinderten Gasabtransport durch die poröse 3D-Raney-Ni-Schaumstruktur ausgegangen werden kann - zumindest in der hier durchgeführten 3-Elektrodenanordnung.

Tabelle 2: Kinetische Parameter für die HER für unterschiedliche Ni-Schäume (mit und ohne Raney-Ni-Beschichtung). Ermittelt aus Abbildung 20.

Bezeichnung	$\eta_{300}$ / mV	$d\eta dt^{-1}$ / mVmin <sup>-1</sup>	$j_{0,high}$ / Acm <sup>-2</sup>	$b_{high}$ / mVdec <sup>-1</sup>
Ni-Schaum, 450 $\mu\text{m}$	-391	-9 (1)	3,7(1)E-4	-133(1)
Raney-Ni-Schaum, 450 $\mu\text{m}$	-67	-1(1)	1,1(1)E-2	-47(1)
Ni-Schaum, 580 $\mu\text{m}$	-389	-48(1)	4,6(1)E-3	-145(1)
Raney-Ni-Schaum, 580 $\mu\text{m}$	-68	-4(1)	1,1(1)E-2	-46(1)

Die hohe HER-Aktivität der porösen 3D-Raney-Ni-Schaumstrukturen ist darüber hinaus auf eine signifikante Vergrößerung der Elektrodenoberfläche zurückzuführen. Im Vergleich zur unbeschichteten Ni-Schaumprobe wird durch die Raney-Ni-Beschichtung die reale Elektrodenoberfläche um den Faktor 300 bis 450 vergrößert (Abbildung 21). Bezogen auf die Kapazität einer glatten Ni-Probe ergeben sich Rauheitsfaktoren von 4300 bis 4600. Zudem kann keine Minderung der Elektrodenoberfläche nach der H<sub>2</sub>-Entwicklung bei -0,3 Acm<sup>-2</sup> für 5 h beobachtet werden (s. Abbildung 21). Dies wird durch die makroskopische Analyse der porösen 3D Raney-Ni-Schaumproben bestätigt: Es ist keine Delamination der aktiven Raney-Ni-Beschichtung ersichtlich. Der Befund wird durch Differenzwägungen der porösen 3D-Raney-Ni-Schaumproben untermauert. Vor und nach der elektrochemischen Behandlung wurde keine Massenabnahme festgestellt.

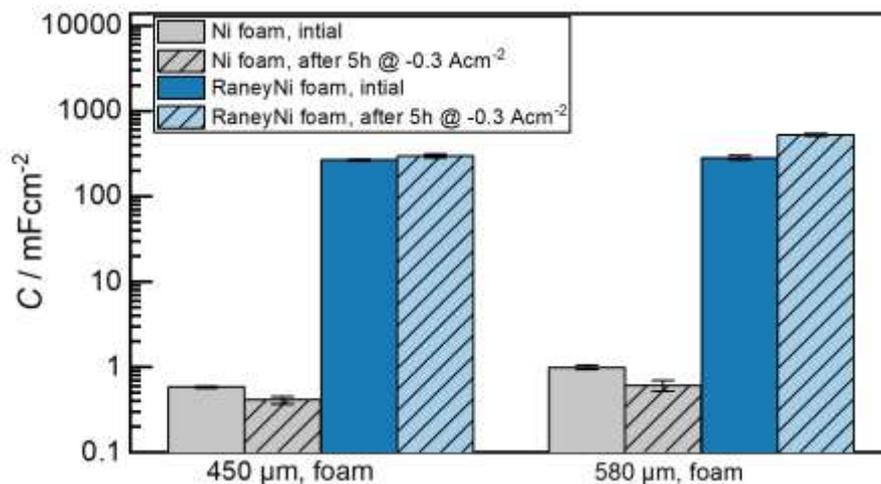


Abbildung 21: Elektrochemisch bestimmte Kapazität – das Maß für die Elektrodenoberfläche – der unbeschichteten und Raney-Ni-beschichteten Schäume (Porengröße: 450  $\mu\text{m}$ , 580  $\mu\text{m}$ ) vor (initial) und nach (after) der H<sub>2</sub>-Entwicklung bei -0,3 Acm<sup>-2</sup> für 5 h.

Die bereits durchgeführten Einzel-Zell-Messungen an der BTU Cottbus ergaben, dass im Vergleich zu gelochten Ni-Blechen die blanken Ni-Schaumproben (450  $\mu\text{m}$  Porengröße) zu einer Verringerung der Zellspannung um ca. 20 % führen. Bei Verwendung der aktiven Raney-Ni-Schaumelektroden ist von einer weiteren signifikanten Verbesserung der Zellperformance auszugehen.

Zudem wurden erste Langzeitmessung unter Berücksichtigung einer wechselnder Strombelastung durchgeführt. In Abbildung 22 ist die zeitliche Entwicklung der Überspannung dargestellt. Es ist eine zeitliche Verschlechterung der Überspannung um wenige Millivolt festzustellen. Nach 100 h stellt sich jedoch ein nahezu stabiler Wert von ca. -138 mV bei -0,3  $\text{Acm}^{-2}$  bzw. von -193 mV bei -1,0  $\text{Acm}^{-2}$  ein.

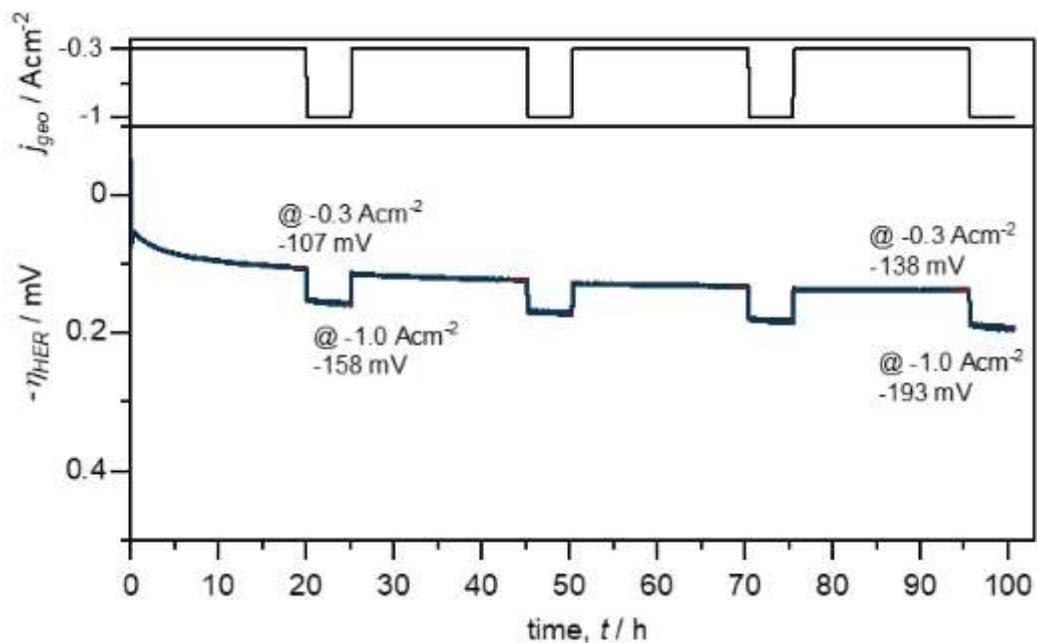


Abbildung 22: Langzeitmessung an einer Raney-Ni-Schaumprobe.

Nichtsdestoweniger werden die Raney-Ni-Elektroden als sehr aktive Elektroden für die  $\text{H}_2$ -Entwicklungsreaktion angesehen.

#### 2.1.4 Elektrodenmaterialien für die Sauerstoffentwicklungsreaktion

Es wurden unterschiedliche poröse 3D-Elektroden für die Sauerstoffentwicklungsreaktion evaluiert. Nachfolgend werden sowohl die Ni-Mn-beschichteten Faserstrukturen als auch Schäume genauer beleuchtet.

Die OER-Aktivität der Ni-Mn-beschichteten Faserstrukturen mit unterschiedlichen Beladungsmengen im Vergleich zu einer unbeschichteten Faserstruktur ist in Abbildung 23 dargestellt. Anhand der Überspannungs-Zeit-Verläufe in Abbildung 23a ist zu erkennen, dass die unbeschichtete Faserstruktur eine Überspannung von 301 mV bei einer geometrischen Stromdichte von  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  hat. Im Vergleich zu einer reinen Ni Probe ist die Überspannung um ca. 35 mV reduziert. Die poröse Faserstruktur als auch die reine Ni Probe weisen eine zeitliche Verschlechterung der Überspannung um ca.  $34 \mu\text{Vmin}^{-1}$  auf. Durch eine elektrokatalytisch aktive Beschichtung wird die Überspannung für die Sauerstoffentwicklungsreaktion reduziert. Die Ni-Mn-beschichteten Faserstrukturen erreichen Überspannungswerte von 234 mV und 256 mV, was einer Reduzierung von 15 % bis 22 % im Vergleich zur unbeschichteten Faserstruktur entspricht. Zudem ist keine signifikante zeitliche Verschlechterung der Überspannung zu erkennen. Die zeitliche Änderung der Überspannung kann als konstant angesehen werden und liegt im Bereich von  $-21 \mu\text{Vmin}^{-1}$  bis  $3 \mu\text{Vmin}^{-1}$ .

In Abbildung 23b sind die stationären Stromdichte-Potential-Kurven der unterschiedlichen 3D-Elektrodenmaterialien dargestellt. Für alle Elektroden sind zwei Tafel-Neigungen im unteren und oberen Stromdichtenbereich zu erkennen. Die Tafel-Neigung im oberen  $j$ -Bereich liegt für die unbeschichteten Elektroden bei ca.  $60 \text{ mVdec}^{-1}$ . Für die beschichteten Ni-Mn-Faserstrukturen werden Werte von  $42 \text{ mVdec}^{-1}$  bis  $51 \text{ mVdec}^{-1}$  ermittelt, was auf eine bessere intrinsische Aktivität hindeutet. Grundsätzlich deuten die Werte auf eine kinetische Hemmung der Sauerstoffentwicklungsreaktion hin. Eine Transportlimitierung infolge einer unzureichenden Gasblasenabfuhr, die sich u.a. in einer Erhöhung der Tafel-Neigung widerspiegeln würde, kann nicht abgeleitet werden.

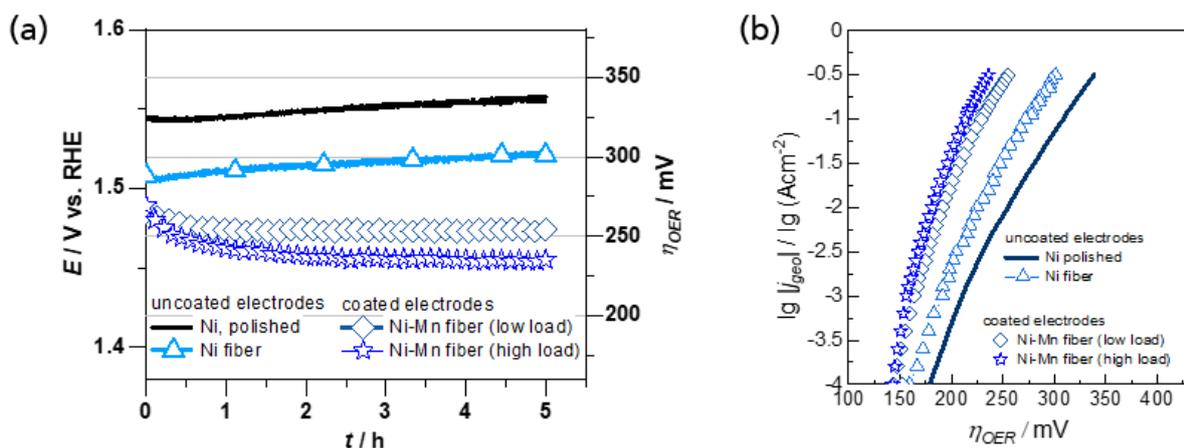


Abbildung 23: Evaluierung von porösen 3D-Ni-Mn-Faserstrukturen im Vergleich zu unbeschichteten Strukturen als Anode: (a) galvanostatische Messungen bei einer geometrischen Stromdichte von  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  für 5 h und (b) stationäre Stromdichte-Potential-Kurven (Tafel-Kurven) nach 5 h bei  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  in 29,9 Gew.-% KOH bei  $60^\circ\text{C}$ .

Zudem wurden die in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Ni-Mn-beschichteten Schäume mit einer unterschiedlichen Beladung (s. Abbildung 14) elektrochemisch untersucht.

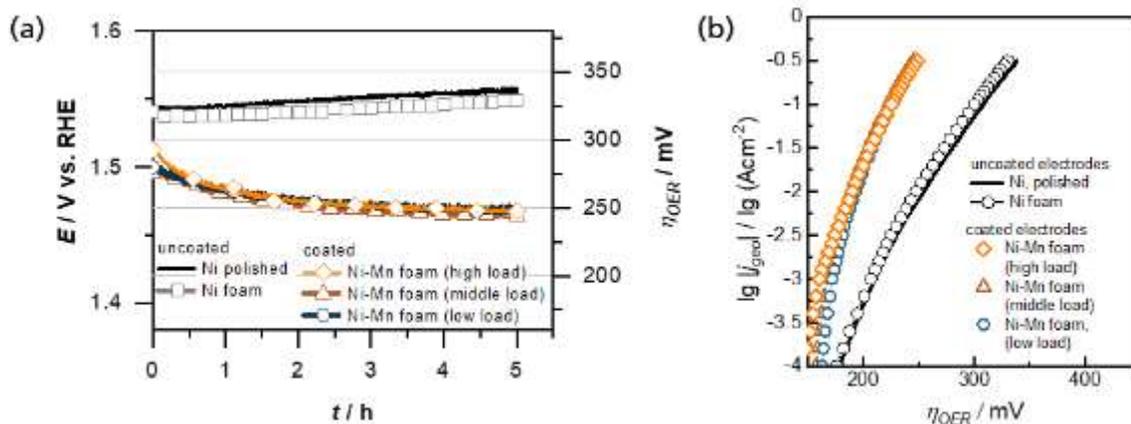


Abbildung 24: Evaluierung von porösen 3D-Ni-Mn-Schaumstrukturen im Vergleich zu unbeschichteten Strukturen als Anode (a) galvanostatische Messungen bei einer geometrischen Stromdichte von  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  für 5 h und (b) stationäre Stromdichte-Potential-Kurven (Tafel-Kurven) nach 5 h bei  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  in 29,9 Gew.-% KOH bei  $60^\circ\text{C}$ .

In Abbildung 24 sind die Überspannungs-Zeit-Verläufe für 5 h bei  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  und die stationären Stromdichte-Potential-Kurven nach 5 h für ausgewählte poröse 3D-Elektroden mit und ohne Beschichtung dargestellt. Unabhängig von der Art der Beschichtung (Beladungsmenge) wird ein Überspannungswert von ca. 250 mV erreicht. Der poröse Ni-Schaum hat einen Wert von ca. 328 mV. Demzufolge kann durch die Ni-Mn-Beschichtung eine Verbesserung um 78 mV (ca. 24 %) erreicht werden. Zudem beträgt die zeitliche Entwicklung der Überspannung  $-20 \mu\text{Vmin}^{-1}$  bis  $-25 \mu\text{Vmin}^{-1}$  in der letzten Stunde. Die Polarisationskurven und die ermittelte geringe Tafel-Neigung von  $42 \text{ mVdec}^{-1}$  bis  $44 \text{ mVdec}^{-1}$  deuten auf eine hohe intrinsische Aktivität hin (s. Abbildung 24b).

Nach aktuellem Kenntnisstand können Ni-Mn-beschichtete poröse Elektroden als aktive OER-Katalysatoren für eine kommerzielle Anwendung angesehen werden. Die Aktivität der Ni-Mn-Beschichtung wird unter den bisher betrachteten Bedingungen nicht wesentlich vom Substratmaterial beeinflusst: Faserstrukturen und Schäume liefern vergleichbare Überspannungswerte und stationäre Stromdichte-Potential-Kurven.

Weiterführende Analysen wurden durchgeführt, um ein mögliches Degradationsverhalten aufzuklären. Die zykelvoltammetrischen Messungen an einer Ni-Mn-beschichteten

3D-Elektrode in Abbildung 25a verdeutlichen, dass es vor Beginn der  $O_2$ -Entwicklungsreaktion oberflächlich zu einer Oxidation von Mangan kommt. Es bildet sich eine höherwertige Spezies (mind.  $Mn^{3+}$ ). Die Oxidationsreaktionen sind vor und nach einer fünfstündigen  $O_2$ -Entwicklung bei  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  zu erkennen, so dass auch nach der  $O_2$ -Entwicklung von einer Mn-haltigen Oberfläche ausgegangen werden kann.

Zudem kann nach der fünfstündigen  $O_2$ -Entwicklung gelöstes Mangan in der Elektrolytlösung nachgewiesen werden (Abbildung 25b). Zusätzlich kommt es zu einer Reduzierung des gelösten Fe-Gehalts (Abbildung 25b). Mangan löst sich teilweise auf, wohingegen das in der Lösung vorhandene Eisen in die sich bildende oxidische/hydroxidische Deckschicht inkorporiert. Neben dem gelösten Mangan sind vereinzelt Ni-Mn-Partikel in der Elektrolytlösung zu finden, wie in Abbildung 25c dargestellt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Mangan oberflächlich oxidiert wird und sich teilweise in der KOH-Lösung löst. Zudem sind Partikel in der Lösung vorhanden. Ein komplettes oberflächliches Herauslösen von Mangan ist jedoch unwahrscheinlich. Zudem ist davon auszugehen, dass das in der KOH vorhandene Eisen sich in die sich bildende Deckschicht inkorporiert und die OER-Aktivität somit verbessert wird [Cor97, Kla15, Tro14].

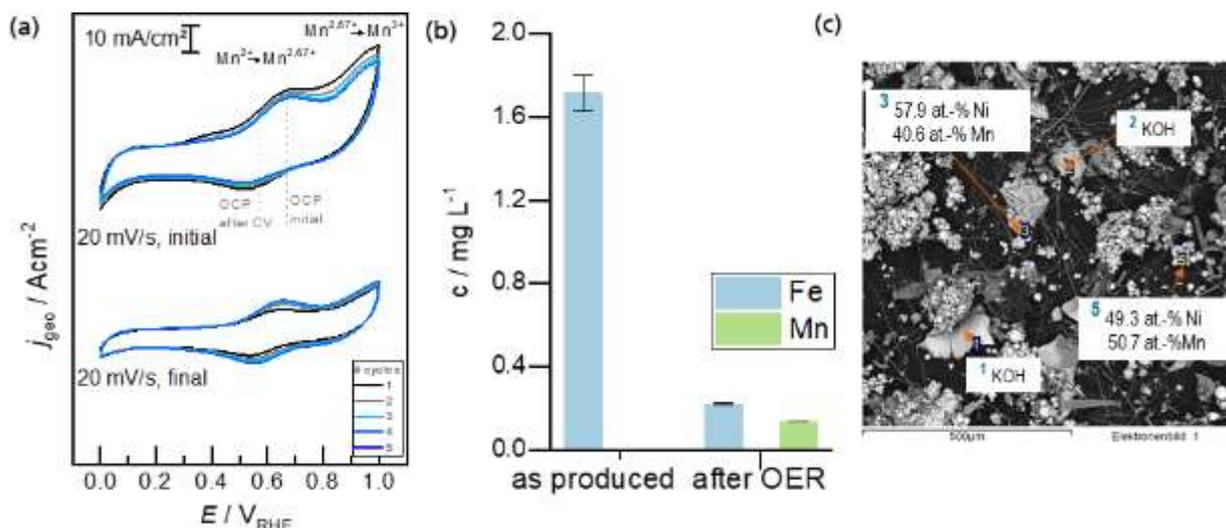


Abbildung 25: (a) Bestimmung des Redoxverhaltens anhand einer Ni-Mn-beschichteten Ni-Faserstruktur – vor und nach einer  $O_2$ -Entwicklung bei  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  für 5 h. (b) Elementanalyse (Fe, Mn) der KOH-Lösung vor und nach der  $O_2$ -Entwicklung bei  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  für 5 h. (c) REM-EDX-Analyse von in der Lösung vorhandenen Partikeln nach der  $O_2$ -Entwicklung bei  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  für 5 h.

Die gute Performance von Ni-Mn-beschichteten porösen 3D-Elektroden (Substrat: Ni-Faserstrukturen, Ni-Schaum) hinsichtlich der Sauerstoffentwicklung konnte nachgewiesen werden: Es wurden Überspannungswerte von ca. 250 mV bei einer Stromdichte von  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  erreicht. Zudem deuten die durchgeführten Analysen auf einen ungehinderten

O<sub>2</sub>-Gastransport durch die poröse 3D-Struktur (Schaum, Faserstruktur) hin, was die Eignung der porösen 3D-Materialien als fortschrittliche Elektroden in einem Elektrolyseur mit Zero-gap-Design untermauert.

### 2.1.5 Probenherstellung für In-operando Neutronenmessungen

In AP 3 wurden verschiedene poröse 3D-Materialien für die Neutronenmessung angefertigt und den Kooperationspartnern (ZSW / TU Berlin) übermittelt. Die Tabelle 3 gibt einen Überblick.

*Tabelle 3: Poröse Elektrodenmaterialien für die Neutronenmessung.*

Probenbezeichnung	Probenanzahl
Ni-Mn-Beschichtung auf Ni-Netz	3
Raney-Ni-Beschichtung auf Ni-Streckmetall	3
Raney-Ni-Beschichtung auf Ni-Schaumstruktur, (Porengröße: 450 µm)	2
Raney-Ni-Beschichtung auf Ni-Schaumstruktur, (Porengröße: 580 µm)	2

Nachfolgend soll näher auf die Herstellung der Schaumelektroden eingegangen werden. In Abbildung 26 ist die für die Neutronenmesszelle erforderliche Probengeometrie sowie eine Ni-Schaumelektrode (450 µm) dargestellt. Für die Probenherstellung wurden die Fertigungsschritte angepasst. Nach Konfektionierung der Ni-Schaumelektroden wurde die Beschichtung zielgerichtet auf die aktive Probenfläche aufgebracht. Dadurch konnte eine ausreichende mechanische Stabilität für die Kontaktierung der Probe mit dem Zellrahmen der Neutronenmesszelle bei gleichzeitig effizientem Einsatz des Katalysators erreicht werden.

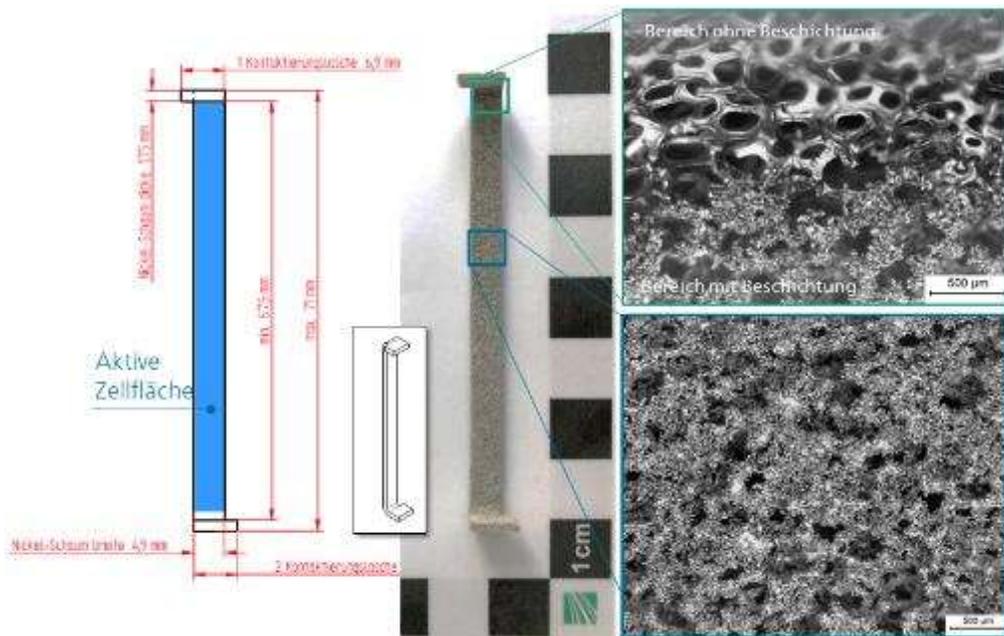


Abbildung 26: Makroskopische Aufnahme einer hergestellten Schaumproben nach der Al-Beschichtung (beispielhaft für den 450 µm Ni-Schaum) für die Neutronenmessung (ZSW, TU Berlin) und Oberflächenaufnahmen von unterschiedlichen Bereichen.

In Abbildung 27 sind stereomikroskopische Aufnahmen der Ni-Schaumoberfläche nach der Al-Beschichtung und nach der Auslaugung abgebildet. Nach der Beschichtung sind die 450 µm großen Poren der Ni-Schaumstruktur teilweise mit dem beschichteten Al-Pulver zugesetzt. Demgegenüber sind im ausgelaugten Zustand keine blockierten Porenräume ersichtlich. Folglich kann von einer ungehinderten Durchströmung der Raney-Ni-beschichteten Schaumstruktur ausgegangen werden.

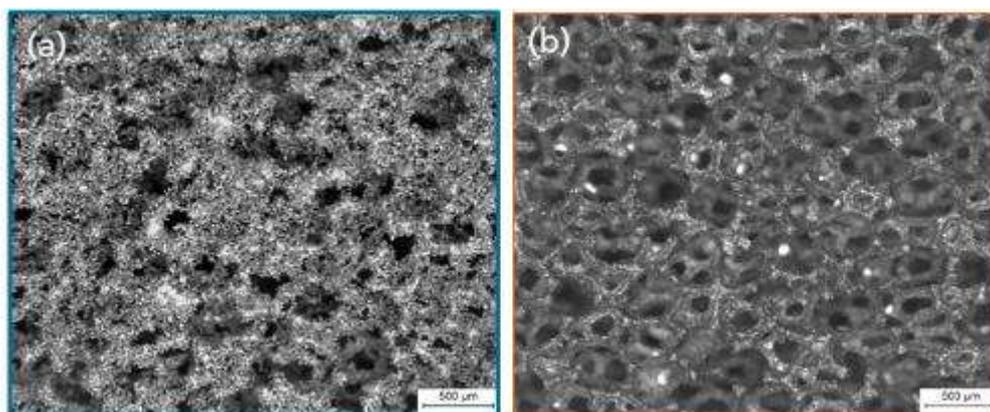


Abbildung 27: Stereoaufnahmen der Oberfläche der Schaumproben (beispielhaft für den 450 µm Ni-Schaum) (a) nach der Al-Beschichtung und (b) nach der Auslaugung.

Zur Qualitätssicherung wurden die porösen 3D-Ni-Schaumproben eingehend untersucht und u.a. die Probenmassen nach den unterschiedlichen Herstellungsschritten erfasst. Beispielsweise wurde nach dem Auslaugen von spezifischen Ni-Al-Phasen unabhängig von den verwendeten Schäumen eine Reduzierung der Masse um 16 % bis 21 % (bzw.  $280 \text{ gm}^{-2}$  bis  $306 \text{ gm}^{-2}$ ) ermittelt. Die Werte decken sich mit dem mikroskopischen Befund in Abbildung 27 und verdeutlichen das lediglich die auf der Oberfläche vorhandenen Ni-Al-Phasen herausgelöst werden. Die Ni-Schaumstruktur ist nach dem Auslaugen intakt, so dass von einer ausreichend Stromführung der verbleibenden Ni-Schaumstege ausgegangen wird (s. a. Abbildung 9b).

Die Raney-Ni-Schaumproben konnten erfolgreich in eine Messzelle für die In-operando-Untersuchungen implementiert werden, wie Abbildung 28 verdeutlicht. Die Aufnahmen zeigen die Gasblasenentwicklung bei unterschiedlichen Stromdichten in der In-plane- und Through-plane-Ansicht. Eine genaue Analyse der Daten wird von den Kooperationspartnern (ZSW, TU Berlin) vorgenommen.

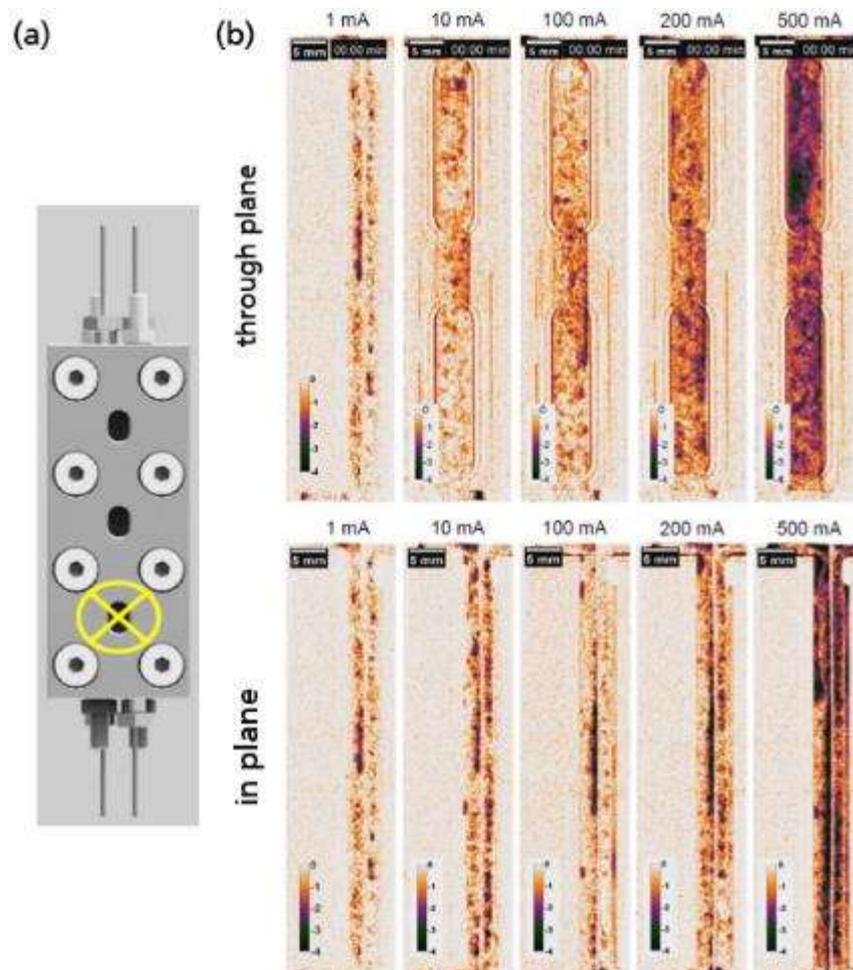


Abbildung 28: In-operando Neutronenmessungen an einem Raney-Ni-Schaum als Kathode (IFAM) und modifizierten Nickelschaum als Anode (ZSW).

## 2.1.6 Probenherstellung für die Einzel-Zell-Messung und den Druckelektrolyseur im Technikumsmaßstab

Für Messungen im Einzel-Zell-Messstand (EZM) an der BTU Cottbus wurden ausgewählte poröse Elektroden hergestellt. In Kooperation mit der BTU wurden Fragen hinsichtlich der Kontaktierung geklärt. Es ist eine kraftschlüssige Verbindung mit der Basisplatte durch 18 Kontaktierungspunkte vorgesehen (s. Abbildung 29a). Hierfür war eine Anpassung der Fertigungsschritte zur Herstellung aktiver poröser 3D-Schaumelektroden notwendig. Für die als Kathode verwendete poröse Raney-Ni-Schaumprobe wurde die Beschichtung nicht homogen über die gesamte Probenoberfläche aufgebracht. Die Kontaktierungsstellen bleiben unbeschichtet. Dadurch soll eine mechanisch stabile Aufbau- und Verbindungstechnik realisiert und gleichzeitig ein effizienter Einsatz des Katalysators erreicht werden. Bei dem Vorgehen beträgt der unbeschichtete projizierte Flächenanteil ca. 2,5 %.

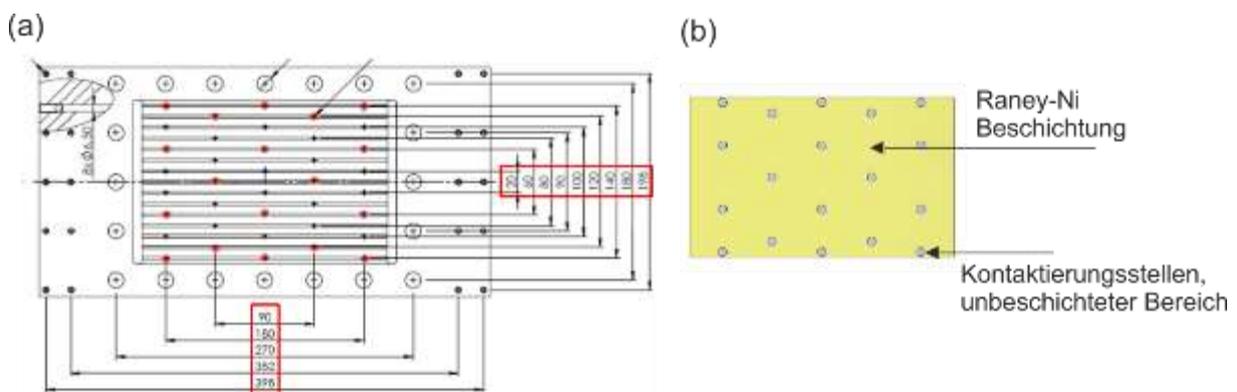


Abbildung 29: (a) Basisplatte mit gekennzeichneten kraftschlüssigen Kontaktierungsstellen (Mindestanzahl definiert von der BTU). (b) Beschichtungsvariante von Schaumelektroden (unbeschichtete Probenfläche = grau).

Als Anode wurde eine poröse Ni-Mn-Schaumprobe verwendet (siehe Abbildung 14). Makroskopische Aufnahmen von zwei exemplarischen Proben sind in Abbildung 30 dargestellt. Die porösen 3D-Elektroden wurden anschließend mit Feinschrauben kraftschlüssig auf der Basisplatte des Einzel-Zell-Messstandes (EZM) der BTU Cottbus befestigt.

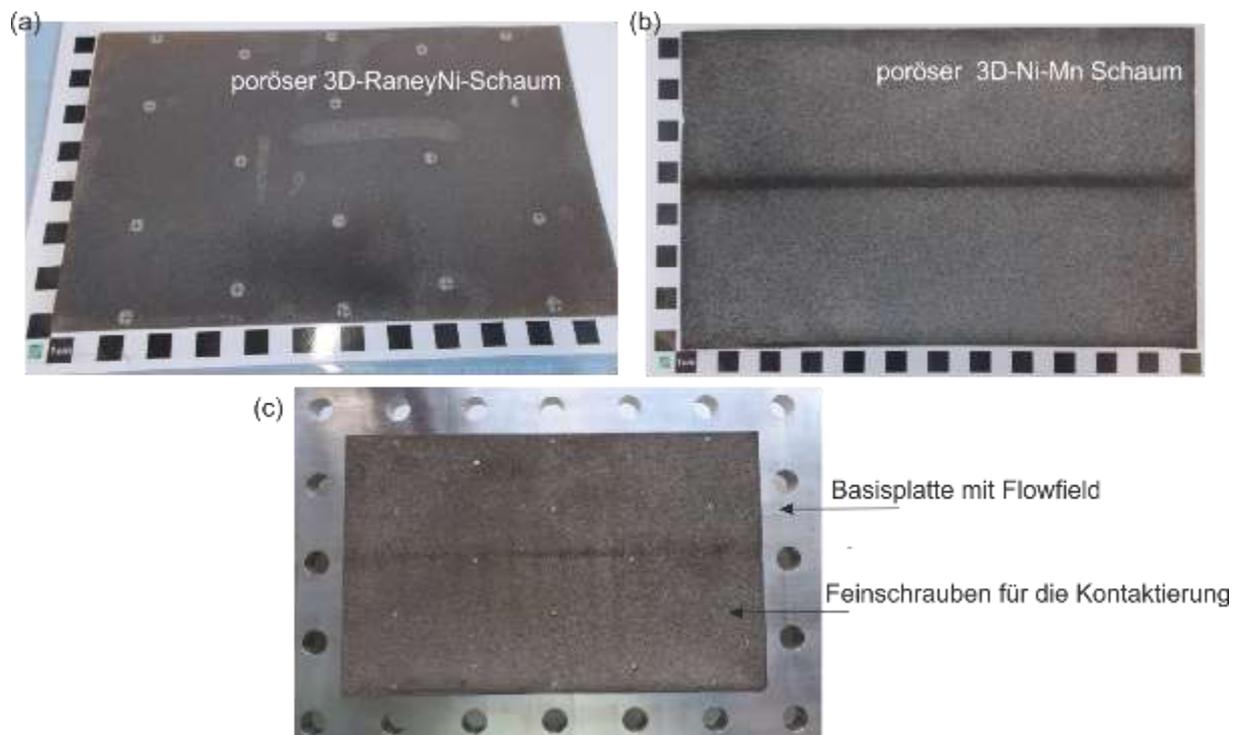
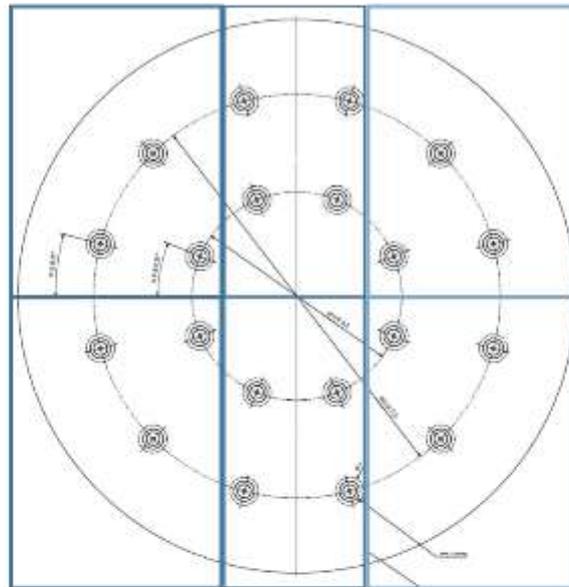


Abbildung 30: Poröse 3D-Elektroden nach der Wärmebehandlung für die Messungen im Einzel-Zell-Teststand an der BTU Cottbus. (a) Kathode: poröse 3D-Raney-Ni-Elektrode, (b) poröse 3D-Ni-Mn-Elektrode. (c) Auf der Basisplatte kontaktierte poröse 3D-Ni-Mn-Elektrode im aktivierten Zustand (@ Einzel-Zell-Teststand der BTU Cottbus).

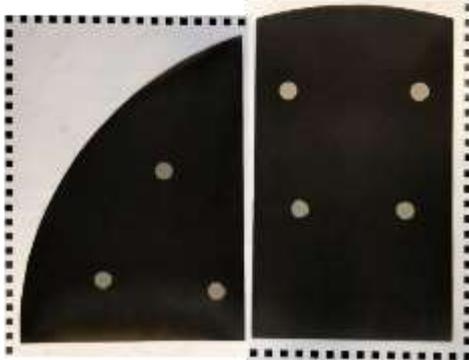
In Abstimmung mit der BTU Cottbus wurden die Elektroden für den Druckelektrolyseur segmentiert. Eine Elektrode besteht aus sechs Segmenten, wie schematisch in Abbildung 31a dargestellt. Die Kontaktierung soll kraftschlüssig über eine Schraubverbindung erfolgen. Die Segmentierung ermöglicht eine Überführung der Fertigungsschritte, die bereits bei der Herstellung der Elektroden für den EZM genutzt wurden.

(a)



6 Segmente

(b) poröse 3D-RaneyNi-Elektroden



(c)

poröse 3D-Ni-Mn-Elektroden

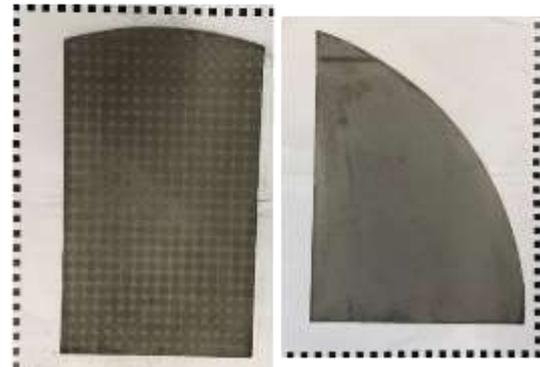


Abbildung 31: Proben für den Druckelektrolyseur (a) schematische Darstellung der Segmentierung. Makroskopische Aufnahmen der prozessierten Segmente für die (b) Kathode (poröse 3D-Raney-Ni-Elektroden) und (c) Anode (poröse 3D-Ni-Mn-Elektroden).

## 2.1.7 Technisch-ökonomische Bewertung

Eine technisch-ökonomische Bewertung von porösen 3D-Elektroden wurde durchgeführt. In Abbildung 32 ist eine erste Kostenabschätzung der unbeschichteten Ni-Substrate dargestellt, die stark von Strukturmerkmalen, wie Porosität, Porengröße, Proben dimension (B×L×H), sowie von den Absatzmengen abhängt. Zudem sind die recherchierten Preisangaben sehr heterogen.

Die Herstellungsschritte zur Beschichtung der porösen 3D-Ni-Substraten inkl. des chemischen Herauslöses spezifischer Al- (Raney-Ni-Beschichtung) oder Mn-Phasen (Ni-Mn-Beschichtung), sind in Abbildung 33 dargestellt. Zudem ist die Realisierbarkeit einer großtechnischen Umsetzung abgebildet und eine erste Bewertung vorgenommen.

Mögliche Risiken der Rohstoffbeschaffung konnten aus der Studie der DERA [DERA] abgeleitet werden. Die Studie stellt Informationen bereit, um kritische Entwicklungen auf den Rohstoffmärkten zu identifizieren. Aus der Studie geht hervor, dass über 40 % der untersuchten Rohstoffe und Zwischenprodukte in die Gruppe mit hohen potenziellen Beschaffungsrisiken fallen. Damit wird deutlich, dass aktuell die Rohstoffmärkte stark von Angebotskonzentrationen und von erhöhten Länderrisiken betroffen sind. Zwei Drittel aller untersuchten Raffinadeprodukte haben ein hohes potenzielles Preis- und Lieferrisiko: Darunter u.a. Hüttenaluminium und Aluminiumoxid/-Hydroxid. Bei der Auswertung der Länderkonzentration und des gewichteten Länderrisikos wird Nickel einer Risikogruppe mit einem geringen Risiko eingeordnet. Ein mittleres Risiko stellt die Bergwerksförderung der Metallerze wie u.a. Aluminium und Mangan dar. Unter Berücksichtigung der Studie wird die Rohstoffverfügbarkeit von Ni, Al, Mn, die Hauptbestandteile der im Rahmen des Projektes entwickelten porösen 3D-Elektroden sind, als völlig unkritisch eingeschätzt.

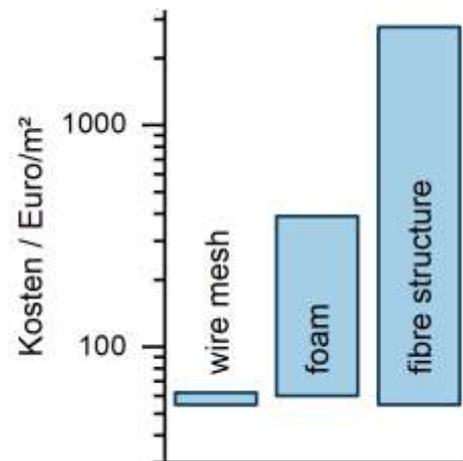


Abbildung 32: Kostenabschätzung der porösen Nickel-Substrate.

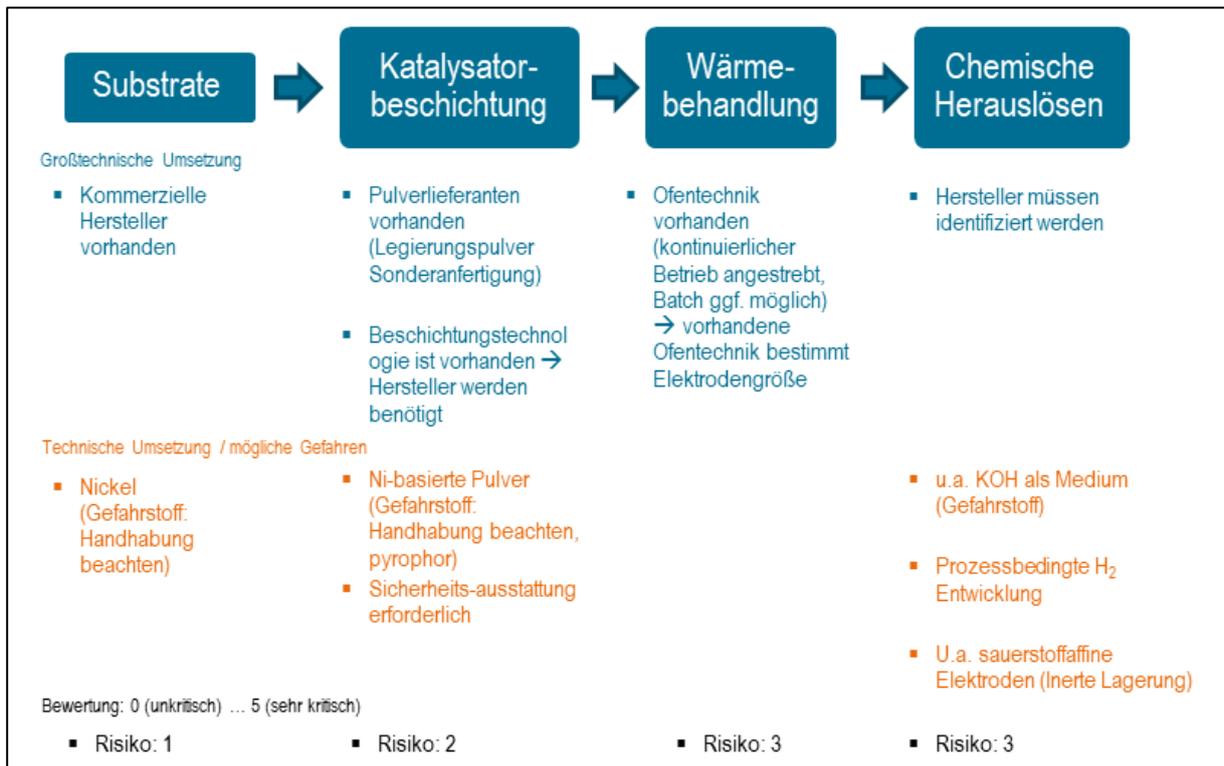


Abbildung 33: Herstellungsprozesse der beschichteten porösen 3D-Elektroden. Die Beschichtung zur Herstellung von Raney-Ni- oder Ni-Mn-Beschichtung erfolgt mittels pulvermetallurgischer Methoden.

## 2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wesentlichen Positionen des Vorhabens waren Personalkosten, die nahezu in Übereinstimmung mit der vorgesehenen Planung und mit den entsprechenden qualifizierten Mitarbeitern angefallen sind. Für die galvanische Abscheidung wurde am IFAM eine Kleingalvanikanlage beschafft und experimentelle Arbeiten durchgeführt. Auf die Anschaffung einer Großgalvanikanlage wurde aufgrund der in Kapitel 2.1.2 erzielten Ergebnisse verzichtet, da sich der pulvermetallurgische Verfahrensweg als vielversprechend für Herstellung von effizienten, porösen 3D-Elektroden herausgestellt hat.

## 2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die alkalische Elektrolyse ist eine Schlüsseltechnologie für die großtechnische Wasserstoffproduktion aus regenerativen Energiequellen. Für einen effizienten, langzeitbeständigen und kostengünstigen Prozess spielen neuartige, poröse Elektrodenmaterialien und deren Fertigungstechnologie eine entscheidende Rolle. Die technologische Weiterentwicklung von Elektroden ist notwendig, damit Deutschland auch weiterhin seine führende Rolle als

Technologieführer im Bereich der Wasserstofftechnologie behält. Die Förderung dieses FuE-Verbundhabens ist somit eine strategische Investition in den Forschungs- und Industriestandort Deutschland.

Die effiziente Nutzung von regenerativen Energiequellen zur Erzeugung von Wasserstoff und dessen Verwendung in den verschiedenen Sektoren (Energie, Industrie, Mobilität) ist ein zentraler Aspekt der Energiewende. Die Erhöhung des Gesamtwirkungsgrads von Elektrolyseuren hängt von der Überspannung der verwendeten Elektrodenmaterialien ab. Neuartige poröse 3D-Elektrodenmaterialien stellen hierbei einen innovativen Ansatz für die Anwendung in einem Elektrolyseur mit einem Zero-gap-Design (Nullabstandsgeometrie zwischen Membran und Elektrode) dar. Mit den im Rahmen des Verbundvorhabens hergestellten Elektroden konnten Überspannung von 70 mV für die Kathode und von 250 mV für die Anode bei  $0,3 \text{ Acm}^{-2}$  erreicht werden. Dies sind sehr gute Überspannungswerte und verdeutlichen die erfolgreiche Herstellung effizienter, poröse 3D-Elektrodenmaterialien für die alkalische Wasserelektrolyse.

Darüber hinaus wird die erfolgreiche Aufskalierung der Fertigungsschritte durch die Herstellung von porösen 3D-Elektroden für einen Einzel-Zell-Messstand und einem Druckelektrolyseur im Technikumsmaßstab untermauert. Im Vergleich zu anderen Ansätzen mit einem 2D-Elektrodenmaterial kann die makroporöse Struktur großflächig als stromführende Vorelektrode genutzt werden, auf der eine aktive kleiner-poröse Schicht aufgebracht wird. Dadurch ist eine Anpassung der aktiven Elektrodenoberfläche bei gleichzeitig optimaler Elektrolytdurchströmung möglich.

Erste Einzel-Zell-Messungen an der BTU deutlichen, dass im Vergleich zu gelochten Ni-Blechen die blanken Ni-Schaumproben ( $450 \mu\text{m}$  Porengröße) zu einer Verringerung der Zellspannung um ca. 20 % führen. Durch die Verwendung der aktiven Raney-Ni-Schaumelektroden in Kombination mit der Ni-Mn beschichteten porösen 3D-Elektroden ist von einer weiteren signifikanten Verbesserung der Zellperformance auszugehen.

Die Ergebnisse demonstrieren das Potential und die praktische Umsetzbarkeit von neuartigen, porösen 3D-Elektroden in der industriellen Fertigung. Die geleisteten Arbeiten waren aus unserer Sicht daher notwendig und angemessen.

## **2.4 Verwertung des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Die Projektergebnisse bilden die Grundlage für die Anwendung von neuartigen, porösen 3D-Elektrodenmaterialien in der alkalischen Wasserelektrolyse. Die Verringerung der Überspannung trägt unmittelbar zu einer effizienteren Gewinnung von Wasserstoff bei. Die Verwertbarkeit der Ergebnisse des IFAM liegt in drei Kernaspekten: Die Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung von Elektrodenmaterialien, der tiefgreifende Ausbau

der elektrochemischen Expertise zur Evaluierung von Elektrodenmaterialien sowie zur Fertigung von Elektroden für industrielle Elektrolyseuranlage.

Die in öffentlich geförderten Projekten erarbeiteten Ergebnisse sind ein wichtiger Zwischenschritt zur konkreten Umsetzung in die Praxis (Technologietransfer). Gerade die erlangten Kenntnisse in der Herstellung von porösen 3D-Elektroden bilden die Basis für weitere Aufträge aus der Wirtschaft zur konkreten Umsetzung in neue Produkte oder Verfahren. Hierzu wurden auch schon erste Patentierungsmöglichkeiten eruiert. Für die Verwertung der Ergebnisse war die Öffentlichkeitsarbeit prägend (Industrie Workshop des AEL3D-Konsortiums) und führte zu konkreten Anfragen aus der Industrie. Hierbei konnten schon mehrere bilaterale Kooperationsprojekte mit Industriepartnern durchgeführt werden und neue Projektansätze in erste Skizzen (SKALPRO, ADDELY) überführt werden. Die Kenntnisse in der Elektrodenentwicklung, des Legierungsdesigns und der Diagnostik waren dabei entscheidend.

## **2.5 Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

- McPhy hat Ende Juni 2017 Ausrüstung für die Wasserstoffherstellung und -speicherung für eine Leistung von 4 MW nach China geliefert. Das System besteht aus Elektrolyseuren, Festkörperspeichern und den dazu gehörenden Anlagenteilen. Empfänger ist die Jiantou Yanshan (Guyuan) Wind Energy, die in der Provinz Heibei (umschließt Peking) einen Windpark mit einer Leistung von 200 MW betreibt.
- Der norwegische Elektrolyseur- und Tankstellenhersteller NEL ASA hat von der Nikola Motor Company den Auftrag erhalten, zwei Wasserstoff-Tankstellen für die LKW-Prototypen des Unternehmens zu bauen. Dies soll der Grundstein für ein Netz von 16 Tankstellen sein, die im Jahre 2021 bis zu 32 t Wasserstoff pro Tag zur Verfügung stellen können. Von den im Vergleich zu einer PKW-Tankstelle großen Mengen an Wasserstoff verspricht man sich eine Senkung der Kosten.
- Am 24. November 2017 fand in Hamburg die Einweihung der weltgrößten regelflexiblen Elektrolyse-Wasserstoff-Anlage mit PEM-Technologie in Hamburg-Neuhof statt. Bauherr des mehr als 10 M€ teuren Projekts zur Herstellung von Wasserstoff sind die H&R Ölwerke Schindler. Das Herzstück der Anlage, ein von Siemens hergestellter Elektrolyseur mit einer elektrischen Leistung von 5 MW, wird jährlich mehrere 100 t Wasserstoff produzieren. Dies zeigt die Bereitschaft, Elektrolyse zur Erzeugung von „grünem“ Wasserstoff zu nutzen, anstatt auf „grauen“ Wasserstoff aus der Gasreformierung einzusetzen.

- In einem geplanten Projekt (FCH-JU, 11 Millionen Euro) soll ein 20-MW-Elektrolyseur (AEL) zur Erzeugung von 3000 Tonnen grünem Wasserstoff pro Jahr in Delfzijl, Niederlande gebaut werden. In Europa wäre das der größte Elektrolyseur dieser Art. Der erzeugte Wasserstoff soll mit CO<sub>2</sub> kombiniert werden, um erneuerbares Methan zu erzeugen. Die Anlage wird von Nouryon und Gasunie betrieben. Weitere Partner sind u.a. McPhy (Hersteller innovativer alkalischer Elektrolyseanlagen), BiO MCN (Methanisierung) und DeNora (Elektrodenhersteller).
- McPhy bringt eine neue Produktlinie von Druckelektrolyseuren auf den Markt, die exklusiv mit neuartigen Elektroden des Technologiepartners De Nora ausgestattet werden. Die Geräte sollen in den verschiedensten Größen von einigen MW bis zu 100 MW und darüber hinaus angeboten werden.
- Am 27. April 2018 hat Asahi Kasei Europe im Wasserstoff-Kompetenz-Zentrum h2her-ten in Herten ein Demonstrationsprojekt zur Produktion von grünem Wasserstoff gestartet.
- Elektrolyseure mit einem verbesserten Wirkungsgrad von 85 % und mehr werden von thyssenkrupp hergestellt. Die Steigerung wird durch die Nutzung der „Zero-Gap“-Technik realisiert, bei der kein Abstand zwischen Membran und Elektrode existiert. Durch Zusammenschaltung von modular aufgebauten Zellen mit einer Fläche von 2,7 m<sup>2</sup> sind Leistungen bis zu einigen 100 MW möglich.
- Im Rahmen eines EU-Projektes (Haeolus, gefördert durch Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking) soll in der Nähe des norwegischen Raggovidda ein Elektrolyseur mit einer Leistung von 2,5 MW installiert werden. Ein Konsortium aus SINTEF, der Université Bourgogne Franche-Comté, TecNALIA, UniSannio, dem Windparkbetreiber Varanger Kraft, KES und Hydrogenics widmet sich dieser Thematik.
- Am 24. Januar 2019 hat die Erneuerbaren-Energien-Gesellschaft des Nordens einen PEM-Elektrolyseur von H-TEC-SYSTEMS gekauft. Der Elektrolyseur mit einer Nennleistung von 1 MW soll ab 2020 jährlich bis zu 3 Mio. kWh Wasserstoff ins Gasnetz einspeisen. Die Anlage wird im Haurup (Schleswig-Holstein) gebaut und soll zur Versorgung von ca. 20.000 proWindgas-Kunden von Greenpeace Energy beitragen. Greenpeace Energy ist Hauptgesellschaft der Energie des Nordens GmbH & Co. KG (EdN).
- Der Gashersteller Linde AG beteiligt sich im Oktober 2019 am Elektrolyseurhersteller ITM (95 Mio. neue ITM Aktien für 45 Mio. Euro). Zudem soll es im Bereich von Industrieprojekten ein 50-50-Joint-Venture für die Bereitstellung von grünem Wasserstoff geben.

Aus akademischer Sicht sind im Berichtszeitraum eine Vielzahl von Publikationen erschienen. Eine Auswahl ist nachfolgend gegeben:

- Für die PEM-Elektrolyse wurde von Lei et al. ein edelmetallfreier Katalysator für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) hergestellt. Die Autoren stellten Legierungen aus Molybdändisulfid und Wolfram her und legten dünne Filme davon und Graphen abwechselnd aufeinander. Das erstaunliche Ergebnis: Das Material war fast so aktiv wie Platin. Die Spannung, die für die Wasserspaltung erforderlich war, sank von 200 mV für reines MoS<sub>2</sub> auf 96 mV (Lei et al., ACS Nano, 2017 S. 5103-12). Auch Liu et al. stellten einen neuartigen Edelmetall (TaS<sub>2</sub>) freien Katalysator für die saure HER her (Y. Liu, J. Wu et al., Nature Energy 6 (2017) 17127).
- Einen neuen Katalysator für die alkalische Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) haben Fabbri et al. hergestellt. Basierend auf einem Perovskit wurde durch Auslaugung die aktive FeCo-Oxid Spezies hergestellt. Aktivitäten ähnlich zu IrO<sub>2</sub> wurden gefunden (Fabbri et al., Nature Materials 16 (2017) 925).
- Eine sehr schöne Studie zu den Investitionskosten der Elektrolyse haben Saba et al. veröffentlicht. Darin wird ermittelt, dass die Kosten für 2030 zwischen 397 und 955 €/kW<sub>HHV-Output</sub> bezogen auf den Brennwert-Output liegen werden (Saba et al., Int. J. Hydrogen Energy 43 (2018) 1209).
- Eine ebenfalls sehr interessante Studie zu den ökonomischen Faktoren der alkalischen Elektrolyse haben Kuckshinrichs et al. veröffentlicht. Auch hier wurden die Stromkosten als der wichtigste Kostenfaktor für den Betrieb eines Elektrolyseurs in Deutschland angesehen (Kuckshinrichs et al., Frontiers in Energy Research 5 (2017) 151).
- Csernica et al. haben einen aktiven HER-Katalysator basierend auf einer Ni-Mo-Legierung vorgestellt. Die höchste Aktivität zeigte ein Katalysator mit der Zusammensetzung Ni<sub>0.92</sub>Mo<sub>0.08</sub> (Csernica et al., ACS Catalysis 7 (2017) 3375).
- Zhang et al. haben ebenfalls einen sehr aktiven Katalysator für die alkalische HER vorgestellt. Hier wurde Ni<sub>4</sub>Mo als die reaktivste Spezies ausgemacht (Zhang et al., Nature Commun. 8 (2017) 15437).
- Saba et al. (Int. J. Hydrogen Energy, 2018, 43, 1209-1223) haben eine Publikation über die Investitionskosten von Elektrolyseuren veröffentlicht. Die Studie prognostiziert Kosten von 787 bis 906 Euro/kW<sub>(HHV-Output)</sub> für 2030.
- Am 8. Juni 2018 fand in Berlin die Abschlusspräsentation der BMVI-Studie „Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland: Chancen und Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme“ statt, die von E4tech, Fraunhofer ISE und Fraunhofer IPA erstellt worden war. Darin wurden u. a. Kostenreduktionspotentiale bis 2050 betrachtet, aus denen hervorgeht, dass AEL im Vergleich mit PEM-EL niedrigere H<sub>2</sub>-Gestehungskosten aufweisen wird (Abbildung 34). Die Kosten-degradationsprognose für SOEC, besonders zwischen 2018 und 2030, erscheinen unrealistisch ambitioniert.

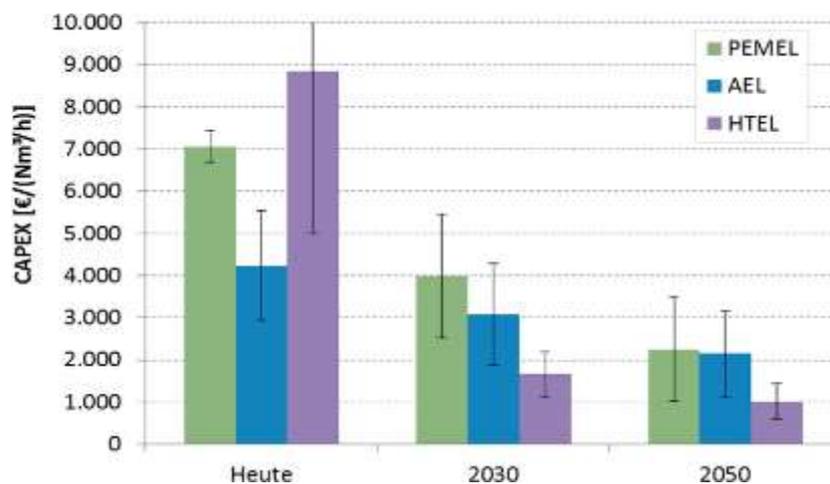


Abbildung 34: Prognostizierter Rückgang der Systemkosten laut BMVI-Studie „Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland“, vorgestellt am 08.06.2018 in Berlin.

- In einer Veröffentlichung von Schmidt et al. (Int. J. Hydrogen Energy, 2017, 42, 30470-30492) wurden die drei Elektrolysetechnologie (AEC, PEMEC, SOEC) hinsichtlich der Kosten, der Lebensdauer und der Effizienz verglichen. Für die alkalische Wasserelektrolyse werden Kosten von 800 Euro/kW<sub>(el.)</sub> bis 1300 Euro/kW<sub>(el.)</sub> für 2030 prognostiziert.
- Schalenbach et al. (Int. J. Hydrogen Energy, 2018, 43, 11932-11938) haben eine Publikation über die Herstellung und die Evaluierung von Ni-Elektroden mit einer großen Elektrodenoberfläche herausgebracht. Die Katalysatorschicht wurde durch eine Tauchbeschichtung aufgebracht. In Einzel-Zell-Messungen wurde eine Zellspannung von 1,75 V bei 0,5 Acm<sup>-2</sup> erreicht (80°C, 7 M KOH).
- FuE-Schwerpunkte im Bereich der alkalischen Elektrolyse wurden auf der 2<sup>nd</sup> International Conference on Electrolysis 2019 in Norwegen (Loen) vorgestellt. Einige neuartigen Ansätze werden nachfolgend aufgelistet:
  - Es wurden Membranen auf Basis von PSU (Polysulfone, UDE) und PVP (Poly(vinylpyrrolidone)) hergestellt. Zellspannungsmessungen mit NiMoO<sub>4</sub> (Kathode) und NiFe (Anode) auf einen Schaum-Support lieferten eine bessere Zellspannung als Zellmessung mit ZirfonPerl (UT500), jedoch waren die Zellspannung etwas höher als Messung mit einer m-PBI Membran. Die Zellspannungen mit PSU-PVP lagen bei ca. 1,9 V für 0.6 Acm<sup>-2</sup>.
  - Vorstellung eines AEL-Konzeptes für Betriebsbedingungen bis zu 250°C. Hierfür sind poröse keramische Separator notwendig. Zellmessung mit porösen metallischen Schäumen (GDE...gas diffusion electrodes) bei 200°C und 20 bar erreichten eine Zellspannung von 1,75 V bei 3,75 Acm<sup>-2</sup>. Die Zelle besteht aus Inconel-Schaum beschichtet mit Ni-Fe-Cr-Al und einer porösen YSZ.

- Kraglund et al. [7] konnten in einem alkalischen Laborelektrolyseur eine Zellspannung von 1,8 V bei 1,7 Acm<sup>-2</sup> erreichen (5 cm x 5 cm, 24 wt.-%KOH, 80°C, Zero-gap- Anordnung). Neben einer m-PBI Membran (poly(2,20-(m-phenylene)-5,50-bibenzimidazole) wurden Raney-Ni-Elektroden verwendet. Nach einer Zellmessung wurde insbesondere für die Anode (Raney-Ni) eine Reduzierung der Oberfläche um 1 Größenordnung festgestellt.
- Im Rahmen zweier Industrie-Workshops („Industry Workshop Advanced Alkaline Electrolysis“) am Fraunhofer IFAM wurde eine Vielzahl von Neuentwicklung vorgestellt, u.a. folgende Highlights:
  - Die Firma Nourgon berichtete, Innovationen der Chlor-Alkali-Elektrolyse-technik für die alkalische Elektrolyse zu adaptieren: Dies betrifft u.a. das Zelldesign, die Zellgröße, das Sicherheitsaspektes für große Industrieanlagen.
  - In einem Vortrag von thyssenkrupp wurde die hohe Dynamik alkalischer Elektrolyseure bei einem Lastwechseln zwischen 100 % und 10 % aufgezeigt. Die Reaktionszeit betrug weniger als 30 s. Zudem wurden Entwicklungspotentiale im Bereich der elektrochemischen Aktivität der Elektroden – insbesondere bei hohen Stromdichten – und des Zelldesigns verbunden mit einer optimierten Elektrolyt-Gas-Führung aufgezeigt.
  - Die Firma IAV stellte die Entwicklung eines kostengünstigen alkalischen Elektrolyseurs vor, der im Rahmen eines öffentlichen Projektes (ecoPTG) realisiert wurde. Mithilfe von Fahrzeugtechnologie, vereinfachten Fertigungsverfahren und preiswerten Komponenten soll kostengünstig Wasserstoff produziert werden.

## 2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Eigene Publikationen:

„In-Operando Neutron Radiography Studies to Characterize Two-phase flow System in Alkaline Water Electrolyzer“

*(vorläufiger Titel; geplante Veröffentlichung in Kooperation mit dem ZSW Ulm und der TU Berlin)*

„Laser Structuring of Open Cell Metal Foams for Micro Scale Surface Enlargement“

Autoren: R. Baumann, T. Rauscher, C. I. Bernäcker, C. Zwahr, T. Weißgärber, L. Röntsch, A. F. Lasagni;

Zeitschrift: JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering  
Volume: 15  
Jahr: 2020  
Seiten: 132 – 137

*„Imaging-Based Analysis for Porous Nickel Materials for Alkaline Water Electrolysis“*

Autoren: T. Arlt, C Evangelisti, H. Markötter, M. Liebert, M.C. Paulisch, N. Kardjilov, L. Röntzsch, T. Rauscher, A. Mohseninia, J-P Boye, C. Bergbreiter, J. Karczerowski, M. Damm-Ruttensperger, R. Herrera, H. Bächler, B Bernäcker, L. Jörisson, I. Mange, J. Banhart.

Zeitschrift: CS Meeting Abstracts  
Volume: 38  
Jahr: 2020  
Seiten: 1628 – 1628

Vorträge und Ausstellungen

*„Hannover Messe – Hydrogen + Fuel Cells + Batteries Exhibition“*

Art: Messe-Stand  
Ort: Hannover  
Datum: 01.- 05.04.2019

*„Catalyst, Substrate and Membrane/Separator in Alkaline zero-gap Water Electrolysis – Practical Limitations and Improvement of Cell Performance“)*

Art: Vortrag  
Autoren: S. Loos, P. Junghanns, C. Bernäcker, T. Rauscher, L. Röntzsch  
Art: Hydrogen Days 2019  
Ort: Prag  
Datum: 27. - 29.03.2019

*„Porous Electrodes as Efficient Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction“*

Art: Vortrag  
Autoren: T. Rauscher, C. Bernäcker, S. Loos, M. Vogt, B. Kieback, L. Röntzsch  
Tagung: 2<sup>nd</sup> International Conference on Electrolysis  
Datum: 01.- 05.04.2019

*„New generation of electrodes for alkaline water electrolysis“*

Art: Vortrag

Autoren: C. Bernäcker  
Tagung: Workshop: „2nd Industry Workshop Advanced Alkaline Electrolysis  
Ort: Dresden  
Datum: 16.10.2019

*„Multiscale Imaging for Alkaline Water Electrolyzer“*

Art: Posterpräsentation  
Autoren: T. Arlt, C. Evangelisti, H. Markötter, M. Liebert, M. Paulisch, L. Röntzsch, T. Rauscher, A. Mohseninia, C. Bergbreitner,, J. Kaczerowski, L. Jörissen, I. Manke  
Tagung: *Tenth Joint BER II and BESSY II User Meeting*  
Ort: Berlin  
Datum: 05. – 08.12.2019

*“Active anodes for alkaline water electrolysis“*

Art: Workshop: „3rd Industry Workshop Advanced Alkaline Electrolysis“  
Autoren: S. Loos, T. Rauscher, C. Bernäcker, L. Röntzsch  
Ort: Dresden  
Datum: 01.10.2020

### 3 Quellenangaben

- [BEF13] Bundesbericht Energieforschung 2013, herausgegeben vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (August 2013), online unter [http://www.bundesregierung.de/Content/Infomaterial/BMWI/bundesbericht-energieforschung-2013\\_587098.html](http://www.bundesregierung.de/Content/Infomaterial/BMWI/bundesbericht-energieforschung-2013_587098.html)
- [Ber19] Bernäcker, C. I.; Rauscher, T.; Büttner, T.; Kieback, B.; Röntzsch, L. (2019): A Powder Metallurgy Route to Produce Raney-Nickel Electrodes for Alkaline Water Electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* 166(6), F357-F363.
- [Bod66] Bode, H.; Dehmelt, K.; Witte, J. (1966): Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode—I. Über das Nickel (II)-hydroxidhydrat. *Electrochim. Acta* 11(8), 1079-1087.
- [Bro05] Brookes, H. C.; Carruthers, C. M.; Doyle, T. B. (2005): The electrochemical and electrocatalytic behaviour of glassy metals, *J. Appl. Electrochemistry* 35 (9) 903–913.
- [Cas04] Castro, E. (2004): Electrochemical characterization of porous nickel–cobalt oxide electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (3) 255–261.
- [Cha17] Chatzchristodoulou, C. (2017): High Temperature alkaline electrolysis, 1<sup>th</sup> International Conference on Electrolysis, Kopenhagen, Dänemark, Juni 2017.

- [Crn04] Crnkovic, F. C.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A. (2004): Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (3) 249–254.
- [Cor97] Corrigan, D.A. (1987): The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 134(2), 377–384.
- [DENA] DENA-Studie “Woher kommt der Wasserstoff in Deutschland bis 2050?” (im Auftrag des BMVBS, der NOW-GmbH); online unter: <http://www.dena.de/publikationen/verkehr/studie-woher-kommt-der-wasserstoff-in-deutschland-bis-2050-abschlussbericht.html>
- [DERA] Deutsche Rohstoffagentur (ed.). DERA Rohstoffinformationen: DERA-Rohstoffliste 2019. Angebotskonzentration bei mineralischen Rohstoffen und Zwischenprodukten - potenzielle Preis- und Lieferrisiken.
- [Gab17] Gabler, A.; C. I. Müller, T. Rauscher, M. Köhring, B. Kieback, L. Röntzsch, W. Schade (2017): Ultrashort pulse laser-structured nickel surfaces as hydrogen evolution electrodes for alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 10826–10833.
- [Gon13] González-Buch, C.; Herraiz-Cardona, I.; Ortega, E.; García-Antón., J.; Pérez-Heranz, V. (2013): Synthesis and characterization of macroporous Ni, Co and Ni-Co electrocatalytic deposits for hydrogen evolution reaction in alkaline media. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 38(25), 10157–10169.
- [Hal13] Hall, D.S.; Bock, C.; MacDougall, B.R. (2013): The Electrochemistry of Metallic Nickel: Oxides, Hydroxides, Hydrides and Alkaline Hydrogen Evolution. *J. Electrochem. Society* 160 (3), F235-F243.
- [Hal15] Hall, D.S.; Lockwood D.J.; Bock, C.; MacDougall, B.R. (2015): Nickel hydroxides and related materials: A review of their structures, synthesis and properties. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 471 (2174) 20140792.
- [Hop89] Hoppe, H.-W.; Strehblow, H.-H. (1989): XPS and UPS examinations of the formation of passive layers on Ni in 1M sodium hydroxide and 0.5M sulphuric acid. *Surf. Interface Anal.*, 14 (3), 121–131.
- [Hu97] Hu, C. C.; Lee, Y. S.; Wen, T. C. (1997): The physicochemical/electrochemical properties of binary Ni-Co oxides, *Mater. Chem. Phys.* 48 (3) 246–254.
- [Huo89] Huot, J. Y.; Trudeau, M.; Brossard, L.; Schulz, R. (1989): Electrochemical and Electrocatalytic Behavior of An Iron-Base Amorphous Alloy in Alkaline-Solutions at 70°C, *J. Electrochem. Soc.* 136 (8) 2224–2230.
- [Jak00] Jaksic, J. M.; Vojnovic, M. V.; Krstajic, N. V. (2000): Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes, *Electrochim. Acta* 45 (25-26) 4151–4158.
- [Kla15] Klaus, S.; Cai, Y.; Louie, M.W.; Trotochaud, L.; Bell, A.T. (2015): Effects of Fe Electrolyte Impurities on Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH Structure and Oxygen Evolution Activity. *J. Phys. Chem. C* 119(13), 7243–7254.

- [Kes94] Kessler, T.; Triaca, W. E.; Arvia, A. J. (1994): Kinetics and mechanism of the oxygen evolution reaction at oxide-coated Co-Ni amorphous alloy electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 24 310–315.
- [Kre86] Kreysa, G.; Hakansson, B. (1986): Electrocatalysis by amorphous metals of hydrogen and oxygen evolution in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 201 (1) 61–83.
- [Krs08] Krstajic, N. V.; Jovic, V. D.; Gajic-Krstajic, L.; Jovic, B. M.; Antozzi, A. L.; Martelli, G. N. (2008): Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 3676–3687.
- [Mar12] Marini, S.; Salvi, P.; Nelli, P.; Pesenti, R.; Villa, M.; Berrettoni, M.; Zangari, G.; Kirov, Y. (2012): Advanced alkaline water electrolysis, *Electrochimica Acta* 82 384–391.
- [Mel15] Mellsop, S.R.; Gardiner, A.; Johannessen, B.; Marshall, A.T. (2015): Structure and transformation of oxy-hydroxide films on Ni anodes below and above the oxygen evolution potential in alkaline electrolytes. *Electrochim. Acta*, 168, 356–364.
- [Mer08] Merrill, M.D.; Dougherty, R.C.; (2008) Metal Oxide Catalysts for the Evolution of O<sub>2</sub> from H<sub>2</sub>O. *J. Phys. Chem. C*, 112(10), 3655–66.
- [MKS13] Die Mobilitäts- und Kraftstoffstrategie der Bundesregierung (MKS), herausgegeben vom Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (Juni 2013), online unter <http://www.bmvbs.de/cae/servlet/contentblob/113880/publication-File/79485/mks-strategie-final.pdf>
- [Mül13] Müller, C. I.; Rauscher, T.; Röntzsch, L.; Schmidt, A.; Schubert, T.; Weißgärber, T.; Kieback, B. (2013): Amorphous Fe-base Alloys as Efficient Cathode Materials for Alkaline Water Electrolysis. Vortrag zur Materials on Energy Conference (En-Mat2013) in Karlsruhe.
- [Mül14] Müller, C. I.; Rauscher, T.; Schmidt, A.; Schubert, T.; Weißgärber, T.; Kieback, B.; Röntzsch, L. (2014): Electrochemical investigations on amorphous Fe-base alloys for alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (17) 8926–8937.
- [Mül16] Müller, C. I.; K. Sellschopp, M. Tegel, T. Rauscher, B. Kieback, L. Röntzsch (2016): The activity of amorphous iron-based alloys as electrode materials for the hydrogen evolution reaction, *Journal of Power Sources*, vol. 304, pp. 196–206.
- [Pai16] Paidar, M.; Fateev, V.; Bouzek, K. (2016): Membrane electrolysis - History, current status and perspective, *Electrochimica Acta* 209 737–756.
- [Pav14] Pavel C.C.; Cecconi F.; Emiliani C.; Santiccioli S.; Scaffidi A.; Catanorchi S.; Comotti M. (2016): Highly efficient platinum group metal free based membrane-electrode assembly for anion exchange membrane water electrolysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 1378-1381.
- [Peh09] Pehnt, M.; Höpfner, U. (IFEU Heidelberg, 2009): Wasserstoff- und Stromspeicher in einem Energiesystem mit hohen Anteilen erneuerbarer Energien: Analyse der kurz- und mittelfristigen Perspektive. Auftragsstudie des BMU.

- [Ple11] Pletcher, D.; Li, X. (2011): Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (23) 15089–15104.
- [Plo15] Plowman, B.J.; Jones, L.A.; Bhargava, S.K. (2015): Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition. *Chem. Commun.*, 51(21), 4331–4346.
- [Rau13] Rauscher, T.; Müller, C. I.; Röntzsch, L.; Schmidt, A.; Schubert, T.; Weißgärber, T.; Kieback, B. (2013): Electrochemical and Structural Properties of Amorphous Ni-base Alloys for Alkaline Water Electrolysis. Vortrag zur Materials on Energy Conference (EnMat2013) in Karlsruhe.
- [Rau16] Rauscher, T.; C. I. Müller, A. Schmidt, B. Kieback, L. Röntzsch (2016): Ni-Mo-B alloys as cathode material for alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 2165–2176.
- [Ros13] Rosalbino, F.; Delsante, S.; Borzone, G.; Scavino, G. (2013): Electrocatalytic activity of crystalline Ni–Co–M (M = Cr, Mn, Cu) alloys on the oxygen evolution reaction in an alkaline environment, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (25) 10170–10177.
- [Soa92] Soares, D.M. (1992): Hydride Effect on the Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Nickel Cathodes in Alkaline Media. *J. Electrochem. Soc.* 1992;139(1):98.
- [Sch12] Schmidt, A.; Schubert, T.; Röntzsch, L.; Weißgärber, T.; Kieback, B. (2012): Rapidly solidified Fe-base alloys as electrode materials for water electrolysis, *Intl. J. Mater. Res.* 103 1155–1158
- [Sch95] Schiller, G.; Henne, R.; Borck, V. (1995): Vacuum plasma spraying of high-performance electrodes for alkaline water electrolysis, *J. Therm. Spray Technol.* 4 (2) 185–194.
- [Smo11] Smolinka, T.; Günther, M.; Garcke, J. (2011): Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien. Auftragsstudie der NOW GmbH.
- [Ste09] Stephani, G.; Quadbeck, P.; Andersen, O. (2009): New multifunctional lightweight materials based on cellular metals – manufacturing, properties and applications, *J. Phys. Conference Series* 165 012061.
- [Swi15] Swierk, J.R.; Klaus, S.; Trotochaud, L.; Bell, A.T.; Tilley, T.D. (2015): Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts. *J. Phys. Chem. C* 119 (33), 19022–19029.
- [Tro12] Trotochaud, L.; Ranney, J.K.; Williams, K.N.; Boettcher, S.W. (2012): Solution-cast metal oxide thin film electrocatalysts for oxygen evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(41), 17253–17261.
- [Tro14] Trotochaud, L.; Young, S.L.; Ranney, J.K.; Boettcher, S.W. (2014): Nickel-iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(18), 6744–6753.
- [Vra90a] Vračar, L.; Conway, B. E. (1990): Electroactive intermediate states in anodic O<sub>2</sub> evolution at Ni-Mo-containing glassy metals, *Electrochim. Acta* 35 (11–12) 1919–1931.

- [Vra90b] Vračar, L.; Conway, B. E. (1990): Temperature dependence of electrocatalytic behaviour of some glassy transition metal alloys for cathodic hydrogen evolution in water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 15 (10) 701–713.
- [Vey13] C. Veyhl, C.; Fiedler, T.; Jehring, U.; Andersen, O.; Bernthaler, T.; Belova, I. V.; Murch, G. E. (2013): On the mechanical properties of sintered metallic fibre structures, *Mater. Sci. Eng. A* 562 83–88.
- [Wal08] Walther, G.; Klöden, B.; Büttner, T.; Weißgärber, T.; Kieback, B.; Böhm, A.; Naumann, D.; Saberi, S.; Timberg, L. (2008): A New Class of High Temperature and Corrosion Resistant Nickel-Based Open-Cell Foams, *Adv. Eng. Mater.* 10 803–811.
- [Wal12] Walther, G.; Klöden, B.; Hauser, R. (2012): Optimierte Metallschäume für elektrische Leistungs- und Energiespeicher, *ATZ Elektronik* 3 164–169.
- [Wan11] Wang, S. L.; Kim, D. H.; Yi, S. (2011): Electrocatalytic properties of Fe-based bulk metallic glasses for hydrogen evolution reaction, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (8) 1672–1676.
- [Wie99] Wieckowski, A. (Ed.): *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications*: 041; Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
- [Wol17] Wolf, M.; Caro, J.; Feldhoff, A.; Steinbach, F.; Schulz-Ruhtenberg, M.; Lange, K. (2017): Laser directed dynamic hydrogen template deposition of porous Pt@Ag networks. *Electrochim. Acta*, 2252, 430–437.
- [Zen10] Zeng, K.; Zhang, D. (2010): Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 307–326.